



Faculté de Chimie
Département de Génie des Matériaux
Spécialité: Génie des Matériaux

THESE
Présentée par

Mr. HENNOUS Mohammed

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Thème :

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES
POLYESTERS / HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)**

Soutenue le 17/ 06 / 2015 devant la commission d'examen composée de:

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etab. d'origine</u>
Président	M. N. BETTAHAR	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	M. Z. DERRICHE	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mme F. BELKHADEM	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mme R. HAMACHA	Professeur	U. Oran 1 A.B.
Examineur	M. A. KHELIFA	Professeur	U. Mostaganem A.I.B.
Examineur	M. S. OULD KADA	Professeur	U. Oran 1 A.B.

Année universitaire : 2014 / 2015

Dédicaces

A tous ceux qui me sont chers

Mohammed

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur Fabrice Leroux, C'est avec gratitude, que je le remercie de m'avoir accordé sa confiance et assuré avec intérêt la direction scientifique de cette thèse. Sans votre collaboration je n'aurais pas pu finaliser cet thèse.

La partie rhéologie a été effectuée au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand sous la direction de Monsieur Vincent Verney, qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour son aide précieuse.

Je adresse mes remerciements et ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Zoubir Derriche.

Tout ce que vous avez fait pour moi restera graver dans ma mémoire et je ne pourrais jamais vous en remercier suffisamment.

Je remercie Monsieur BETTAHAR Nouredine pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Merci également aux membres de jury Mesdames et Messieurs : F. BELKHADEM ; R. HAMACHA ; A. KHELIFA ; S. OULD KADA qui ont accepté d'examiner mon travail.

Je souhaiterais exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des enseignants et des chercheurs du laboratoire « L.M.I. », des étudiants et des stagiaires, le personnel administratif et technique pour les bons moments passés ensemble. Je tiens à les remercier tous. Je remercie vivement tous mes collègues de la faculté de chimie pour leur soutien.

Je remercie aussi toute ma famille pour leur soutien, je formulerai un remerciement particulier à ma conjointe, qui m'a soutenu jusqu'au bout avec énormément de patience.

Sommaire

Introduction générale	1
<u>Chapitre I. Etude bibliographique sur les nanocomposites polymères à charge d'HDL hybride</u>	
I.1. Les matériaux hydroxyde double lamellaire « HDL »	4
1. Introduction aux argiles	4
2. Structure et composition des HDL	5
3. Nature et rapport de M (II) et M (III) dans les HDL	6
4. Les anions intercalaires dans les HDL	8
5. L'espacement basal	9
I.2. Les propriétés des HDL	10
1. La capacité d'échange anionique	10
2. La densité de charge	10
3. La cristallinité et les propriétés structurales	11
4. Intercalation et exfoliation	11
I.3. Les méthodes de préparation des HDL et HDL intercalés	12
1. Synthèse par co-précipitation	12
2. Synthèse par échange ionique	13
3. Synthèse par reconstruction	15
I.4. Caractérisation des HDL et HDL Intercalés	15
1. Diffraction de rayons X (DRX)	15
2. Analyse infrarouge (IR-TF)	16
3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	17
I.5. Les applications des HDL	17
1. Les HDL dans la catalyse	17
2. Les HDL comme absorbants de polluants	18
3. Les HDL dans les bio-applications	19
4. Les HDL comme charge de polymère	20
I.6. Les substances d'intercalation	20
1. Les acides carboxyliques / acides gras	21
2. Les acides carboxyliques dans les HDL	22
3. Les lignosulfonates	25
I.7. Les nanocomposites polymères	28
1. Les méthodes de préparation des nanocomposites	30
2. Les nanocomposites polymères / HDL	30

I.8. Les biopolymères et les polyesters	31
1. Le poly(acide lactique)	34
a). Synthèse de poly(acide lactique)	35
b). Propriétés physiques et thermiques du PLA	36
2. Le poly(butylène-succinate)	37
3. Le co-polyester aliphatique-aromatique PBAT ou Ecoflex®	39
I.9. Conclusion	40
I.10. Bibliographie	41

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyesters HDL/Lignosulfonate

II.1. Introduction	54
II.2. Les produits utilisés	54
II.3. Préparation des organo-HDL	55
II.4. Préparation des nanocomposites polymères	55
II.5. Résultats et discussion	56
1. Caractérisation des hybrides	56
a). Caractérisation par DRX	56
b). Caractérisation par IR-TF	57
c). Caractérisation par ATG	59
2. Caractérisation des nanocomposites polyesters HDL/Ls.	60
a). Caractérisation par DRX	60
b). Caractérisation par rhéologie	63
c). L'analyse thermogravimétrique	67
II. 6. Conclusion	69
II. 7. Bibliographie	70

Chapitre III. Intercalation d'anions carboxylates dans une matrice HDL

III.1. Introduction	71
III.2. Le choix de la matrice HDL	72
III.3. Les réactifs d'intercalation	72
III.4. Préparation des organo-HDL	73
III.5. Caractérisation des HDL hybrides élaborés	75
1. Caractérisation par diffraction de rayons X	75
2. Caractérisation par IR-TF	77
3. Caractérisation par ATG	80
4. Analyses chimiques	83
III.6. Structure des HDL intercalés	84
III.7. Conclusion	90
III.8. Bibliographie	91

Chapitre IV. Préparation et caractérisation des nanocomposites de polyesters

IV.1. Introduction	93
IV.2. préparation des nanocomposites par extrusion	94
IV.3. Préparation des films des nanocomposites	95
IV.4. Analyse des nanocomposites par DRX	96
1. Cas des nanocomposites de PBS	96
2. Cas des nanocomposites de PLA	98
3. Cas des nanocomposites de PBAT	100
IV.5. Analyse par rhéologie à l'état fondue	102
1. Cas des nanocomposites de PBS	102
2. Cas des nanocomposites de PLA et PBAT	107
IV.6. Effet de la charge HDL non compatibilisée	110
IV.7. Effet du pourcentage de la charge hybride sur PBAT	113
IV.8. Conclusion	114
IV.9. Bibliographie	115
Conclusion générale	116

Les annexes

Annexes I. Les diffractogrammes des hybrides $\text{Zn}_2\text{Al/C}_n$ et de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$	119
Annexes II. Bref aperçu sur les techniques d'analyses : DRX, IR, ATG	121
Annexes III. La rhéologie dynamique à l'état fondu	123
Annexe IV. Quelques notions de base sur les polymères et classification	129
Annexe V. Les additifs des polymères pour l'élaboration des plastiques	135
Bibliographie	139

ABREVIATIONS

PLA : Poly(acide lactique)

PBS : Poly(butylène succinate)

PBAT: Poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate)

Ls : Lignosulfonate

C_n : L'anion intercalé C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈

C_{18 ol.} et C_{18 lin.} : Les anions intercalés de l'acide oléique et linoléique

SYMBOLES

σ : La contrainte ε : La déformation

η : La viscosité G : Le module de rigidité

σ : La contrainte ε : La déformation

γ*(t) : La déformation sinusoïdale γ₀ : L'amplitude de la déformation

σ*(t) : La contrainte sinusoïdale σ₀ : L'amplitude de la contrainte

δ : L'angle de perte

ω : La vitesse angulaire de sollicitation en rad/s

E : Le module élastique de Young

G*(ω) : Le module dynamique complexe de cisaillement

G''(ω) : Le module visqueux

G'(ω) : Le module élastique

tan δ : Le facteur de perte

η* : La viscosité dynamique complexe

($\frac{M_w}{M_n}$) : La masse molaire moyenne en nombre

($\frac{M_w}{M_n}$) : La masse molaire moyenne en masse

I : L'indice de polydispersité

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Les valeurs de poids moléculaire, (c.e.a.) et densité de charge des feuillets HDL (Zn-Al) préparés avec différent rapports cationiques

Tableau I.2. Les propriétés physiques et mécaniques des polyesters étudiés

Tableau II.1. Les bandes de vibration en IR de la lignosulfonate

Tableau III.1. Les réactifs d'intercalation et leur structure chimique, pureté et fournisseur

Tableau III.2. Les paramètres cristallographiques obtenus par DRX

Tableau III.3. Les longueurs des chaînes des anions carboxyliques intercalés

Tableau IV.1. L'augmentation de l'espacement basal (d) des nanocomposites par rapport aux matériaux hybrides

Tableau IV.2. La viscosité complexe des nanocomposites de PBAT à différent pourcentage de charge

LISTE DES EQUATIONS

Equation I.1. $d_{charge} = 1 / S_{unité\ de\ charge} = (e \cdot x) / (a^2 \cdot \sin 60^\circ)$

Equation I.2. $a = \sqrt{2} [(1-x) \cdot r(M^{2+}) + x \cdot r(M^{3+})]$

Equation III.1. $d = [d_{003} + 2d_{006} + \epsilon + nd_{00(3n)}] / n$

Equation A.I.1. $n \cdot \theta = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$

Equation A.II.1. $G = \dot{U} / \omega$

Equation A.II.2. $\dot{U} = d_t (d\omega / dt)$

Equation A.II.3. $E = \dot{u} / \dot{U}$

Equation A.II.4. $\omega^* = \omega_0 \cdot \exp i\chi t$

Equation A.II.5. $\dot{U}^* = \dot{U}_0 \cdot \exp (i\chi t + \tilde{u})$

Equation A. II.6. $G^*(\chi) = \dot{U}^* / \omega^* = G\hat{\omega}(\chi) + i G\tilde{\omega}(\chi)$

Equation A.II.7. $\tan \tilde{u} = G\tilde{\omega} / G\hat{\omega}$

Equation A.II.8. $d_t^* = G^*(\chi) / i\chi = d\hat{\omega}(\chi) - i d\tilde{\omega}(\chi)$

Equation A.II.9. $d\hat{\omega} = G\tilde{\omega}(\chi) / \chi$

Equation A.II.10. $d\tilde{\omega} = G\hat{\omega}(\chi) / \chi$

Equation A.III.1. $\frac{\sum_{i=1}^n \frac{a_i^2}{b_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{a_i^2}{b_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i}}$

Equation A.III.2. $\frac{\sum_{i=1}^n \frac{a_i^2}{b_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{a_i^2}{b_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i}}$

Equation A.III.3. $\frac{a}{b} = \frac{\frac{a^2}{b}}{\frac{a^2}{b}}$

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Structure générale d'un HDL avec (a: distance Métal-Métal, b: distance Métal-Oxygène, c: 3 fois la distance inter-feuillet)

Figure I.2 Schéma représentant la synthèse par co-précipitation des HDL

Figure I. 3 Schéma de transformation de lignin en lignosulfonate

Figure I.4. Représentation des types de composites lamellaires: (a) composites, (b) structure intercalée, (c) structure exfoliée

Figure I.5. Structure chimique du poly-lactide (PLA)

Figure I.6. Structure chimique du PBS

Figure I.7. Structure chimique du PBAT

Figure. II.1. Structure de la lignosulfonate

Figure II.2.(a). Diffractogrammes de a) Zn₂Al/Ls ; a) Zn₂Al-CO₃

Figure II.2.(b). Diffractogrammes de a) Zn₂Al/Ls ; b) Mg₂Al/Ls ; c) Co₂Al/Ls

Figure II.3. Spectres IR-TF de a) Zn₂Al-CO₃ ; b) Na-Ls ; c) Zn₂Al/Ls

Figure II.4. Courbes ATG de a) Na-Ls ; b) Zn₂Al/Ls

Figure II.5.a. Diffractogrammes de a) PLA ; b) PLA/ Zn₂Al/Ls

Figure II.5.b. Diffractogrammes de a) PBS ; b) PBS/ Zn₂Al/Ls

Figure II.5.c. Diffractogrammes de a) PBAT ; b) PBAT/ Zn₂Al/Ls

Figure II.6.a. Viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de χ de a) PLA ; b) PLA/ Zn₂Al/Ls avec la représentation de la courbe $\tan \delta$ en fonction de χ

Figure II.6.b. Viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de χ de a) PBS ; b) PBS/ Zn₂Al/Ls avec la représentation de la courbe $\tan \delta$ en fonction de χ

Figure II.6.c. Viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de χ de a) PBAT ; b) PBAT/ Zn₂Al/Ls avec la représentation de la courbe $\tan \delta$ en fonction de χ

Figure II.7.a. Représentation de Cole-Cole de a) PLA ; b) PLA/ Zn₂Al/Ls

Figure II.7.b. Représentation de Cole-Cole de a) PBS ; b) PBS/ Zn₂Al/Ls

Figure II.7.c. Représentation de Cole-Cole de a) PBAT ; b) PBAT/ Zn₂Al/Ls

Figure II.8.a. Courbes ATG de a) PLA ; b) PLA/ Zn₂Al/Ls

Figure II.8.b. Courbes ATG de a) PBS ; b) PBS/ Zn₂Al/Ls

Figure II.8.c. Courbes ATG de a) PBAT ; b) PBAT/ Zn₂Al/Ls

Figure III.1. Dispositif expérimental pour la préparation des HDL par co-précipitation.

Figure III.2. Les diffractogrammes des hybrides et de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$

Figure III.3. Les spectres FT-IR des hybrides et de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$

Figure III.4. les spectres FT-IR des hybrides dans la région de vibration du groupe carboxyle.

Figure III.5. Courbe ATG/DTG de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$

Figure III.6. Courbes de perte de masse par thermogravimétrie des hybrides élaborés.

Figure III.7. Courbes de perte de masse par thermogravimétrie des acides carboxyliques.

Figure III.8. Représentation schématique de la structure en bicouche d'acide gras intercalé en HDL avec un angle d'inclinaison.

Figure III.9. a) Les distances basales en fonction du nombre d'atome de carbone

b). Longueur des chaînes des anions intercalés en fonction du nombre d'atome de carbone

Figure III.10. a). DRX des acides carboxyliques b). distances basales des molécules tensioactives en fonction du nombre d'atomes de carbone

Figure IV.1. Mini extrudeuse de laboratoire.

Figure IV.2. Presse à plateaux chauffants.

Figure IV.3. Les diffractogrammes des nanocomposites $\text{PBS-Zn}_2\text{Al/Cn}$ a). Analyse entre 2 et 70°
b). analyse entre 1 et 30°.

Figure IV.4. Les diffractogrammes des nanocomposites $\text{PLA-Zn}_2\text{Al/Cn}$ a). Analyse entre 2 et 70°
b). analyse entre 1 et 30°.

Figure IV.5. Les diffractogrammes des nanocomposites $\text{PBAT-Zn}_2\text{Al/Cn}$ a). Analyse entre 2 et 70°
b). analyse entre 1 et 30°.

Figure IV.6. Courbes de viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ de PBS et ces nanocomposites.

Figure IV.7. Courbes d'évolution des modules. a). d'élasticité $G'(\omega)$ b). de viscosité $G''(\omega)$

Figure IV.8. Courbes du coefficient d'amortissement $\tan \delta(\omega)$ de PBS et ces nanocomposites.

Figure IV.9. Diagrammes de Cole-Cole de PBS et ces nanocomposites.

Figures IV. 10. Courbes de la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ a) PLA et ces nanocomposites, b) PBAT et ces nanocomposites.

Figures IV. 11. Diagrammes de Cole-Cole a) PLA et ces nanocomposites b) PBAT et ces nanocomposites.

Figures IV.12. Diagrammes de Cole-Cole des composites et polymères a) PBS. b) PBAT. c) PLA.

Figures IV. 13 Courbes de la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ des composites et polymères. a) PBS. b) PBAT. c) PLA.

Figure A.II.1. Variation des composantes du module viscoélastiques d'un matériau polymère, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation.

Figure A.II.2. Diagramme de Cole-Cole

Figure A.II.3. Schéma de principe d'un rhéomètre de type ARES

Introduction générale

Introduction générale

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont récemment reçu une attention considérable dans une grande variété d'industries, ainsi que dans la recherche. La modification des HDL offre de nombreux avantages dans une grande variété d'applications. Beaucoup de recherches ont été faites sur la préparation des HDL inorganiques-organiques (Costantino et Coll., 2013, Forano et Coll., 2013, Leroux et Coll., 2011). Les anions à intercaler peuvent varier en géométrie, en taille et en charge, ce qui conduit à une grande classe de matériaux isostructurés avec différentes propriétés physico-chimiques. Dans cette étude on utilise une méthode simple économique et respectueuse de l'environnement dite de co-précipitation pour la préparation d'un matériau HDL intercalé. Nous nous intéressons à l'intercalation d'une matrice HDL de composition Zn_2Al par une série d'acides carboxyliques dont la longueur de la chaîne hydrocarbonée varie de C_8 à C_{18} , et par la lignosulfonate. Notons que tous nos produits d'intercalation sont d'origine biologique. Les acides carboxyliques ont été utilisés en raison de leur capacité à affaiblir les interactions entre les couches d'HDL adjacentes. Des études récentes s'intéressent à cette application (Zhang Z. et Coll., 2013; Sisti et Coll., 2013 ; Zhou et Coll., 2010 ; Mahboobeh et Coll., 2010).

La présence des anions organiques au sein de l'édifice lamellaire des matériaux HDL sera confirmée par DRX, IR-TF et ATG.

Les hybrides d'HDL préparés peuvent être utilisés dans de nombreuses applications, y compris les polymères, dans ce cas, les anions organiques intercalés dans la matrice HDL fournissant l'organo-compatibilité interfaciale, ils diminuent l'énergie de surface des feuillets inorganiques et améliorent les caractéristiques de mouillabilité vis-à-vis de la matrice de polymère.

La préparation des nanocomposites polymères est un domaine de recherche très actif (Moyo et Coll., 2013 ; Leroux et Coll., 2011 et 2014). Il est rapporté qu'une petite quantité de charge conduit à une amélioration significative de la perméabilité et des propriétés de résistance mécanique, thermique, électrique et anti-feu, par rapport à celles des polymères purs ou des composites conventionnels. Ces propriétés améliorées sont généralement dues à la petite taille de l'unité structurale des HDL hybrides, sa grande surface exposée associée l'adhérence entre les nanoparticules hybrides et le polymère (Leroux et Coll., 2014).

Les poly(esters) sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour la production de polymère biodégradable de haute performance et respectueux de l'environnement. Dans ce travail, on s'intéresse particulièrement à trois types polyesters: le poly(acide lactique) noté PLA, le poly(butylène-succinate) noté PBS, le poly(butylène adipate-co-butylène téréphtalate) noté

Introduction générale

PBAT. Ce choix respecte l'objectif fixé d'utiliser autant de matière issue de ressources renouvelables que possible, et des matériaux commerciaux facilement disponibles. D'autres part, ces polyesters présentent de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans de nombreuses applications. L'incorporation des HDL intercalés forme ce que on appelle des nanocomposites, qui sont caractérisés par un renforcement mécanique, un effet de barrière et des propriétés d'ignifugation, répondant ainsi aux besoins spécifiques de leur utilisation potentielle (Zhou et Coll., 2010, Leroux et Coll., 2009).

La procédure utilisée pour la préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu est compatible avec les procédés industriels en cours d'utilisation dans l'industrie des polymères.

Les structures des nanocomposites seront étudiées par diffraction des rayons X. L'état de la dispersion résultant est évalué par une étude rhéologique à l'état fondu dans le domaine viscoélastique. Sachant que l'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de charge dans différents nanocomposites est significative de l'ensemble de la matière étudiée, c'est-à-dire de ce milieu et de l'état de dispersion adopté par les feuillets des HDL.

Les analyses rhéologiques nous renseignent sur l'influence des charges sur les mouvements des chaînes du polymère, qui est directement liée à l'interaction polymère/charge. Plus la rigidité de l'interface est grande, plus le mouvement des chaînes est contraint. En outre, au delà de l'idée que les charges hybrides doivent amener des effets renfort ou de plastification, les deux résultats ont un impact industriel direct, la question, est de savoir si ces effets peuvent être plus ou moins rationalisés en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de l'anion organique intercalé en HDL.

Cette thèse est présentée en quatre chapitres

- Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les nanocomposites polymères à charge d'HDL hybride.
- Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau hybride HDL/Lignosulfonate, et qui a été utilisé comme charge dans trois polyesters.
- Dans le troisième chapitre nous avons présenté la synthèse de plusieurs matériaux hybrides à base de Zn_2Al et d'acides carboxyliques.
- Dans le quatrième chapitre nous avons présenté la caractérisation par DRX et rhéologie des nanocomposites polymères à base d'HDL et d'acides carboxyliques.

Introduction générale

- Un aperçu sur les différentes techniques d'analyses utilisées pour l'identification des produits élaborés est présenté en annexes. Des notions de base sur les polymères, leur classification et les additifs utilisés pour l'élaboration des plastiques sont également présentés en annexes.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale et présentation des perspectives.

Bibliographie

Costantino U., Leroux F., Nocchetti M., Mousty C., (2013). Developments in Clay Sc. 5 : 765-791.

Forano C., Costantino U., Prévot V., Taviot-Gueho C., (2013). Developments in Clay Science, 5 : 745-782.

Leroux F., Forano C., Prevot V., Taviot-Gueho C., (2011). Encyclopedia of Nanosciences and Nanotechnology. American Chemical Publishers, Edited by H.S. Nalwa, 15 : 413-453.

Zhou Q., Verney V., Commereuc S., Chin I.-J., Leroux F., (2010). J. Coll. Inter. Sc. 349 : 127-133.

Moyo L., Focke W.W., Heidenreich D., Labuschagne F.J.W.J., Radusch H.-J. (2013). Materials Research Bulletin, 48(3): 1218-1227.

Leroux F., Illaïk A., Verney V., (2009). J. Col. Inter. Sc. 332(2): 327-335.

Leroux F., Dalod A., Hennous M., Sisti L., Totaro G., Celli A., Coelho C., Verney V. (2014). Applied Clay Science, 100 : 102-111.

Zhang Z., Chen G., Xu K. (2013). Applied Clay Science, 72 : 206-210.

Sisti L., Totaro G., Fiorini M., Celli A., Coelho C., Hennous M., Verney V., Leroux. F., (2013). Journal of Applied Polymer Science, 130(3) : 1931-1940.

Mahboobeh E., Yunus W.M.Z.W., Hussein Z., Ahmad M., Ibrahim N.A., (2010). Journal of Applied Polymer Science, 118 : 1077-1083.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les
nanocomposites polymères à
charge d'HDPE hybride

I.1. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires « HDL »

I.1.1. Introduction aux argiles minérales

Les argiles sont des matériaux bidimensionnels naturels, dont la taille de particules est inférieure à 2 μm (Zammarano et Coll., 2006). Elles ont différentes compositions chimiques et une morphologie lamellaire (Bergaya, 2008). Les argiles sont divisées en deux groupes principaux, à savoir les cationiques (smectites) et les anioniques (hydrotalcites) (Vaccari, 1998). La différence entre les argiles anioniques et cationiques est dans la charge de la couche, soit les couches sont chargées négativement donc il s'agit d'argiles cationiques, soit elles sont chargées positivement dans le cas d'argiles anioniques (Zammarano et Coll., 2006). L'espace interfoliaire de l'argile est constituée de cations ou d'anions (selon les cas) pour compenser le déficit de charge dans la couche d'argile, et également des molécules d'eau (Cavani et Coll., 1991).

L'argile anionique naturelle est appelée hydrotalcite, c'est un minéral hydraté contenant du magnésium, de l'aluminium et du carbonate dont la formule générale est : $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Reichle, 1986a). L'hydrotalcite naturelle découverte en 1848 en Suède est un minéral de couleur blanche qui peut être facilement broyé en poudre (Cavani et Coll., 1991). Elle se trouve naturellement sous forme de dépôts dans les nappes-phréatiques ou en tant que produit d'altération d'oxydes primaires (Frost et Coll., 2003a et 2003b). Contrairement aux argiles cationiques, les hydrotalcites sont assez rares dans la nature, elles se trouvent en faibles quantités dans un nombre limité de zones géographiques comme en Norvège et dans la région de l'Oural en Russie (Cavani et Coll., 1991).

L'hydrotalcite synthétique est désignée comme hydroxyde double lamellaire noté HDL (Reichle, 1986b). Le nom hydroxyde double lamellaire dérivé des premiers travaux de Feitknecht, qu'il a préparé en 1942 par co-précipitation, en mélangeant les sels de métaux dilués avec une solution basique, le produit obtenu a été nommé « Doppelschichtstrukturen », ce qui signifie une structure en bicouches. Feitknecht a supposé que l'HDL a une structure de couches hydroxydes intercalées (Feitknecht, 1942 a et b). Par la suite Allmann (1968) et Taylor (1969) ont corrigé cette hypothèse en se basant sur l'étude par DRX, ont démontré que les cations se trouvent dans les couches, tandis que les anions et les molécules d'eau sont situés dans les couches intermédiaires (Cavani et Coll., 1991).

Le premier travail sur les HDL a été publié par Miyata (1970). Par la suite, Miyata et Coll. (1973, 1975, 1977, 1980 et 1983) ont élaboré des HDL contenant des anions organiques et inorganiques. Les propriétés physiques et chimiques des HDL intercalés ont été testées en catalyse (Cervilla et Coll., 1994, Hu et Coll., 1997, Béres et Coll., 1999 ; He et Coll., 2013). La méthode de Feitknecht a été adoptée par Reichle (1985 et 1986b) pour étudier la décomposition thermique des HDL. Plus tard, d'autres méthodes de préparation ont été découvertes, et les HDL ont été préparés avec une grande variété de compositions pour une grande variété d'applications (Meyn et Coll., 1990; Dimotakis et Pinnavaia, 1990; Newman et Jones, 1998; Leroux, 2006 ; Forano et Coll., 2013).

Le principal avantage des HDL, c'est qu'ils peuvent être préparés avec la combinaison désirée des cations divalents et trivalents pour des fins spécifiques (Reichle, 1985 et 1986a).

I.1.2. Structure et composition des HDL

La structure bidimensionnelle des HDL s'inspire de celle du minéral naturel « la brucite » ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Cavani et Coll., 1991), qui consiste en des ions Mg^{2+} coordonnés à six groupes d'hydroxyles dans des unités octaédriques. De même, chaque cation dans les HDL est entouré par six groupes d'hydroxyles. Ces hydroxydes partagent quatre arêtes et trois sommets pour former un feuillet infini avec une charge neutre (Carrado et Kostapapas, 1988).

En outre, la structure des HDL résulte de la substitution partielle des cations divalents (Mg^{2+}) par des cations trivalents (Al^{3+}) dans les sites octaédriques (Hickey et Coll., 2000), ce qui induit une charge positive nette sur la couche d'HDL, ce déficit de charge est compensé par des charges négatives tels que les carbonates, les chlorures et les sulfates dans l'espace intercalaire. Les galeries de la région intercalaire des HDL contiennent aussi des molécules d'eau qui sont libres de se déplacer par rupture et formation de nouveaux liens (Cavani et Coll., 1991; Rajamathi et Coll., 2001).

Un HDL est caractérisé par sa structure tridimensionnelle par suite des liaisons électrostatiques et des liaisons d'hydrogène entre les couches et les anions de l'espace intercalaire (Cavani et Coll., 1991; Ogawa et Kaiho, 2002).

Les matériaux HDL sont décrits par la formule générale $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2] \text{A}^{q-}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, généralement abrégé en $[\text{M}^{2+}_R \text{M}^{3+} - \text{A}]$.

où M^{2+} et M^{3+} sont des cations divalents et trivalents, respectivement. A^{q-} est l'anion intercalaire de valence q .

$R = 1-x/x$ est égal au rapport molaire $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, et la fraction molaire $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})$.

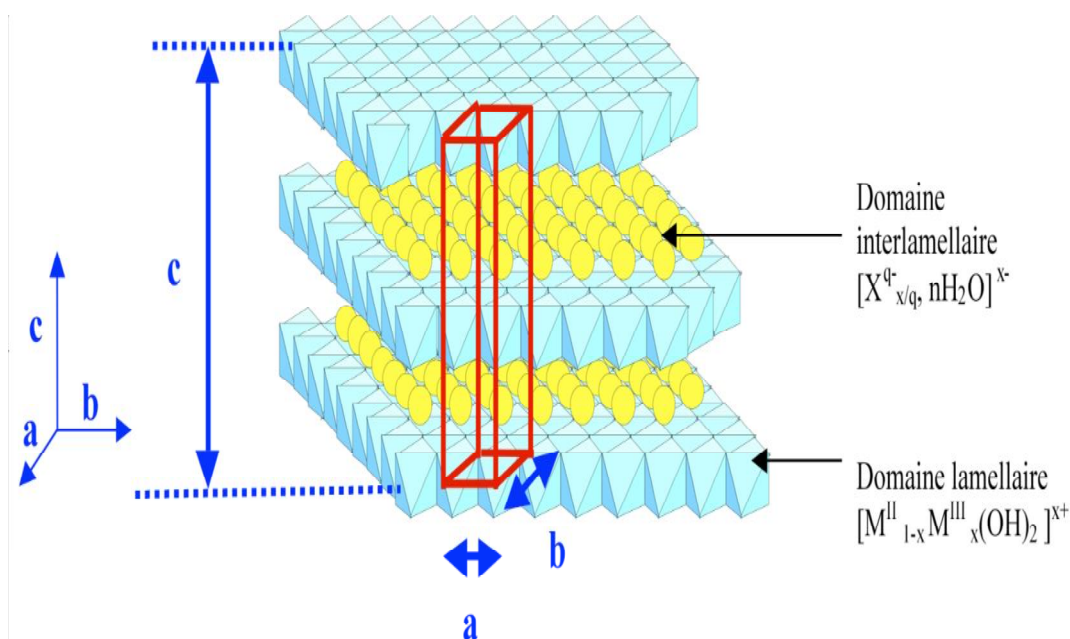


Figure I.1. Structure générale d'un HDL **a**: distance métal-métal, **b**: distance métal-oxygène, **c**: 3 fois la distance inter-feuillets (De Roy et Coll., 1992).

Les matériaux HDL sont généralement cristallisés dans le groupe d'espace $R3m$ adoptant une symétrie rhomboédrique de même que la structure du minéral hydrotalcite. Les couches sont empilées par trois feuillets dans chaque unité de cellules. Les paramètres de la maille sont: $a = b = 3,05 \text{ \AA}$ et $c = 3c' = 22,81 \text{ \AA}$ ($c' = 7,603 \text{ \AA}$) (Allmann, 1970). La hauteur de galerie peut être calculée en soustrayant l'épaisseur de la couche ($\sim 4,8 \text{ \AA}$) de l'espacement basal (c') (Anbarasan et Coll., 2005). La distribution des cations métalliques dans les couches d'hydroxyde est désordonnée. Les anions carbonates et les molécules d'eau sont également situés de manière aléatoire dans la région intercalaire, ils sont réparties à peu près étroitement autour des axes de symétrie qui passent par les groupes hydroxyle adjacents des couches de la brucite (Taylor, 1973).

I.1.3. Nature et rapport de M (II) et M (III) dans les HDL

Les cations di-et trivalents M^{+2} et M^{+3} sont logés dans un empilement compact entre les groupes OH des couches de type brucite (Cavani et Coll., 1991), ces cations peuvent être remplacés par d'autres pour des applications particulières (Carrado et Kostapapas, 1988). La combinaison la plus courante des cations divalents et trivalents utilisée pour préparer les HDL est Mg^{2+} et Al^{3+} . Cependant, il y a un certain nombre de combinaisons pour former les HDL, la règle la plus importante étant que le rayon ionique des cations doit être proche de celui de

Mg^{2+} et Al^{3+} . Dans la littérature, une grande variété de cations utilisés pour la préparation des HDL a été rapportée. A titre d'exemple on trouve : Mg^{+2} , Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} et Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} etc. (Forano et Coll., 2006).

Des HDL contenant les métaux des terres rares tels que Ce^{3+} , Eu^{3+} ont été aussi rapportés (Fernandez et Coll., 1997 ; Chang et Coll., 2006).

Dans la littérature, des HDL avec des cations tétravalents au lieu des cations trivalents ont été rapportés, il s'agit notamment de Ti, Sn et Si (Saber et Tagaya, 2003a, 2003b et 2007). Certains chercheurs ont rapporté l'utilisation d'autres cations tétravalents V^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} (Intissar et Coll., 2003). D'autres études ont rapporté le remplacement du cation trivalent par un cation hexavalent Mo^{6+} (Muramatsu et Coll., 2007).

Dans le cas de substitution des cations trivalents par des cations tétravalents, il en résulte des HDL avec un espacement basal inférieur et une diminution de l'épaisseur de la couche intercalaire par rapport à l'HDL formé de Mg-Al (Muramatsu et Coll., 2007; Saber et Tagaya, 2007).

Des HDL contenant trois différents cations sur les couches de type brucite ont été rapportés, ce qui donne des di-, tri- et tétravalents, par exemple Zn-Al-Sn, Cd-Al-Fe et Mg-Zn-Al, Cd-Al-Fe, Ni-Al-Cr et Ni-Al-Fe (Saber et Tagaya, 2003b; Perez-Ramirez et Coll., 2007; Kooli et Coll., 1995). Des HDL avec quatre cations Cu-Ni-Mg-Al ont été aussi rapportés (Feng et Coll., 2003).

Afin d'obtenir des phases HDL pures et éviter la formation d'hydroxydes de $M^{II}(OH)_2$ et $M^{III}(OH)_3$, les valeurs du rapport entre les cations divalent et trivalent formant le matériau HDL doivent être limitées à une certaine plage de 2 à 4 (Miyata and Kumura, 1973; Cavani et Coll., 1991, Costantino et Coll., 1998), ce rapport noté R peut être présenté par la fraction molaire x. Cependant, une variété de rapport M^{2+} / M^{3+} ont été rapportés (Itoh et Coll., 2003), par exemple dans le cas de Mg_RGa_{4-R} , 1,8 ≤ R ≤ 12,9 (Lopez-Salinas et Coll., 1997), dans d'autres cas une unique valeur de R est trouvée R=1 pour $[Fe^{II}_2 Fe^{III}_2]$ (Legrand et Coll., 2001), et R = 2 pour les phases Cu_2Cr , Zn_2Cr et Ca_2Al (Bigey Coll., 1997; Martin Coll., 1986; Allmann, 1977, respectivement) et R égal 1/2 dans $LiAl_2$ (Serna Coll., 1982).

I.1.4. Les anions intercalaires dans les HDL

Bien que dans la nature l'hydrotalcite contient des carbonates, dans la pratique, une variété d'anions compensateurs peut être incorporée entre les couches des HDL. Les anions peuvent varier en géométrie, en taille et en charge, ce qui entraîne une grande classe de matériaux isostructurés avec différentes propriétés physico-chimiques (Evans et Duan, 2006). La seule limitation est que l'anion ne doit pas former des complexes avec les cations de la couche de type brucite. La quantité d'anion intercalé est déterminée par le rapport M^{+2}/M^{3+} (Hansen et Taylor, 1991).

Certains anions sont préférés pour les réactions d'échanges, car ils peuvent être facilement remplacés (Miyata, 1983). D'après certains auteurs, les HDL ont une forte interaction électrostatique avec les anions divalents en raison de leur densité de charge anionique élevée (Leroux et Besse, 2001). Cependant, Kooli et Coll. (1996) rapportent dans leurs travaux que les anions avec des rayons plus petits sont plus fortement liés que ceux de plus grands rayons. Il est bien connu que l'anion NO_3^- peut être remplacé facilement, d'où les sels de nitrates sont préférés lors de la préparation de précurseur d'intercalation, par contre les anions CO_3^{2-} sont à éviter avant et lors de la synthèse.

Divers anions sont insérés dans l'espace interfoliaire. Voici une liste non exhaustive des groupes d'anions qui ont été incorporés avec succès :

- Les anions inorganiques (Bontchev et Coll., 2003; Choudhary et Coll., 2004).
- Les composés inorganiques de coordination (Malherbe et Besse, 2000).
- Les polyoxometalates (Zhang Y. et Coll., 2012; Rives et Ulibarri, 1999 ; Sels et Coll., 1999a et 1999b ; Gardner et Pinnavaia 1998 ; Tatsumi et Coll., 1992).
- Les anions organiques (Forano et Coll., 2013 ; Kandare et Hossenlopp, 2006; Kanoh et Coll., 1999; Prevot et Coll., 1998; Miyata et Kumura, 1973).
- Les surfactants (Costa et Coll., 2008 ; Trujillano et Coll., 2006 ; Leroux et Coll. 2005; Meyn et Coll., 1993).
- Les polymères anioniques : (Marangoni et Coll., 2009 ; Leroux et Besse, 2001 ; Costantino et Coll., 1999 ; Kaneyoshi et Jones, 1998)
- Les médicament (Chakraborty et Coll., 2013 ; Trikeriotis et Chanotakis, 2007 ; Aisawa et Coll., 2007 ; Dupin et Coll., 2004 ; Carlino et Coll., 1996).

- Les molécules biochimiques (Darder et Coll., 2005 ; Rives et Coll., 2013 ; Leroux et Coll., 2004 ; Fudala et Coll., 1999 ; Choy et Coll., 1999).

I.1.5. L'espace basal

L'épaisseur de l'espace intercalaire est fonction du nombre, de la taille des anions et de la puissance des liaisons avec les groupes hydroxyles (Yun et Pinnavaia, 1995; Cavani et Coll., 1991 ; Xu et Braterman, 2010). Les HDL déshydratés peuvent absorber l'eau provenant de l'environnement (Hou et Coll., 2003). La quantité d'eau intercalaire est fonction de la taille et de la nature de l'anion intercalé, la pression de vapeur de l'eau et de la température, il en résulte la formation d'une mono-, bi- ou tricouche (Miyata et Kumura, 1973; Miyata, 1975; Khan et O'Hare, 2002). Yun et Pinnavaia (1995) ont identifié deux types de molécule d'eau pour tous les échantillons HDL-CO₃ séchées à l'air; l'eau de condensation par capillarité entre les cristallites HDL, elle est appelée l'eau interstitielle interparticule (ou eau de porosité entre particules), et la dernière couche d'eau, appelée eau de surface adsorbée, elle est liée à la galerie et les surfaces extérieures. D'autre part, Kagunya et Coll., (1997 et 1996) ont identifié deux types de molécule d'eau dans les HDL; le premier est l'eau intrinsèque, qui est l'eau structurale intercalée dans l'HDL en monocouche, le second est l'eau extrinsèque, constitué par les molécules d'eau liées à la surface externe. La mobilité ionique de l'anion est fonction de la teneur en eau intermédiaire. La mobilité de l'anion détermine les propriétés acido-basiques et le comportement d'échange d'ions dans les HDL (Yun et Pinnavaia, 1995).

L'espace basal est fonction aussi de la nature des anions interfoliaires (Bar-on et Nativ, 1988). Dans le cas des anions carboxylates, l'espace basal est essentiellement dépendant de la longueur de la chaîne (Carlino, 1997). L'orientation des anions est fonction de leur concentration et de la température de la réaction de synthèse (Auerbach et Coll., 2004). Les rayons ioniques des anions déterminent l'épaisseur de la couche de type-brucite (Miyata, 1980).

D'autre part, la présence de molécules d'eau, la voie de préparation et la température de synthèse peuvent également influencer sur l'état d'arrangement entre les couches, en particulier dans le cas de molécules organiques intercalées.

La surface des HDL est généralement inférieure à 100 m²/g (Pesic et Coll., 1992 ; Di Cosimo et Coll., 1998; Hussein et Coll., 2001; Inacio et Coll., 2001). L'épaisseur de la couche est d'environ 0,48 nm (Choy et Coll., 2007 ; Kanoh et Coll., 1999 ; Chibwe et Jones, 1989).

L'espacement entre les feuillets varie de 0,78 nm à 0,76 nm, en fonction de la valeur de la fraction molaire x (Carlino et Hudson, 1994 ; Chibwe et Jones, 1989).

Les anions localisés dans l'espace intercalaire sont orientés de façon à avoir le maximum d'interactions avec l'environnement avoisinant. Par exemple, les anions CO_3^{2-} sont positionnés parallèlement à la couche de type brucite, pour que les trois atomes d'oxygène aient des interactions électrostatiques avec le maximum de groupes hydroxyle (Braterman et Coll., 2003)

I.2. Les propriétés des HDL

I.2.1. La capacité d'échange anionique

Exprime la quantité en milli-moles de charge positive dans les couches d'hydroxyde par 100g d'HDL, sur la base de la formule théorique $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2] \text{A}^{q-}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La capacité d'échange anionique notée (c.e.a.) dépend de la quantité de cations trivalents. Pour certaines phases d'HDL les valeurs de c.e.a. varient de 200 à 450 meq/100g correspondant à des valeurs de x de 0,33 à 0,20 (Leroux et Besse, 2001). A titre de comparaison, les argiles cationiques présentent une capacité d'échange de l'ordre de 100 meq/100g associée à une surface par unité de charge de 70 Å²/charge, alors qu'elle est comprise entre 25 et 40 Å²/charge pour les matériaux HDL de composition $\text{M}^{\text{II}}_x \text{M}^{\text{III}}_{1-x}$ ou $2 < x < 4$ (Leroux et Coll., 2006). Par ailleurs, on rapporte que la capacité d'échange est contrôlée par le rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (Leroux et Coll., 2003 ; Newman et Jones, 1998; Reichle, 1986a).

I.2.2. La densité de charge

La quantité d'anions et leur arrangement dans l'espace interlamellaire sont directement liés à la densité de charge des couches d'hydroxyde notée (d_{charge}), qui peut être contrôlée par le rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (Bocclair et Braterman, 1999a et 1999b). d_{charge} des HDL peut être calculée par la formule suivante (Choy, 2004) :

$$d_{\text{charge}} = 1 / S_{\text{unité de charge}} = (e \cdot x) / (a^2 \cdot \sin 60^\circ) \quad \text{Equation I.1}$$

$S_{\text{unité de charge}}$: la surface par unité de charge

e : la charge de l'électron

x : la fraction molaire du cation trivalent dans la couche ($\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$)

a : le paramètre de maille hexagonale.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de poids moléculaire, (c.e.a.) ainsi que la densité de charge de feuillet pour une matrice Zn-Al à différent rapport M^{2+}/M^{3+} .

Tableau I.1. Valeurs du poids moléculaire, c.e.a. et densité de charge des feuillets HDL (Zn-Al) préparés avec différent rapports cationiques (Forano et Coll., 2006).

Poids moléculaire (g/mol)	$X=M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$	(c.e.a.) :meq/100g	$d_{charge}=e/nm^2$
110.80	0.20	180.5	2.49
110.65	0.25	225.9	3.13
110.41	0.33	298.9	4.16

I.2.3. La cristallinité et les propriétés structurales

Les propriétés finales des HDL dépendent de la méthode de préparation utilisée. Un matériau hautement cristallin peut être réalisé par optimisation des paramètres expérimentaux tels que le pH, le temps et la température de la réaction (Reichle, 1986a). La taille des particules, la surface et la morphologie sont très affectées par ces paramètres. Le vieillissement ou « mûrissement » joue un rôle majeur dans la détermination des propriétés texturales du matériau final (Costantino et Coll., 1999). En outre, la cristallinité et les propriétés structurales des HDL dépendent essentiellement de la nature des anions interfoliaires (Bar-on et Nativ, 1988). Une meilleure cristallinité est obtenue pour les phases Zn-Al avec RO_3 (Crepaldi et Coll., (2000a).

I.2.4. Intercalation et exfoliation

La réaction d'intercalation peut être définie comme une réaction dans laquelle des ions ou des molécules sont insérés entre les couches du réseau cristallin, laissant la structure de base inchangée (Williams et O'Hare, 2006). Le processus d'intercalation est réversible (Khan et O'Hare, 2002; Chibwe et Jones, 1989).

Il est nécessaire pour un matériau hôte d'avoir une structure de couches chargée (Khan et O'Hare, 2002). Les composés d'intercalation sont formés lorsque l'espèce invitée mobile entre en contact avec le réseau hôte (Evans et Duan, 2006; Morioka et Coll., 1995).

Les couches HDL stratifiées s'adaptent à la géométrie des espèces insérées en ajustant l'espacement entre les couches. Le processus d'intercalation peut comporter l'échange d'ions. Si l'espèce anionique invitée contient de longues chaînes aliphatiques, les anions peuvent

s'auto-assembler pour former une structure mono-ou bicouche en raison des interactions hydrophobes entre les couches et les anions (Khan et O'Hare, 2002).

Les réactions d'intercalation impliquent une interaction électrostatique entre la charge anionique invitée et les sites cationiques des couches HDL (Morioka et Coll., 1995). La quantité intercalée d'espèces anioniques et des molécules d'eau dépend de la densité de charge des couches (Adachi-Pagano et Coll., 2000); plus elle est élevée, plus est la teneur en anions intercalés et en molécules d'eau. Il en résulte une forte interaction entre les couches, conduisant à un empilement serré (Adachi-Pagano et Coll., 2003). Une densité de charge élevée dans les couches HDL rend difficile l'exfoliation, telle que rapportée par différents auteurs (Evans et Duan, 2006 ; Leroux et Besse, 2004 ; Leroux et Coll., 2001).

I.3. Les méthodes de préparation des HDL et HDL intercalés

Il existe plusieurs méthodes de préparation des HDL intercalés, les méthodes les plus rapportées sont : la co-précipitation, par échange d'ions, la réhydratation (Williams et O'Hare, 2006). Ces méthodes nécessitent de longues périodes de synthèse, une atmosphère inerte et des températures élevées pour la calcination. Un problème commun à toutes ces méthodes est la contamination par le CO₂ de l'atmosphère, ce problème se rencontre principalement dans la préparation des HDL avec des anions autres que les carbonates (Chibwe et Jones, 1989). Les deux méthodes principalement utilisées sont la co-précipitation et la réaction d'échange d'ions. Le choix entre ces deux méthodes dépend généralement de la composition de la structure hôte et des propriétés des anions intercalés (Faour et Coll., 2011). Plusieurs études sur les méthodes de synthèse ont été publiées (Rajamathi et Coll., 2001; Rives et Ulibarri, 1999 ; Newman et Jones, 1998 ; Carlino, 1997).

I.3.1. Synthèse par co-précipitation

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée (Iyi et Coll., 2002 ; Miyata, 1975 ; Miyata et Kumura, 1973 ; Giannelis et Coll., 1987). Les cations métalliques sont simultanément précipités sous la forme d'hydroxyde en présence d'une solution basique à pH constant. Les sels d'anions à intercaler sont initialement introduits en excès dans un réacteur. A la fin de l'addition des sels métalliques, le précipité est laissé pour mûrissement de quelques heures à plusieurs jours, l'HDL est récupéré après centrifugation et lavage à l'eau déminéralisée et décarbonatée. Un traitement hydrothermal peut être effectué afin d'améliorer la cristallinité. Beaucoup d'anions ont été intercalés par cette méthode.

Le principe de la synthèse par co-précipitation repose sur la condensation de l'hexa-aqua complexes des cations en solution pour former des couches de type brucite avec une distribution de deux cations métalliques et des anions interfoliaires solvatés. (De Roy, 1998)

Afin d'obtenir des phases HDL bien cristallisées, certains paramètres expérimentaux devraient être particulièrement contrôlés et optimisés, comme le pH, la température, la concentration des sels métalliques et la concentration de la solution alcaline, la vitesse d'addition des réactifs ainsi que le temps de vieillissement. Le vieillissement du précipité a pour rôle d'améliorer la cristallinité des matériaux obtenus.

Dans la co-précipitation parfois il y a formation des phases mixtes des hydroxydes ou la contamination de précurseur par les solutions de sels mixtes. Dans certains cas, des matériaux intercalés amorphes sont obtenus Gerds et Coll., (2012).

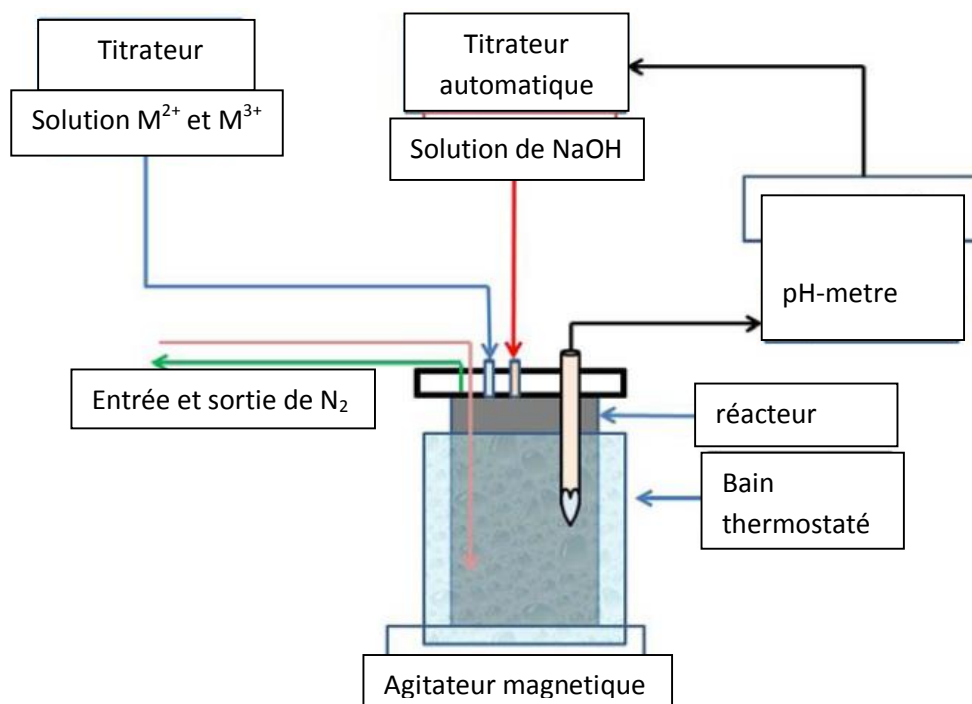
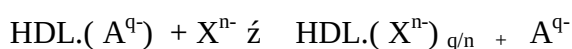


Figure I.2. Schéma représentant la synthèse par co-précipitation des HDL (Rives, 2001).

I.3.2. Synthèse par échange ionique

Cette méthode est basée sur les propriétés d'échange d'anions dans les HDL. Le processus de cette méthode peut être décrit par la réaction suivante:



En travaillant en excès de concentration des anions entrants (X^n), on favorise la réaction d'échange d'anions sortants (A^q) pour générer une phase complètement échangée.

Les propriétés d'échange d'anions dans les HDL dépendent de l'affinité des anions sortants et entrants. En comparant la constante d'équilibre des réactions d'échange entre des anions monovalents et des anions divalents, l'ordre de préférence pour certains anions est connu et se présente comme suit :

$\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{naphthol yellow} < \text{CO}_3^{2-}$ (Miyata, 1983; Auerbach et Coll., 2004.)

Ces résultats suggèrent par exemple que les anions NO_3^- sont facilement déplacés par des anions OH^- qui ont une plus grande affinité pour les couches d'hydroxyde de métal.

Sur la base de ces observations, les HDL contenant des chlorures et des nitrates sont souvent utilisés comme précurseurs pour les réactions d'échange anionique. Cependant, il faut éviter les carbonates ou la phase hydroxyle. Le procédé d'échange peut être limité par le problème de l'espace intercalaire pour accueillir des anions de taille large tel que les oxométalates, dans ce cas, les précurseurs HDL sont préalablement espacés (intercalés) avec une autre molécule, tel que le lauryl sulfate ou le téréphtalate (Crepaldi, 2000b et 1999 ; Drezdon, 1988 et 1987).

Les paramètres de réaction tels que le pH, le solvant et la température influencent fortement l'échange. Par exemple, la valeur de pH joue un rôle important, car elle détermine la stabilité de la couche d'hydroxyde et les propriétés des anions entrants, des valeurs de pH élevées (10.0 à 12.0) sont favorables à l'intercalation d'anions carbonates, tandis que les faibles valeurs de pH (4,5 à 6,0) favorisent la libération des anions initial et l'incorporation d'une petite quantité d'anion à intercaler, un pH inférieur à 4,0 peut entraîner la dissolution des couches d'HDL (de Roy et Coll., 2001).

Un solvant approprié peut également favoriser le processus d'échange d'anions (J. H. Lee, 2004). Par ailleurs, les températures plus élevées de la réaction d'échange favorisent la réaction en diminuant l'énergie d'activation.

Dans le cas d'échange d'ions le problème commun est la contamination par l'anion du précurseur ou par le solvant, parfois on remarque des réactions incomplètes (Jackrupca et Dutta, 1995).

I.3.3. Synthèse par reconstruction

Cette méthode est aussi appelée de réhydratation. Elle est basée sur ce qu'on appelle un « effet mémoire ». Miyata (1975) et Leroux et Taviot-Guého (2005) ont défini l'effet de mémoire comme la capacité d'oxydes mixtes obtenus par traitement thermique de décomposition des HDL à reconstruire leur structure originale en couches dans le milieu de solution aqueuse.

La reconstruction des phases HDL à partir des phases calcinées est rapportée comme une méthode alternative pour la préparation des HDL hybrides (Sato et Okuwaki, 1991), elle a été largement utilisée pour l'incorporation des anions encombrants tels que les anions polyoxométallates. (Narita et Coll., 1991 ; Chibwe et Jones, 1989). La température de calcination et la composition des couches d'hydroxyde sont des facteurs clés qui influent sur la reconstruction (Kooli et Coll., 1994 ; Sato et Coll., 1988). Cependant, il est encore difficile d'éviter l'existence d'anions carbonates en raison de leur forte affinité pour les oxydes mixtes (Kagunya et Coll., 1994), ainsi que la production de certaines phases amorphes en raison de la reconstruction incomplète.

I.4. Caractérisation des HDL et HDL Intercalés

Diverses techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les HDL, il s'agit notamment de la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).

I.4.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La DRX reste la principale technique d'analyse pour la caractérisation structurale des HDL, elle est utilisée pour obtenir l'espacement entre les couches (l'espacement intercalaire) et ainsi que l'épaisseur de la couche de type brucite.

Dans les HDL l'espacement basal dépend de la taille et de l'orientation de l'anion intercalé (Williams et O'Hare, 2006). Les réflexions de DRX les plus larges correspondent à des phases amorphes, tandis que les réflexions étroites correspondent à des phases cristallines. Les diffractogrammes de tous les HDL ont des caractéristiques typiques, à savoir, la présence de pics nettes et intenses aux faibles angles en (2θ) correspondant à des réflexions basales 001, et des pics de faible intensité à des valeurs angulaires plus élevées correspondant aux réflexions 101 à 34° et 110 à $60,5^\circ$ (en 2θ), ces deux derniers pics indiquent la présence des feuillet

puisque ils rendent compte de l'arrangement atomique dans la dimension latérale de l'intrafeuille.

L'indexation montre qu'il s'agit d'une cellule unitaire hexagonale appartenant au groupe d'espace R-3m. La réflexion 003 correspond à la distance intercalaire d_{003} , qui est égale à la somme de la hauteur des galeries et l'épaisseur de la couche d'hydroxyde estimée à 4,8 Å (Taviot-Guého et Leroux 2006).

En général, l'épaisseur de la couche des HDL est relativement constante, peu de changements sont observés en fonction de la composition cationique. Par contre, la hauteur des galeries dépend de la taille et de l'orientation des anions intercalés (Newman et Jones, 1998 ; Sato et Coll., 1986 ; De Roy et Coll., 1985).

La réflexion 110 peut être utilisée pour estimer le paramètre (a) de la maille élémentaire, qui correspond à la distance entre les cations métalliques adjacents à l'intérieur des couches d'hydroxydes, elle dépend du rayon ionique du métal ($r(M^{2+})$ et $r(M^{3+})$) et de la valeur de la fraction molaire du cation trivalent dans la couche HDL selon l'équation suivante (Brindly et Kikkawa, 1979) :

$$a = \sqrt{2[(1-x) \cdot r(M^{2+}) + x \cdot r(M^{3+})]} \quad \text{Equation I.2}$$

Les longueurs de la liaison métal-oxygène peuvent être également calculées à partir des données de DRX. Belloto et Coll., (1996) ont déterminé les longueurs de liaison Al-O et Mg-O dans les HDL carbonatés, la longueur de la liaison Mg-O a été localisée à 0,211 nm alors que celle de liaison Al-O est à 0,190 nm.

I.4.2. Analyse infrarouge (IR-TF)

L'analyse infrarouge est capable de montrer les caractéristiques des HDL, elle est également utilisée pour indiquer la présence d'anions, en particulier existant dans la couche intermédiaire.

Dans les HDL pures l'absorption du groupe hydroxyle peut être détectée ainsi que les carbonates de couche intercalaire (Williams et O'Hare, 2006 ; Labajos et Coll., 1992). Les modes de vibrations du réseau inorganique de la liaison M-O et M-OH peuvent être confirmés en dessous de 1000 cm^{-1} (Williams et O'Hare, 2006). En organo-HDL la présence des espèces anioniques intercalées peut être confirmée par la présence des bandes de vibration

correspondantes au produit organique. Dans les HDL intercalés aux carboxylates, l'anion est identifié par une forte bande d'absorption symétrique et asymétrique dans la région $1560 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (Carlino, 1997). La forme non dissociée indissociée sera confirmée par l'étirement de carbonyle dans la région $1725 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ (Newman et Jones, 1998 ; Carlino et Hudson, 1994 ; Borja et Dutta, 1992). L'impureté de carbonate est observée par une bande à 1360 cm^{-1} (Williams et O'Hare, 2006).

I.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, elle est surtout utilisée pour étudier la décomposition thermique et la stabilité des matériaux HDL intercalés (Williams et O'Hare, 2006). Les HDL contiennent différentes molécules d'eau, l'augmentation de la température entraîne le relargage de cette eau sous forme de vapeur, l'ATG indique la température à laquelle ce phénomène se produit (Van der Pol et Coll., 1994).

Les HDL intercalés se décomposent en trois étapes, à savoir la perte d'eau intercalaire dénommée «déshydratation», la déshydroxylation des couches de type brucite et la perte de l'anion intercalaire (Williams et O'Hare, 2006 ; Reichle, 1986a). La température à laquelle l'anion intercalaire est relargué dépend de sa nature. La décomposition des HDL donne lieu à la formation d'oxydes mixtes thermiquement stables (Reichle, 1986a).

I.5. Les applications des HDL

La structure et les propriétés d'échange d'anions dans les HDL permettent la préparation d'un large éventail de matériaux, particulièrement les HDL hybrides « organique-inorganique » en raison de leurs vastes champs d'applications, à titre d'exemple, comme catalyseur ou support de catalyseur, comme adsorbants de polluants, comme des nanocharges dans les polymères, comme conteneur de molécules biologiques, comme sondes électrochimiques.

I.5.1. Les HDL dans la catalyse

Le domaine de la catalyse est l'application la plus importante des HDL, en raison de leurs propriétés basiques, et la dispersion homogène et stable de l'ion métallique dans la structure

hôte (Xu Z. P. et Coll., 2011). Les oxydes métalliques mixtes obtenus par décomposition thermique des HDL sont utilisés dans les réactions de polymérisation (Nakatsuka et Coll., 1979), pour la condensation (Reichle, 1980) et l'alkylation (Choudary et Coll., 2001). Les HDL peuvent également être utilisés comme support de catalyseur pour l'hydrogénation et le reforming catalytique (Barrault et Coll., 2004 ; Basile et Coll., 1998). D'autre part, l'activité catalytique des HDL non calciné a été peu étudié en raison de la faible stabilité thermique de la structure des couches et de la faible surface spécifique. toutefois, ils ont été utilisés pour catalyser la réaction d'échange des halogénures (Sels et Coll., 2001). Dans d'autres études, des chercheurs ont étudié l'utilisation des HDL pour la conversion du monoxyde d'azote (Carja et Delahay, 2004 ; Montanari et Coll., 1997). l'HDL modifié a été utilisé pour la polymérisation de l'éthylène en tant que matériau de support de catalyseur (He et Zhang, 2007). d'autres travaux plus récents montrent l'intérêt d'utiliser ces matériaux dans le domaine de la catalyse (Zhang et Coll., 2014 ; Zeng et Coll., 2013 ; Mac Leod et Coll., 2012). Des propriétés photocatalytiques intéressantes ont été remarquées pour des HDL modifiés (Naveed et Coll., 2013 ; Seftel et Coll., 2008 ; Guo et Coll., 2001 ; Fujishiro et Coll., 1999).

1.5.2. Les HDL comme absorbants de polluants

La capacité d'échange d'anions dans les HDL fait d'eux des matériaux prometteurs pour l'élimination des polluants anioniques organiques et inorganique, tels que les anions chromates (Houri et Coll., 1998 ; Rhee et Coll., 1998), nitrates, phosphates, arsénates ou vanadates (Kovanda et Coll., 1999 ; Parker et Coll., 1995), ainsi que pour l'absorption des substances humiques (Zhang G. et Coll., 2012 ; Seida et Nakano, 2000 ; Amin et Jayson, 1996), des éléments radioactifs (Mandal et Coll., 2013 ; Paikaray et Coll., 2013 ; Zhang X. et Coll., 2012 ; Fetter et Coll., 1997 ; Kang et Coll., 1996), des composés phénoliques (Tong et Coll., 2003 ; Hermosin et Coll., 1993a et 1993b), des pesticides (Chaara et Coll., 2011 ; Khenifi et Coll., 2010 ; Inacio et Coll., 2001 ; Seida et Coll., 2000 ; Celis et Coll., 1999 ; Villa et Coll., 1999).

Les HDL ont été notamment utilisés dans le traitement de l'eau (Sasai et Coll., 2012 ; Frost et Coll., 2003a ; Kameda et Coll., 2002), l'élimination des métaux lourds de l'eau contaminée (Repo et Coll., 2013 ; Goh et Coll., 2008 ; Lin et Coll., 2006). Les HDL intercalés aux dodécylsulfates ont été utilisés pour le piégeage des polluants chlorés de l'eau (Liang et Coll., 2013 ; Lv et Coll., 2008 ; Allada et Coll., 2002).

I.5.3. Les HDL dans les bio-applications

L'hydroalcite est connu pour être un anti-acides (Miyata, 1985 ; Serna et Coll., 1978). En raison de leur faible toxicité les HDL peuvent être utilisés pour neutraliser le HCl libre dans le suc gastrique (Choy et Coll., 2007, Miyata et Okada, 1977). Il est rapporté aussi que l'HDL peut être utilisé comme agents pour le traitement de l'ulcère gastro-duodéal (Miyata, 1980 et 1983 ; Miyata et Okada, 1977). Les autres bio-applications ont été signalées suite à l'incorporation de molécules pharmaceutiques dans l'espace intercalaire des composés HDL (Rodrigues et Coll., 2013 ; Del Arco et Coll., 2004 et 2007 ; Ambroggi et Coll., 2001 et 2002 ; Khan et Lei, 2001; Fardella et Coll., 1997), comme exemple on cite: le diclofénac, le buprène, le paracetamol, le naproxène et le gemfibrozil , etc...

Les systèmes hybrides d'HDL permettent la conservation en toute sécurité ainsi que le largage contrôlé de médicaments sans détérioration pendant le transport, le réseau cationique des couches permet un hébergement sûr des molécules biologiques y compris de divers médicaments (Kovanda et Coll., 2011 ; Choy, 2004).

Les HDL sont de nouveaux réservoirs ou transporteurs de gènes, puisque diverses espèces biologiques moléculaires tels que les acides aminés, nucléosides, les protéines, ont été intercalés (Seftel et Coll., 2013 ; Aisawa et Coll., 2006 et 2007; Choy, 1999). D'autres études rapportent l'intercalation des bio-polymères et bio-macromolécules telles que les polyaspartates (Oriakhi et Coll., 1996), l'alginate (Margarita et Coll., 2005), l'ADN et d'autres biomolécules (Rives, 2013 ; Del Hoyo, 2007 ; Desigaux et Coll., 2005; Choy et Coll., 2000).

En outre, l'HDL est avéré être une bonne matrice pour intercaler les filtres solaires (Cursino et Coll., 2013 ; Perioli et Coll., 2008 ; Choy et Coll., 2007). Les matériaux organiques tels que la benzophénone, l'acide cinnamique, l'acide benzoïque et leurs dérivés ont attiré un intérêt scientifique et pratique pour leur excellente capacité d'absorption des rayonnements UV, cependant, ces matériaux peuvent présenter des problèmes quand ils sont utilisés à une concentration élevée, ils ont tendance à être absorbés par la peau. Pour pallier à ce problème l'incorporation de ces matières organiques dans les galeries entre les couches HDL est une solution intéressante (Li S. et Coll., 2013; Coelho et Coll., 2012) .

Par ailleurs, Okada et Coll., (2002) rapportent qu'un composite à base d'HDL est un excellent matériau adsorbant et désodorisant. En outre, Perioli et Coll. (2006) ont intercalé 2-phényl-

1H-benzimidazole-5- sulfonique dans l'HDL, cela s'est avéré être bon pour la photoprotection et peut également être utilisé dans les déodorants sous les bras.

I.5.4. Les HDL comme charge de polymère

Les HDL peuvent être utilisés dans les matrices polymères pour produire des matériaux nanocomposites avec des propriétés chimiques et physiques très intéressantes (Leroux et Besse, 2004 et 2001; Fischer, 2003 ; Khan et O'Hare, 2002). Les HDL modifiés ont attirés une attention considérable comme retardateurs de flamme et comme stabilisants pour les PVC (Evans et Duan, 2006). La capacité d'échange anionique (c.e.a.) joue un rôle majeur dans la préparation des nanocomposites (Hibino et Jones, 2001), plus est petite la c.e.a. plus est facile la formation d'un nanocomposite (Leroux et Besse, 2001). L'emploi des HDL dans la préparation des nanocomposites permet l'augmentation des propriétés mécaniques et thermiques (Utracki et Coll., 2007), la réduction de la perméabilité aux gaz (tortuosité) et l'inflammabilité (Zammarano et Coll., 2006; Frost et Coll., 2003a,).

Les HDL peuvent être d'un grand intérêt pour les polymères électrolytes (Costantino, 2013), les piles (Béléké, 2014 ; Vialat, 2013 ; Leroux et Besse, 2001), le revêtement des métaux (Stimpfling et Coll., 2013 ; Hintze-Bruening et Coll., 2009 et 2011 ; Troutier-Thuilliez et Coll., 2009 ; Leroux et Coll., 2012).

Par ailleurs, la dispersion des charges d'HDL dans la matrice polymère pose malheureusement des difficultés expérimentales, à cause de l'incompatibilité des caractères hydrophile et hydrophobe des HDL et des polymères, respectivement. Les substances organiques intercalées dans les HDL fournissent l'organo-compatibilité interfaciale tandis que la partie inorganique fournit un renforcement mécanique, un effet de barrière ainsi que des propriétés ignifuges (Costantino et Coll., 2012 ; Feng et Coll., 2012 ; Zhou et Coll., 2010 ; Leroux et Coll., 2001, 2004 et 2006).

I.6. Les substances d'intercalation

La stratégie pour rendre les HDL compatibles avec la matrice polymère est de modifier leur surface en utilisant des agents tensioactifs. Les HDL ainsi modifiés sont dénommés hybrides. La présence des anions organiques diminue l'énergie de surface des feuillets et améliore les caractéristiques de mouillabilité vis-à-vis de la matrice polymère; ils conduisent également à une plus grande distance interfoliaire. Ces liaisons créées à l'interface déterminent les

propriétés physico-chimiques des matériaux nanocomposites (Leroux et Coll., 2011 ; Zhou et Coll., 2010).

Dans la littérature, on trouve plusieurs articles de synthèse (review) récapitulant l'intercalation réussie de différents anions organiques, y compris des anions polymères, les carboxylates, les sulfates, les sulfonates, etc. (Trujillano et Coll., 2009 et 2006 ; Leroux et Taviot-Gueho, 2005 ; Brateman et Coll., 2004 ; Rives et Ulibarri, 1999 ; Carlino, 1997 ; Meyn et al. 1990).

I.6.1. Les acides carboxyliques/acides gras

Les acides carboxyliques sont caractérisés par la présence de groupe fonctionnel -COOH. Le suffixe-oïque est ajouté à la fin du nom du radical (Gunstone, 1996). Dans les acides linéaires, le groupe fonctionnel est situé à l'extrémité de la chaîne carbonée. Les acides carboxyliques contenant un nombre pair d'atomes de carbone de 16 à 36 sont désignés comme «acides gras» (MacMurry, 2000). L'anion d'acide carboxylique est dénommé «Carboxylate» (Carlino, 1997). Il existe deux types d'acides gras, à savoir saturés et insaturés. Les acides gras saturés ont de longues chaînes sans doubles liaisons ou d'autres groupes fonctionnels le long de la chaîne, par contre, dans les acides gras insaturés, la chaîne se compose de doubles ou triples liaisons et/ou d'autres groupes fonctionnels le long de la chaîne (Markley, 1947).

Certains acides gras se trouvent dans la forme ester et ou stérol (Markely, 1947). Dans la nature, ces acides se trouvent dans les plantes ou les huiles végétales ou les graisses animales. Les acides gras à courte chaîne sont retenus dans les produits contenant des matières grasses du lait (Gunstone, 1996). Les acides gras ayant un nombre de carbone supérieure à 18 sont présents dans les huiles de graines (Markley, 1947). Les acides gras insaturés existent aussi dans la nature (Gunstone, 1996).

Les acides gras existent à la fois à l'état solide et liquide, à chaîne courte sont généralement liquides à bas point de fusion, ils sont isolés de la graisse végétale ou animale par carbonylation (Markley, 1947). Le point de fusion et la masse moléculaire des acides gras augmentent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Les acides carboxyliques ont l'aptitude de former des liaisons hydrogène entre eux (MacMurry, 2000). La liaison O-H est faible, ce qui conduit à des molécules moins stables (Gunstone, 1996). Les acides Carboxyliques/gras sont des donneurs de protons, ils se dissocient en RCOO^- et H^+ dans les

solutions aqueuses (MacMurry, 2000). Les sels d'acides gras sont des molécules amphiphiles produites par la réaction entre l'acide carboxylique et une base. Le groupe fonctionnel (groupe carboxyle) peut être modifié pour produire des tensioactifs (Lange, 1999).

Avec IR-TF, les acides carboxyliques sont facilement identifiables. Ils sont caractérisés par de fortes bandes d'absorption à 1710 et 1760 cm^{-1} en raison de la liaison C=O du groupe fonctionnel (Carlino, 1997). La liaison OH du groupe carboxyle montre une large bande d'absorption entre 2500 - 3300 cm^{-1} (Socrates, 1980). L'acide libre absorbe à 1760 cm^{-1} tandis que l'absorption de dimère est à 1710 cm^{-1} .

I.6.2. Les acides carboxyliques dans les HDL

L'intercalation des ions carboxylates dans les HDL est intéressante car les hybrides formés sont en général non toxiques et peuvent donc être utilisés dans des applications alimentaires et environnementales. Dans un contexte environnemental, les organo-HDL intercalés avec des molécules amphiphiles peuvent être utilisés pour l'élimination ou immobilisation des polluants organiques (Zhao et Nagy, 2004 ; Newman et Jones, 1998 ; Carlino, 1997).

Carlino (1997) a identifié cinq méthodes qui peuvent être utilisées pour intercaler des anions carboxylates dans les HDL. Cependant, seule la co-précipitation et la réhydratation ont été trouvées efficaces, car elles ont donné une seule phase de produit.

Généralement, trois méthodes pour obtenir des composés HDL-ions carboxylates à longue chaîne ont été signalées:

- 1) Synthèse par reconstruction dans laquelle l'HDL calciné est régénéré dans un milieu contenant l'eau et l'anion à intercaler (Costa et Coll., 2008 ; Kameshima et Coll., 2006 ; Saber et Tagaya , 2003a).
- 2) Synthèse par échange d'ions où un anion inorganique monovalent est généralement échangé avec l'anion carboxylate à intercaler (Xu et Braterman, 2010 ; Costantino et Coll., 2009 ; Itoh et Coll., 2003 ; Kanoh et Coll., 1999 ; Dutta et Robins, 1994 ; Borja et Dutta, 1992 ; Clearfield et Coll., 1991 ; Meyn et Coll., 1990).
- 3) Synthèse par co-précipitation est généralement plus rapide et moins laborieuse et offre un certain contrôle des conditions de synthèse. (Ayala-Luis et Coll., 2010 ; Manz-Nshuti et Coll., 2009; Iyi et Coll., 2009; Wang et Coll., 2005 ; Carlino et Hudson, 1995).

Borja et Dutta (1992) et Dutta et Robins (1994) ont échangé avec succès les chlorures avec les anions laurate (C_{12}), myristate (C_{14}) et palmitate (C_{16}) à partir des matrices Mg_3Al-Cl et Li_3Al-Cl , cette réaction a été réalisée en agitant l'HDL dans des solutions d'éthanol en présence des acides carboxyliques. Cependant, l'éthanol a été incorporé avec les acides carboxyliques, cela a été confirmé par thermogravimétrie (TG), où une masse de 30% est perdue lors du chauffage jusqu'à 90 °C. Jackrupca et Dutta (1995) ont également confirmé la même chose avec l'anion myristate échangé dans $LiAl-Cl$, en dehors de la contamination à l'éthanol, les HDL intercalés ont également été contaminés par les anions chlorure de précurseur, cela a été confirmé par spectroscopie à fluorescence de rayons X (XRF).

Miyata et Kumura (1973) ont rapporté une réaction d'échange d'anions de plusieurs acides dicarboxyliques dans Zn_3Al . Itoh et Coll. (2003) ont échangé les anions Cl^- de l'HDL avec des carboxylates aliphatiques de C_{16} à C_{26} sous atmosphère d'azote. La même procédure a été utilisée par Kanoh et Coll., (1999) qui ont essayé l'échange des anions chlorure de $Mg-Al$ avec les anions stéarate et les anions de C_8 et C_{10} , l'intercalation a échoué pour C_8 et C_{10} et ceci a été attribué à l'hydrophobie de ces carboxylates aux faibles températures. Les matériaux intercalés avec les stearates ont une structure en bicouches. Cependant, les HDL hybrides obtenus sont contaminés par l'anion chlorure du précurseur.

L'échange d'anions nitrate intercalaire avec des sels d'acides gras dans l'eau a été rapporté par Meyn et Coll., (1990). Les anions tartrates et citrates ne réagissent pas facilement avec l'HDL. Anbarasan et Coll., (2005) décrivent des méthodes de synthèse impliquant la dispersion de $HDL-CO_3$ dans l'eau en présence de dodecane-1-12-diol, l'acide dodécanedioïque, l'acide stéarique et l'acide heptadécanoïque. La réaction a été effectuée à 70°C sous forte agitation et sous atmosphère d'azote pendant 48 heures. L'intercalation a été réussie et l'étude affirme que les agents tensio-actifs interagissent par des liaisons ioniques.

Saber et Tagaya (2007 et 2003 a, 2003 b,) ont échangé l'anion carbonate de la matrice HDL $Zn-Si$ et $Zn-Sn$ avec des mono-(n-caprate, myristate et stéarate), dicarboxylate (sébacate, subérate et dodécanoate) et l'acide aromatique (4-chlorophtalique). Les échantillons de carbonate de $Zn-Si$ et $Zn-Sn$ ont d'abord été préparés par co-précipitation, suivie par des réactions d'échange.

Des HDL intercalés par des stéarates contenant les di-, tri-, et tétravalents cations ($Zn-Al-Sn$) ont été également préparés (Saber et Tagaya, 2003a, 2003b). Les réactions ont été effectuées

sous atmosphère d'argon. Bien que les réactions d'intercalation étaient réussies, les matériaux obtenus étaient contaminés par les anions carbonates. Une procédure similaire a été suivie pour la préparation de n-caprate et subérate intercalés dans l'HDL contenant Zn^{2+} et Mo^{6+} (Muramatsu et Coll., 2007), l'impureté de carbonate a été également trouvée dans le matériau final. Des pics de diffraction larges ont été obtenus, indiquant une faible cristallinité.

Prevot et Coll., (1998) rapportent l'échange d'anions Cl de Zn_3Al et Zn_2Cr par des dicarboxylates, des tartrates et des succinates, les HDL intercalés ont été contaminés par des anions carbonate atmosphériques, comme en témoigne un pic de diffraction d'intensité faible à $11,4^\circ$ (en 2 θ) et confirmé par analyse IR-TF.

Des HDL intercalés par des stéarates et de l'oléate ont été signalés en utilisant la méthode de reconstruction sous conditions hydrothermales (Inomata et Ogawa, 2006), l'intercalation incomplète des anions oléate a été observée.

Ayala-Luis et Coll., (2010) rapportent l'intercalation des acides monocarboxyliques aliphatiques linéaires (C_5 , C_8 , C_9 , C_{12} , C_{14} , C_{16}) par échange ionique dans une matrice HDL de composition Fe^{II} - Fe^{III} , l'intercalation est presque complète pour les carboxylates les plus hydrophobes (C_{14} et C_{16}), pour les acides carboxyliques avec des chaînes plus courtes (C_9 à C_{12}) la réaction d'échange est incomplète même après 6 jours.

Par ailleurs, Gerds et Coll., (2012) rapportent que les anions dodecanoate (laurate) ont été intercalés en (Mg-Al) par co-précipitation, l'effet de la variation du rapport molaire Mg:Al (2:1 et 3:1) est étudié, une phase pur de HDL- C_{12} a été obtenue en utilisant un rapport molaire Mg:Al de 2:1, avec un rapport molaire Al:laurate de 1:1 et 30% en volume d'éthanol dans la solution aqueuse, après un traitement hydrothermale post-synthèse à $75^\circ C$ pendant 12 h. Soulignons que la phase ayant un rapport molaire Mg:Al de 3:1 présente des impuretés.

L'intercalation des ions carboxylates à longue chaîne conduit à des HDL hydrophobes, puisque les chaînes hydrocarbonées non-polaires occupent l'espace intercalaire, elles sont structurées soit en monocouche (parallèle, inclinée ou perpendiculaire par rapport à la couche de type brucite), soit sous forme de bicouche, l'épaisseur de la couche intercalaire est principalement dépendante de la longueur et du chevauchement des chaînes hydrocarbonées (Ayala-Luis et Coll., 2010; Xu et Coll., 2004 ; Carlino, 1997; Clearýeld et Coll., 1991; Kopka et Coll., 1988; Meyn et Coll., 1990).

Saber et Tagaya, (2008) rapportent l'intercalation des acides monocarboxyliques C_{10} (Caprique), C_{14} (Myristique), C_{18} (Stearic) sur une matrice HDL composée de Zn-Al-Ti préalablement préparée par co-précipitation à 90° C pendant 20 heures.

Xu et Bratermann (2010) rapportent l'intercalation d'anions organiques à chaîne linéaire courte et longue ayant un nombre de carbone allant jusqu'à 50 dans la couche intermédiaire de ZnAl et MgAl, nous citons en particulier, l'acide laurique C_{12} , l'acide palmitique C_{16} et l'acide stéarique C_{18} , l'étude souligne une faible cristallinité des hybrides formés.

Katiyar et Coll., (2010) rapportent l'intercalation de l'acide laurique (C_{12}) dans Mg_3Al par la méthode de coprécipitation et de reconstruction. Une autre étude rapporte la préparation des hydroxydes doubles lamellaires Mn_2Al - stéarate et Co_2Al - stéarate à partir des précurseurs carbonatés (Magagula, 2009).

En général, les acides carboxyliques, sont couramment employés dans l'intercalation des HDL. Les hybrides obtenus sont des candidats intéressants utilisés comme nanocharges pour l'élaboration des nanocomposites polymère (Zhou et Coll., 2010 ; Xu et Braterman, 2010 ; Richardson et Braterman, 2009 ; Manzi-Nshuti et Coll., 2009 ; Costa et Coll., 2008 ; Manias et Coll., 2007). Cependant, il y a moins d'études présentant l'intercalation d'anions organiques à très courte chaîne hydrocarbonée (El Malki et Coll., 1992), et ceux à très longue chaîne hydrocarbonée (oxygénée) (Nyambo et Coll., 2008 ; Trujillano et Coll., 2006).

I.6.3. Les lignosulfonates

La lignine est la molécule végétale la plus abondante après la cellulose, sa proportion dans le bois varie entre 15 et 30 %. En plus d'hémicelluloses, le bois contient également des substances extractibles et des matières minérales, mais en plus faible quantité.

En considérant le bois comme un matériau composite, la lignine représente la matrice, elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. D'autre part, la lignine est responsable de la rigidité et de la dureté du bois et des plantes. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires (Doherty et Coll., 2011).

Contrairement à la cellulose dont la composition monomérique est universelle, la lignine présente une grande variabilité naturelle selon son origine botanique et le mode d'extraction industrielle.

La lignine est généralement obtenue par extraction lors de la cuisson des végétaux pour la production des pâtes à papier, c'est un produit secondaire de l'industrie papetière (Doherty, 2011). La valorisation des lignines industrielles est une condition nécessaire à la rentabilité des nouveaux procédés papetiers en cours de développement (El Mansouri et Coll., 2006 ; Gellerstedt et Coll., 2004).

Les produits commerciaux les plus connus des lignines sont les lignosulfonates, issues du procédé au sulfite, elles sont sous forme acide ou de sel. Plusieurs étapes de purification sont nécessaires pour obtenir la fraction lignosulfonate avec une grande pureté (Doherty Coll., 2011). La production mondiale de lignosulfonates par le procédé au bisulfite est d'environ 1,5 Mt/an (Duval et Coll., 2013).

Les structures suivantes donnent une idée générale simple sur les étapes de la réaction de sulfonation qui se produit sur les chaînes latérales. Les groupes marqués "Q" dans la structure de la lignine peuvent être d'une grande variété.

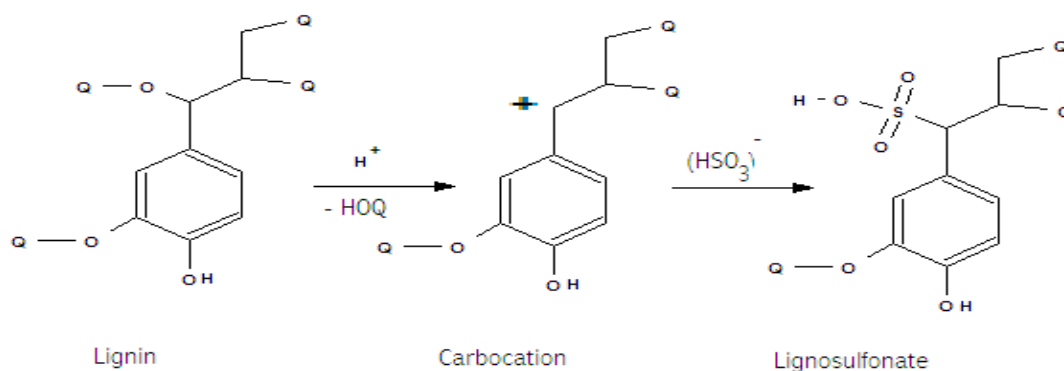


Figure I.3. Schéma de transformation de lignin en lignosulfonate.

La chimie du procédé au sulfite a été réexaminée de manière exhaustive par Wong (1980) et bien après par Alen (2000). Le biopolymère « lignosulfonate » est généralement hautement réticulé, avec environ 5% en poids de la teneur en soufre, il porte deux types de groupements ionisants; les groupes sulfonates ($pK_a \approx 2$) et les groupes hydroxy phénoliques ($pK_a \sim 10$). En raison de la faible valeur de pK_a pour les groupes sulfonates, les lignosulfonates sont hydrosolubles sous la plupart des conditions. Les propriétés physico-chimiques des

lignosulfonates sont affectées par le cation du sel de sulfite (Na, Ca) utilisé au cours de la fabrication de la pâte. Le sulfite de sodium produit des chaînes plus longues de lignine qui sont plus adaptées pour être utilisées comme dispersants, tandis que le sulfite de calcium produit une lignine plus compacte. La teneur en soufre dans le sulfite de lignine est l'un des principaux facteurs limitant son utilisation. Actuellement, la plus grande part de lignine est utilisée pour la production d'énergie sous forme de vapeur (Doherty Coll.,2011).

Le plus grand usage pour les lignosulfonates est comme plastifiant dans la fabrication du béton, où elles permettent la préparation de béton avec moins d'eau tout en maintenant la capacité du béton à couler (Lora, 2008; Shperber et Coll., 2004 ; Sestauber et Coll., 1988). Les lignosulfonates sont également utilisées pour réduire la quantité d'eau nécessaire à la production de plaques de plâtre, la réduction de la teneur en eau permet de sécher le plâtre à des températures de fours inférieures, ce qui permet des économies d'énergie (Northey, 2002). Les lignosulfonates sont également utilisées lors de la fabrication du ciment (Bishop, 2006), où elles agissent comme adjuvants de broyage et en tant que défloculant de suspension (Ouyang et Coll., 2009), elles permettent aussi de réduire la viscosité des suspensions (superplastifiants) (El-Gamal, 2012). La capacité des lignosulfonates à réduire la viscosité des boues minérales est exploitée dans les boues de forage pétrolier (Detroit et Sanford, 1989 ; Kelly, 1983). Les lignosulfonates sont utilisées en raison de leur propriétés tensio-actives (Stewart, 2008 ; Gargulak et Lebo, 2000).

Elles sont utilisées pour la granulation de l'alimentation animale (Winowski et Hollis, 1994) et dans le traitement de minerai métallique (Clough, 1996). Elles sont également utilisées pour supprimer la poussière sur les routes non revêtues (Buchholz et Quinn, 1994, Fiske, 1992). D'autre part, la lignosulfonate est un produit de base pour la fabrication de résines de phénol-formaldéhyde (Park, 2008 ; El Mansouri et Coll., 2006 ; Raskin et Coll., 2002). L'oxydation des lignosulfonates des arbres conifères produit la vanilline, qui est l'arôme artificiel de vanille (Gogotov, 2000 ; Bjorsvik et Minisci, 1999). Les lignosulfonates sont utilisées pour disperser des pesticides (Lebo, 1996), et comme dispersant pour le noir de carbone (Goncharov et Coll., 2001 ; Yang et Coll., 2007), elles sont utilisées dans le tannage du cuir avec les colorants et les teintures (Hale et Xu, 1997). La lignosulfonate est utilisée aussi dans le traitement des eaux (Zhuang et Walsh, 2013 ; Jones, 2004). D'autres applications sont rapportées : comme inhibiteurs d'entartrage (Ouyang et Coll., 2006), nettoyeurs industriels (Jones, 2008), émulsifiants (Gundersen et Coll., 2001; Sjoblom et Coll., 2000), matrice de

micronutriments d'engrais (Docquier et Coll., 2007 ; Niemi et Coll. 2005 ; Meier et Coll., 1993), produit de préservation du bois (Dumitrescu et Coll., 2002 ; Lin et Bushar, 1991), batterie (Pavlov et Coll., 2000), chélatant (Rodríguez-Lucena et Coll., 2011), dans l'industrie de briques, céramiques et réfractaires (Pivinskii et Coll., 2006), agent de rétention dans la fabrication du papier (Vaughan et Coll., 1998).

Les lignosulfonates sont également utilisées pour produire un certain nombre de produits à valeur ajoutée pour les marchés spéciaux (Gargulak et Lebo, 2000).

I.7. Les nanocomposites polymères

Le terme nanocomposites polymères fait référence au renforcement de la matrice polymère par l'insertion d'un matériau de remplissage dénommé « charge », souvent d'origine minérale. Le terme « nano » correspond à l'utilisation de charges, pour lesquelles au moins une des dimensions est de l'ordre du nanomètre. Cependant, le produit final n'est pas forcément de taille nanométrique, il peut être de l'ordre du micro- ou macroscopique (Hussain et Coll., 2006 ; Leroux, 2006)

L'action de renforcement par les charges nanométriques est favorisée par leur grande surface spécifique, c'est-à-dire une large surface par unité de volume, ce qui conduit une interaction plus grande avec la matrice de polymère. Les polymères nanocomposites sont réalisés en dispersant, en général, des quantités faibles (1 à 5%) de nanoparticules à l'intérieur d'une matrice polymère (Zeng et Coll., 2005 ; Ray et Okamoto, 2003).

Les composites sont classés, d'une manière générale, en trois types selon la géométrie de la charge utilisée. Ils sont: (a) particulaires, (b) fibreux ou (c) lamellaires. Des exemples de charges pour chaque type sont: (a) les nanoparticules de noir de carbone et de silice, (b) les nanotubes de carbone ou les nanofibres (p. ex. fibres de cellulose), (c) des lamelles de graphite et d'argiles (Hussain et Coll., 2006). Compte tenu du coût modéré des argiles et des performances atteintes, les nanocomposites lamellaires sont les plus étudiés.

Le premier nanocomposite de type lamellaire à base d'argile a été un hybride de Polyamide-6 (nylon-6) et de la montmorillonite, il a été conçu au début des années 90 par les laboratoires de recherches de Toyota au Japon. Il a été constaté que l'introduction de la montmorillonite, même à une faible quantité (5% en poids) produit une amélioration importante des propriétés thermiques et mécaniques (Okada et Coll., 1990). Depuis, un grand effort a été consacré en recherche et développement sur ce type de matériaux (Hussain et Coll., 2006 ; Leroux, 2006 ;

Kawasumi, 2004 ; Leroux et Besse, 2004 ; Ray et Okamoto, 2003 ; Alexandre et Dubois, 2000).

Les propriétés des nanocomposites dépendent non seulement des caractéristiques individuelles de leurs composants (charge et matrice polymère), mais également de leur morphologie et des interactions établies aux interfaces. Selon la procédure utilisée pour leur préparation, des différences significatives peuvent être obtenues sur les propriétés du matériau final. La figure I.4 montre, de manière schématique, les trois types de nanocomposites lamellaires: (a) composite de phases séparées, obtenu quand le polymère ne peut pas s'intercaler (ou pénétrer) entre les feuillets d'HDL, ces propriétés sont celles des microcomposites ou des composites conventionnels; (b) une structure intercalée, obtenue quand les chaînes de polymère peuvent pénétrer entre les feuillets d'HDL, il en résulte une morphologie de couches alternées polymère/feuille; (c) une structure exfoliée, présente quand les feuillets se trouvent séparés et plus au moins uniformément dispersés dans la matrice de polymère (Leroux, 2006 ; Alexandre et Dubois, 2000).

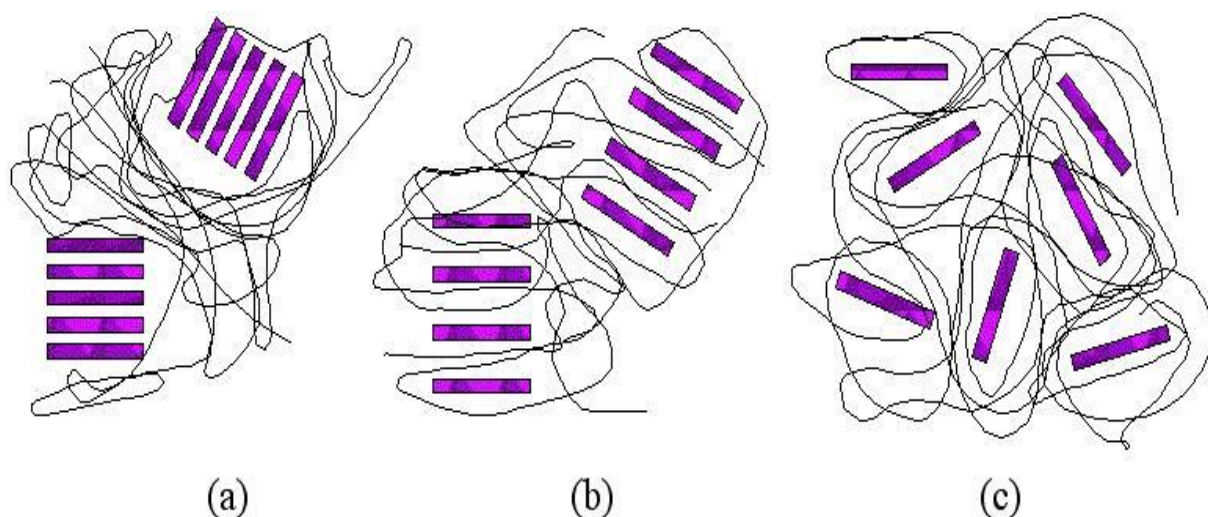


Figure I.4. Représentation des types de composites lamellaires : (a) composites , (b) structure intercalée , (c) structure exfoliée (Leroux et Coll., 2006).

La montmorillonite est la plus utilisée pour l'élaboration de composites polymères, grâce à sa haute surface spécifique et sa réactivité, en plus, sa structure lamellaire peut favoriser l'insertion des molécules organiques entre les feuillets (Hussain et Coll., 2006). Les hydroxydes doubles lamellaires ont également attiré l'attention pour cette application (Zhou et Coll., 2010; Moyo et Coll., 2013).

I.7.1. Les méthodes de préparation des nanocomposites

Les trois méthodes principales pour l'élaboration des nanocomposites argile-polymère sont:

a) **L'exfoliation - adsorption** : cette méthode utilise un solvant dans lequel le polymère est soluble et l'argile est gonflable. D'abord, l'argile est dispersée dans le solvant (par exemple l'eau, l'acétone, le chloroforme ou le toluène). Le polymère est ensuite mélangé, il s'adsorbe sur les feuillets et reste « piégé » entre les feuillets quand le solvant est évaporé (Schöllhorn, 1996).

b) **La polymérisation intercalaire in situ** : dans cette méthode, l'argile est gonflée avec le monomère en solution; la polymérisation est donc réalisée dans l'espace interfoliaire, la réaction de polymérisation peut être déclenchée soit par chauffage ou par un rayonnement, soit par la diffusion d'un initiateur organique ou d'un catalyseur préalablement fixé (pendant l'échange cationique et avant l'étape de gonflement) (Leroux et Coll., 2009 ; Ray et Okamoto, 2003).

Cette méthode est appropriée pour les polymères non solubles ou très peu solubles. La méthode est bien adaptée pour les polymères thermodurcissables.

c) **L'intercalation à l'état fondu** : dans cette technique, l'argile est mélangée avec la matrice polymère à l'état fondu. Il s'agit d'une méthode bien adaptée pour les polymères thermoplastiques, dans laquelle les composants sont mixés par une action mécanique comme l'extrusion ou le moulage par injection à haute température (Hussain et Coll., 2006). Cette méthode a plusieurs avantages du fait de l'absence d'utilisation de solvants organiques, la compatibilité avec les procédés industriels, la possibilité de traiter des polymères inadaptés aux deux techniques précédentes (Zeng et Coll., 2005).

I.7.2. Les nanocomposites polymères/HDL

Les HDL utilisés comme charge pour les matériaux nanocomposites est un domaine en très forte expansion. Les HDL ont l'avantage de posséder une surface spécifique élevée, en plus, ils peuvent être synthétiser au laboratoire avec la composition désirée (Leroux, 2006). Différents auteurs ont souligné la polyvalence (versatilité) des matériaux HDL pour l'élaboration des nanocomposites (Zhou et Coll., 2010 ; Ding et Coll., 2006 ; Hibino, 2004 ; Leroux et Besse, 2001).

Les nanocomposites HDL/acides carboxyliques présentent des propriétés mécaniques améliorées, telles que pour le poly(lactique acide) (Mahboobeh et Coll., 2010), le poly

(chlorure de vinyle) (PVC) (Gu et Coll., 2010), le poly [(2- hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalérate)] (PHBV) (Dagnon et Coll., 2009b) et pour le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) (Nogueira et Coll., 2011). Les HDL hybrides améliorent considérablement la stabilité thermique des polymères dont le PVC (Liu et Coll., 2008 et 2009; Yi et Coll., 2011), le polyuréthane (PU) (Kotal et Coll., 2011), le PMMA (Nogueira et Coll., 2011) et le polyéthylène (PE) (Costantino et Coll., 2005). Ils peuvent devenir des candidats efficaces pour remplacer le Plomb utilisé comme stabilisant thermique du PVC (Liu et Coll., 2008 et 2009; Yi et Coll., 2011). Outre le renforcement de la matrice de caoutchouc, les nanocomposites HDL/acides carboxyliques ont été utilisés dans la vulcanisation du caoutchouc pour obtenir des nanocomposites caoutchouc/HDL écologiques (Das et Coll., 2011).

Différents aspects font des matériaux HDL une intéressante charge dans les polymères. La surface couverte par les groupes hydroxyle et la grande versatilité dans le cation et l'anion échangeable conviennent à l'application comme retardateur de flamme (Matusinovic et Wilkie, 2012 ; Evans et Duan, 2006). Les dimensions latérales à travers les plaquettes HDL hybrides sont de 100 nm à 1 - 2 μ m, l'épaisseur est de 1 à 3 nm, ce qui donne lieu à un rapport de forme entre 100 à 2000, ceci est intéressant pour l'augmentation de tortuosité (permeation) et pour le renforcement mécanique (Leroux et Coll., 2006).

Les matériaux nanocomposites présentent des propriétés renforcées par rapport à celles du polymère seul: renforcement de ses propriétés mécaniques (augmentation de module de Young et de la dureté), augmentation de la stabilité thermique traduite par une meilleure résistance thermique, augmentation des propriétés de barrière (diminution de la perméabilité aux gaz et de l'adsorption d'eau), diminution de l'inflammabilité, modification des propriétés optiques, augmentation de la biodégradabilité ou du potentiel de recyclage du matériau. D'autre part, l'insertion de la charge permet la diminution du prix du matériau (Bhardwaj et Mohanty, 2007; Okamoto, (2004) ; Ray et Okamoto, 2003 ; Alexandre, 2000). Les avancements dans ce domaine sont considérables.

1.8. Les biopolymères et les polyesters

En raison des préoccupations croissantes pour un développement durable et l'impact des matériaux sur l'environnement, les matériaux biodégradables ont attiré beaucoup d'attention au cours des dernières décennies. La demande sur les polymères biodégradables avec des

propriétés renforcées a été en continuelle croissance en parallèle avec la demande globale sur ces polymères (Bordes, 2009 ; Xu et Guo, 2010a).

Les biopolymères, sont des polymères d'origine naturelle, qui représentent une alternative aux polymères de synthèse. Ils présentent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux; ils sont multifonctionnels, biodégradables et biocompatibles (Severian, 2012). Les biopolymères sont particulièrement intéressants économiquement car ils apportent l'indépendance par rapport aux matières premières issues de combustibles fossiles, et aussi pour la protection de l'environnement, grâce à leur biodégradabilité et à la diminution des résidus polluants. Cependant, les biopolymères présentent de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans de nombreuses applications. L'utilisation des argiles pour renforcer leurs propriétés est une solution pour la conception de matériaux composites biocompatibles et biodégradables.

La recherche sur les biocomposites est relativement récente, elle ouvre de nouvelles applications aux biopolymères. Les biomatériaux sont utilisés dans le domaine médical et pharmaceutique, grâce à leur biocompatibilité. Un potentiel important est aussi envisagé dans l'élaboration des emballages alimentaires, où des bonnes propriétés mécaniques sont requises. L'ajout des nano-charges d'argile est donc un atout pour l'élargissement des applications (Hennous et Coll., 2013 ; Coelho et Coll., 2012 ; Zhou et Coll., 2010).

Les termes « biosourcé », ou « issu de ressources naturelles ou renouvelables » s'appliquent aux polymères dont la majorité des constituants proviennent de la biomasse. La source peut être végétale ou animale. Ce terme s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, polyhydroxyalkanoates) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA).

Des études sur le cycle de vie des matériaux montrent la supériorité écologique des matériaux polymères biodégradables issus des ressources renouvelables par rapport aux autres familles de plastiques (Amass, 1998).

Les biopolymères envisageables pour l'élaboration de nanocomposites sont principalement des polyesters et des polysaccharides. Nous nous intéressons dans cette étude à trois polyesters (PLA, poly(butylène succinate ou PBS et poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate ou PBAT). Ce choix respecte l'objectif d'utiliser des matières issues de

ressources renouvelables autant que possible, et des matériaux commerciaux facilement disponibles.

Les polyesters sont les principaux représentants des polymères que l'on peut réellement considérer comme biodégradables. De par leur nature chimique, ce sont les plus sensibles aux différentes attaques susceptibles de provoquer une biodégradation, comme l'hydrolyse d'origine chimique ou biologique.

Le défi est de développer de nouveaux domaines d'application de ces polymères pour diminuer les coûts de revient afin qu'ils deviennent compétitifs (Mohanty et al, 2000). Les polyesters biodégradables sont classés en trois familles selon la manière dont ils sont synthétisés:

- 1- Synthèse par des micro-organismes tels que le poly(hydroxybutyrate), le poly(hydroxyvalérate) et le poly(hydroxybutyrate-hydroxyvalérate).
- 2- Synthèse à partir de monomères issus de ressources renouvelables tels que le PLA, ou le Poly(acide glycolique).
- 3- Synthèse par polymérisation de monomères issus de la pétrochimie tels que le Polycaprolactone, le poly(butylène téréphtalate) et PBAT.

On peut distinguer ceux dont la structure chimique est principalement constituée de groupements aliphatiques et ceux dont la structure est partiellement composée de groupements aromatiques et de groupements aliphatiques. Les polyesters aliphatiques renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes (Kim, 2003), dans cette catégorie on distingue par exemple, le poly-ε-caprolactone (PCL) qui est entièrement issu du pétrole mais biodégradable (Shimao, 2001), ainsi que le poly(éthylène adipate) et le PBS dont le développement est d'actualité (Lim et Coll., 2011a, b).

Les propriétés mécaniques de ces polyesters peuvent être améliorées par l'addition répétée d'unités aromatiques; citons l'exemple d'un copolymère aliphatique-aromatique, qui est le poly(butylène adipate téréphtalate) ou PBAT (Siegenthal et Coll., 2012 ; Yang et Qiu, 2011 ; Raquez et Coll., 2011 ; Chen et Coll., 2011 ; Mohanty et Nayak, 2010).

Notons que certains polyesters actuellement issus du pétrole voient leur procédé de synthèse modifié afin de pouvoir être à base de ressources renouvelables, comme c'est le cas du PET (polyéthylène téréphtalate) ou du PBS (Xu et Guo, 2010a).

La plupart des polyesters biodégradables sont faciles à mettre en œuvre pour des applications dans les secteurs alimentaire, agricole, hygiène et sécurité, et dans l'emballage en général (van de Velde et Kiekens, 2002). Cependant, ces polyesters ont un coût supérieur aux polyoléfinés (Mohanty et Coll., 2000). Pour augmenter la diffusion des polyesters biodégradables, il est intéressant d'incorporer une charge de faible prix, et en même temps trouver des applications qui consomment davantage de ces polyesters pour conduire à une baisse des coûts. Une autre alternative consiste à préparer des mélanges de ces polyesters biodégradables, à titre d'exemple, les mélanges de PLA/PBAT (Li et al, 2011 ; Kumar et Coll., 2010) et PBS/PBAT (Ibrahim et al., 2010) ont récemment reçu beaucoup d'attention.

La dispersion des HDL organo-modifiés dans les polymères biodégradables a été à peine signalée, à titre d'exemple les poly(ϵ -caprolactone) (PCL) (Mangiacapra et Coll., 2007; Sorrentino et Coll., 2005), un gain d'intérêt récent est rapporté pour le PLA (Chiang et Coll., 2011; Katiyar et Coll., 2011; Mahboobeh et Coll., 2010; Wang et Coll., 2010 ; Ha et Xanthos, 2010), plus particulièrement pour l'évaluation de l'aptitude des films de polymère pour les utiliser comme matériaux à contact alimentaire (Schmidt et Coll., 2011), ainsi qu'un système de délivrance de médicament, ou les HDL sont utilisés comme matériau pour le transport de l'ibuprofène dispersé dans le PLA (Dagnon et Coll., 2009a) ou l'alendronate (Chakraborti et Coll., 2011). Par ailleurs, (Kafunkova et Coll., 2010) rapportent l'utilisation de PBS avec une charge fonctionnalisée pour avoir une surface photosensible écologique. Comparativement, certaines études portent sur la dispersion de la montmorillonite organiquement modifiée disponible dans le commerce avec un intérêt particulier pour poly (butylène succinate-co-adipate) (Dean et Coll., 2009; Ray et Bousmina, 2006).

I.8.1. Le poly(acide lactique)

Le poly(acide lactique) (PLA), est un polymère dérivé de l'acide lactique (2-hydroxy-acide propionique), il a été largement étudié à cause de son utilisation dans des applications médicales; et en raison de ses propriétés biodégradables et biocompatibles dans le corps humain (Ouchi et Coll., 2004 ; Cha et Coll., 1990). Le coût élevé de production a limité son développement au seul domaine médical. La production biologique d'acide lactique et les

avancées de la chimie ont aidé à réduire le coût et à trouver d'autres applications industrielles (Kawahima et Coll., 2002 ; Datta et Coll., 1995). Notons que le PLA peut être produit aussi à partir de ressource d'origine pétrochimique (Södergård et Coll., 2002 ; Garlotta, 2001).

Actuellement, c'est le polyester biodégradable le plus étudié et qui connaît le plus fort développement (Chiang et Coll., 2011; Katiyar et Coll., 2011; Mahboobeh et Coll., 2010; Wang et Coll., 2010 ; Ha et Xanthos, 2010 ; Martin et Coll., 2001).

Ses propriétés mécaniques en font un matériau de choix, avec de nombreuses applications dans le domaine de l'emballage comme film de protection (Mohanty, 2000). Le monomère dont il est constitué est l'acide lactique qui est un composé que l'on retrouve naturellement dans l'organisme humain, il est sans risque pour le contact alimentaire, pour la même raison il est aussi utilisé comme fil de suture qui se résorbe naturellement sans nécessiter d'intervention chirurgicale, il peut être utilisé dans diverses autres applications médicales ou pharmaceutiques (San Román et Coll., 2013 ; Lasprilla et Coll., 2012 ; Benicewicz et Coll., 1990). Il est utilisé aussi dans le domaine du textile (Rabetafika et Coll., 2006).

Cependant, le PLA est caractérisé par des propriétés mécaniques limitées; c'est un polymère rigide et cassant qui peut nécessiter l'utilisation d'un plastifiant pour améliorer son allongement à la rupture et ces propriétés de résistance à l'impact (Oksman et Coll., 2003). L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique.

a). Synthèse de poly(acide lactique)

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique. Leur fabrication remonte à 1930.

L'acide lactique est une molécule de formule chimique brute $C_3H_4O_2$, il possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères: la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature.

L'acide lactique résulte de la fermentation bactérienne, il existe soit sous chacune des configurations L ou D soit sous forme d'un mélange des deux configurations (Garlotta, 2001). La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation. Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide). Les deux

sont généralement nommés PLA. La structure chimique du PLA est représentée sur la figure suivante :

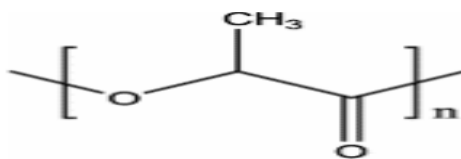


Figure I.5. Structure chimique du poly-lactide (PLA).

b). Propriétés physiques et thermiques du PLA

Les différences de cristallinité du D-PLA et du L-PLA ont des conséquences pratiques importantes. Le L-PLA et le PLA dérivant de plus de 93% d'acide lactique sont semi-cristallin (Tsuji et Coll., 1996); dans ce cas la température de transition vitreuse (T_g) varie de 50 à 59 °C, quant à la température de fusion (T_f), elle varie de 159 à 178 C (Ikada et Coll., 2000). Par contre, le D -PLA est un polymère amorphe qui n'a pas de température de fusion (T_f), sa température de transition vitreuse (T_g) est de 50 à 55 °C.

Le PLA est un thermoplastique transparent, d'une masse volumique de 1,25 g/cm³ à la température ambiante. Il est d'une grande rigidité. Le module d'élasticité du PLA est relativement élevé, comparé aux thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le polypropylène, le polystyrène, le polyéthylène téréphtalate (Dorgan et Coll., 2001). Le tableau I.2 rassemble quelques propriétés physiques et mécaniques du PLA (Drumright et Coll., 2000).

En outre, le PLA se dégrade par l'hydrolyse (Grizzi et Coll., 1995) ou par voie enzymatique (Edlund et Albertsson, 2001). La dégradation du PLA exposé à l'humidité se produit en deux étapes ; premièrement, non-enzymatique produisant des coupures de chaînes aléatoires des groupes esters conduisant à une réduction de la masse molaire. Cette étape peut être accélérée par des acides ou des bases, elle est affectée par les niveaux de température et d'humidité (Drumright et Coll., 2000), deuxièmement, le PLA de faible masse molaire peut diffuser dans le milieu qui peut être utilisé par les microorganismes, produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'humus (Farrell et Coll., 2001). En outre, la photoxydation de PLA mène à des coupures des chaînes macromoléculaires type Norrish II (Tsuji et Coll., 2006 et 2005).

I.8.2. Le poly(butylène-succinate)

Le poly-butylène-succinate ou (PBS) est un polyester aliphatique biodégradable obtenu par la polycondensation de deux monomères bi-fonctionnels: le butanediol et l'acide succinique en présence de catalyseurs. Ces deux monomères peuvent avoir la même origine. En effet, l'acide succinique peut être obtenu par fermentation de matières organiques et le butanediol peut être obtenu par réduction de l'acide succinique (Katiyar et Coll., 2011). Il faut savoir qu'au début ce polymère était issu de ressources pétrolières, actuellement, il peut être produit industriellement à base de ressources renouvelables dans les bioraffineries (Xu et Guo, 2010a). Le fait que ce polyester soit obtenu par polycondensation signifie qu'il est difficile d'obtenir de hauts taux de conversion. L'utilisation d'allongeurs de chaînes de types iso-cyanates après polymérisation est donc nécessaire. Dans certains grades commercialisés il semblerait qu'aucun iso-cyanate n'est utilisé. Par ailleurs, ces grades contiennent également une faible quantité de lactate (3 % en mol) (Yokohara et Coll., 2008). La structure chimique du PBS est représentée par la figure suivante:

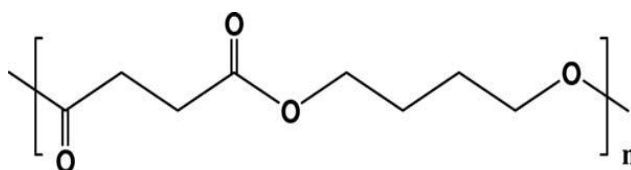


Figure I.6. Structure chimique du PBS.

La biodégradation du PBS conduit à l'obtention de ces monomères le butanediol et l'acide succinique (Anderson et Coll., 2004). Ces produits de dégradation sont connus pour leur biodégradabilité et leur hydrolyse rapide en conditions d'humidité et de températures douces. La biodégradabilité de PBS a été signalée (Xu et Guo, 2010b ; Ishioka et Coll., 2002 ; Fujimaki, 1998).

Le poly(butylène succinate) possède une excellente processabilité, il est utilisé pour la production d'une large gamme de produit pour le domaine des textiles (Ray et Coll., 2003 ; Fujimaki, 1998), en plus, d'autres produits à usage plus large tels que les films verts et les ustensiles (Shirahama et Coll., 2001; Ishii et Coll., 2001 ; Lenz, 1993).

Par ailleurs, le PBS est un polymère thermoplastique semi-cristallin de couleur blanche, ayant une température de fusion (T_f) similaire à celle du polyéthylène de faible densité, une température de transition vitreuse (T_g) et une résistance à la traction (σ_b) entre celles du

polyéthylène et polypropylène, il a une rigidité entre celles de polyéthylène de faible densité et le polyéthylène de haute densité (Li et Coll., 2008 ; Fujimaki, 1998). Le PBS est promu pour être un polymère commercial de large utilisation grâce à sa biodégradabilité (Zhou et Coll., 2010, Honda et Coll., 2003; Uesaka et Coll., 2000).

Dans le but d'améliorer la performance et réduire le coût des matériaux à base de PBS différentes substances ont été introduites à ce polymère, à titre d'exemple: l'acétate de cellulose (Uesaka et Coll., 2000), la protéine de soja (Ohkita et Lee, 2005), l'amidon de maïs (Coutinho et Coll., 2008 ; Sen et Coll., 2002), le chitosane (He et Coll., 2004), du silicate stratifié (Ray et Coll., 2003), l'argile organique (Shih et Coll., 2007), l'attapulgite (Chen, 2008), Les nanotubes de carbone (Song et Qiu , 2009), du poly (acide lactique) (Harada et Coll., 2007) et du poly(oxyde d'éthylène) (Lu et Coll., 2008), de la lignosulfonate (Lin et Coll., 2011), et enfin les HDL (Sisti et Coll., 2013 ; Coelho et Coll., 2012 ; Zhou et Coll., 2010).

La formule chimique de PBS n'est pas totalement communiquée, mais il a été montré que ce copolyester présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, il présente un bon compromis entre la biodégradabilité et les propriétés d'utilisation. Toutefois il présente quelques inconvénients tels qu'une faible résistance à l'hydrolyse, la souplesse, une faible résistance à la traction, une faible propriété de barrière aux gaz, une viscosité à l'état fondu insuffisante pour la transformation selon l'exigence pratique de l'utilisation finale (Zhou et Coll., 2010). Le tableau I.2 rassemble quelques propriétés physiques et mécaniques du PBS.

Tableau I.2. Les propriétés physiques et mécaniques des polyesters étudiés d'après les fournisseurs

Nom	PLA	PBS	PBAT
densité	1,25	1,23	1,21
Point de fusion (°C)	165.1	115	122
Tg (°C)	60.7	-45	-26
Cristallinité (%)	0-1	41	20-35
Module (MPa)	2050	249	52
Elongation à la rupture (%)	9	>500	>500 de
Contrainte à la rupture ou max (MPa)	-	19	9
biodégradation	100	90	100
Perméabilité à l'eau à 25°C (g/m ² /jour)	172	330	550
Tension de surface (g) (mN/m)	50	56	53

I.8.3. Le co-polyester aliphatique-aromatique PBAT ou Ecoflex®

Les Polyesters jouent un rôle important au sein de la famille des plastiques biodégradables. La plupart de ces polyesters sont aliphatiques en raison de leur capacité à être dégradés par des micro-organismes au contraire des polyesters aromatiques qui montrent une résistance contre ce genre de dégradation. Cependant la plupart des polyesters aliphatiques ont montrés des propriétés d'usage inférieures à celles des aromatiques. Donc, afin de combiner à la fois les bonnes propriétés du matériau et sa biodégradabilité, l'équipe de recherche de Dr.Muller a essayé de synthétiser des copolyesters contenant des monomères aliphatiques et aromatiques par des techniques de polycondensation standard (Witt et Coll., 1997; Müller et Coll., 1998). Le PBAT est synthétisé par polycondensation du butanediol avec d'une part l'acide adipique, formant le poly(butylène adipate), et d'autre part avec l'acide téréphtalique, formant le poly(butylène téréphtalate).

Plusieurs sortes de copolyesters aliphatiques aromatiques ont donc été synthétisés, le copolyester retenu a été le poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate). La compagnie B.A.S.F. a commencé à commercialiser ce matériau en 1998 sous le nom d'Ecoflex®. La même année, Eastman Chemical Company a commercialisé l'Estar bio, depuis 2004 la technologie a été rachetée par Novamont. La structure chimique de l'Ecoflex® commercialisé par B.A.S.F. est représentée par la formule suivante:

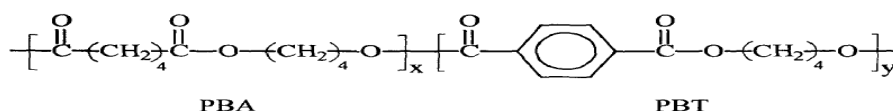


Figure I.7. Structure chimique du PBAT.

Physiquement le PBAT est un co-polymère semi-cristallin, il se présente sous la forme d'un matériau blanc et fibreux.

Les propriétés mécaniques de l'Ecoflex® sont très proches de celles du polyéthylène de faible densité. Cependant, Il est plus flexible et il a une elongation à la rupture plus élevée que les autres polyesters biodégradables (Someya et Coll., 2005, Yamamoto et Coll., 2005). Ce copolymère est destiné à la fabrication de sacs pour les déchets organiques compostables, et pour la fabrication des films agricoles et horticoles (Briassoulis, 2004), il est utilisé pour l'emballage en restauration et pour l'imperméabilisation d'emballages en papier (Siegenthales et Coll., 2012 ; Yamamoto et Coll., 2005).

La dégradation biologique de l'Ecoflex® a été étudiée dans un milieu synthétique défini à 55°C, après 22 jours de dégradation 99.9% de polymère était fragmenté; seuls les monomères du copolyester (1, 4 butanediol, acide téréphtalique et acide adipique) ont été observés (Witt, 1997 et 2001). La dégradation enzymatique du PBAT a été étudiée (Marten et Coll., 2003 et 2005 ; Tsutsumi et Coll., 2003). L'influence de la quantité d'acide téréphtalique sur la dégradation du compost en sol a été étudiée pour les différents copolyesters, il a été montré que le pourcentage d'unité téréphtalate ralentissait la cinétique de biodégradation (Witt et Coll., 1999). La quantité maximum d'acide téréphtalique permettant le compostage des PBAT est estimée à environ 60% molaire (Müller et Coll., 2001), d'où il est important de choisir le bon rapport entre unités aliphatiques/aromatiques lors de la synthèse. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35 et 55% molaire le copolyester présente un bon compromis entre biodégradabilité et propriétés d'utilisation (Witt et Coll., 1997 et 1995).

L'étude de la photodégradation de l'Ecoflex a été rapportée (Kijchavengkul et Coll., 2008a et 2008b). Le tableau I.2 rassemble quelques propriétés physiques et mécaniques du PBAT.

Les raisons qui ont motivé le choix de ce polyester biodégradable sont sa disponibilité commerciale et ses caractéristiques. Les données du fournisseur indiquent toutes ses propriétés physico-chimiques.

I.9. Conclusion

L'étude bibliographique montre que les propriétés des matériaux nanocomposites utilisant des renforts lamellaires sont considérables, surtout en ce qui concerne les propriétés mécaniques et de perméabilité. Par ailleurs, les propriétés particulières des HDL, à savoir leur grande diversité chimique et la présence de groupements hydroxyles en grand nombre peuvent apporter des propriétés d'ignifugation.

La dispersion des charges dans la matrice polymère pose malheureusement des difficultés expérimentales, à cause de l'incompatibilité des caractères hydrophile et hydrophobe des HDL et des polymères, respectivement. Les anions organiques intercalés dans les HDL fournissent l'organo-compatibilité interfaciale. La présence de ces anions organiques diminue l'énergie de surface des feuillets et améliore les caractéristiques de mouillabilité vis-à-vis de la matrice polymère; ils conduisent également à une plus grande distance interfoliaire. Ce sont ces liaisons créées à l'interface qui déterminent les propriétés physico-chimiques des matériaux nanocomposites.

1.10. Bibliographie

- Adachi-Pagano M., Forano C. and Besse J-P., (2003). J. Mater. Chem. 13: 1988-1993.
- Adachi-Pagano M., Forano C. and Besse J.-P., (2000). Chem. Commun. 91-92.
- Aisawa S., Higashiyama N., Takahashi S., Hirahara H., Ikematsu D., Kondo H., Nakayama H. and Narita E., (2007). Appl. Clay Sci. 35: 146-154.
- Aisawa S., Sasaki S., Takahashi S., Hirahara H., Nakayama H. and Narita E., (2006). J. Phys. Chem. Solids 67: 920-925.
- Alen, R., (2000). Papermaking Sci.Tech. 3 : 58-104.
- Alexandre M, Dubois P., (2000). Materials Science & Engineering, Reports, R 28(1-2):1-63.
- Allada R.K., Navrotsky A., Berbeco H.T., Casey W.H., (2002). Science 296: 721-726.
- Allmann R., (1977). N. Jb. Miner. Mh. (3) : 136-144.
- Allmann R., (1970). Chimia 24: 99-108.
- Allmann R., (1968). Acta Cryst. 24: 972-977.
- Amass W., Amass A., Tighe B., (1998). Polym. Int. 47(2): 89-144.
- Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Perioli L., Tiralti M.C., (2002). AAPS Pharm Sci.Tech.3(3), article 26.
- Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Perioli L., (2001). Int. J. Pharm. 220: 23-32.
- Amin S., Jayson G. G., (1996). Water Res. 30 : 299-306.
- Anbarasan R., Lee W.D., Im S.S., (2005). Bull. Mater. Sci. 28: 145-149.
- Anderson K.S., Hillmyer M.A., (2004). Polymer. 45(26): 8809-8823.
- Auerbach S.M., Carrado A.C., Dutta P.K., (2004). Handbook of Layered Materials. Ed. Taylor and Francis Group (New York).
- Ayala-Luis K. B., Koch C. B., Hansen H. C. B., (2010). Applied Clay Science. 48 : 334-341.
- Bar-on P., Nadiv S., (1988). Acta 133: 119-124.
- Barrault J., Derouault A., Courtois G., Maissant J. M., Dupin J. C., Guimon C., Martinez H., Dumitriu E., (2004). Appl. Catal. A, 262(1) : 43-51.
- Basile F., Fornasari G., Poluzzi E., Vaccari A., (1998). Clay Sci. 13(5-6) : 329-345.
- Béléké A.B., Higuchi E., Inoue H., Mizuhata M., (2014). J. of Power Sources. 247: 572-578.
- Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., (1996). J. Phys. Chem. 100 : 8527-8524.
- Benicewicz B. C., Hopper P. K., (1990). Bioactive and Compatible Polymers, 5 : 453-472.
- Béres A., Pálkó I., Kiricsi I., Nagy J.B., Kiyozumi Y., Mizukami F., (1999). Appl. Cat. A: General 182(2) : 237-247.
- Bergaya F.A., (2008). Microporous and Mesoporous Materials. 107: 141-148.
- Bhardwaj R., Mohanty A.K., (2007). J. of Biobased Materials and Bioenergy. 1:191-209.
- Bigey C., Depege C., De Roy A., Besse J. P., (1997). J. Phys. IV, 7 : 949-950
- Bishop M., Barron A.R., (2006). Ind. Eng. Chem. Res. 45 (21):7042-7049.
- Bjorsvik H.-R., Minisci F., (1999). Org. Process Res. Dev. 3 : 330-340.
- Bocclair J.W., Braterman P.S., (1999a). Chem. Mater.11: 298-302.
- Bocclair J.W., Braterman P.S., Jiang J., Lou S., Yarberry F., (1999b) Chem. Mater.11:303-307.
- Bontchev R.P., Liu S., Krumhansl J.L., Voigt J., Nenoff T.M., (2003). Chem. Mat. 15: 3669-3675.
- Bordes P., Pollet E., Averous L., (2009). Progress in Polymer Science 34 : 125-55.
- Borja M., Dutta K., (1992). J. Phys. Chem. 96 : 5434-5444.

- Braterman P.S., Xu Z.P., Yarberry F., (2003). Handbook of Layered Materials. Ed. Marcel Dekker Inc. (New York) : 373-474.
- Briassoulis D. (2004). Journal of Polymers and the Environment. 12(2): 65-81.
- Brindley G. W., Kikkawa S., (1979). Am. Miner. 64 : 836-843.
- Buchholz R.F., Quinn D.W., (1994). U.S. patent 5 360 465
- Carja G., Delahay G., (2004). Applied Catalysis B: Environmental 47 : 59-66.
- Carlino S., (1997). Solid State Ionics 98 : 73-84.
- Carlino S., Hudson M.J., Husain S.W., Knowles J.A., (1996). Solid State Ionics 84:117-129.
- Carlino S., Hudson M.J., (1995). Journal of Materials Chemistry 5 : 1433-1442.
- Carlino S., Hudson M.J., (1994). Journal of Materials Chemistry 4 : 99-104.
- Carrado K.A., Kostapapas A., (1988). Solid State Ionics. 26 : 77-86.
- Cavani F., Trifirò F., Vaccari A., (1991). Catal. Today. 11: 173-301.
- Celis R., Koskinen W. C., Cecchi A. M., Bresnahan G. A., Carrisoza M. J., Ulibarri M. A., Pavlovic I., Hermosin M. C., (1999). J. Env. Sci. Health, Part B, 34(6) : 929-941.
- Cervilla A., Corma A., Fornés V., Llopis E., Palanca P., Rey F., Ribera A., (1994). J.A.C.S. 116(4) : 1595-1596.
- Cha Y., Pitt C.G., (1990). Biomaterials 11 :108-112.
- Chaara D., Bruna F., Ulibarri M.A., Draoui K., Barriga C., Pavlovic I., (2011). Journal of Hazardous Materials. 196 : 350-359.
- Chakraborty J., Chakraborty M., Ghosh S., Mitra M.K., (2013). Key Eng. Mat. 571 : 133-167.
- Chakraborti M., Jackson J.K., Plackett D., Brunette D.M., Burt H.M., (2011). Int. J. Pharm. 416: 305-313.
- Chang Z., Evans D., Duan X., Boutinaud P., De Roy M., Forano C., (2006). J. Phys. Chem. Solids, 67: 1054-1057.
- Chen J.-H., Chen C.-C., Yang M.-C., (2011). J. Polym. Res. 18 : 2151-2159.
- Chen C.H., (2008). J. Phys. Chem. Sol. 69 : 1411-1414.
- Chiang M.-F., Chu M.-Z., Wu T.-M., (2011). Polymer Degradation and Stability 96 : 60-66.
- Chibwe K., Jones W., (1989). J. Chem. Soc. Chem. Commun. : 926-927.
- Choudary B. M., Kantam M. L., Neeraja V., Rao K. K., Figuras F. and Delmotte L., (2001). Green Chem. 3 : 257-260.
- Choudhary V.R., Indurkar J.R., Narkhede V.S., Jha R., (2004). J. Catal. 227: 257-261.
- Choy J.-H., Choi S.-J. Oh J.-M., Park T., (2007). Appl. Clay. Sci. 36 : 122-132.
- Choy J.-H., (2004). J. Phys. Chem. Solids 65: 373-383.
- Choy J.-H., Kwak S.-Y., Jeong Y.-J., Park J.-S., (2000). Chem. (Int. Ed.) 39 (22):4042-4045.
- Choy J.-H., Kwak S.-Y., Park J.-S., Jeong Y.-J., Portier J., (1999). J. Am. Chem. Soc. 121: 1399-1400.
- Clefield A., Kieke M., Kwan J., Colon J.L., Wang R.C., (1991). Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 11 : 361-378.
- Clough T.J., (1996). U.S. patent 5575 334.
- Coelho C., Hennous M., Verney V., Leroux F., (2012). R.S.C. Adv. 2 : 5430-5438.
- Costa F.R., Leuteritz A., Wagenknecht U., Jehnichen D., Haussler L., Heinrich G., (2008). Applied Clay Science. 38 : 153-164.
- Costantino U., Nocchetti M., Tammaro L., Vittoria V., (2012). Recent Patents Nanotechnol. 3: 218-230.

- Costantino U., Leroux F., Nocchetti M., Mousty C., (2013). *Developments in Clay Sc.* 5 : 765-791.
- Costantino U., Nocchetti M., Sisani M., Vivani R., (2009). *Zeitschrift fur Kristallographie* 224:273-281.
- Costantino U., Gallipoli A., Nocchetti M., Camino G., Bellucci F., Frache A. (2005). *Polymer Degradation and Stability* 90 : 586-590.
- Costantino U., Coletti N. and Nocchetti M., (1999). *Langmuir* 15: 4454-4460.
- Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., (1998). *Eur. J. Inorg. Chem.* 10: 1439-1446.
- Coutinho D. C., Pashkuleva I. H., Alves C. M., Marques A. P., Neves N. M., Reis R. L., (2008). *Biomacromolecules* 9(4) : 1139-1145.
- Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim J.B., (2000a). *Journal of the Brazilian Chemical Society* 11 : 64-70.
- Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim J.B., (2000b). *J. Mater. Chem.* 10 : 1337-1343.
- Crepaldi E. L., Pavan P. C., Valim J. B., (1999). *Chem. Commun.* 155-156.
- Cursino A. C. T., Lisboa F. d-S., Pyrrho A. d. S., de Sousa V. P., Wypych F., (2013). *J. Coll. Inter. Sc.* 397:88-95.
- Dagnon K.L., Ambadapadi S., Shaito A., Ogbomo S.M., De Leon V., Golden T.D., Rahimi M., Nguyen K., Braterman P.S., D'Souza N.A., (2009a). *J. Appl. Polym. Sc.* 113 : 1905-1915.
- Dagnon K.L., Chen H.H., Lnnocentini-Mei L.H., D'Souza N.A. (2009b). *Polym. Inter.* 58 : 133-141.
- Das A., Wang D.-Y., Leuteritz A., Subramaniam K., Greenwell H.C., Wagenknecht U., Heinrich G. (2011). *Journal of Materials Chemistry* 21 :7194-7200.
- Datta R., Tsai S.-P., Bonsignore P., Moon S.-H., Frank J.R., (1995). *FEMS Microbiology Reviews*, 16(2-3) : 221-231.
- De Roy A., Forano C., Besse J.P., (2001). Nova Science Publishers, Inc., New York, 1-37.
- De Roy A., (1998). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 311 : 173-193.
- De Roy A., Forano C., El Malki K., Besse J.P., (1992). Van Nostrand Reinhold, New York, Vol. II, Chap.7 : 108-169.
- De Roy A., Besse J.P., Bondot P., (1985). *Mat. Res. Bull.* 20(9) : 1091-1098.
- Dean K.M., Pas S.J., Yu L., Ammala A., Hill A.J., Wu D.Y., (2009). *J. Appl. Polym. Sc.* 113 : 3716-3724.
- Del Arco M., Fernández A., Martín C., Rives V., (2007). *Appl. Clay Sci.* 36 (1-3) : 133-140.
- Del Arco M., Cebadera E., Gutierrez S., Martin C., Montero M. J., Rives V., Rocha J., Sevilla M. A., (2004). *J. Pharm. Sci.* 93 (6) : 1649-1658.
- Del Hoyo C., (2007). *Applied Clay Science.* 36 (1-3) : 103-121.
- Desigaux L., Ben belkacem M., Richard P., Cellier J., Léone P., Cario L., Leroux F., Taviot-Guého C., Pitard B., (2006). *Nano Letters* 6 : 199-204.
- Detroit W.J., Sanford, M.E., (1989). U.S.patent 4 846 888
- Di Cosimo J.I., Dæz V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguá C.R., (1998). *J. Catal.* 178:499-510.
- Dimotakis E.D. and Pinnavaia T.J., (1990). *Inorg. Chem.* 29: 2393-2394.
- Ding P, Chen W, Qu B.J., (2006). *Progress in Natural Science* 16(6), 573-579.

- Docquier S., Kevers C., Lambe P., Gaspar T., Dommes J., (2007). Plant Cell Tissue Organ Cult. 90 : 285-291.
- Doherty W.O.S., Mousavioun P., Fellows C.M., (2011). Industrial Crops and Products 33 : 259-276.
- Dorgan J.R., Lehermeier H.J., Palade L.-I., Cicero J., (2001). J. Macromolecular Symposia, 175(1) : 55-66.
- Drezdon M. A., (1988). U. S. patent 4 774 212 14.
- Drezdon M. A., (1988). Inorg. Chem. 27(25) : 4628-4632.
- Dumitrescu L., Petrovici V., Tica R., Manciulea I., (2002). Environ. Eng. Manage. J.1:437-443.
- Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E., (2000). Advanced Materials,12(23) :1841-1846.
- Dupin J.-C., Martinez H., Guimon C., Dumitrio E., Fechete I., (2004). Appl. Clay Sci. 27: 95-106.
- Dutta P.K, Robins D.S., (1994). Langmuir 10 : 4681-4687.
- Duval A., Molina-Boisseau S., Chirat C., (2013). Industrial Crops and Products 49 : 66-74.
- Edlund U., Albertsson A.-C., (2001). Advances in Polymer Science 157 : 67-112.
- El Malki K., Guenane M., Forano C., De Roy A., Besse J.P., (1992). Mater. Sci. Forum 91/93:171-176
- El Mansouri N.-E., Salvadó J., (2006). Ind. Crops Prod. 24: 8-16.
- El-Gamal S.M.A., Al-Nowaiser F. M., Al-Baity A.O., (2012). J. Adv. Research 3 : 119-124.
- Evans D.G., Duan X. (2006). Chem. Commun. : 485-496.
- Faour A., Prévot V., Taviot-Gueho C., (2011). Mater. Research Bulletin. 46(11):1922-1927.
- Fardella G., Perioli L., Costantino U., Nocchetti M., Ambrogi V., Grandolini G., (1997). Proc. Int. Symp. Control. Release Bioact. Mater. 24 : 1033-1035.
- Farrell R.E., Adamczyk T.J., Broe D.C., Lee J.S., Briggs B.L., Gross R.A., McCarthy S.P., Goodwin S., (2001). A.C.S. Symposium Series, Vol. 786, Chapter 21 : 337-375.
- Feitknecht W., Gerber M., (1942a). Helv. Chim. Acta 25: 131-137.
- Feitknecht W., (1942b). Helv. Chim. Acta 25: 555-569.
- Feng Y., Tang P., Xi J., Jiang Y., Li D., (2012). Recent Patents Nanotechnol. 3 : 231-237.
- Feng Y.-J., Li D.-Q., Li C., Wang Z.-H , Evans D.G., Duan X., (2003). Acta Chim. Sinica, 61(1): 78-83.
- Fernández J.M., Barriga C., Ulibarri M.A., Labajos F.M. and Rives V.,(1997). Chem. Mater. 9:312- 318.
- Fetter G., Ramos E., Olguin M. T., Bosch P., Lopez T., Bulbulian S., (1997). J. Radioanal. Nucl. Chem. 222 : 63-66.
- Fischer H., (2003). Mater. Sci. Eng. C. 23: 763-772.
- Fiske L.B., (1992). Proc. Int. Symp. Residues Effluents: Process. Environ. Consid., p. 871.
- Forano C., Costantino U., Prévot V., Taviot-Gueho C., (2013). Developments in Clay Science, 5: 745-782.
- Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C., (2006). Chapter 13.1. Developments in Clay Science, Vol. 1(C) : 1021-1095.
- Frost R.L., Martens W., Duong L., Klopogge J.T., (2003a). J. Raman Spect. 34:760-768.
- Frost R.L., Weier M.L., Clissold M.E., Williams P.A., (2003b). Spectrochimica Acta Part A, 59: 3313-3319.

- Fudala Á., Pálincó I., Kiricsi I., (1999). Inorg. Chem. 38: 4653-4658.
- Fujimaki T., (1998). Polym. Degrad. Stab. 59 : 209-214.
- Fujishiro Y., Uchida S., Sato T., (1999). Int. J. Inorg. Mater. 1: 67-72.
- Gardner E., Pinnavaia J. T., (1998). Appl. Catal. A-General, 167(1) : 65-74.
- Gargulak J.D., Lebo S.E., (2000). A.C.S. Symposium Series. 742 : 304-320.
- Garlotta D. A., (2001). Journal of Polymers and the Environment. 9(2) : 63-84.
- Gellerstedt G., Majtnerova A., Zhang L. (2004). Comptes Rendus Biologies. 327:817-826.
- Gerds N., Katiyar V., Koch C.B., Risbo J., Plackett D., Hansen H.C.B., (2012). Applied Clay Science 65/66 : 143-151.
- Giannelis E.P., Nocera D.G., Pinnavaia T.J., (1987). Inorg. Chem. 26 : 203-205.
- Gogotov A.F., (2000). Russian Journal of Applied Chemistry. 73 : 545-547.
- Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z., (2008). Water Research, 42 (6/7) : 1343-1368.
- Goncharov V.M., Lesik E.I., Khudolei M.A., (2001). J. Int. Polym. Sc. Tech. 29(7) : 51-53.
- Grizzi I., Garreau H., Li S., Vert M., (1995). Biomaterials 16 : 305-311.
- Gu Z., Liu W.S., Dou W., Tang F. (2010). Polymer Composites 31 : 928-932.
- Gundersen S.A., Saether O., Sjoblom J., (2001). Colloids Surf. A 186 : 141-153.
- Gunstone F., (1996). First edition, London: Chapman and Hall, p 252.
- Guo Y., Li D., Hu C., Wang Y., Wang E., (2001). Int. J. Inorg. Mater. 3: 347-355.
- Ha J.U., Xanthos M., (2010). Applied Clay Science 47 : 303-310.
- Hale N., Xu M., (1997). U.S. patent 5 640 180
- Hansen H.C.B., Taylor R.M., (1991). Clay Miner. 26: 311-327.
- Harada M., Ohya T., Iida K., Hayashi H., Hirano K., Fukuda H., (2007). J. Appl. Polym. Sci. 106(3): 1813-1820.
- He F.-A. and Zhang L.-M., (2007). J. Colloid Interface Sci. 315: 439-444.
- He S., An Z., Wei M., Evans D.G., Duan X., (2013). Chemical Communications 49(53) : 5912-5920.
- He Y., Zhu B., Kai W., Inoue Y., (2004). Macromolecules 37(21) : 8050-8056.
- Hennessy M., Derriche Z., Privas E., Navard P., Verney V., Leroux F., (2013). Applied Clay Science 71 : 42-48.
- Hermosin M. C., Pavlovic I., Ulibarri M. A., Cornejo J., (1993a). J. Environ. Sci. Health, Part A, 28(9) : 1875-1888.
- Hermosin M. C., Cornejo J., (1993b). J. Environ. Qual. 22(2) : 325-331.
- Hibino T., (2004). Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Edited by H. S. Nalwa, Vol.7, p: 657.
- Hibino T., Jones W., (2001). J. Mater. Chem. 11: 1321-1323.
- Hickey L., Klopogge J.T., Frost R.L., (2000). J. Mater. Chem. 35: 4347-4355.
- Hintze-Bruening H., Troutier A.-L., Leroux F., (2011). Progress in Organic Coatings. 70 (4): 240-244.
- Hintze-Bruening H., Troutier-Thuilliez A.-L., Leroux F., (2009). Progress in Organic Coatings 64 : 193-204.
- Honda N., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y., (2003). Macromol. Biosci. 3(3-4):189-197.
- Hou X., Bish D.L., Wang S.-L., Johnston C.T., Kirkpatrick R.J., (2003). Am. Mineral. 88: 167-179.

- Houri B., Legrouiri A., Forano C., Besse J. P., (1998). Czech. Chem. Commun. 63 : 732-740.
- Hu C.-W., Liu Y.-Y., Wang Z.-P., Wang E.-B., (1997). Acta Chimica Sinica. 55(1) : 49-55.
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E., (2006). Journal of Composite Materials, 40(17):1511-1575.
- Hussein M.Z.B., Zainal Z., Choong E.M., (2001). Journal of Porous Materials 8 : 219-226.
- Ibrahim N.A., Chieng B.W., Yunus W.M.Z.W., (2010). Polymer-Plastics Technology and Engineering 49 : 1571-1580.
- Ikada Y., Tsuji H., (2000). Macromolecular Rapid Communications. 21(17) : 117-132.
- Inacio J., Taviot-Gueho C., Forano C., Besse J.-P., (2001). Appl. Clay Sci. 18 (5-6): 255-264.
- Inomata K., Ogawa M., (2006). Bull. Chem. Soc. Jpn. 79 : 336-342.
- Intissar M., Jumas J.-C., Besse J.-P., Leroux F., (2003). Chem. Mater. 15: 4625-4632.
- Ishii M., Okazaki M., Shibasaki Y., Ueda M., Teranishi T., (2001). Biomacromolecules. 2(4):1267-1270.
- Ishioka R., Kitakuni E., Ichikawa Y., (2002). Wiley- VCH (New York) : 275-297.
- Itoh T., Ohta N., Shichi T., Yui T., Takagi K., (2003). Langmuir 19: 9120-9126.
- Iyi N., Tamura K., Yamada H., (2009). Journal of Colloid and Interface Science. 340 : 67-73.
- Iyi N., Kurashima K., Fujita T., (2002). Chem. Mater. 14 : 583-589.
- Jackrupca M., Dutta P.K., (1995). Chem. Mater. 7 : 989-994.
- Jones D.H., (2008). WO patent 046 174.
- Jones D.H., (2004). U.S. patent 144 719
- Kafunkova E., Lang K., Kubat P., Klementova M., Mosinger J., Slouf M., Troutier-Thuilliez A.-L., Leroux F., Verney V., Taviot-Gueho C., (2010). J. of Materials Chemistry 20 : 9423-9432.
- Kagunya W.W., Dutta P. K., Lei Z., (1997). Physica B (234-236) : 910-913.
- Kagunya W.W., (1996). J. Phys. Chem. 100: 327-330.
- Kagunya W., Chibwe M., Jones W., (1994). Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A. 244 : 155-160.
- Kameda T., Yoshioka T., Uchida M., Miyano T., Okuwaki A., (2002). Bull. Chem. Soc. Jpn. 75: 595-599.
- Kameshima Y., Yoshizaki H., Nakajima A., Okada K., (2006). J. Coll. Inter. Sc. 298 : 624-628.
- Kandare E., Hossenlopp J.M., (2006). Inorg. Chem. 45: 3766-3773.
- Kaneyoshi M., Jones W., (1998). J. Mater. Sci. 9 : 805-811.
- Kang M. J., Rhee S. W., Moon H., Neck V., Fanghanel Th., (1996). Radiochim. Acta. 75 : 169-173.
- Kanoh T., Shichi T., Takagi K., (1999). Chem. Lett. : 117-118.
- Katiyar V., Gerds N., Koch C.B., Risbo J., Hansen H.C.B., Plackett D., (2011). Journal of Applied Polymer Science 122 : 112-125.
- Katiyar V., Gerds N., Koch C. B., Risbo J., Hansen H. C. B., David Plackett., (2010). Polymer Degradation and Stability 95 : 2563-2573.
- Kawasumi M. (2004). The discovery of polymer-clay hybrids. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 42(4) : 819-824.
- Kawahima N.; Ogawa S.; Obuchi S.; Matsuo M.; Yagi T., (2002). first edition Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH. Vol.4 : 251-274.

- Kelly J.R., (1983). U.S. patent 4 374 738.
- Khan A.I., O'Hare D., (2002). J. Mater. Chem. 12: 3191-3198.
- Khan A. I., Lei L., Norquist A. J. and O'Hare D., (2001). Chem. Commun. : 2342-2343.
- Khenifi A., Derriche Z., Mousty C., Prévot V., Forano C., (2010). Appl. Clay Sci. 47(3-4) : 362-371.
- Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Ngouajio M., Fernandez R.T., (2008a). Chemosphere, 71 : 942-953.
- Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Ngouajio M., Fernandez R.T., (2008b). Chemosphere, 71 : 1607-1616.
- Kim D.Y., Rhee Y.H., (2003). Applied microbiology and biotechnology. 61(4): 300-308.
- Kooli F., Chisem I.C., Vucelic M., Jones W., (1996). Chem. Mater. 8: 1969-1977.
- Kooli F., Kosuge K., Tsunashima A., (1995). J. Mater. Sci. 30: 4591-4597.
- Kooli F., Rives V., Ulibarri M. A., (1994). Mater. Sci. Forum, 152/153 : 375-378.
- Kopka H., Beneke K., Lagaly G., (1998). Journal of Colloid and Interface Sci. 123: 427-436
- Kotal M., Srivastava S.K., Bhowmick A.K., Chakraborty S.K. (2011). Polym. Inter. 60:772-780.
- Kovanda F., Kovacsova E., Kolousek D., (1999). Collect. Czech. Chem. Commun., 64 : 1517-1528.
- Kovanda F., Marysková Z., Kovár P., (2011). J. Solid State Chem. 184 : 3329-3335.
- Kumar M., Mohanty S., Nayak S.K., Parvaiz M.R., (2010). Bioresource Technology 101 : 8406-8415.
- Labajos F.M., Rives, V., Ulibarri, M.A., (1992). J. Mat. Sci. 27:1546-1552.
- Lange, K.R., (1999). Munich: Hanser Publishers, p 237.
- Lasprilla A., Martinez G., Lunelli B., Jardini A., Filho R., (2012). Biotechnology Adv. 30 : 321-328.
- Lebo Jr., (1996). U.S. patent 5 529 772
- Lee J.H., Rhee S.W., Jung D.Y., (2004). Chem. Mater. 16 : 3774-3779.
- Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A., Chausé A., Génin J.-M.R., (2001). Electrochim. Acta, 46(12) : 1815-1822.
- Lenz R. W., (1993). Adv. Polym. Sci. 107 : 1-40.
- Leroux F., Stimpfling T., Hintze-Bruening H., (2012). Recent Patent Nanotechnol. 6:238-248.
- Leroux F., Forano C., Prevot V., Taviot-Gueho C., (2011). American Chemical Publishers, Edited by H.S. Nalwa, 15 : 413-453.
- Leroux F., Illaïk A., Verney V., (2009). J. Col. Inter. Sc. 332(2) : 327-335.
- Leroux F., (2006). J. Nanosci. Nanotech. 6 :1-13.
- Leroux F., Taviot-Gueho C., (2005). J. Mater. Chem. 15 (35-36) : 3628-3642.
- Leroux F., Meddar L., Mailhot B., Morlat-Thérias S., Gardette J.-L., (2005). Polym. 46(11): 3571-3578.
- Leroux F., Gachon J., Besse J.-P., (2004). Journal of Solid State Chemistry 177: 245-250.
- Leroux F., Besse J.-P., (2004). Interface Science and Technology 1 : 459-495.
- Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., Chauvière S., Forano C., Besse J.-P., (2001). J. Mater. Chem., 11: 105-112.
- Leroux F., Aranda P., Besse J.-P., Ruiz-Hitzky E., (2003). Eur. J. Inorg. Chem. 1242-1251.
- Leroux F., Besse J.-P., (2001). Chem. Mater. 13: 3507-3515.

- Li K., Cui Z., Sun X., Turng L.-S., Huang H., (2011). Journal of Biobased Materials and Bioenergy 5 : 442-451.
- Li S., Shen Y., Xiao M., Liu D., Fa L., Wu K., (2013). J. Ind. Eng. Chem. 20 (4): 1280-1284.
- Li Y.D., Zeng J. B., Wang X. L., Yang K. K., Wang Y. Z., (2008). Biomacromolecules 9(11):3157- 3164.
- Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X. , Hou W., Wang L., Sun Y., (2013). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 433 :122-131.
- Lim S.-K., Lee J.-J., Jang S.-G., Lee S.-I., Lee K.-H., Choi H.J., Chin I.-J., (2011a). Polym. Eng. Sc. 51 : 1316-1324.
- Lim S.K., Lee, S.I., Jang S.G., Lee K.H., Choi H.J., Chin I.-J., (2011b). Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics 50, 1171-1184.
- Lin N., Fan D., Chang P.R., Yu J., Cheng X., Huang J., (2011). J. Appl. Polym. Sc. 121(3):1717-1724.
- Lin S.Y., Bushar L.L., (1991). U. S. patent 4988 576.
- Lin Y., Wang J., Evans D.G., Li D., (2006). J. Phys. Chem. Solids 67: 998-1001.
- Liu J., Chen G., Yang J., Ding L. (2009). Materials Chemistry and Physics 118 : 405-409.
- Liu J., Chen G., Yang J. (2008). Polymer 49 : 3923-3927.
- Lopez-Salinas E., Garcia-Sanchez M., Montoya J.A., Acosta D.R., Abasolo J.A., Schifter I., (1997). Langmuir, 13(17) : 4748-4753.
- Lora J., (2008). Elsevier, Amsterdam, 225-241.
- Lu J., Qiu Z., Yang W., (2008). Macromol. Mater. Eng. 293(11) : 930-938.
- Ly L., Wang Y., Wei M., Cheng J., (2008). Journal of Hazardous Mat. 152(3):1130-1137.
- MacLeod T.C.O., Kopylovich M.N. ; Guedes d-S M.F.C., Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L., (2012). Applied Catalysis A: General, V. 439/440 : 15-23.
- MacMurry J., (2000). Organic Chemistry. Fifth edition, USA: Brooks/Cole, p 1284.
- Magagula B., Nhlapo N., Focke W.W., (2009). Polymer Degradation and Stability 94:947-954.
- Mahboobeh E., Yunus W.M.Z.W., Hussein Z., Ahmad M., Ibrahim N.A., (2010). Journal of Applied Polymer Science 118 : 1077-1083.
- Malherbe F. and Besse J.-P., (2000). Solid State Chem. 155:332-341.
- Mandal S., Tripathy S., Padhi T., Sahu M.K., Patel R.K., (2013). Journal of Environmental Sciences. 25(5) : 993-1000.
- Mangiacapra P., Raimondo M., Tammara L., Vittoria V., (2007).Biomacromolecules 8 : 773-779.
- Manias E., Polizos G., Nakajima H., Heidecker M.J., (2007). Flame Retardant Polymer Nanocomposites. 31-66.
- Manzi-Nshuti C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gasco M.M., Hossenlopp J.M., Wilkie C.A., (2009). Polymer 50 : 3564-3574.
- Marangoni R., Bouhent M., Taviot-Guého C., Wypych F., Leroux F., (2009). Journal of Colloid and Interface Science. 333,1:120-127.
- Margarita D., Mar L. B., Pilar A., Leroux F., Eduardo R. H., (2005). Chem. Mater. 17(8) : 1969-1977.
- Markley K.S., (1947). London: Interscience Publishers, p 668.

- Marten E., Müller R.-J., Deckwer W.-D., (2005). Polymer Degradation and Stability. 88(3):371-381.
- Marten E., Müller R.-J., Deckwer W.-D., (2003). Polymer Degradation and Stability. 80 : 485-501.
- Martin K. J. and Pinnavaia T. J., (1986). J. Am. Chem. Soc., 108 : 541-542.
- Martin O., Avérous L., (2001). Polym., 42 (14) : 6209-6219.
- Matusinovic Z., Wilkie C. A., (2012). J. Mater. Chem. 22, 18701-18704.
- Meier J.N., Fyles J.W., MacKenzie A.F., O'Halloran I.P., (1993). Can. J. Soil Sci. 73:233-242.
- Meyn M., Beneke K., Lagaly G., (1993). Inorg. Chem. 32 : 1209-1215.
- Meyn M., Beneke K., Lagaly G., (1990). Inorg. Chem. 29 : 5201-5207.
- Miyata S., (1985). US Patent 4 514 389.
- Miyata S., (1983). Clays and Clay Miner. 31: 305-311.
- Miyata S., (1980). Clay Min. 28 : 50-56.
- Miyata S., Okada A., (1977). Clays and Clay Miner. 25: 14-18.
- Miyata S., (1975). Clays and Clay Miner. 23: 369-375.
- Miyata S., Kumura T., (1973). Chem. Lett. : 843-848.
- Miyata S., (1970). U.S. patent 3 : 539-306.
- Mohanty S., Nayak S.K., (2010). Int. J. P. Tech.14: 192-212.
- Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G., (2000). Macromolecular Materials and Eng. 276/277: 1-24.
- Montanari B., Vaccari A., Gazzano M., Kabner P., Papp H., Pasel J., Dziembaj R., Makowski W., Lojewski T., (1997). Applied Catalysis B: Environmental, vol. 13 : 205-217.
- Morioka H., Tagaya H., Karasu M., Kadokawa J. and Chiba K., (1995). J. Solid State Chem. 117: 337-342.
- Moyo L., Focke W.W., Heidenreich D., Labuschagne F.J.W.J., Radusch H.-J. (2013). Materials Research Bulletin, Volume 48(3): 1218-1227
- Müller R.-J., Kleeberg I., Deckwer W.-D. (2001). Journal of Biotechnology. 86 : 87-95.
- Müller R.J., Witt U., Rantze E., Deckwer W.D., (1998). Polymer Degradation and Stability, 59(1-3) : 203-208.
- Muramatsu K., Saber O., Tagaya H., (2007). J. Porous Mater. 14: 481-484.
- Nakatsuka T., Kawasaki H., Yamashita S., Kohjiya S., (1979). Bull. Chem. Soc. Jpn. 52 : 2449-2450.
- Narita E., Kaviratna P., Pinnavaia T. J., (1991). Chem. Lett. 805-808.
- Naveed A, Motoharu M., Yasuo I., (2013). New and Future Developments in Catalysis, Activation of Carbon Dioxide. 589-602.
- Newman S.P., Jones W., (1998). New J. Chem. 105-115.
- Niemi K., Kevers C., Haeggman H., (2005). Plant Soil 271: 243-249.
- Nogueira T., Botan R., Wypych F., Lona L. (2011). Composites: Part A 42 : 1025-1030.
- Northey R.A., (2002). Chem. Modif. Prop. Usage Lignin : 139-150.
- Nyambo C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gascoc M.M., Wilkie C.A., (2008). J. Mater. Chem. 18 : 4827-4838.
- Ogawa M., Kaiho H., (2002). Langmuir 18: 4240-4242.
- Ohkita T., Lee S.H., (2005). J. Appl. Polym. Sci. 97(3) : 1107-1140.

- Okada K., Kaneda A., Kameshima Y., Yasumori A., (2002). Mater. Res. Bulletin. 37(2): 209-219.
- Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., (1990). Materials Research Society Symposium Proceedings, 171(Polym. Based Mol. Compos.) : 45-50.
- Okamoto M., (2004). Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 10 : 1156-81.
- Oksman K., Skrifvars M., Selin J.-F., (2003). Compos. Sci. Technol. 63 :1317-1324.
- Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M. M., (1996). J. Mater. Chem. 6 : 103-107.
- Ouchi T., Ohya Y., (2004). Journal of Polymer Sc. Part A: Polymer Chemistry. 42 : 453-462.
- Quyang X., Qiu X., Lou H., Yang D., (2006). Ind. Eng. Chem. Res. 45 : 5716-5721.
- Perez-Ramirez J., Abello S., Van der Pers N.M., (2007). J. Phys. Chem. C. 111: 3642-3650.
- Pesic L., Salipurovic S., Markovic V., Vucelic D., Kagunya W., Jones W., (1992). J. Mat. Chem. 2 : 1069-1073.
- Prevot V., Forano C., Besse J.P., (1998). Inorg. Chem. 37: 4293-4301.
- Parker L.M., Milestone N.B., Newman R. H., (1995). Ind. Eng. Chem. Res. 34 : 1196-1212.
- Paikarav S., Hendry M.J., Essilfie-Dughan J., (2013). Chemical Geology 345:130-138.
- Perioli L., Nocchetti M., Ambrogio V., Latterini L., Rossi C., Costantino U., (2008). Microporous and mesoporous Materials. 107(1-2) : 180-189.
- Perioli L., Ambrogio V., Rossi C., Latterini L., Nocchetti M., Costantino U., (2006). J. Phys. Chem. Solids 67: 1079-1083.
- Park Y., Doherty W.O.S., Halley P.J., (2008). Ind. Crops Prod. 27 : 163-165.
- Pavlov D., Myrvold B.O., Rogachev T., Matrakova M., (2000). J. Power Sources 85 : 79-91.
- Pivinskii Y.E., Dyakin P.V., Dyakin P.V., (2006). Refract. Ind. Ceram. 47 : 132-203.
- Rabetafika H.N., Paquot M., Dubois P., (2006). Biotechnologie, Agronomie Société et Environnement. 10(3) : 185-196.
- Rajamathi M., Thomas G.S., Kamath P.V., (2001). Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).113: 671-680.
- Raquez J.-M., Nabar Y., Narayan R., Dubois P., (2011). J. App. Polym Sc. 122: 639-647.
- Raskin M., Ioffe, L.O., Pukis, A.Z., Wolf, M.H., (2002). U.S. patent 065 400.
- Ray S.S., Bousmina M., (2006). Journal of Polymer Engineering 26 : 885-901.
- Ray S.S., Okamoto M., (2003). Progress in Polymer Science, 28(11):1539-1641.
- Ray S.S., Okamoto K., Okamoto M., (2003). Macromolecules 36 (7) : 2355-2367.
- Reichle W.T., (1986a). Chemtech. 16 : 58-63.
- Reichle W.T., (1986b). Solid State Ionics. 22: 135-141.
- Reichle W.T. (1985). J. Catal. 94 : 547-557.
- Reichle W. T., (1980). J. Catal. 63 : 295-306.
- Repo E., Warchoł J.K., Bhatnagar A., Mudhoo A., Sillanpää M., (2013). Water Research. 47(14) : 4812-4832.
- Rhee S. W., Kang M. J., Kim H., Moo C. H., (1997). Environ. Technol.18 : 231-236.
- Richardson M.C., Braterman P.S., (2009). J. Mater. Chem. 19 : 7965-7975.
- Rives V., Del Arco M., Martín C., (2013). Journal of Controlled Release. 169 (1-2) : 28-39.
- Rives V.,(2001). Layered double hydroxides: present and future. Ed. Nova science publishers, inc. p. 9

- Rives V. and Ulibarri M. A., (1999). Coordi. Chem. Rev. 181(1):61-120.
- Rodrigues L.A. de-S., Figueiras A., Veiga F., de Freitas R.M., Nunes L.C.C., Filho E.C.da-S., Leite C.M.da-S., (2013). Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 103: 642-651.
- Rodríguez-Lucena P., Benedicto A., Lucena J.J., Rodríguez-Castrillón J.A., Moldovan M., García Alonso J.I., Hernández-Apaolaza L. (2011). J. Sci. Food & Agriculture 91(3):395-404.
- Saber O., H. Tagaya., (2008). Materials Chemistry and Physics 108 : 449-455.
- Saber O., Tagaya H., (2007). J. Porous Mater. 16(1) : 81-89.
- Saber O., Tagaya H., (2003a). J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.45:109-116.
- Saber O. and Tagaya H., (2003b). J. Porous Mater. 10: 83-91.
- San Román M.S., Holgado M.J., Salinas B., Rives V., (2013). Applied Clay Science 71 : 1-7.
- Sasai R., Norimatsu W., Matsumoto Y., (2012). J. Hazardous Materials.Vol.215/216 :311-314
- Sato T., Okuwaki A., (1991). Solid State Ionics. 45 (1-2) : 43-48.
- Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A., (1988). React. Solids.5:219-528.
- Sato T., Wakabayashi T., Shimada M., (1986). Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 25:89-92
- Schmidt B., Katiyar V., Plackett D., Larsen E.H., Gerds N., Koch C.B., Petersen J.H., (2011). Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment 28 : 956-966.
- Schöllhorn R., (1996). Chem. Mater., 8 : 1747-1757.
- Seftel E.M., Cool P., Lutig D., (2013). Materials Science and Engineering C.33(8): 5071-5078
- Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., De Witte K., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F., (2008). Microporous and Mesoporous Materials. 113(1-3): 296-304.
- Seida Y., Nakano Y., (2000). Water Res. 34(5) : 1487-1494.
- Sels B. F., De Vos D. E., Jacobs P. A., (2001). Cataly. Rev. 43 (4) : 443-488.
- Sels B.F., De Vos D.E., Grobet P. J., Pierard F., Kirsch-De Mesmaeker F., Jacobs P.A., (1999a). J. Phys. Chem. B, 103 (50) : 11114-11123.
- Sels B.F., De Vos D., Buntinx M., Pierard F., Kirsch-De Mesmaeker A., Jacobs P., (1999b). Nature, 400 : 855-857.
- Sen A., Bhattacharya M., Stelson K. A., Voller V. R., (2002). Mater. Sci. Eng. A. 338 : 60-69.
- Serna C. J., Rendon J. L., Iglesias J. E., (1982). Clays Clay Miner., 30 (3) : 180-184.
- Serna J., White J.L. and Hern S.L., (1978). J. Pharm. Sci. 67(8) : 1144-1147.
- Sestauber K., Fiala V., Maca K., Valenta D., (1988). CS patent 249 038.
- Severian D., (2012). Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility. Second Edition, Marcel Dekker, Inc. (New York), p.123
- Shih Y.F., Wang T.Y., Jeng R.J., Wu J.Y., Teng C.C., (2007). J. Polym. Environ. 15(2) :151-158.
- Shimao M., (2001), Current opinion in biotechnology 12(3): 242- 247.
- Shirahama H., Kawaguchi Y., Aludin M.S., Yasuda H., (2001). J. Appl. Polym. Sci. 80(3), 340-347.
- Shperber R.E., Shperber E.R., Shperber F.R., Shperber I.R., Shperber R.S., Shperber D.R., (2004). RU patent 2 233 814.
- Siegenthales K.O., Künkel A., Skupin G., Yamamoto M., (2012). Advances in Polymer Science. 245 :91-136, Ed. Springer-Verlag KG.

- Sisti L., Totaro G., Fiorini M., Celli A., Coelho C., Hennous M., Verney V., Leroux F., (2013). Journal of Applied Polymer Science. 130(3) : 1931-1940.
- Sjoblom J., Gundersen S.A., Myrvold B.O., (2000). W.O. patent 2050 164
- Socrates G., (1980). Infrared Characteristic Group Frequencies. New York: John Wiley & Sons.
- Södergård A., Stolt M., (2002). Progress in Polymer Science. 27 : 1123-1163.
- Someya Y., Sugahara Y., Shibata M., (2005). J. Appl. Polym. Sci. 95(2) : 386-392.
- Song L., Qiu Z., (2009). Polym. Degrad. Stab. 94 : 632-637.
- Sorrentino A., Gorrasi G., Tortora M.R., Vittoria R., Costantino U., Marmottini F., Padella F., (2005). Polymer 46 : 1601-1608.
- Stewart D., (2008). Ind. Crops Prod. 27 : 202-207.
- Stimpfling T., Leroux F., Hintze-Bruening H., (2013). Applied Clay Science. 83/84 : 32-41.
- Tatsumi T., Yamamoto K., Tajima H., Tominaga H.-O., (1992). Chem. Letters : 815-818.
- Taviot-Gueho C., Leroux F., (2006). Vol. 119, editors X. Duan and D.G. Evans : 121-159.
- Taylor H. F. W., (1973). Mineral. Mag. 39 (304), 377-389.
- Taylor H. F.W., (1969). Miner. Mag. 37: 338-342.
- Tong Z., Shichi T., Takagi K., (2003). Materials letters 57 : 2258-2261.
- Trikeriotis M., Chanotakis D.F., (2007). Inter. J. Pharmaceutics 332: 176-184.
- Troutier-Thuilliez A-L., Taviot-Guého C., Cellier J., Hintze-Bruening H., Leroux F., (2009). Progress in Organic Coatings 64 :182-192.
- Trujillano R., Holgado M.J., Rives V., (2009). Solid State Sci. 11 : 688-693.
- Trujillano R., Holgado M.J., Pigazo F. and Rives V., (2006). Physica B 373 : 267-273.
- Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y., (2006). Polymer Degradation & Stability 91(5):1128-1137
- Tsuji H., Echizen Y., Saha S.K., Nishimura Y., (2005). Macromolecular Materials and Engineering 290(12) : 1192-1203.
- Tsutsumi C., Hayase N., Nakagawa K., Tanaka S., Miyahara Y., (2003). Macromolecular Symposia. 197 : 431-442.
- Uesaka T., Nakane K., Maed S., Ogihara T., Ogata N., (2000). Polymer. 41(23) : 8449-8454.
- Utracki L.A., Sepehr M., Boccaleri E., (2007). Polymers for Advanced Technologies 18:1-37.
- Vaccari A., (1998). Catal. Today 41: 53-71.
- Van de Velde K., Kiekens P., (2002). Polym. testing 21 : 433-442.
- Van der Pol A., Mojet B.L., Van der Ven E., De Boer E., (1994). J. Phys. Chem. 98:4050-4054.
- Vaughan C.W., Adamsky F.A., Richardson P.F., (1998). Wochenbl. Papierfabr., 126, p 458,462,466,470.
- Vialat P., Leroux F., Taviot-Gueho C., Villemure G., Mousty C., (2013). Electrochimica Acta 107: 599-610.
- Villa M.V., Sanchez-Martin M.J., Sanchez-Camazano M.J., (1999). J. Environ. Sci. Health, Part B, 1999, 34(3) : 509-525.
- Wang D.-Y., Leuteritz A., Wang Y.-Z., Wagenknecht U., Heinrich G., (2010). Polymer Degradation and Stability 95 : 2474-2480.
- Wang B., Zhang H., Evans D.G., Duan X., (2005). Materials Chemistry and Physics 92:190-196.

- Williams G.R., O'Hare D., (2006). *J. Mater. Chem.* 16: 3065-3074.
- Winowski T.S., Hollis J.W., (1994). U.S. patent 5 281 434
- Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D., Müller R.J., (2001). *Chemosphere* 44(2) : 289-299.
- Witt U., Yamamoto M., Seeliger U., Müller R.J., Warzelhan V., (1999). *Chem. Int.* vol. 38:1438-1442.
- Witt U., Müller R., Deckwer W., (1997). *Journal of Polymers and the Environmental Polymer Degradation.* 5(2), 81-89.
- Witt U., Müller R.-J., Deckwer W.-D., (1995). *J. Polym. Env.* 3 : 215-223.
- Wong A., (1980). *Pulp Pap.* 54(11) : 74-81.
- Xu J., Guo B.-H., (2010a). *Biotechnol. J.* 5 : 1149-1163.
- Xu J., Guo B. H., (2010b). Chen, G. Q. (Ed.), *Plastics from Bacteria: Natural Functions & Applications, Microbiology Monographs, Vol.14*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 347-388.
- Xu Z.P., Zhang J., Adebajo M.O., Zhang H., Zhou C., (2011). *Appl. Clay Sci.* 53(2):139-150.
- Xu Z., Braterman P., (2010). *Applied Clay Science.* 48 : 235-242.
- Xu Z.P., Braterman P.S., Yu K., Xu H.F., Wang Y.F., Brinker C.J., (2004). *Chemistry of Materials* 16 : 2750-2756.
- Yamamoto M., Witt U., Skupin G., Beimborn D., Müller R.-J., (2005). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Yang D., Qiu X., Zhou M., Lou H., (2007). *Energy Convers. Manage.* 48 : 2433-2438.
- Yang F., Qiu Z., (2011). *Journal of Applied Polymer Science* 119 : 1426-1434.
- Yi S., Yang Z.-H., Wang S.-W., Liu D.-R., Wang S.-Q., Liu Q.-Y., Chi W.-W. (2011). *Journal of Applied Polymer Science* 119 : 2620-2626.
- Yokohara T., Yamaguchi M., (2008). *European Polymer Journal.* 44(3): 677-685.
- Yun S.K., Pinnavaia T.J., (1995). *Chem. Mater.* 7: 348-354.
- Zammarano M., Bellayer S., Gilman J.W., Franceschi M., Beyer F.L., Harris R.H., Meriani S., (2006). *Polymer.* 47: 652-662.
- Zeng F.-L., Yuan X.-L., Zou W.-J., Huang X.-J., MO S.-S., Yuan D.-S., (2013). *New Carbon Materials* 28(2) : 121-125.
- Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R., (2005). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 5(10):1574-1592.
- Zhang F., Li M., Yang L., Ye S., Huang L., (2014). *Catalysis Communications* 43: 6-10.
- Zhang G., Wu T., Li Y., Huang X., Wang Y., Wang G., (2012). *Chemical Engineering Journal.* Volume 191 : 306-313.
- Zhang X., Ji L., Wang J., Li R., Liu Q., Zhang M., Liu L., (2012). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 414 : 220-227.
- Zhang Y., Su J., Wang X., Pan Q., Qu. W., (2012). *J. Mat. Sci. And Engineering B2(1)*:59-63.
- Zhang Z., Chen G., Xu K. (2013). *Applied Clay Science* 72 : 206-210.
- Zhao H., Nagy K. L., (2004). *J. Coll. Inter. Sc.* 274 : 613-624.
- Zhou Q., Verney V., Commereuc S., Chin I.-J., Leroux F., (2010). *J. Coll. Inter. Sci.* 349:127-133.
- Zhuang J.M., Walsh, T., (2013). *Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy, Vol.* 2 : 1873-1886.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des
nanocomposites polyesters à
base d'un nouveau matériau
HDL/Lignosulfonate

II.1. Introduction

Nous avons fixé comme objectif dans ce travail que la composition du matériau hybride doit être "Verte", cela signifie que la molécule organique d'intercalation doit être bio-sourcée ou au moins non nocive pour l'environnement, tandis que les plaquettes HDL (de composition Zn_2Al) sont considérées comme biocompatible (Bugatti et Coll., 2011; Oh et Coll., 2009; Costantino et Coll., 2008; Choy et Coll., 2007). En plus, notre matériau doit être à contact alimentaire (Schmidt et Coll., 2011).

La lignosulfonate notée (Ls) est choisie comme un anion à intercaler, cette molécule est un biopolymère polyélectrolyte soluble dans l'eau, présentant un fort caractère hydrophile fait d'elle (à première vue) un organo-modifiant pas vraiment prometteur pour les plaquettes HDL. Par ailleurs, on rapporte que les bio-nanocomposites de PBAT ont montré une augmentation du taux de biodégradabilité en utilisant la Montmorillonite de sodium en raison de son caractère hydrophile (Mohanty et Nayak, 2010). Il est important de savoir si la dispersion de cette bio-organo-HDL est efficace en tant que charge pour les polymères. Lin et Coll., (2011) rapportent l'incorporation de la lignosulfonate de calcium (Ls) en tant que charge dans la matrice de PBS, ils remarquent une amélioration des propriétés cristallines du composite obtenu, ce résultat est attribué à la rigidité de Ls. En outre, l'introduction Ls dans ce polyester biodégradable augmente légèrement le caractère hydrophile du composite, ce qui pourrait accélérer la biodégradation.

Le matériau HDL/Ls est caractérisé par une combinaison de techniques d'analyse (DRX, IR-TF, ICP/AES), par la suite, il est dispersé à l'état fondu par extrusion dans trois polyesters: PLA, PBS et PBAT, respectivement. La dispersion du matériau hybride dans le polymère est examinée par DRX aux faibles angles. La microstructure est évaluée par rhéologie pour vérifier l'état de dispersion de la charge HDL hybride. La rhéologie permet de voir l'effet renfort ou plastifiant de l'argile organique. Enfin, les propriétés thermiques des bionanocomposites synthétisés sont également étudiées. Les nanocomposites polymères biodégradables seront mentionnés ci-après comme PLA-HDL/Ls, PBS-HDL/Ls et PBAT-HDL/Ls.

II.2. Les produits utilisés

$ZnCl_2$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ tous à presque 99% de pureté, ils sont commercialisés par Acros, NaOH (Acros, 97%), la Lignosulfonate de sodium (Aldrich) ayant

comme formule chimique $C_{10}H_{12}O_5SNa$, $M_n = 7000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 52.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, (CAS: 8061-51-6), ces produits ont été utilisés tels que reçus. Le Poly (acide lactique) ou PLA (CAS: 33135-50-1) de masse volumique $1,25 \text{ g}/\text{cm}^3$, sa température de transition vitreuse (T_g) est de $60,7^\circ\text{C}$, son point de fusion T_f est d'environ $165,1^\circ\text{C}$, il a été fourni par Natureworks (4042-D, USA). Le PBS (CAS: 25777-14-4) EnPol G-4560 ($MI=1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, $T_f=115^\circ\text{C}$) a été fourni par l'Ire Chemicals-Co. (Corée). Le copolyester statistique PBAT (ou Ecoflex) a été fournie par la compagnie BASF (Allemagne).

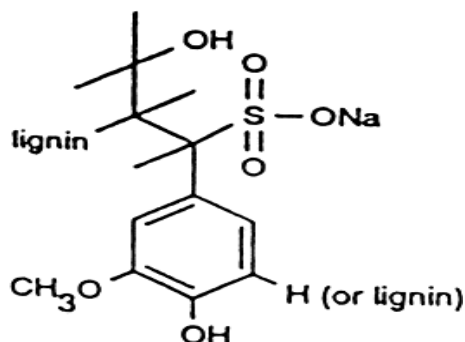


Figure II.1. Structure de la lignosulfonate (Mollah et Coll., 2000).

II.3. Préparation des organo-HDL

La préparation du matériau hybride HDL/Ls a été réalisée en utilisant le procédé de co-précipitation. Si on prend à titre d'exemple la préparation de la matrice Zn_2Al/Ls : expérimentalement, 250 ml de solution des sels de Zn ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et Al ($1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) ont été ajoutés goutte à goutte à une solution de lignosulfonate ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Pendant l'addition, la réaction a été maintenue sous atmosphère d'azote afin d'éviter la contamination par les carbonates, le pH a été maintenu constant à $9,5 \pm 0,1$ en additionnant une solution de NaOH (2M). La suspension a été mûrie dans le liquide mère, puis séparée par centrifugation. La pâte obtenue désignée comme Zn_2Al/Ls a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée et enfin séchée à la température de 40°C . Les deux autres compositions d'HDL ont été synthétisées en suivant le même mode opératoire en utilisant du Mg:Al (2:1) et Co:Al (2:1), les valeurs du pH de co-précipitation de chaque matériau sont respectivement $10 \pm 0,1$ et $8 \pm 0,1$.

II.4. Préparation des nanocomposites polymères

Avant leur préparation, les trois polyesters ont été séchés à 40°C pendant 48 h dans un four sous air, tandis que l'HDL-organique (Zn_2Al/Ls) a été séchée à 100°C pendant 2 h. Les trois polyesters thermoplastiques ont été traités par fusion dans une micro-extrudeuse à double vis standard (voir figure IV.1), les températures et les durées d'extrusion pour le PLA, PBS et

PBAT, sont respectivement 170°C (5 min), 120°C (5 min) et 140°C (10 min), la vitesse de rotation des vises à été optimisée à 100 tours par minute. Le chargement de l'organo-HDL est de 5% en poids dans chaque polymère. Les films des polymères et des nanocomposites ont été préparés pour l'analyse en DRX par pressage à chaud dans une presse hydraulique à plateaux chauffants (voir figure IV.2).

II.5. Résultats et discussion

II. 5.1. Caractérisation des hybrides

a). Caractérisation par DRX

Le matériau hybride Zn_2Al/Ls préparé présente une faible cristallinité, cependant, les réflexions observées sont compatibles avec la formation d'une phase HDL comme le montre la figure II.2.(a). Les réflexions situées au voisinage de 35° et 60° en (2 θ) sont associées respectivement aux plans de diffractions (101) et (110), ils sont caractéristiques d'une structure HDL, s'indexant dans une symétrie rhomboédrique adoptant le groupe d'espace $R\bar{3}m$, généralement utilisé pour décrire les structures HDL.

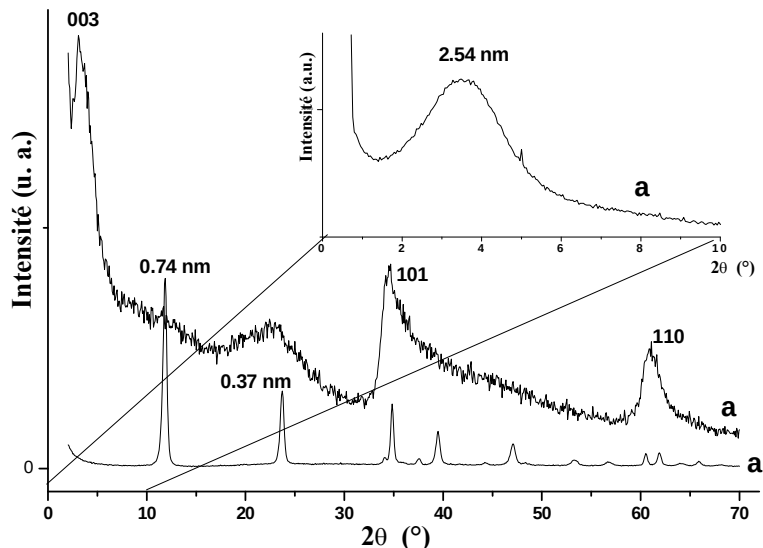


Figure II.2.(a). Diffractogrammes a) Zn_2Al/Ls ; a) Zn_2Al-CO_3

Le diffractogramme de l'hybride élaboré confirme l'intercalation de la lignosulfonate. En comparaison avec le diffractogramme de Zn_2Al-CO_3 nous constatons l'absence de toute contamination aux carbonates, ceci est en accord avec les résultats de IR-TF obtenus. On

souligne la même pureté pour les échantillons $\text{Mg}_2\text{Al/Ls}$ et $\text{Co}_2\text{Al/Ls}$ élaborés, voir la figure II.2.(b).

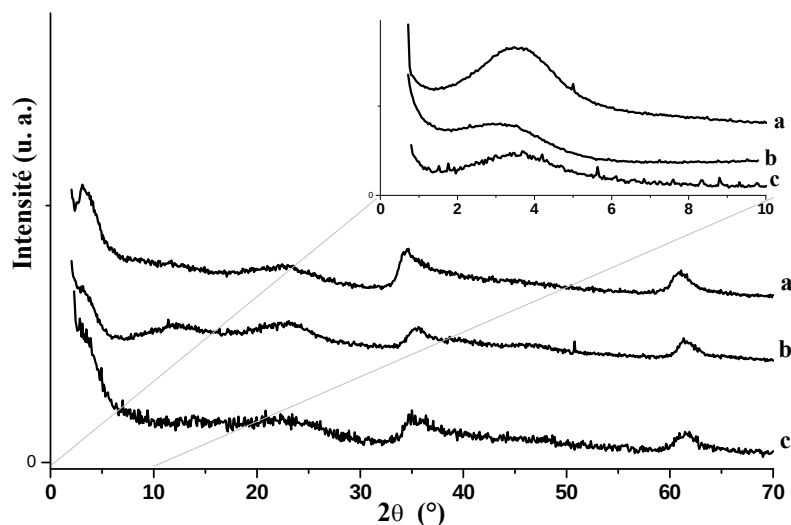


Figure II.2.(b). Diffractogrammes a) $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$; b) $\text{Mg}_2\text{Al/Ls}$; c) $\text{Co}_2\text{Al/Ls}$

La réflexion aux faibles angles (en 2θ) est associée à l'espacement basal, l'enregistrement dans ce domaine a permis de trouver la valeur de 2,54 nm pour l'espacement basal, cette valeur suggère l'incorporation du bio-polymère sans doute en double couche.

La largeur des pics de réflexion des rayons X assez grande, ainsi que la quasi absence de réflexion harmonique sont interprétées par un empilement mal défini du matériau hybride. La faible cristallinité peut être expliquée par la nature amorphe du biopolymère (absence de l'ordre de la chaîne à longue portée), ce qui n'a pas aidé la co-précipitation de point de vue structural, et cédant donc à l'hybride un assemblage HDL mal défini. Ceci nous rappelle des structures hybrides des HDL intercalés avec d'autres biopolymères semblables tels que l'alginate (Leroux et Coll., 2004) ou la carraghénane (Darder et Coll., 2005).

Les DRX de $\text{Mg}_2\text{Al/Ls}$ et de $\text{Co}_2\text{Al/Ls}$ illustrés dans la figure II.2.(b) présentent des caractéristiques similaires associées à l'intercalation de la lignosulfonate dans Zn_2Al , cédant aux assemblages hybrides mal définis encore plus de désordre. La cristallinité des hybrides élaborés varie dans l'ordre suivant: $\text{Co}_2\text{Al/Ls} < \text{Mg}_2\text{Al/Ls} < \text{Zn}_2\text{Al/Ls}$

b). Caractérisation par IR-TF

Les analyses spectroscopiques (IR-TF ; ICP/AES) confirment la présence de lignosulfonate dans le matériau hybride. La superposition des spectres IR du matériau intercalé, de la phase

carbonaté et de la lignosulfonate représenté sur la figure II.3 confirme la présence de la molécule organique intercalée dans la matrice Zn_2Al sans impureté (carbonate). L'analyse IR confirme les résultats de DRX.

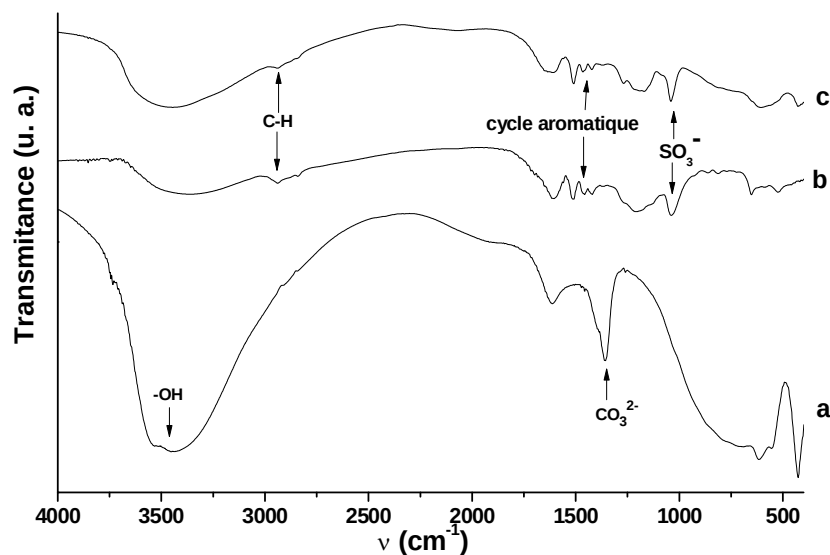


Figure II.3. Spectres IR-TF a) $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$; b) Na-Ls ; c) $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$

Les principales bandes de vibration de la lignosulfonate sont regroupées dans le tableau II.1. Ils sont en accord avec les données de la littérature (Gea et Coll., 2013 ; Zhang X. et Coll. 2013).

Tableau II.1. Les bandes de vibration en IR de la lignosulfonate

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3421 et 3410	flexion et étirement OH
2930 et 2850	élongation CH et groupes de méthylène et de méthoxyle (CH_3 , CH_2 et OCH_3)
1712	présence de groupes COOH
1610, 1512 et 1420	vibration de la squelette aromatique
1465	déformations asymétriques CH
1215	étirement (O-S-O) de SO_3H
1120	groupes éther
1035 à 1040	étirement SO_3^-
850	déformation de CH aromatique

On note l'absence de la bande d'absorption des ions carbonates à 1355 cm^{-1} qui correspond à leur étirement antisymétrique, cela permet de confirmer la pureté de nos produits hybrides. Les résultats de DRX et IR-TF confirment la formation d'un nouveau hybride organique-inorganique $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$. Le même résultat a été trouvé pour les deux autres hybrides $\text{Co}_2\text{Al/Ls}$, $\text{Mg}_2\text{Al/Ls}$.

c). Caractérisation par ATG

La lignosulfonate se décompose thermiquement en plusieurs étapes (Figure II.4.a), avec un produit final à 1100 °C identifié comme Na_2SO_4 . La perte de poids final de 80% indique un taux d'hydratation de 4.9 molécules d'eau par poids moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{S-Na}$. Si l'on émet l'hypothèse que cette quantité correspond à l'eau de physisorption, correspondant à 24,8 % de poids, son départ est prévu à une température inférieure à 200 °C . Cette proportion en eau est probablement due à la présence de lignine non sulfonée. Dans ce qui suit, il est intéressant de noter que le bio-polymère non sulfoné ne contribue pas à la formation d'organo-argile, puisque le processus de co-précipitation agit comme des tamis sélectifs qui empêchent les chaînes de bio-polymère neutre d'interagir avec les feuillets inorganiques.

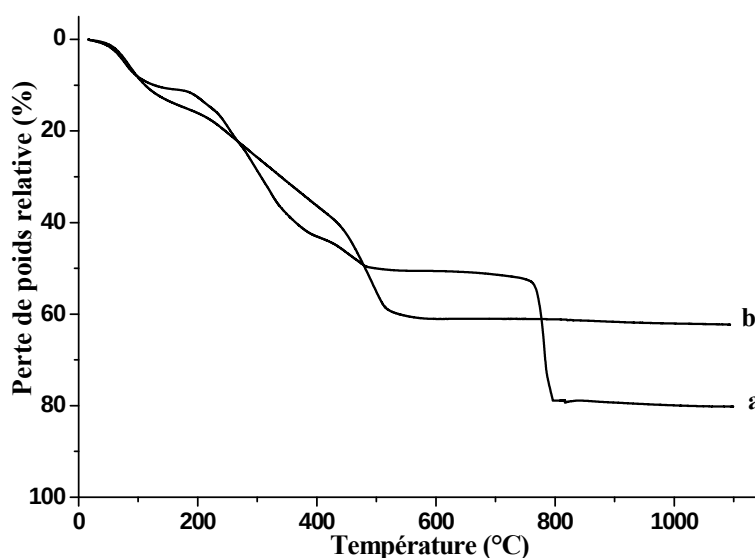


Figure II.4. Courbes ATG de a) Na-Ls ; b) $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$

L'hybride organo-HDL ($\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$) se décompose en plusieurs étapes thermiques différemment du biopolymère seul. A partir de l'analyse ATG, et en combinaison avec les résultats d'identification par DRX des phases formées à haute température on découvre l'existence de ZnO et de la phase spinelle ZnAl_2O_4 (voir figure en annexe V). La perte de

poids final de 60% à 1100 °C suggère un taux hydratation de 1,7 molécule d'eau par poids moléculaire de $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6$, ce qui suggère que le poids moléculaire de l'hybride est $M_w = 534,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

Donc, la formule chimique de l'hybride préparé est $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 (\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S})_{1.00} \cdot 1,7 \text{ H}_2\text{O}$.

Ces résultats sont en accord avec les analyses élémentaires Zn: 24,5% (expérimentale: 24,47%), Al: 4,98% (expérimentale: 5,05%) et S: 6,05% (expérimentale: 6,00%).

Notons que l'analyse élémentaire du Zn, Al et S a été réalisée au Centre d'analyse de CNRS à Vernaison en utilisant un plasma inductif à conduction couplé à la spectroscopie d'émission atomique (ICP/AES). Les compositions chimiques (en %) ont été établies à partir des analyses élémentaires.

II. 5.2. Caractérisation des nanocomposites polyesters-HDL/Ls

a). Caractérisation par DRX

Les trois polyesters sont semi-cristallins. Concernant PLA, une seule réflexion large est observée à $16,5^\circ$ (Figure II.5.a), elle correspond à un espacement de 0,534 nm (Krikorian et Pochan, 2003), les autres espacements habituels de PLA ne sont pas observés ce qui montre son caractère amorphe.

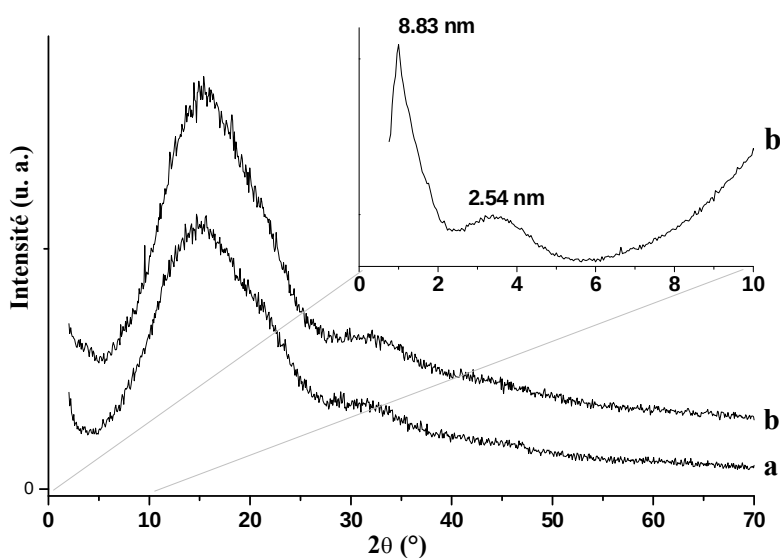


Figure II.5.a. Diffractogrammes de a) PLA ; b) PLA/Zn₂Al/Ls

Comme le montre la figure (II. 5. b.), Le diffractogramme de rayons X de PBS est en accord avec la littérature (Ray et Coll., 2003). En effet, on remarque des réflexions à $19,7^\circ$, $22,1^\circ$ et

22,8° en 2 θ qui correspondent respectivement à des plans de la forme cristalline $\checkmark$ du PBS (020), (021) et (110).

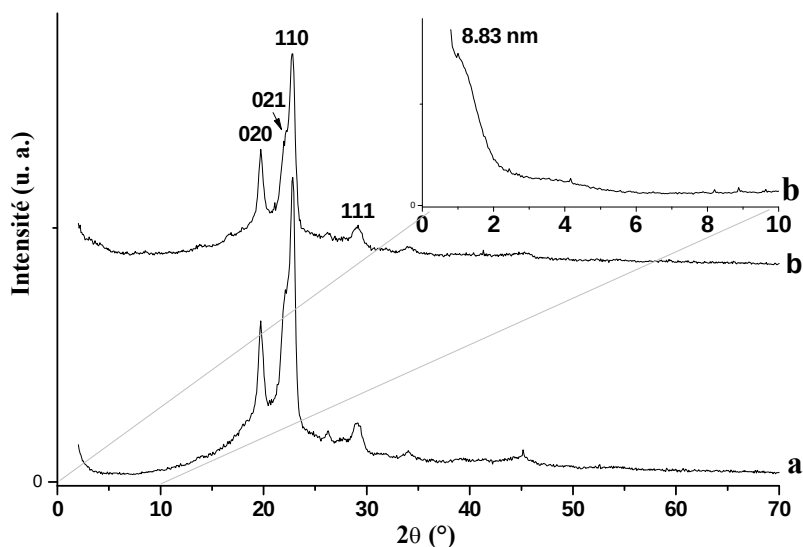


Figure II.5.b. Diffractogrammes de a) PBS ; b) PBS/Zn₂Al/Ls

Pour le PBAT qui est un copolyester avec une description statistique poly (butylène adipate-co- butylène téréphtalate), son diffractogramme est en accord avec la littérature (Kuwabara et Coll., 2002), comme le montre la figure II.5.c.

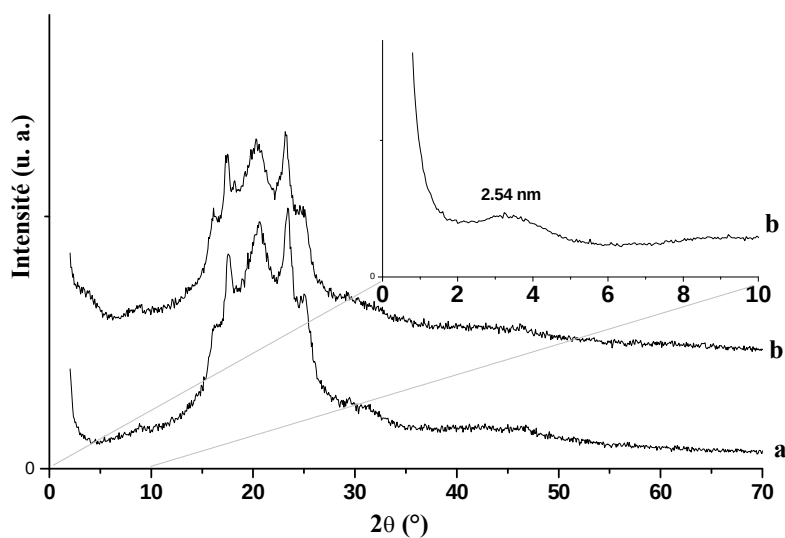


Figure II.5.c. Diffractogrammes de a) PBAT ; b) PBAT/Zn₂Al/Ls

Les DRX des nanocomposites polyesters- $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ présentent les raies de diffraction caractéristiques de la signature du polymère (Figure II.5. a, b et c), c'est-à-dire sans modification ni en largeur, ni en position des raies de diffraction, indiquant ainsi une structure polymorphe, ce qui implique que les domaines de cristallisation des polyesters correspondant ne sont pas perturbés par la présence tactoïdes des hybrides.

En ce qui concerne la structure des couches de l'hybride dans les nanocomposites, les diffractions des raies caractéristiques correspondantes sont à peine observées. Ce qui peut être expliqué par la faible quantité de plaquettes HDL (5% en poids), ainsi que par l'effet cumulatif d'un ensemble mal défini initialement. On souligne, une structure de nanocomposite PLA intercalée, localisée à $2\theta=1,0^\circ$ (8,83 nm) (Figure II.5.a.), elle correspond à une augmentation de l'espacement basal $d=6,29$ nm par rapport au $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$, l'augmentation importante de l'espacement basal d'argile organique peut être expliquée par la diffusion des chaînes de PLA entre les plaquettes HDL organo-modifiées. D'autres structures de PLA intercalées sont signalées avec HDL organo-modifié par les laurates ($\text{Mg}_3\text{Al/C}_{12}$), avec observation d'agglomérations (Katiyar et Coll., 2011). En outre, une petite réflexion située à la même position que celle de $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ (2θ à $3,5^\circ$) est observée, ce qui signifie l'existence d'une partie de structure qui reste non-miscible entre le PLA et $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$.

En outre, une réflexion est observée aux faibles angles en 2θ pour les nanocomposites de PBS (Figure II.5.b). Son emplacement à 2θ à 1° suggère une structure nanocomposite PBS fortement intercalée. Une telle structure de polymère nanocomposite fortement intercalée a été récemment rapportée pour d'autres charges HDL dispersées en polyuréthane (Swanson et Coll., 2013). La possibilité des chaînes de polyester à diffuser dans l'espace intercalaire de la structure HDL s'accorde bien avec l'intercalation de Ls en double-couche, plutôt qu'en une seule couche qui aurait entravé tout le processus d'insertion dans l'organoargile.

Pour le mélange PBAT - $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$, une petite réflexion située à la même position que celle de $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ (2θ à $3,5^\circ$) est observée, ce qui signifie la présence d'une structure non-miscible entre ce polyester et l'argile organique.

Cette différence dans la dispersion de l'hybride dans les trois polymères peut être liée à la structure de ces derniers, apparemment, les chaînes aliphatiques linéaires ont plus de facilité pour diffuser entre les feuilles HDL à l'inverse du copolymère statistique portant la fonction téréphtalate. Il est également intéressant de rappeler que lorsque la Cloisite a été dispersée dans le mélange PLA/PBAT, les plaquettes de nanoargile sont restées localisées à l'interface

(Li et Coll., 2011), elles améliorent l'adhérence entre les deux polymères sans dispersion dans l'un d'entre eux.

b). Caractérisation par rhéologie

Pour distinguer davantage entre les structures des nanocomposites polyesters obtenus, et voir l'effet de la charge sur la microstructure du polymère on utilise l'analyse rhéologique. La variation de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de ω est représentée sur les figures II.6. (a, b et c), on représente aussi à l'intérieur de ces figures les courbes de variation du coefficient d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de ω .

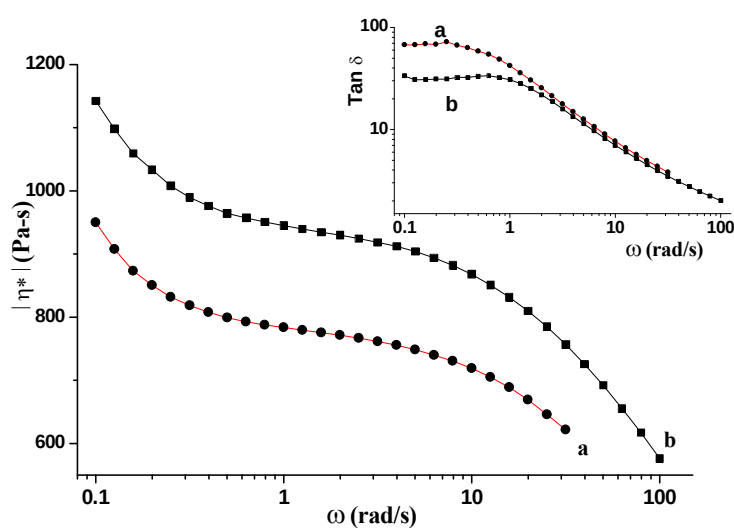


Figure II.6.a. Viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de ω a) PLA ; b) PLA/Zn₂Al/Ls avec la représentation de la courbe $\tan \delta$ en fonction de ω

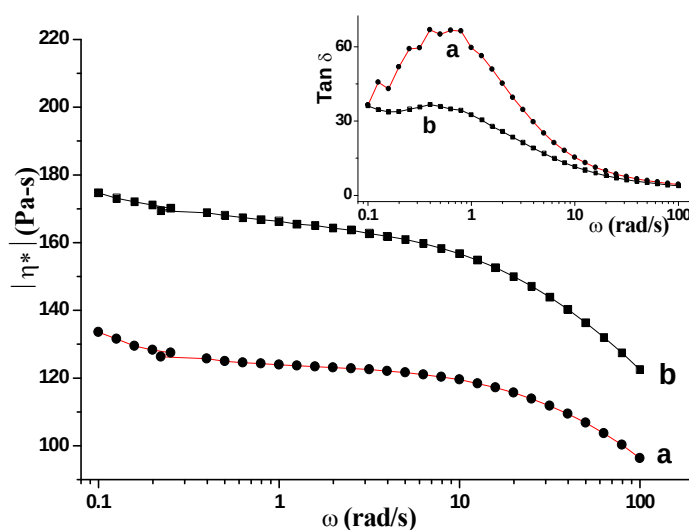


Figure II.6.b. Viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de ω a) PBS ; b) PBS/Zn₂Al/Ls avec la représentation de la courbe $\tan \delta$ en fonction de ω

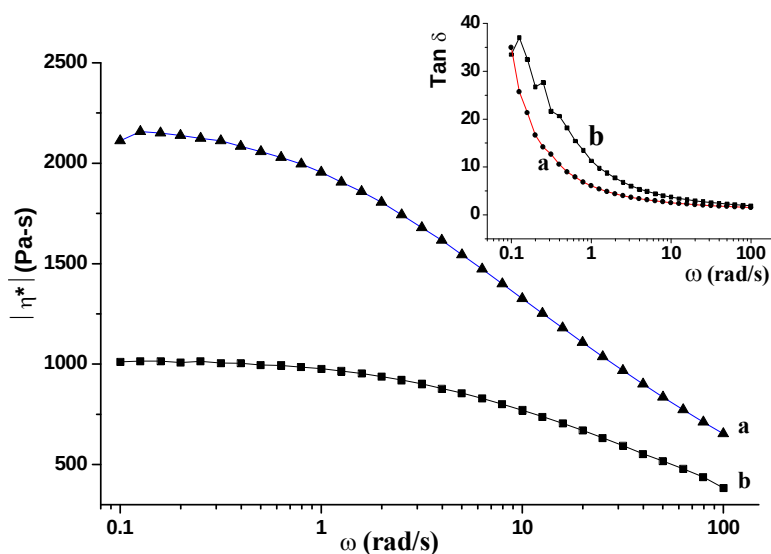


Figure II.6.c. Viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de ω a) PBAT ; b) PBAT/Zn₂Al/Ls avec la représentation de la courbe $\tan \delta$ en fonction de ω

On observe une augmentation de la viscosité complexe $|\eta^*|$ pour les deux composites de PLA et PBS ce qui indique que la masse moléculaire du polymère a augmenté, ceci est associé à une diminution du coefficient d'amortissement ($\tan \delta = G''/G'$) dans le domaine des faibles fréquences ($\omega < 0.5$ rad/s).

Dans cette zone terminale ($\omega < 0.5$ rad/s), un tel changement est généralement lié à certains mouvements de segments restreint à l'interface entre la charge et les chaînes polymères. Cette restriction d'écoulement des chaînes de polyester est habituellement causé par une augmentation de la dimension de ces chaînes jusqu'à ce qu'elles atteignent une transition d'une structure liquide (fluide newtonien) à une structure de type gel. La tendance de loi de puissance pour la viscosité complexe n'est pas modifiée avec l'incorporation des plaquettes Zn₂Al, ce qui montre que la diminution de la relaxation n'est pas due à la formation de réseau mais plutôt à l'extension des chaînes de polymères seulement, ceci est mis en évidence en traçant les données rhéologiques dans la représentation de Cole-Cole (figures II. 7 a, b et c)

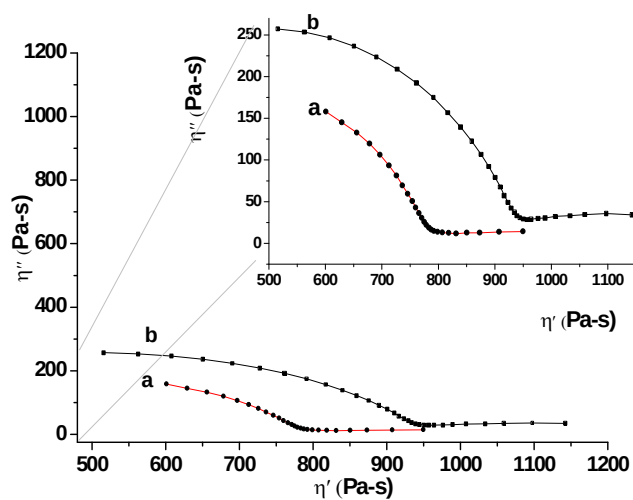


Figure II.7.a. Représentation de Cole-Cole de a) PLA ; b) PLA/Zn₂Al/Ls

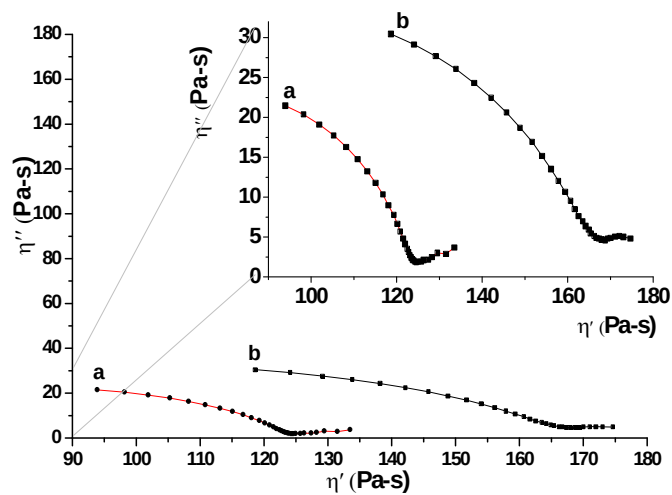


Figure II.7.b. Représentation de Cole-Cole de a) PBS ; b) PBS/Zn₂Al/Ls

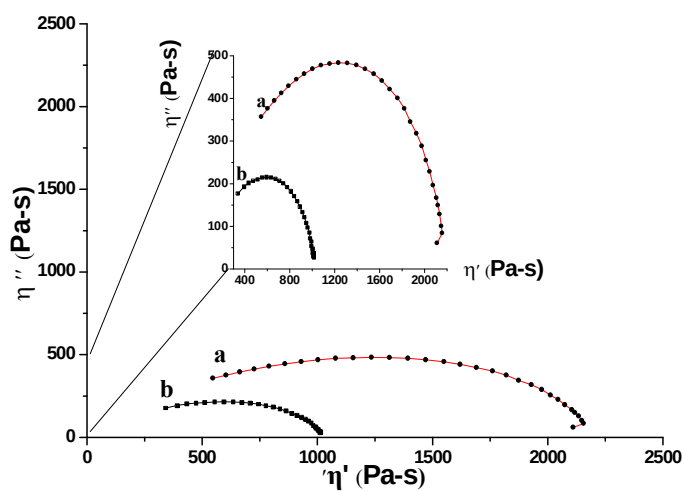


Figure II.7.c. Représentation de Cole-Cole de a) PBAT ; b) PBAT/Zn₂Al/Ls

un arc de cercle déformé est observé, avec une ligne droite dans le cas de PLA et PBS, cette forme correspond à un comportement newtonien tandis que la ligne droite indique la présence d'une structure de polyester analogue à celle d'un gel de poids moléculaire apparent infini. Il ne semble pas y avoir de changement dans la forme de la courbe représentative du comportement de polymère et son nanocomposite, toutefois, on remarque que les valeurs des points représentant cette courbe sont fortement modifiées.

Le profil semi-circulaire convexe vers le bas à l'intersection avec η' (c'est-à-dire quand η'' tend vers 0) correspond à la viscosité à cisaillement newtonien nul η'_0 (à $\omega = 0$), on remarque que ces points d'intersection de η'_0 sont déplacés vers des valeurs plus élevées pour le PLA et le PBS (Figure II.7.a et b) et à une valeur inférieure pour le PBAT (Figure II.7.c). Des études ont montrées à partir DSC et des analyses spectrales (IR-TF) des interaction intermoléculaire pour les mélanges de PLA et la lignine (Li et Coll., 2003), en plus, il a été constaté que la lignosulfonate de calcium améliore les propriétés cristallines du PBS (Lin et Coll., 2011), ces observations ont été réalisées sur la lignine et lignosulfonate, le contenu utilisé est de 20% en poids comparer à 2,5% en poids utilisé ici lors du chargement avec 5% du poids d'argile organique ($\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$).

Etant donné que la valeur de η'_0 est proportionnelle à la masse molaire de polymère M_w selon une loi de puissance $\eta'_0 = K \cdot \eta_w^{3,4}$, l'augmentation de la valeur de η'_0 peut être interprétée par une extension des chaînes des nanocomposites de PLA et de PBS et par une réduction des chaînes de PBAT. Le dernier comportement est expliqué par un effet de plastification des chaînes de PBAT par l'argile organique ayant pour conséquence une diminution de η'_0 , une diminution de la viscosité complexe $|\eta^*|$ et une augmentation de $\tan \delta$ dans le domaine des faibles fréquences (Figures II. 6. c). Katiyar et Coll. (2011) rapportent la réduction du poids moléculaire de PLA par un matériau HDL organo-modifié par les laurates.

L'effet renfort peut être lié à l'interface fortement développée entre l'argile organique et les chaînes des polyesters aliphatiques dans les structures des nanocomposites de PLA et PBS intercalées. En outre, il ne faut pas écarter la possibilité d'existence de phénomène d'attrition entre les fonctions $-(\text{CH}_2\text{OH})$ du Ls et les fonctions carbonyle du polyester, ce phénomène est déjà rapporté dans le cas de PBS- Mg_2Al /oléate (Zhou et coll. 2010). Par contre, on constate qu'un tel phénomène est inexistant pour PBAT, probablement en raison de la présence du cycle aromatique au voisinage du carbonyle. En fin, notons que même une structure polymère non miscible peut affecter le comportement rhéologique de polymère, comme il a été

précédemment démontré dans le cas de composites polystyrène-HDL (Illaik et Coll., 2008). Il convient aussi de mentionner que l'utilisation de plus gros chargement de $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ (10 % en poids) a un effet délétère sur les trois polyesters.

c). L'analyse thermogravimétrique

On remarque que les trois polyesters commencent à se décomposer à haute température (300 °C) pour atteindre une combustion totale à 350°C pour le PLA et à 500 °C pour le PBS et PBAT. L'effet de la charge $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ sur propriétés thermiques du polymère peut être observé par la courbe de perte de poids, et qui peut être observé à $T_{1/2}$ (température de demi perte de poids), d'après la figure (II. 8. a.) on observe gain est de 8,55 °C dans la température de décomposition de PLA- $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ par rapport au PLA.

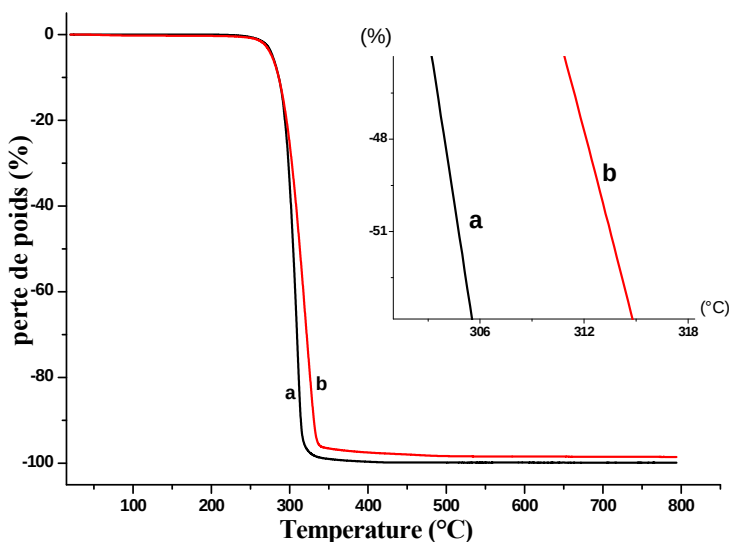


Figure II.8.a. Courbes ATG de a) PLA ; b) PLA/ $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$

Le gain dans la température de décomposition est beaucoup plus marqué pour le PBAT- $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ par rapport au PBAT seul (Figure II.8.c), il passe de 363,91 °C à 388 °C, ce qui indique des propriétés thermiques améliorées.

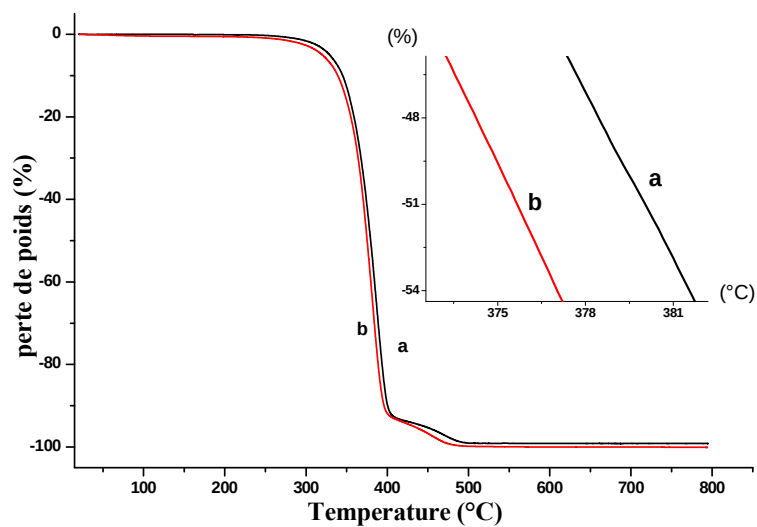


Figure II.8.b. Courbes ATG de a) PBS ; b) PBS/ $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$

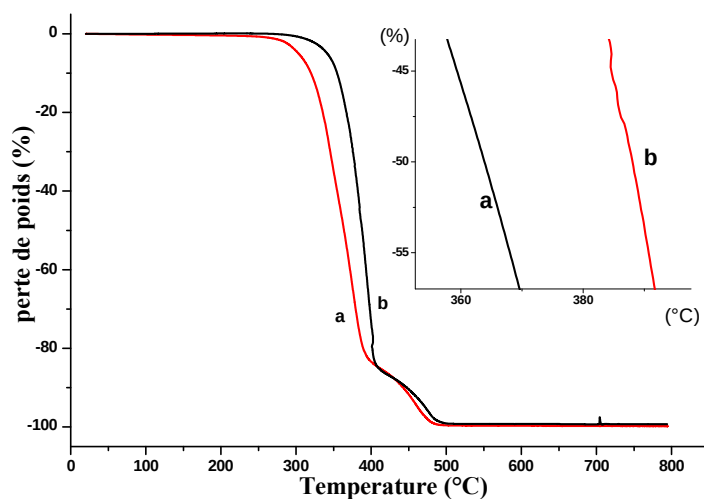


Figure II.8.c. Courbes ATG de a) PBAT ; b) PBAT/ $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$

Par contre, la courbe de perte de poids du PBS et son nanocomposite (PBS- $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$) ne montre qu'une légère différence entre les deux produits, avec un meilleur comportement thermique pour le polymère seul (Figure II.8.b).

II. 6. Conclusion

Un nouveaux matériau organo-HDL formé par un assemblage organique inorganique entre l'hydroxyde doubles lamellaire (HDL) et la lignosulfonate est obtenu, cet hybride est synthétisé avec succès par co-précipitation. Le biopolymère se trouve loger dans l'espace interfoliaire adoptant une structure moléculaire en bicouche, l'espace basal résultant est de 2,54 nm. Toutefois, la cristallinité de ce nouveau bio-organoargile est faible, probablement en raison de la difficulté des feuilles inorganiques HDL à se construire sur les chaînes de lignosulfonate amorphe, conduisant ainsi à un ordre structurelle faible.

L'organo-HDL hydrophile de composition Zn_2Al/Ls est jugé d'intérêt pour les polymères polaires tels que les polyesters, il est utilisé comme charge dans trois polyesters bio-sourcés, le poly (acide lactique), le poly (butylène) succinate et le poly (butylène adipate-co-téréphtalate). L'élaboration des nanocomposites est obtenue par fusion de polymère grâce à l'extrusion en utilisant une charge de 5 % en poids. Le chargement par l'HDL organique conduit à un nanocomposite de polyester avec une structure largement intercalée pour les PLA et PBS ($\varphi d > 6$ nm), tandis qu'une structure non miscible est obtenue avec le PBAT. L'étude rhéologique montre une forte augmentation de la viscosité complexe $|\dot{\gamma}^*|$ pour les nanocomposites PLA- Zn_2Al/Ls et PBS- Zn_2Al/Ls par rapport aux polyesters seuls, ceci est expliqué par un comportement d'allongement des chaînes de polymère par les plaquettes du matériau hybride. La représentation de Cole-Cole montre une augmentation de la viscosité réelle aux faibles vitesses angulaires. Par contre, une forte diminution de $|\dot{\gamma}^*|$ est observée pour PBAT, soulignant un effet plastifiant de la charge Zn_2Al/Ls . L'étude souligne que la stabilité thermique du PBAT et PLA est améliorée grâce à l'augmentation de la valeur de la température de demi perte de poids ($T_{1/2}$), tandis que le bio-nanocomposite de PBS se dégrade à une température légèrement inférieure à celle de PBS seul ($\varphi T=4^\circ C$).

Nous espérons que cette argile bio-organique (Zn_2Al/Ls) ouvrira une nouvelle voie pour la conception de nanocomposite polymère intégrant les exigences éco-bio de l'environnement.

II.7. Bibliographie

- Bugatti V., Gorrasi G., Montanari F., Nocchetti M., Tammaro L., Vittoria V., (2011). *Applied Clay Science* 52:34-40.
- Choy J.-H., Choi S.-J., Oh J.-M., Park T., (2007). *Applied Clay Science* 36 : 122-132.
- Costantino U., Ambrogio V., Nocchetti M., Perioli L., (2008). *Microporous and Mesoporous Materials* 107 : 149-160.
- Darder M., Lopez-Blanco M., Aranda P., Leroux F., Ruiz-Hitzky E., (2005). *Chemistry of Materials* 17 : 1969-1977.
- Gea Y., Li Z., Pang Y., Qiu X., (2013). *International Journal of Biological Macromolecules* 52 : 300-304.
- Illai A., Taviot-Guého C., Lavis J., Commereuc S., Verney V., Leroux F., (2008). *Chemistry of Materials* 20 : 4854-4860.
- Katiyar V., Gerds N., Koch C.B., Risbo J., Hansen H.C.B., Plackett D., (2011). *Journal of Applied Polymer Science* 122 : 112-125.
- Krikorian V., Pocha D.J., (2003). *Chemistry of Materials* 15 : 4317-4324.
- Kuwabara K., Gan Z., Nakamura T., Abe H., Doi Y., (2002). *Biomacromolecules* 3 : 390-396.
- Leroux F., Gachon J., Besse J.-P., (2004). *Journal of Solid State Chemistry* 177, 245-250.
- Li J., He Y., Inoue Y., (2003). *Polymer International* 52 : 949-955.
- Li K., Cui Z., Sun X., Turng L.-S., Huang H., (2011). *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 5 : 442-451.
- Lin N., Fan D., Chang P.R., Yu J., Cheng X., Huang J., (2011). *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 121 (3) : 1717-1724.
- Mohanty S., Nayak S.K., (2010). *International Journal of Plastic Technology* 14 : 192-212.
- Mollah M.Y.A., Yu W., Schennach R., Cocke D. L., (2000). *Cement and Concrete Research* 30 : 267-273.
- Oh J.-M., Biswick T.T., Choy J.-H., (2009). *Journal of Materials Chemistry* 19: 2553-2563.
- Zhou Q., Verney V., Commereuc S., Chin I.-J., Leroux F., (2010). *Journal of Colloid and Interface Science* 349 : 127-133.
- Ray S.S., Okamoto K., Okamoto M., (2003). *Macromolecules* 36 : 2355-2367.
- Schmidt B., Katiyar V., Plackett D., Larsen E.H., Gerds N., Koch C.B., Petersen J.H., (2011). *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* 28 : 956-966.
- Swanson C.H., Stimpfling T., Troutier-Thuilliez A.L., Hintze-Bruening H., Leroux F., (2013). *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 128(5) : 2954-2960.
- Zhang X., Zhang Z., Wang F., Wang Y., Song Q., Xu J., (2013). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377 : 102-107.

Chapitre III

Intercalation d'anions
carboxylates dans une matrice
HDL

III.1. Introduction

L'utilisation des HDL comme charge dans un matériau polymère organique nécessite un traitement préalable de l'HDL pour augmenter sa compatibilité. L'association d'une matrice inorganique (HDL) et des molécules organiques forme ce qu'on appelle des matériaux hybrides.

L'anion à intercaler entre les feuillets des HDL est choisi en fonction de la propriété recherchée, après intercalation, il a une double utilité; il permet à la fois d'augmenter la compatibilité entre l'HDL et le polymère, et selon sa taille, il permet d'augmenter la distance de l'interfeuillet, c'est-à-dire, entre deux feuillets consécutifs, en créant un espace hydrophobe, ce qui va faciliter par la suite l'insertion des chaînes de polymère entre les feuillets du matériau hybride.

Les acides carboxyliques se comportent comme des agents tensioactifs, leur chaîne hydrocarbonée apolaire est hydrophobe tandis que leur extrémité carboxylique polaire est hydrophile. Les acides gras saturés ne possèdent pas d'insaturation pouvant être oxydée par l'oxygène de l'air, ainsi, ils ne polymérisent pas comme les acides gras insaturés. Ils restent sous forme de solide mou à l'air libre et à la température ambiante. Par contre, la double liaison agit sur la forme de la molécule dans les acides gras insaturés, dans ce cas la molécule ne peut pas pivoter autour de la liaison $C=C$, la chaîne de la molécule est moins flexible par rapport aux acides gras saturés.

L'intercalation des carboxylates est intéressante car ils sont en général non-toxique, par conséquent leurs hybrides peuvent être utilisés dans des applications sans danger pour l'environnement, et dans le domaine alimentaire (Gerds et Coll., 2012). L'intercalation des carboxylates à longue chaîne aboutit à des HDL plus hydrophobes. L'épaisseur de la couche intermédiaire est principalement dépendante de type d'emballage mono ou bi-couches, de la longueur et du chevauchement des chaînes hydrocarbonées (Ayala-Luis et Coll., 2010; Carlino, 1997; Clearfield et Coll., 1991; Meyn et Coll., 1990; Kopka et Coll., 1988).

Les procédés de synthèse pour l'intercalation des acides carboxyliques dans les HDL ont été examinés dans un article review (Carlino, 1997). Par la suite, Newman et Jones (1998) rapportent l'intercalation d'une série d'acides mono-et dicarboxyliques, aliphatiques et aromatiques dans les HDL et leurs oxydes calcinés. L'intercalation des carboxylates par co-précipitation a été déjà reportée (Ayala-Luis et Coll., 2010; Carlino et Hudson, 1995; Iyi et Coll., 2009; Manzi- Nshuti et Coll., 2009; Wang et Coll., 2005).

III.2. Le choix de la matrice HDL

Les compositions des HDL les plus étudiées sont Mg-Al et Zn-Al en raison de leur pureté, ils sont non-toxique et pas cher (Costantino et Coll., 2008; Lal et Coll., 2012; Wang et Song, 2011). Dans cette étude la matrice Zn_2Al a été choisie uniquement pour des raisons de cristallinité. Dans le chapitre II on a montré que l'intercalation de la lignosulfonate sur trois type de matrice: Zn_2Al , Mg_2Al et Co_2Al donne une meilleur cristallinité dans le cas de Zn_2Al/Ls , et que le traitement hydrothermal de Mg_2Al-Ls et Co_2Al-Ls n'a pas amélioré la cristallinité de ces matériaux (Hennous et Coll., 2013).

III.3. Les réactifs d'intercalation

Tous les réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire, vu leur degré de pureté 97-99.5% (à l'exception de l'acide linoléique dont la pureté est 74%). L'eau distillée et décarbonatée a été utilisée dans toutes les expériences. Les sels minéraux du Zinc et d'Aluminium utilisés sont sous formes de chlorures: $AlCl_3.6H_2O$ (Acros 99%, Cas:7784-13-6), $ZnCl_2$ (Acros +98%, Cas: 7646-85-7), pour préparer la solution basique on a utilisé l'hydroxyde de Sodium (NaOH) (Acros +97%, Cas 1310-73-2). Le tableau III.1 regroupe tous les réactifs d'intercalation utilisés dans notre travail, on donne leur structure chimique, la pureté et les fabricants de ces derniers.

Tableau III.1. Les réactifs d'intercalation et leur structure chimique, pureté et fournisseur.

C _n	Réactif	Formule chimique	pureté	Fournisseur
C ₈	Acide octanoïque (Acide caprylique) - sel de sodium	CH ₃ (CH ₂) ₆ COONa	99%	Fluka
C ₁₀	Acide décanoïque (Acide caprique)	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	98%	Sigma
C ₁₂	Acide dodécanoïque (Acide laurique)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	98%	Sigma
C ₁₄	Acide tétradécanoïque (Acide myristique)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	98%	Fluka
C ₁₆	Acide hexadécanoïque (Acide palmitique)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	min 98%	Reidel-de-Haen
C ₁₈	Acide octadécanoïque (Acide stéarique)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	97%	Acros
C _{18 ol.}	Acide cis-9-octadécénoïque (Acide oléique) - sel de sodium	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COONa	98.5%	Fluka
C _{18 lin.}	Acide cis-9,cis-12 octadecadiénoïque (Acide linoléique)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	74%	Fluka

III.4. Préparation des organo-HDL

Les HDL intercalés ont été préparés par la méthode de co-précipitation en utilisant l'installation montré sur la figure III.1 . Dans ce dispositif expérimental l'agitation mécanique est utilisée pour mélanger les réactifs et éviter l'agglomération de ces derniers. L'atmosphère d'azote est essentielle pour éviter la contamination au dioxyde de carbone. l'injection des sels et de la soude est gérée par un logiciel « labwordsoft » selon les conditions de synthèse, le pH-mètre est utilisé pour contrôler le pH de la réaction.

En utilisant les proportions stoechiométriques et en se basant sur une formule hypothétique d'HDL, on peut calculer les quantités des produits nécessaires pour synthétiser une masse d'HDL hybride. Parfois pour «forcer» l'intercalation de l'anion entre les feuillets on augmente la capacité d'échange anionique. Dans certains cas, Pour une meilleure solubilité de nos acides carboxyliques, l'utilisation d'une petite quantité d'éthanol et/ou d'un bain à ultrasons est parfois nécessaire.

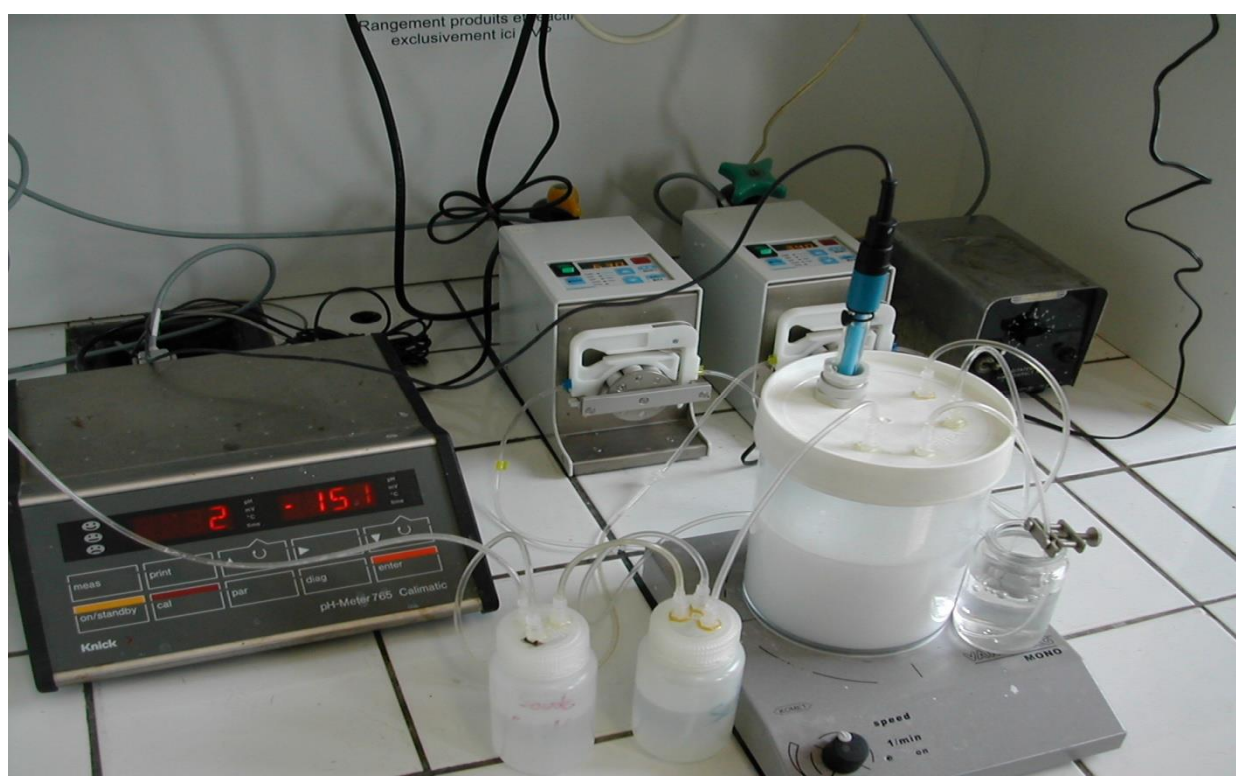


Figure III.1. Dispositif expérimental pour la préparation des HDL par co-précipitation.

Expérimentalement, 250 ml de solution de sels Zn ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$) et Al ($1 \cdot 10^{-2} \text{M}$) à été ajouté goutte à goutte à une solution d'acide carboxylique ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$) dans 1500 ml d'eau distillée. Nos synthèses ont été réalisées à la température ambiante pendant 3 heures, le pH du mélange est stabilisé par addition contrôlée d'une solution de NaOH (2M). Le mélange a été laissé pour murissement pendant 3 heures à la température ambiante et sous agitation. Le solide formé a été séparé de la liqueur mère par centrifugation, il est lavé trois fois avec de l'eau distillée et décarbonatée, un quatrième lavage avec un mélange eau-éthanol est parfois nécessaire pour

éliminer l'excès d'acide carboxylique. Le produit HDL-carboxylate récupéré est séché dans une étuve à la température 40°C.

Le matériau HDL intercalé ayant pour formule $[\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2][\text{A}_{1/3}, n(\text{H}_2\text{O})]$ sera noté $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_n$, où A et C_n représentent l'anion intercalé C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} . Le C_{18} avec double liaison sera noté $\text{C}_{18 \text{ ol.}}$ et $\text{C}_{18 \text{ lin.}}$ selon qu'il soit oléique ou linoléique respectivement.

III.5. Caractérisation des HDL hybrides élaborés

De nombreuses techniques ont été utilisées pour caractériser les HDL. Certaines d'entre elles sont généralement utilisées comme une analyse de routine telles que DRX, IR-TF, ATG.

III.5.1. Caractérisation par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X a été la principale technique d'analyse pour la caractérisation des HDL et HDL intercalés. Les diffractogrammes présentés sur la figure III.2. montrent des caractéristiques typiques d'une structure de type HDL, les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). La position du premier pic de diffraction (003) est reliée à l'écartement des feuillets, et permet le calcul du paramètre de maille c (avec $c = 3.d_{003}$). La raie (110) située au voisinage de 60°(en 2θ) est reliée au paramètre a par la relation $a = 2.d_{110}$, cette valeur nous renseigne sur le rapport cationique Zn /Al.

La figure III.2. regroupe l'ensemble des résultats des analyses DRX des hybrides préparés, les diffractogrammes montrent l'intercalation de nos molécules. En comparaison avec le diffractogramme de $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$, nous constatons l'absence de toute contamination aux carbonates, ceci est en accord avec les résultats des analyses IR-TF obtenus pour tous les échantillons.

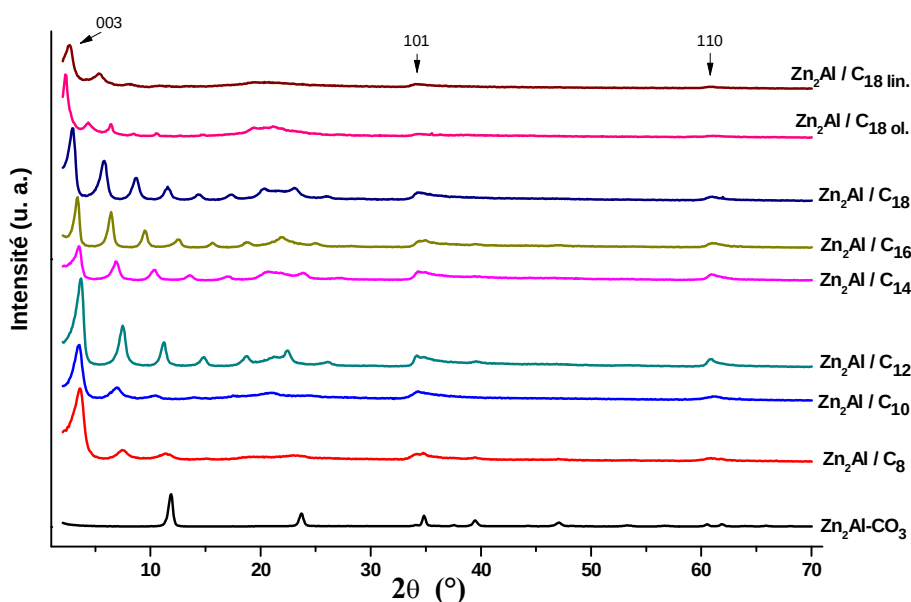


Figure III.2. Les diffractogrammes des hybrides et de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$

Les deux pics de diffraction caractéristiques de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ sont observés à 0,745 nm ($2\theta = 11,89^\circ$) et 0,375 nm ($2\theta = 23,71^\circ$), des résultats similaires ont été rapportés dans les travaux de Zhou et Coll. (2010); ils ont trouvé 0,76 nm ($2\theta = 13,49^\circ$) et 0,38 nm ($2\theta = 27,21^\circ$). En plus, de l'augmentation de la distance interfoliaire, d'autres réflexions sont observées, elles sont attribuées aux diffractions correspondant aux plans (006), (009) et (0012), respectivement.

Les distances d'interfeuillets sont calculées à partir de la relation de Bragg et en calculant la moyenne des valeurs des distances $nd_{00(3n)}$ (n représente le numéro de l'harmonique) pour un même diffractogramme, et en utilisant le maximum d'harmoniques possibles selon la formule suivante (Xu et Braterman, 2010):

$$d = [d_{003} + 2d_{006} + \dots + nd_{00(3n)}] / n$$

Equation III.1

Les distances interfoliaires calculées par cette équation sont plus exactes, car les différentes valeurs de d calculées pour chaque harmonique ne sont pas exactement les mêmes, la précision est meilleure aux grands angles de diffraction.

les pics de réflexion pointus observés sont une indication que les hybrides obtenus sont bien cristallisés. La décroissance exponentielle de ces pics montre que le matériau synthétisé est un

enchaînement de plaquettes inorganiques, avec une densité atomique et électronique bien plus importante que l'inter-feuillet organique.

Le paramètre a est corrélé à la distance cations-cations dans la couche de type brucite, la valeur de a est fonction de la nature des cations, dans notre cas 0,302 Å à 0,306 nm, des valeurs de a très proche ont été déjà rapportées (Leroux et Coll., 2009 et 2001).

Cependant, la différence est probablement due à la distribution aléatoire des atomes d'aluminium à l'intérieur des feuillets. On observe également un pic large après les harmoniques vers 20° (en 2θ), il correspond à l'empilement des groupements $(CH_2)_n$ de l'anion localisé dans l'espace inter-feuillet des HDL (Iyi et Coll., 2009, Zhou et Coll.2010).

Les diffractogrammes individuels de chaque hybride donne plus de détails pouvant être utilisés dans l'analyse structurale, le diffractogramme de chaque hybride est présenté en annexe I, les valeurs de $d_{\text{intercouche}}$, d_{110} , a et c des hybrides élaborés sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2. Les paramètres cristallographiques obtenus par DRX.

hybrides	d_{003} (nm)	d_{006} (nm)	d_{009} (nm)	$d_{\text{intercouche}}$ (nm)	d_{110} (nm)	$a=2.d_{110}$ (nm)	$c=3.d_{003}$ (nm)
Zn_2Al / C_8	2,447	1,186	0,775	2,381	0,152	0,304	7,143
Zn_2Al / C_{10}	2,524	1,277	0,850	2,544	0,151	0,302	7,632
Zn_2Al / C_{12}	2,401	1,182	0,787	2,377	0,152	0,304	7,131
Zn_2Al / C_{14}	2,517	1,292	0,852	2,574	0,152	0,304	7,722
Zn_2Al / C_{16}	2,850	1,423	0,948	2,851	0,152	0,304	8,553
Zn_2Al / C_{18}	3,100	1,540	1,016	3,073	0,152	0,304	9,219
$Zn_2Al / C_{18 \text{ ol.}}$	3,941	2,053	1,391	4,073	0,153	0,306	12,22
$Zn_2Al / C_{18 \text{ lin.}}$	3,27	1,653	1,077	3,269	0,153	0,306	9,807

Les résultats obtenus montrent une augmentation de l'espace basal pour tous les matériaux hybrides élaborés.

III.5.2. Caractérisation par IR-TF

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet de confirmer la structure observée en DRX, grâce à la présence ou non de liaisons spécifiques, elle permet aussi de vérifier la pureté des

hybrides préparés. La plus grande affinité des ions carbonates vis-à-vis de la structure HDL fait d'eux la principale impureté que l'on peut rencontrer.

Les spectres IR de la phase Zn_2Al carbonatée (Fig. III. 4) présente une bande d'absorption caractéristique des ions carbonates à 1360 cm^{-1} , qui correspond à l'étirement asymétrique de ces carbonates, l'absence de cette bande implique la pureté de nos produits. La phase Zn_2Al carbonatée présente aussi une large bande centrée à 3450 cm^{-1} caractéristique des vibrations des hydroxyles (-OH) et de l'étirement de l'hydrogène libre et de l'hydrogène lié à la couche octaédrique et aux molécules d'eau (Labajos et Coll., 1992 ; Frost et Coll., 2002). L'épaulement remarqué à $3247\text{-}3225\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux molécules d'eau dont l'atome d'hydrogène est lié à l'anion de couche intercalaire (Perez-Ramirez et Coll., 2001). L'épaulement à 3063 cm^{-1} est due à la liaison hydrogène de H_2O avec les ions CO_3^{2-} de l'espace interfoliaire (Perez-Ramirez et Coll., 2001). L'épaulement à 917 cm^{-1} est dû au mode déformation M-OH. Les bandes apparaissant à 763 , 672 et 549 cm^{-1} sont dues au mode de translation Zn-OH, les vibrations de CO_3^{2-} (ν_4 : pliage dans le plan) et le mode translation de Al-OH, respectivement (Kloprogge et Frost, 1999). Les modes de déformation et translation de la liaison M-OH sont observés à 983 , 769 et 775 cm^{-1} (Perez-Ramirez et Coll., 2001; Labajos et Coll., 1992). Les modes de pliage et étirement des liaisons O-M-O et M-O sont observés à 723 et 667 cm^{-1} (Perez-Ramirez et Coll., 2001).

Notons que, les parties du spectre relatives à la structure des plaquettes inorganiques, soit au-delà de 3000 cm^{-1} et sous 1000 cm^{-1} , restent inchangées dans le cas de structure intercalée.

Concernant les matériaux hybrides, les analyses infrarouges des six formulations HDL hybrides (Zn-Al/C_8 , Zn-Al/C_{10} , Zn-Al/C_{12} , Zn-Al/C_{14} , Zn-Al/C_{16} et Zn-Al/C_{18}) présentent des résultats similaires (voir Fig. III. 3), la seule variable est le nombre de groupement (CH_2) dans la chaîne hydrocarbonée de l'acide carboxylique, on observe les mêmes types de liaisons quel que soit le composé, nous les traitons donc ensemble. Les deux autres hybrides $\text{Zn-Al/C}_{18\text{ ol.}}$ et $\text{Zn-Al/C}_{18\text{ lin.}}$ diffèrent uniquement par l'existence de la liaison double.

Il est important aussi de signaler l'absence d'un pic dû à l'acide carboxylique non dissocié à $1705\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$, ce qui indique la pureté des matériaux intercalés obtenus.

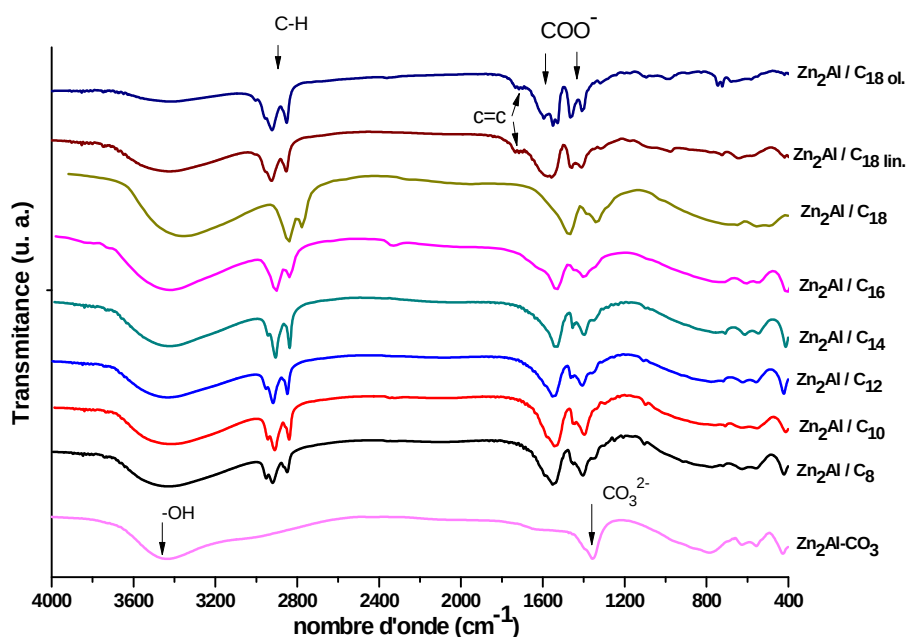


Figure III.3. Les spectres IR-TF des hybrides et de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$

L'analyse infrarouge des HDL hybrides permet de mettre en évidence certaines liaisons présentes dans l'inter-feuillet, les bandes d'absorptions caractéristiques peuvent être clairement observées :

Des bandes d'absorptions de forte intensité localisées à $2915\text{-}2920$ et $2851\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ sont liées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupes CH_2 , respectivement (Labajos et Coll., 1992). Une bande de faible intensité située à 2936 cm^{-1} est due au mode de vibration du groupe $-\text{CH}_2$. Les bandes d'absorptions à $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ et $1412\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ sont liées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrie des anions carboxylates COO^- , elles confirment l'intercalation dans la couche intermédiaire du matériau HDL (Gerds et Coll., 2012 ; Zhou et Coll., 2010 ; Dutta et Robins, 1994 ; Iyi et Coll., 2009 ; Xu et Braterman, 2010 ; Sisti et Coll., 2013 ; Carlino et Hudson, 1994 ; Perez-Ramirez et Coll., 2001)

Des bandes d'absorptions d'intensité moyenne situées à $1466\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement au mode de pliage (ou flexion) de $-\text{CH}_2-$ de la chaîne alkyle (Borja et Dutta, 1992), le mode de basculement du groupe $-\text{CH}_2$ est observé à 716 cm^{-1} (Perez-Ramirez et Coll., 2001). La bande d'absorption à 1382 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation CH_3 (Xu et Braterman, 2010). La bande d'absorption à 1630 cm^{-1} correspond à la vibration de flexion des molécules d'eau de la couche intercalaire (Zhang Z., 2013).

Par ailleurs, Borja et Dutta (1992) ont obtenu des bandes à 1637 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} , qui ont été attribuées à l'acide carboxylique intercalé sous la forme-RCOOH, où H^+ est ionisé dans la couche intercalaire sous la forme $\text{COO}^- \text{H}^+$ (Kloprogge et Frost, 1999).

La figure III.4 montre les spectres IR des hybrides dans la région de vibration du groupe carboxyle à $1750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, ces bandes d'absorption sont similaires à ceux obtenus dans d'autres travaux (Zhang Z., 2013 ; Xu et Braterman, 2010 ; Borja et Dutta, 1992).

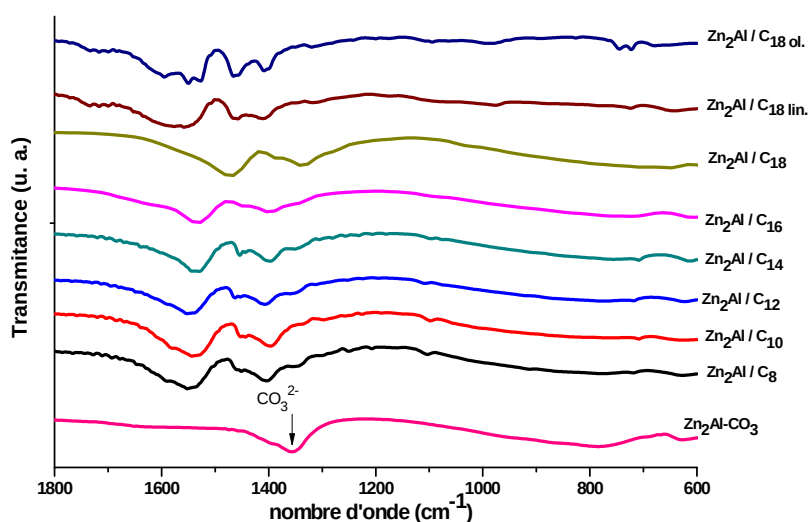


Figure III.4. Les spectres IR-TF des hybrides dans la région de vibration du groupe carboxyle.

On remarque l'absence de la bande caractéristique de l'acide carboxylique non dissocié à 1720 cm^{-1} , ce qui indique encore la pureté des matériaux intercalés obtenus.

La bande d'absorption à 1410 cm^{-1} indiquant le mode de pliage C-O-H n'est pas observée.

La bande d'absorption située à $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ indique la présence de la double liaison C=C dans le cas de C18 ol. et C18 lin.

Les résultats trouvés correspondent aux liaisons attendues; ce qui atteste de la réussite des synthèses.

III.5.3. Caractérisation par ATG

L'analyse thermogravimétrique révèle la présence et la proportion des différents types de molécules au sein des composés analysés. Cette technique apporte des informations plus quantitatives que la diffraction de rayons X et aide à confirmer les interprétations précédentes.

L'analyse des HDL de composition Zinc/Aluminium intercalés avec des ions carbonates sert comme référence pour les autres composés contenant les acides carboxyliques.

La perte de masse des HDL-CO₃ commence à la température ambiante et se termine à 700 °C. d'après la littérature, trois étapes de perte de masse sont observées : la première étape est dans l'intervalle de 25 à 250 °C, elle correspond à la perte d'eau intermédiaire (Rey et Coll., 1992; Rocha et Coll., 1999), la deuxième étape s'étend de 250 jusqu'à 370 °C, elle correspond à la perte des groupes hydroxyles des couches de brucite (Rey et Coll., 1992), la troisième étape est comprise entre 370 et 700 °C, elle représente une combinaison entre la déshydroxylation et la perte de l'anion intercalaire (décarbonatation) (Arizaga et Coll., 2008 ; Reichle, 1985; Miyata et Okada, 1977).

Selon Rey et Coll. (1992) le procédé de décarbonatation commence de 227°C, il chevauche avec la déshydratation, et la teneur en Aluminium n'a pas d'influence sur le comportement thermique des hydrotalcites. Tous les processus thermiques sont avérés être réversible à la température ambiante en contact avec l'atmosphère (Rey et Coll., 1992). Par ailleurs, Klopogge et Frost (1999) affirment que la décarbonatation se produit dans l'intervalle de 80° à 230° C.

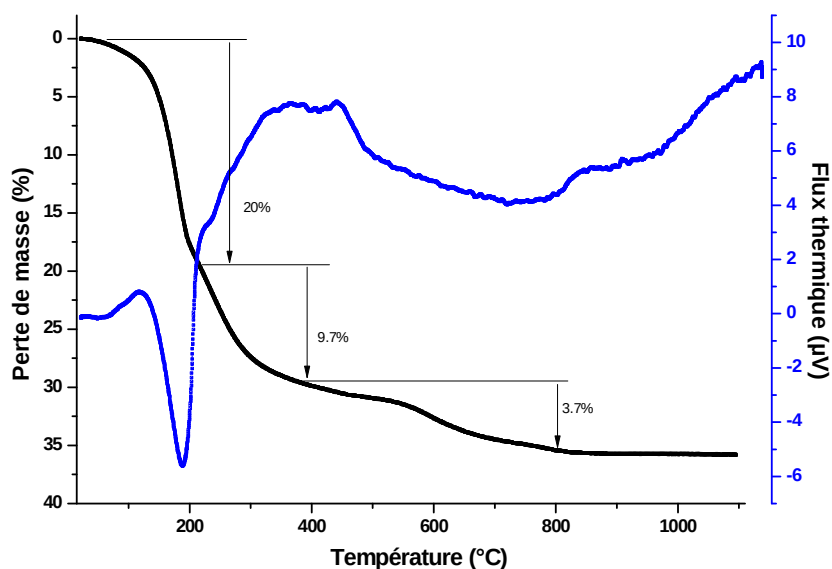


Figure III.5. Courbe ATG/DTG de Zn₂Al-CO₃

Le thermogramme de Zn₂Al-CO₃ préparé est représenté sur la figure III.5, on observe une première perte de masse correspondant à l'évaporation des molécules d'eau physisorbées et à la déshydratation de la structure des HDL, jusqu'à 220°C l'eau représente 20 % de la masse HDL. Une autre étape de perte de masse que l'on attribue à la déshydroxylation des plaquettes

inorganiques est observée entre 220° et 390°C. Enfin une dernière étape qui se situe entre 390° et 800°C, elle représente une combinaison entre la déshydroxylation et la perte de l'anion carbonate.

Concernant les analyses thermogravimétriques des matériaux hybrides Zn_2Al/C_n représentées sur la figure III.6, on remarque une similitude majeure entre les courbes ATG de nos composés, ils seront donc traités ensemble, nous y analyserons leurs singularités s'il y a lieu.

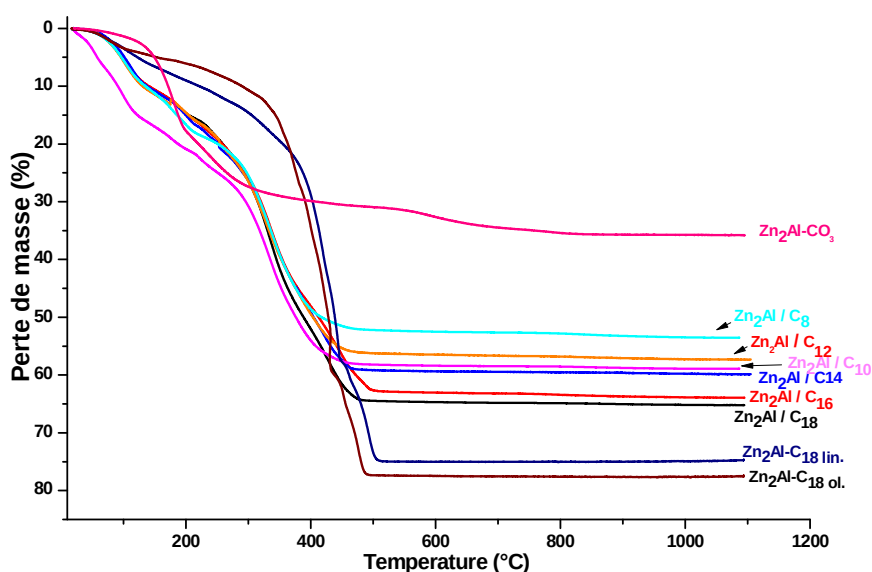


Figure III.6. Courbes de perte de masse par thermogravimétrie des hybrides élaborés

Par rapport à la phase carbonatée, la perte de poids finale des matériaux hybrides à 600°C est de l'ordre du double ou plus, ce résultat montre la proportion des anions organiques dans l'intrafeuillet. On remarque aussi, que la fraction massique de l'eau physisorbée (perdue à 220°C) par les matériaux hybrides est relativement inférieure à celle de la phase carbonatée, la quantité de l'eau physisorbée est plus importante seulement dans le cas Zn_2Al/C_{10} , elle est plus petite dans le cas de $Zn_2Al/C_{18 \text{ lin.}}$ et $Zn_2Al/C_{10 \text{ ol.}}$, ce résultat peut être attribué à l'hydrophobicité des chaînes organiques les plus longues. D'autre part, la fraction massique de l'anion organique intercalé est plus importante dans le cas des hybrides de $Zn_2Al/C_{18 \text{ lin.}}$ et $Zn_2Al/C_{10 \text{ ol.}}$, leur décomposition représente la plus grande perte de masse enregistrée.

On remarque que la perte de masse des matériaux est en corrélation avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion intercalé; plus la masse molaire de l'anion intercalé est importante, plus elle représente un grand pourcentage dans la masse de l'échantillon.

Il ne semble pas y avoir de relation entre le nombre d'atomes de carbone de l'anion intercalé et le taux d'hydratation de nos hybrides, ce résultat peut être expliqué par le fait que les molécules d'eau peuvent être dans l'espace interfoliaire hydrophile à proximité des feuillets hydroxyles, elles sont repoussées par les chaînes alkyles fortement hydrophobes, il n'y a aucune raison pour que ces teneurs soient dépendantes l'une de l'autre.

Les acides carboxyliques utilisés pour l'intercalation ont été soumis à l'analyse thermique (voir Fig. III.7), les courbes de décomposition montrent une seule étape la perte de masse, elle est attribuée à la vaporisation de l'acide carboxylique et ces produits de dégradation, la perte de masse est totale après 400°C.

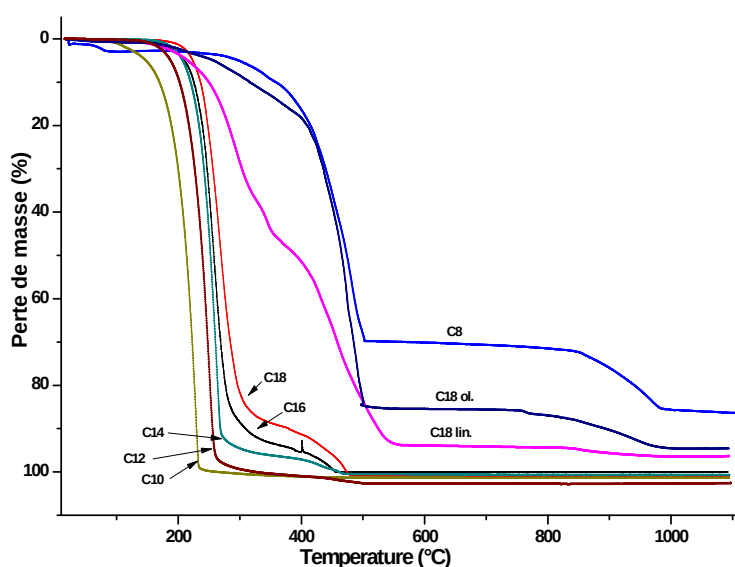
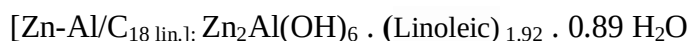
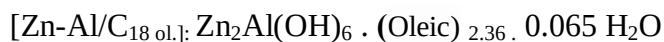
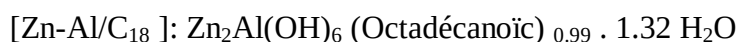
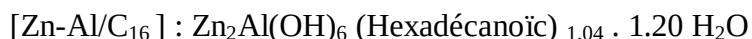
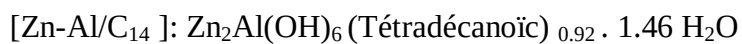
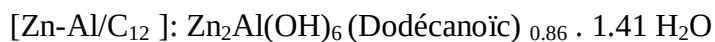
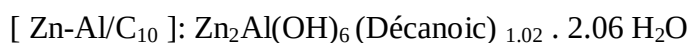
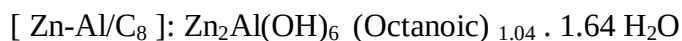


Figure III.7. Courbes de perte de masse par thermogravimétrie des acides carboxyliques.

Individuellement, les décompositions ne se terminent pas à la même température. La tendance ne suit pas les températures d'ébullition. Notons que la chaîne C₈ et C_{18 ol.} sont sous forme de sels sodiques, et par conséquent ils résistent plus à la décomposition, le même constat peut être fait pour le produit C_{18 lin.} de pureté 74%, il contient entre 18-32% de l'acide oleique.

III.5.4. Analyses chimiques

Les analyses élémentaires du Zn, Al, C ont été réalisées au centre d'analyse Vernaison du CNRS en utilisant un plasma inductif à conduction couplé avec la spectroscopie d'émission atomique (ICP/AES). Les compositions chimiques ont été établies à partir des analyses élémentaires.



La composition chimique confirme que la quantité d'anion organique est proche de la capacité d'échange anionique. Par ailleurs, la teneur en anions carboxylates est de l'ordre du double ou plus dans le cas de $\text{Zn}_2\text{Al/C}_{18 \text{ lin.}}$ et $\text{Zn}_2\text{Al/C}_{18 \text{ ol.}}$, pour ces deux hybrides on remarque qu'il y a moins de molécule d'eau dans l'espace intercalaire, ce qui peut être attribué à l'hydrophobicité des chaînes organiques les plus longues. En outre, la composition chimique montre que l'hybride Zn-Al/C_{10} est le plus hydraté. Ces résultats sont en accord avec l'analyse ATG.

III.6. Structure des HDL intercalés

L'effet de la longueur de chaîne d'acide carboxylique sur l'espacement basal a été étudié par le tracer la distance $d_{\text{intercouche}}$ observée par rapport aux nombre d'atomes de carbone de quelques acides carboxyliques par Borja et Dutta (1992) et Itoh et Coll. (2003). Les valeurs de la littérature sont différentes de ceux obtenues dans cette étude, la différence pourrait être due à la présence des impuretés qui ont été incorporées dans les galeries des HDL, à l'éthanol dans le cas des résultats obtenus par Borja et Dutta (1992), et aux ions sodium dans le cas des résultats obtenus par Itoh et Coll. (2003). En outre, Miyata et Kumura (1973) et Meyn et Coll., (1993) ont également signalés une augmentation linéaire de la distance $d_{\text{intercouche}}$ avec une augmentation de la longueur de la chaîne dicarboxylate et d'agent tensio-actifs intercalés dans une matrice HDL.

Les espacements obtenus suggèrent une structure HDL intercalée en bicouche, cette disposition en bicouche est déjà rapporté (Carlino, 1997; Meyn et Coll, 1993). La structure en bicouche est schématiquement illustrée par la figure III.8.

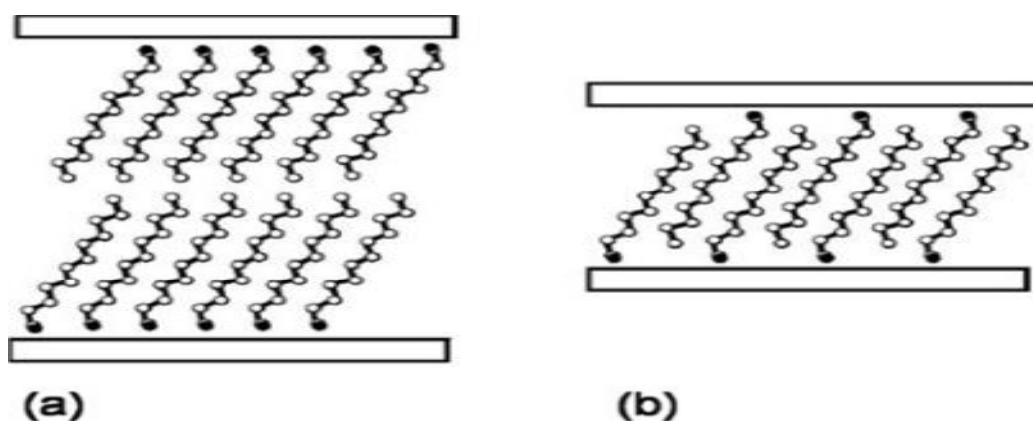


Figure III.8. Représentation schématique de la structure en bicouche d'acide gras intercalé en HDL avec un angle d'inclinaison (Carlino, 1997).

Par ailleurs, Borja et Dutta (1992) rapportent une structure en monocouche pour l'intercalation des laurate (C_{12}), myristate (C_{14}) et palmitate (C_{16}) dans $LiAl_2$. Cependant, la structure en bicouche a été obtenue avec Mg_3Al . Notons que ces structures ont été obtenues en utilisant la méthode de synthèse par échange ionique.

D'autres part, l'assemblage des chaînes dans l'espace interfoliaire des HDL dépend de la méthode de préparation (Zhang et Coll., 2013).

Les résultats obtenus par Kanoh et Coll. (1999) indiquent une structure de stéarate-HDL intercalée de manière réversible en monocouche ou bicouche, en fonction de la température d'intercalation, la taille calculée de l'anion stéarate est de 2,25 nm. Anbarasan et Coll. (2008) rapportent une structure HDL-stéarate intercalé en monocouche à 70 °C, avec un espacement égal à 2,67 nm. Par ailleurs, Zhang et Coll., (2013) rapportent une intercalation d'anion stéarate en structure bicouche avec un espacement de 4,85nm.

Par ailleurs, Saber et Tagaya, (2003a, 2003b et 2007) rapportent l'intercalation des anions stéarates (C_{18}) en bicouche et monocouche dans le matériau HDL formé de Zn-Si avec des espacements intercalaires égales à 3,72 et 3,12 nm, et égales à 3,71 et 2,89 nm dans Zn-Sn, leurs échantillons ont été préparés à la température ambiante pendant 72 heures, d'autres résultats similaires ont également été obtenus avec les anions myristates (C_{14}) intercalés dans les mêmes matrices. Carlino et Hudson (1995) ont signalé des structures mono et bi-couche

pour les anions caprates (C_{10}) et sebaccates (C_{10} dicarboxylique) intercalés en utilisant la méthode de co-précipitation et des réactions thermiques à 150 °C. D'autres part, Inomata et Ogawa (2006) ont obtenu une structure HDL intercalé en bicouche de stéarate et d'oléate à la température ambiante et à 60 °C en utilisant la méthode de réhydratation dans des conditions hydrothermales, cependant, les résultats ont montrés une réaction incomplète. La température s'avère être le paramètre le plus important qui permet de contrôler et obtenir des HDL intercalés hautement cristallins. L'arrangement en monocouche des acides carboxyliques dans les matrices HDL est une situation suggéré par d'autres travaux (Carlino, 1997; Kopka et Coll., 1988; Meyn et Coll., 1990, 1993).

D'autres part, le feuillet HDL impose un angle d'inclinaison entre la normale au feuillet et l'anion, cet angle d'inclinaison est connu, il est considéré comme fixe. En effet, plusieurs études ont conclu à partir de très nombreux édifices HDL hybrides que l'angle d'inclinaison est de 55° (Ayala-Luis et Coll., 2010 ; Xu et Braterman, 2010 ; Meyn et Coll., 1990 ; Kopka et Coll., 1988). d'autres part, un angle d'inclinaison de 61° a été observé pour C18 (Itoh et Coll., 2003).

Connaissant la distance d'interfeuillet à partir des résultats de DRX et la longueur de l'anion introduit, il est possible d'estimer la distance entre deux chaines anioniques (Leroux et Coll., 2001), sachant qu'il existe trois phases possibles : contractée, interdigitée et étendue, leur existence dépendant de l'organisation de l'anion entre les feuillets HDL (Kano et Coll., 1999).

D'après nos résultats, les distances basales changent en fonction du nombre d'atome de carbone. Nous avons voulu vérifier s'il y a une corrélations linéaires entre ces distances basales et le nombre d'atomes de carbone de l'anion intercalé.

Connaissant la longueur des liaisons C-C (1,54 Å), C-H (1,09 Å) et C-O (1,43Å), l'angle entre les carbones de la chaine carboxylique hybridée en sp^3 et du groupement COO^- hybridé en Sp^2 , on peut estimer la longueur de l'anion organique selon son axe le plus long $L(C_n)$ par la relation suivante :

$$L(C_n) = 1,09 + (n-1) \cdot 1,54 \cdot \sin(109,28^\circ/2) + 1,43 \cdot \sin(120^\circ/2)$$

n est le nombre d'atome de carbone dans l'anion organique.

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III.3. Les longueurs des chaînes des anions carboxyliques intercalés

C_n	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
$L(C_n)$ en Å	11.12	13.63	16.14	18.65	21.17	23.68

La figure III.9. montre que les distances basales augmentent d'une façon linéaire avec le nombre d'atome de carbone à partir de C_{12} . Cependant, les distances basales des HDL hybrides de C_8 et C_{10} observées par DRX ne suivent pas la même pente, elles sont plus grandes que la distance basale de C_{12} . Selon la pente de variation des distances basales (de C_{12} à C_{18}) on peut retrouver théoriquement les distances prévues pour les hybrides de C_8 et C_{10} , cet espacement basal est localisé sur la figure par une flèche.

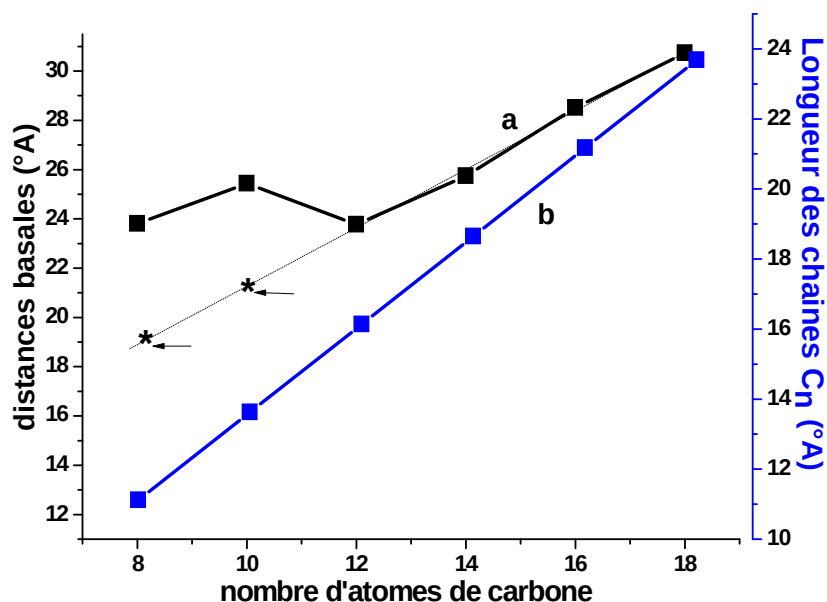


Figure III.9. a) Les distances basales en fonction du nombre d'atome de carbone
b). Longueur des chaînes des anions intercalés en fonction du nombre d'atome de carbone

Les distances basales attendues (retrouver selon le graphe) sont égales à 19 et 21.34 Å pour les hybrides de C_8 et C_{10} respectivement, notons que les distances basales déterminées par DRX pour ces deux cas sont de l'ordre de deux fois la longueur des anions correspondants, ce résultat nous permet de considérer que on a une intercalation en bicouche dans le cas de ces deux anions sans interdigitation et sans angle d'inclinaison.

Le fait qu'il n'y ait pas d'interdigitation mais séparation entre les chaînes anioniques laisse penser que l'intercalation des polymères entre les feuillets HDL hybrides sera facilitée.

Une perturbation similaire de la variation linéaire de l'espacement basale à C_{12} a été déjà observée (Kopka et al., 1988). L'augmentation linéaire de l'espace intercalaire des HDL hybrides en fonction de la longueur de chaîne alkyle a été déjà rapportée (Xu and Brateman, 2007, 2010, Leroux et Coll., 2014).

D'autre part, si on considère l'angle d'inclinaison des chaînes des anions carboxylates par rapport à la normale au plan des couches HDL qui est de l'ordre de 55° , les longueurs effectives occupées par les anions seront donc nettement inférieures.

On peut estimer les distances basales dans le cas d'une intercalation en mono ou bi-couche, en considérant que la distance basale observée par DRX comprend l'épaisseur de la couche cationique qui est égale à $\sim 4,8 \text{ \AA}$ (Anbarasan et Coll., 2005), la distance entre le groupe terminal ionisé de carboxyle et le centre de la couche est de l'ordre de $4 \text{ \AA}$ (Meyn et Coll., 1990), la distance de répulsion hydrophobe-hydrophobe est égale à $3 \text{ \AA}$ en cas d'absence d'interdigitation (Leroux et Coll., 2001).

La possibilité d'une intercalation en bicouche des chaînes de C_{12} , C_{14} , C_{16} et C_{18} semble probable avec une forte interdigitation, l'empilement dense de ces chaînes organiques conduit à une régularité élevée dans l'espace intercalaire comme en témoigne la présence des pics harmoniques des diffractogrammes (Leroux et Coll., 2014).

D'autre part, l'étude de la structure des molécules à intercalés montre que ces tensioactifs sont organisés dans une structure en couches comme en témoigne les nombreuses lignes de diffraction harmoniques de petite largeur à mi hauteur, indiquant de grands domaines de cohérence (figure III. 10. a). Les lignes de diffraction ont été progressivement déplacées vers des valeurs plus petites en 2θ de C_8 à C_{18} indiquant des distances basales plus grandes. Un tel arrangement est bien connu, il a été expliqué par l'empilement de type lipidique des molécules d'agents tensioactifs (Moreno et Coll., 2007 ; Bickerstaffe et Coll., 2006; Kajiyama et Coll., 1992).

La figure III. 10. b. montre la variation linéaire des distances basales des molécules tensioactives en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne carboxylique de C_{10} à C_{18} , le C_8 ne suit pas la même pente, la différence est attribuée d'une part au volume du contre anion Na^+ ($r = 1.8 \text{ \AA}$) qui est plus volumineux que H^+ ($r = 0.25 \text{ \AA}$), et d'autre part à la différence dans la longueur des deux liaisons O-Na ($2.4 \text{ \AA}$) et O-H ($0.96 \text{ \AA}$), en tenant compte de ces différences on retrouve exactement la distance basale de C_8 -H localisée dans ce graphe par une flèche à $18.41 \text{ \AA}$.

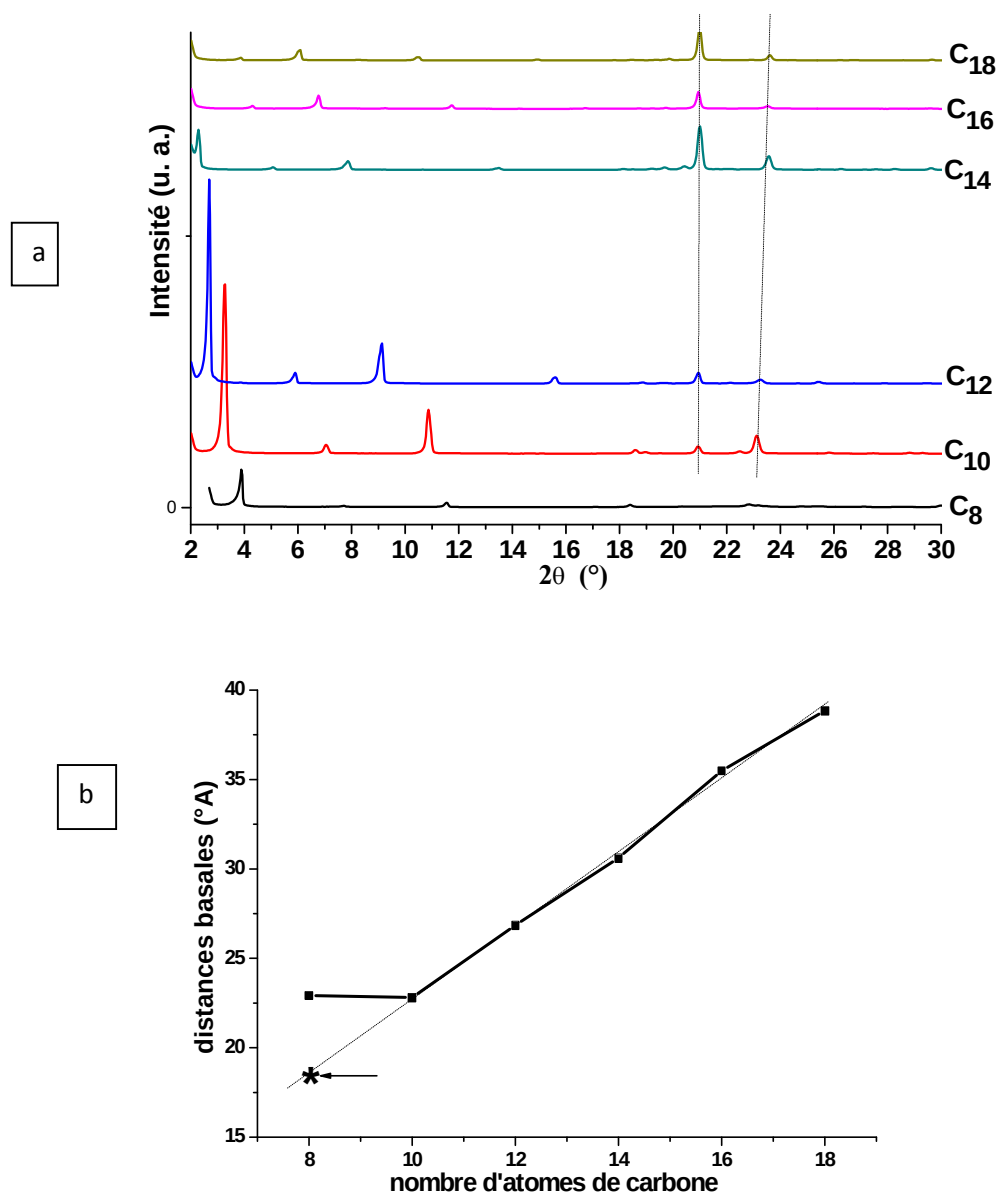


Figure III.10. a). DRX des acides carboxyliques b). distances basales des molécules tensioactives en fonction du nombre d'atomes de carbone

On note que les distances basales des acides carboxyliques déterminées par DRX sont supérieures aux longueurs des anions de ces acides estimées par le calcul, où les distances de répulsion entre ces molécules n'ont pas été prises en compte.

La distance dans le plan de l'intrafeuillet $hk0$ a été visualisée par des raies de diffraction à 2θ égale $21,62^\circ$ et $24,2^\circ$ quelque soit la longueur des chaînes carboxyliques (fig. III. 10. b), au-delà de ces valeurs d'angle aucune raie de diffraction n'est observée en raison d'un effet anisotrope fort de l'assemblage moléculaire des couches d'agents tensioactifs (Xu et Coll., 2004, Leroux et Coll., 2014).

Le pic observé à $2\theta = 21,62^\circ$ ($d=4,11\text{\AA}$) correspond à un plan formé par les feuillets des groupements COOH, qui sont les mêmes dans tous ces acides, ce pic n'est pas observé dans le cas de $C_8\text{-Na}$. La position de ce pic permet de remonter au paramètre cristallographique $a = 2.d_{110}$. Dans le cas d'un HDL hybride, a correspond à la distance entre deux cations métalliques, ce paramètre a correspond à la distance entre deux groupements COOH dans le cas de la molécule organique libre,.

Dans le cas des HDL formés de Zinc-Aluminium, le pic de l'intrafeuille (110) se situe à $2\theta = 61^\circ$ soit $a = 3,04\text{\AA}$. Dans le cas où le rapport $Zn/Al = 2$, ceci conduit à une distance moyenne statistique entre deux cations trivalents Al^{3+} de $a\sqrt{3}$ (Taviot-Gueho et Coll.,2005 ; Leroux et Coll.,2001), cette distance de $5,26\text{\AA}$ est calculée à partir d'un modèle idéal ordonné rendant compte de la substitution M^{2+}/M^{3+} . Par analogie, cette distance correspond à la distance entre deux groupements COOH dans le cas de molécule organique, puisque l'excès de charge à compenser est présent au niveau des cations Al^{3+} , à $2\theta = 21,62^\circ$ ($d = 4,11\text{\AA}$), par conséquent ; la distance moyenne statistique entre deux groupement COOH dans un acide carboxylique à l'état libre est $a\sqrt{3} = 14,24\text{\AA}$.

III.7. Conclusion

L'intercalation d'anions organiques est un aspect important dans la chimie des hydroxydes doubles lamellaires et pour le développement de nanocomposites polymère-HDL. Dans le présent chapitre, nous avons intercalé des anions carboxylates ayant le nombre d'atome carbone de 8 à 18 dans la couche intermédiaire d'une matrice Zn_2Al . Les différents hybrides élaborés sont caractérisés par DRX et IR-TF. La présence des anions carboxylates au sein de l'édifice lamellaire de matériaux HDL est confirmée. Le comportement thermique est également examiné par ATG. Les compositions chimiques ont été établies à partir des analyses élémentaires (ICP/AES).

Les distances basales obtenues après intercalation sont en accord avec un agencement des ions organiques dans une structure en bi-couche avec un certain degré d'inclinaison et de chevauchement entre les chaînes hydrocarbonées opposées.

A notre connaissance, les matériaux hybrides Zn_2Al/C_8 et Zn_2Al/C_{18} lin. sont nouveaux, par contre Zn_2Al/C_{14} n'a été rapporté dans la littérature qu'une seule fois sur une matrice de Fe^{II} - Fe^{III} (Ayala-Luis et Coll. 2010).

III.7. Bibliographie

- Anbarasan R., Lee W.D., Im S.S., (2005). Bull. Mater. Sci. 28: 145-149.
- Anbarasan R., Lee W., Im S.S. (2008). J. Serb. Chem. Soc 73:321-331
- Arizaga G. G. C., Mangrich A. S., Gardolinski J. E. F. d-C, Wypych F. (2008). Journal of Colloid and Interface Science 320 : 168-176
- Ayala-Luis K.B., Koch C.B., Hansen H.C.B., (2010). Applied Clay Science 48 : 334-341.
- Bickerstaffe A.K., Cheah N.P., Clarke S.M., Parker J.E., Perdigon A., Messe L., Inaba A., (2006). J. Phys. Chem. B 110, 5570-5575.
- Borja M., Dutta K., (1992). J. Phys. Chem. 96 : 5434-5444.
- Carlino S., (1997). Solid State Ionics 98 :73-84.
- Carlino S., Hudson M.J., (1995). Journal of Materials Chemistry 5 : 1433-1442.
- Carlino S., Hudson M.J., (1994). Journal of Materials Chemistry 4 : 99-104.
- Clearfield A., Kieke M., Kwan J., Colon J.L., Wang R.C., (1991). Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 11 : 361-378.
- Costantino U., Ambrogi V., Nocchetti M., Perioli L., (2008). Microporous and Mesoporous Materials 107 : 149-160.
- Dutta P.K., Robins D.S., (1994). Langmuir 10 : 4681-4687.
- Frost R.L., Martens W., Duong L., Klopogge J.T. (2002). J. Mater. Sci. Lett. 21: 1237- 1239.
- Gerds N., Katiyar V., Koch C. B., Risbo J., Plackett D., Hansen H. C. B., (2012). Applied Clay Science 65/66 : 143-151.
- Hennous M., Derriche Z., Privas E., Navard P., Verney V., Leroux F., (2013). Applied Clay Science 71 : 42-48.
- Inomata K. and Ogawa M., (2006). Bull. Chem. Soc. Jpn. 79 : 336-342.
- Itoh T., Ohta N., Shichi T., Yui T., Takagi K., (2003). Langmuir. 19: 9120-9126.
- Iyi N., Tamura K., Yamada H., (2009). Journal of Colloid and Interface Science 340 : 67-73.
- Kajiyama T., Oishi Y., Uchida M., Tanimoto Y., Kozuru H., (1992). Langmuir 8, 1563-1569.
- Kanoh T., Shichi T., Takagi K., (1999). Chemistry Letters, 2 : 117-118.
- Klopogge J.T., Frost R.L. (1999). Appl. Catal. A. 1814: 61-74.
- Kopka H., Beneke K., Lagaly G., (1988). J. Colloid and Interface Science 123 : 427-436.
- Labajos F.M., Rives V. and Ulibarri M.A., (1992). J. Mat. Sci. 27:1546-1552.
- Lal J., Sharma M., Gupta S., Parashar P., Sahu P., Agarwal D.D., (2012). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 352 : 31-37.
- Leroux F., Dalod A., Hennous M., Sisti L., Totaro G., Celli A., Coehlo C., Verney V. (2014). Applied Clay Science 100 : 102-111
- Leroux F., Illaïk A., Verney V.,(2009). J. Colloid and Interface Science 332: 327-335.
- Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., Chauviere S., Forano C., Besse J.-P., (2001). Journal of Materials Chemistry, 11 : 105-112.
- Leroux F., Moujahid M., Taviot-Gueho C., Besse J.-P., (2001). Solid State Science, 3 : 81-92.
- Manzi-Nshuti C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gasco M.M., Hossenlopp J.M., Wilkie C.A., (2009). ACS Symposium Series, vol. 1013 : 35-46.
- Meyn M., Beneke K. and Lagaly G., (1993). Inorg. Chem. 32 : 1209-1215.
- Meyn M., Beneke K., Lagaly G., (1990). Inorganic Chemistry 29 : 5201-5207.

- Miyata S., Kumura T., (1973). Chem. Lett. : 843-848.
- Miyata S., Okada A., (1977). Clays Clay Miner. 25: 14-18.
- Moreno E., Cordobilla R., Calvet T., Cuevas-Diarte M.A., Gbabode G., Negrier P., Mondieig D., Oonk H.A.J., (2007). New J. Chem. 31, 947-957.
- Newman S.P., Jones W., (1998). New J. Chem. 105-115.
- Perez-Ramirez J., Mul G., Kapteijn F. and Moulijn J.A. (2001). J. Mater. Sci. 11: 2529-2536.
- Reichle W.T. (1985). J. Catal. 94 : 547-557.
- Rey F., Fornés V. and Rojo J.M. (1992). J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88: 2233-2238.
- Rocha J., del Arco M., Rives V., Ulibarri M. A. (1999). J. Mater. Chem. 9: 2499-2503.
- Saber O., Tagaya H., (2007). J. Porous Mater. 16(1) : 81-89.
- Saber O., Tagaya H., (2003a). J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.45:109-116.
- Saber O., Tagaya H., (2003b). J. Porous Mater. 10: 83-91.
- Sisti L., Totaro G., Fiorini M., Celli A., Coelho C., Hennous M., Verney V., Leroux F., (2013). Journal of Applied Polymer Science. 130(3) : 1931-1940.
- Taviot-Gueho C., Leroux F., Payen C., Besse J.-P., (2005). Appl. Clay Sci., 28:111-120.
- Wang B., Zhang H., Evans D.G., Duan X., (2005). Mater.Chemistry & Physics 92:190- 196.
- Wang S., Song X., (2011). Advances in Materials Research 174 : 362-365.
- Xu Z.P., Braterman P.S., Yu K., Xu H., Wang Y., Brinker C.J., (2004). Chem. Mater. 16, 2750-2756.
- Xu Z.P., Braterman P.S., (2007). J. Phys. Chem. C 111,4021-4026.
- Xu Z., Braterman P., (2010). Applied Clay Science, 48 : 235-242.
- Zhang Z., Chen G., Xu K., (2013). Applied Clay Science 72 : 206-210.
- Zhou Q., Verney V., Commereuc S., Chin I.-J., Leroux F., (2010). Journal of Colloid and Interface Science 349 : 127-133.

Chapitre IV

Préparation et caractérisation
des nanocomposites de
polyesters

IV.1. Introduction

Le développement des polymères biosourcés (d'origine biologique) et biodégradables a suscité un grand intérêt dans la science des matériaux pour la protection de l'environnement. Les polyesters représentent une classe de polymère respectueux de l'environnement très prometteuse, parmi eux, le PBS, PBAT et PLA, ces matériaux présentant plusieurs caractéristiques importantes. Des efforts considérables sont actuellement axés sur l'amélioration de leurs propriétés en vue d'applications finales plus larges.

L'utilisation de différents types de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques des matériaux polymères avec un coût de revient moins élevé (Zhou et Coll., 2010 ; Manzi-Nshuti et Coll., 2009). La taille nanométrique des charges HDL que l'on insère dans la matrice de polymère conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces (Leroux et Coll., 2009), c'est cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice du polymère et la charge qui explique les propriétés particulières des nanocomposites (Illaik et Coll., 2008).

Le facteur d'échelle et la surface d'interaction polymère/charge assurent les propriétés mécaniques et physiques, qui sont comparables (voire très supérieures dans certains cas) à celles obtenues avec les charges traditionnelles, et cela avec un taux de charge nettement plus faible de 5 à 10% contre 40% et plus pour les charges usuelles. En outre, ces faibles taux de chargement ont comme énorme avantage de ne pas agir de façon significative sur certaines propriétés intrinsèques des polymères (notamment la transparence, la densité).

Un nanocomposite polymère avec des charges de type argile ou HDL peut se présenter sous trois formes de structures différentes: microcomposite, nanocomposite intercalé ou exfolié, en fonction de la répartition des charges dans le polymère. Selon la structure obtenue, les propriétés sont différentes (Zhou et Coll., 2010), l'analyse par DRX montre ces trois possibilités :

- Lorsque les charges sont exfoliées, sans tenir compte des réflexions du polymère, les diffractogrammes montrent uniquement les réflexions caractéristiques des intrafeuillet des HDL hybrides, situées vers 34° et 60° (en 2 θ) car les feuillets ne sont plus empilés de manière régulière, et par conséquent, l'empilement ne diffracte plus.
- Lorsque le polymère est intercalé entre les feuillets, on observe les réflexions des intrafeuillet, ainsi que des réflexions dans un domaine angulaire déplacé vers les bas angles

(en 2d), ce qui traduit une distance entre deux feuillets consécutifs supérieure à celle du matériau hybride.

- Lorsqu'il n'y a pas d'intercalation de polymère dans la charge hybride, on continue à observer les mêmes réflexions caractéristiques des HDL hybrides aux mêmes positions angulaires, ce qui traduit une mauvaise miscibilité entre l'HDL organique et le polymère.

Pour vérifier l'état de dispersion des charges après leur incorporation dans le polymère, on dispose de la DRX comme analyse qualitative, le nanocomposite devra être mis sous forme de film, à l'aide d'une presse chauffante. On note que l'analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) montre la microstructure dans une région de l'espace très limitée (Zhou et Coll., 2010) d'où le recours à l'analyse rhéologique, cette dernière donne un aperçu plus générale sur la dispersion de la charge dans le polymère, et permet de voir l'évolution des propriétés viscoélastiques du nanocomposite, sachant que la viscoélasticité d'un polymère est liée à sa masse molaire moyenne et à la mobilité des chaînes.

Il sera alors possible, par le calcul, de remonter à la valeur de la viscosité du matériau et en déduire les interactions entre les charges HDL hybrides et le polymère à travers les propriétés observées dans la zone terminale (faibles valeurs de γ). On en déduira ainsi, à l'état fondu, si les charges ont un effet plutôt renforçant ou plastifiant.

Les propriétés obtenues en rhéologie sont intéressantes, puisque au delà de l'idée que les charges HDL-organiques doivent amener du renfort, il semble que les effets de plastification ou de renfort puissent être plus ou moins rationalisés en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de la molécule tensioactive (Sisti et Coll., 2013).

IV.2. Préparation des nanocomposites par extrusion

L'extrusion est l'une des techniques de transformation des matières thermoplastiques les plus utilisées, elle se caractérise par un chauffage et par un malaxage permettant la préparation de matière plastique. La température d'extrusion est choisie en fonction de la température de fusion de la matière extrudée. La température et la durée d'extrusion du PLA, PBS et PBAT, sont égales à : 170°C (5 min), 120°C (5 min) et 140°C (10 min) respectivement, lorsque ces températures sont atteintes, le polymère et la charge hybride sont introduits simultanément dans l'extrudeuse en petites quantités. La manipulation est effectuée à une vitesse de rotation de 100 tours/min. Il a été nécessaire d'optimiser ces paramètres pour avoir un mélange homogène.

On a utilisé une extrudeuse bi-vis de laboratoire (Figure IV.1) dont le principe de fonctionnement est le suivant: la matière brute sous forme de granulés de polymère et la poudre d'HDH hybride sont entraînées par les filets d'une vis sans fin de type Archimède qui tourne dans un fourreau équipé d'un dispositif de régulation de température. La matière passe de l'état solide à l'état fondu par plastification puis traverse la filière en tête de l'extrudeuse, l'extrudât est récupéré sous forme de cordon. La figure suivante montre l'appareil utilisé pour l'extrusion des nanocomposites préparés.



Figure IV.1. Mini extrudeuse de laboratoire.

L'extrudeuse utilisée permet de faire des compounds en faible quantité (7 cm^3), l'appareil est de type: Haake Force Feeder Minilab, le fabriquant est Thermo-electron corporation.

IV.3. Préparation des films des nanocomposites

les films de polymère et des nanocomposites ont été obtenus à partir des extrudats, par compression entre deux feuilles de téflon placées entre deux plaques métalliques, qui sont elles-mêmes déposées entre deux plateaux d'une presse hydraulique manuelle (Figure IV.2). Ces plateaux sont préalablement réglés à des températures légèrement supérieures à la température de fusion du polymère. La pression a été ajustée à 200 bars pour une durée de l'ordre de 30 secondes. Les films sont refroidis à la température ambiante, leur épaisseur est de l'ordre de 200 à 300 μm . La figure suivante montre l'appareil utilisé pour la préparation des films des nanocomposites.



Figure IV.2. Presse à plateaux chauffants.

La presse hydraulique à plateaux chauffants utilisée pour la préparation de film de polymère est de type Darragon, fabriquée en France (1985).

IV.4. Analyse des nanocomposites par DRX

IV.4.1. Cas des nanocomposites de PBS

Pour la caractérisation des nanocomposites par la diffraction de rayons X nous avons utilisé comme référence le polymère sans charge, son diffractogramme montre un pic de diffraction intense correspondant au plan (110) situé à $22,9^\circ$ ($d_{110}=3,95 \text{ \AA}$), d'autres pics d'intensité plus faibles caractéristiques des plans (021), (020) et (111) apparaissent aux angles 2θ égales à 22° ($d_{021}=4,11 \text{ \AA}$), $19,7^\circ$ ($d_{020}=4,54 \text{ \AA}$), et $29,3^\circ$ ($d_{111}=3,12 \text{ \AA}$) respectivement, des résultats similaires sont rapportés dans la littérature (Zhou et Coll., 2010 ; Sisti et Coll., 2013 ; Hennous et Coll., 2013, Leroux et Coll., 2014).

les DRX des nanocomposites PBS- $\text{Zn}_2\text{Al/C}_n$, présentent des raies de diffraction caractéristiques du polymère (Figure IV.3.a et b), c'est-à-dire sans modification ni en largeur, ni en position des raies de diffraction, indiquant ainsi une structure polymorphe, ce qui implique que les domaines de cristallisation de PBS ne sont pas perturbés par la présence tactoïdes des hybrides. D'autres part, cela signifie que la structure du PBS n'est pas perturbée par le procédé d'extrusion.

Les nanocomposites polymères présentent des structures intercalées, puisque les pics de diffraction des charges hybrides sont observés mais décalés par rapport à aux distances interlamellaires initiales. La figure IV.3.a montre les DRX des nanocomposites polymères de PBS élaborés.

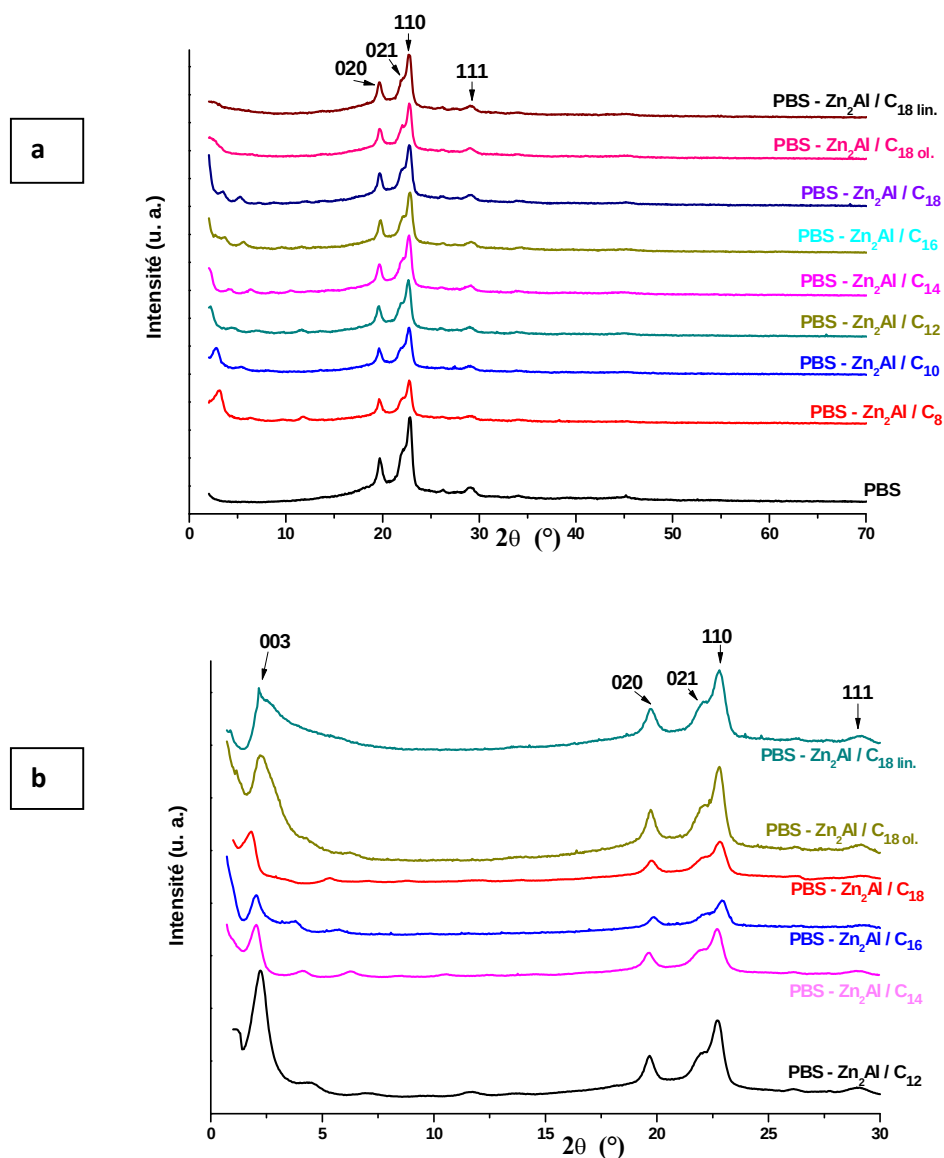


Figure IV.3. Les diffractogrammes des nanocomposites PBS-Zn₂Al/C_n

a). Analyse entre 2° et 70° **b).** analyse entre 1° et 30°

Les réflexions basales pour quelques nanocomposites sont uniquement observées grâce à l'analyse au bas angles représentée sur la figure IV.3.b. rappelons que les distances interlamellaires de tous les hybrides élaborés sont regroupées dans le tableau III.2 .

On remarque une augmentation des distances interlamellaires des nanocomposites de PBS par rapport aux distances des hybrides correspondant, ce qui indique une intercalation des chaînes de PBS entre les feuillets des HDL hybrides. Aucun cas d'exfoliation n'est constaté. L'augmentation de l'espacement basal (d) des nanocomposites par rapport aux matériaux hybrides est représentée dans le tableau IV.1:

Tableau IV.1. L'augmentation de l'espacement basal (d) des nanocomposites par rapport aux matériaux hybrides.

Polym.-hybride	d (nm) nanocomposite de PBS	d (nm) nanocomposite de PBAT
Polym.-Zn ₂ Al / C ₈	0.42	0.86
Polym.-Zn ₂ Al / C ₁₀	0.68	0.68
Polym.-Zn ₂ Al / C ₁₂	1.61	1.56
Polym.-Zn ₂ Al / C ₁₄	1.72	1.87
Polym.-Zn ₂ Al / C ₁₆	2.09	2.33
Polym.-Zn ₂ Al / C ₁₈	1.85	2.15
Polym.-Zn ₂ Al / C _{18 ol.}	3.94	0.03
Polym.-Zn ₂ Al / C _{18 lin.}	3.13	0.89

On remarque aussi que l'augmentation de l'espacement basal des nanocomposites s'accorde en générale avec la longueur des chaînes organiques intercalées. Le maximum de diffusion des chaînes de PBS entre les plaquettes HDL Hybrides est constaté dans le cas des carboxylates insaturés.

IV.4.2. Cas des nanocomposites de PLA

L'étude au diffraction de rayons X montre que le type de PLA utilisé présente un caractère amorphe, une seule réflexion large centrée à $2\theta = 16,5^\circ$ est observée (Figure IV.4), elle correspond à un espacement de 0.534 Å. Ce résultat est déjà reporté (Krikorian et Pochan, 2003 ; Gerds et Coll., 2012), les autres espacements habituels de PLA ne sont pas observés. Les DRX des nanocomposites de PLA-Zn₂Al/C_n regroupés dans la figure IV.4 présentent en générale des raies de diffraction caractéristiques du PLA, ce qui implique que ces domaines de cristallisation ne sont pas perturbés ni par la présence tactoïdes des hybrides ni par l'extrusion.

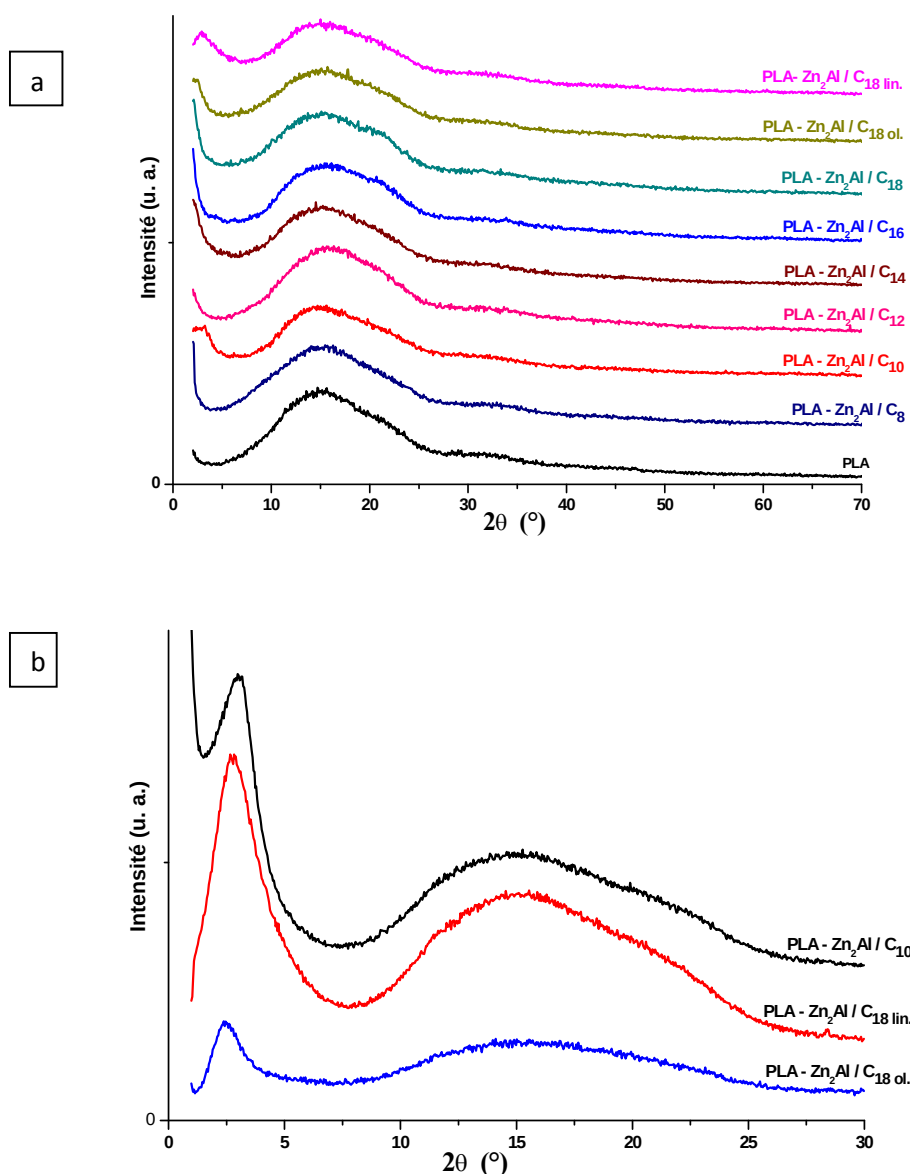


Figure IV.4. Les diffractogrammes des nanocomposites PLA-Zn₂Al/C_n

a). Analyse entre 2° et 70° **b).** analyse entre 1° et 30°

Les nanocomposites PLA-Zn₂Al/C₁₀, PLA-Zn₂Al/C₁₈ ol. et PLA-Zn₂Al/C₁₈ lin. présentent une structure intercalée, puisque les pics de diffraction des charges hybrides sont observés mais décalés par rapport aux distances interlamellaires initiales. Rappelons que les diffractogrammes des matériaux hybrides sont présentés dans la figure III.2. Une analyse aux bas angles représentée sur la figure IV.4.b permet de déterminer la distance interlamellaire de ces nanocomposites, son augmentation indique l'intercalation des chaînes de PLA entre les feuillets HDL hybrides.

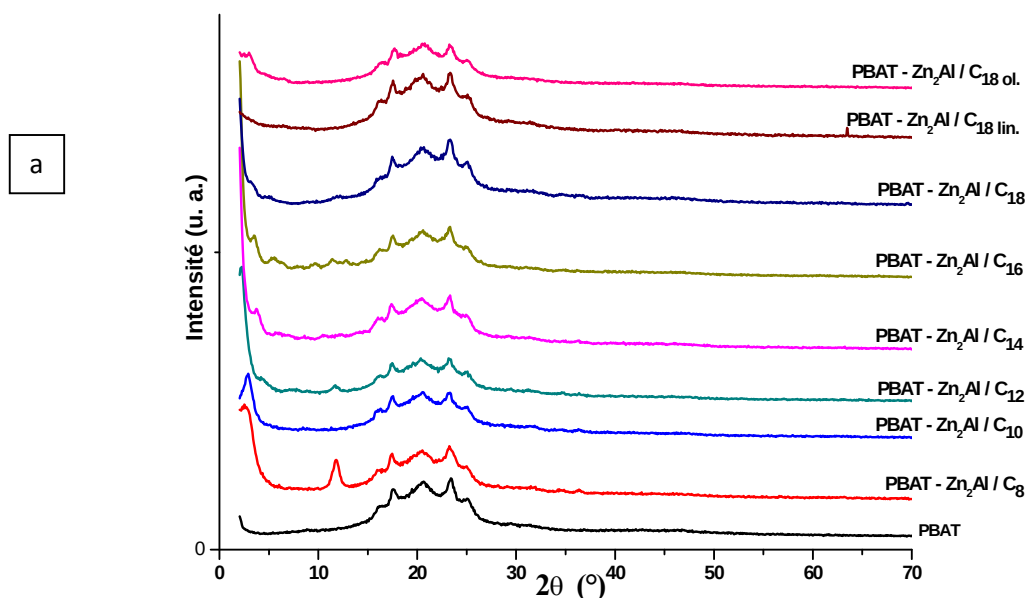
Les distances interlamellaires des nanocomposites de PLA varie dans l'ordre suivant : $\text{PLA-Zn}_2\text{Al/C}_{18\text{ol.}} > \text{PLA-Zn}_2\text{Al/C}_{18\text{lin.}} > \text{PLA-Zn}_2\text{Al/C}_{10}$

En ce qui concerne les autres nanocomposites de PLA, nous signalons le cas d'exfoliation de la structure HDL Hybride.

D'autres structures de PLA intercalés sont signalées avec HDL organo-modifié par laurate ($\text{Mg}_3\text{Al/C}_{12}$), avec l'observation d'agglomération (Katiyar et Coll., 2011). Par ailleurs Mahboobeh et Coll. (2010) rapportent l'exfoliation du $\text{Mg}_3\text{Al/C}_{18}$ dans le PLA.

IV.4.3. Cas des nanocomposites de PBAT

Les résultats de l'analyse par DRX montrent que le diffractogramme de PBAT est en accord avec la littérature (Kuwabara et Coll., 2002 ; Chivrac et Coll., 2007 ; Mukherjee et Coll., 2014). On remarque cinq pics apparaissant aux angles : $16,4^\circ$, $17,4^\circ$, $20,6^\circ$, $23,2^\circ$ et $24,7^\circ$ (en 2 θ). Les diffractogrammes des nanocomposites PBAT- $\text{Zn}_2\text{Al/C}_n$, présentent des raies caractéristiques du polymère (figure IV.5.) sans modification ni en largeur, ni en position des raies, indiquant qu'il n'y pas de changement dans la structure cristalline de PBAT, ce qui montre aussi que ces domaines de cristallisation du polymère ne sont pas perturbés par la présence tactoïdes des hybrides ou par l'extrusion.



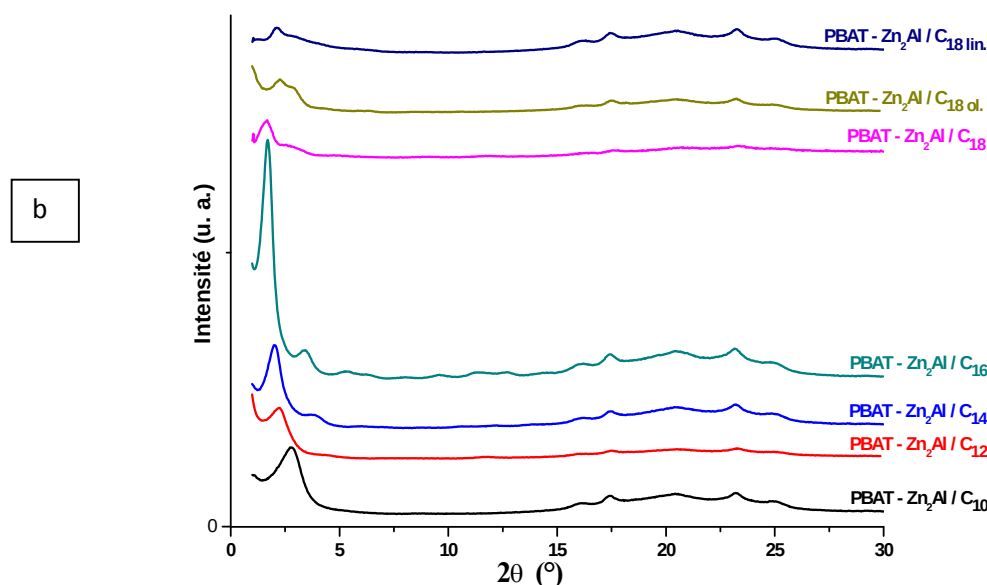


Figure IV.5. Les diffractogrammes des nanocomposites PBAT- $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_n$

a). Analyse entre 2° et 70° **b).** analyse entre 1° et 30°

L'analyse au DRX des nanocomposites polymères montre des structures intercalées, puisque les pics de diffraction des charges hybrides sont observés mais décalés par rapport aux distances interlamellaires des hybrides, celles-ci sont présentées dans la figure III.2 et calculées dans le tableau III.2. L'analyse aux bas angles représentée sur la figure IV.5.b permet de déterminer avec plus de précision la distance interlamellaires. L'augmentation de l'espacement basal est interprétée par la diffusion des chaînes de PBAT entre les plaquettes des HDL organo-modifiées. Aucun cas d'exfoliation n'est constaté. L'augmentation de l'espacement basal (d) des nanocomposites par rapport aux matériaux hybrides est représentée dans le tableau IV.1.

On remarque que l'augmentation de l'espacement basal des nanocomposites est en générale en accord avec les distances interlamellaires des hybrides, le minimum de diffusion des chaînes de PBAT entre les plaquettes des HDL hybrides est constaté dans le cas des carboxylates insaturés, donc il y a une plus grande facilité d'intercalation de PBAT dans l'HDL organo-modifié contenant des anions saturés.

Il est également intéressant de rappeler que lorsque la Cloisite a été dispersée dans le mélange PLA/PBAT, les plaquettes de nanoargile sont localisées à l'interface (Li et Coll., 2011), elles améliorent l'adhérence entre les deux polymères sans dispersion dans l'un d'entre eux.

IV.5. Analyse par rhéologie à l'état fondu

Pour caractériser les changements dans la microstructure, la rhéologie à l'état fondu en régime viscoélastique linéaire est examinée, elle nous informe sur l'état de dispersion des particules HDL et sur les interactions particules-polymère.

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble, ainsi les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire du matériau, en particulier les grandeurs rhéologiques déterminées dans la zone terminale (quand $\omega \rightarrow 0$), qui rendent compte de l'évolution physique du matériau à l'échelle moléculaire, ce domaine des faibles fréquences est caractéristique des interactions entre les chaînes de polymères et la charge.

IV.5. 1. Cas des nanocomposites de PBS

Dans le cas de PBS, on remarque que la viscosité complexe devient indépendante de la fréquence dans le domaine des faibles fréquences, la figure IV.6. montre un plateau dans cette zone. Le comportement de PBS est caractéristique d'un fluide newtonien où la relaxation des chaînes est complète.

Concernant les nanocomposites de PBS on observe une augmentation de la viscosité complexe par rapport à celle du polymère seul, cette différence devient moins nette dans le cas de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{18 \text{ lin.}}$. L'augmentation de la viscosité complexe aux faibles fréquences varie dans l'ordre suivant :

$\text{PBS} \approx \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{18 \text{ lin.}} < \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{10} < \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_8 < \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{16} < \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{18 \text{ ole.}} < \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{18} < \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{14} \approx \text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{12}$

La restriction de la relaxation des chaînes de polymère ou d'un nanocomposite est habituellement observée par une augmentation des modules élastiques et visqueux ainsi que par une augmentation de la température de transition vitreuse (Salomon et Coll., 2001).

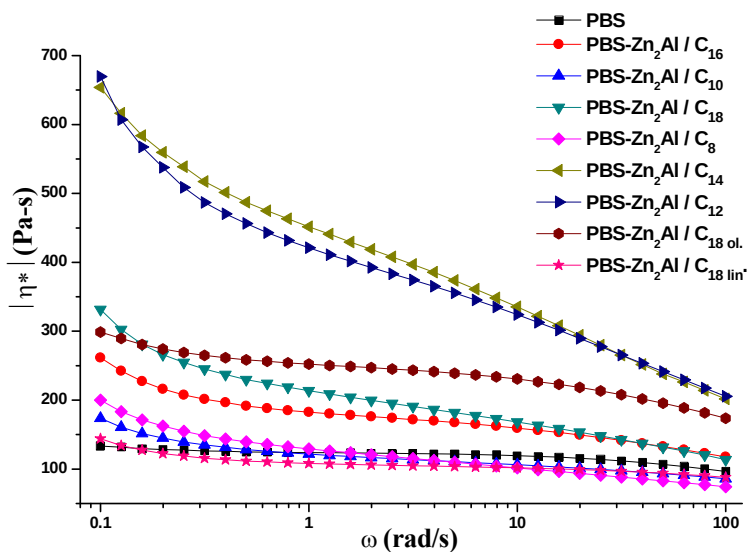


Figure IV.6. Courbes de viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ de PBS et ces nanocomposites.

On note que quelque soit la nature des phases hybrides, la viscosité complexe est améliorée par rapport au PBS seul, cette augmentation est de l'ordre de 400% pour les charges de Zn₂Al/C₁₂ et Zn₂Al/C₁₄. Ce changement de la viscosité complexe est généralement interprété par l'interaction entre les HDL hybrides et les chaînes du polymère, les plaquettes HDL agissent en tant que barrière qui empêche le polymère de s'écouler, cette explication a été déjà rapportée pour d'autres nanocomposites (Krishnamoorti et Giannelis, 1997, Zhou et Coll., 2010).

Dans le cas de l'hybride Zn₂Al/C₁₈, on remarque que les charges Zn₂Al/C₁₈ lin. et Zn₂Al/C₁₈ ol. n'améliorent pas les propriétés mécaniques du polymère, ce comportement peut être attribué à l'excès des anions physisorbés sur les feuillets des HDL (voir la composition chimique), ces anions d'acides gras plastifient le PBS.

Les modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') représentés sur la figure IV.7. a et b, confirment le comportement de PBS comme un fluide newtonien, où G' et G'' dépendent de la fréquence, la relaxation des chaînes dans la zone de faibles fréquences est complète. Les modules G' et G'' des nanocomposites sont superposables avec ceux de PBS à ces fréquences de cisaillement.

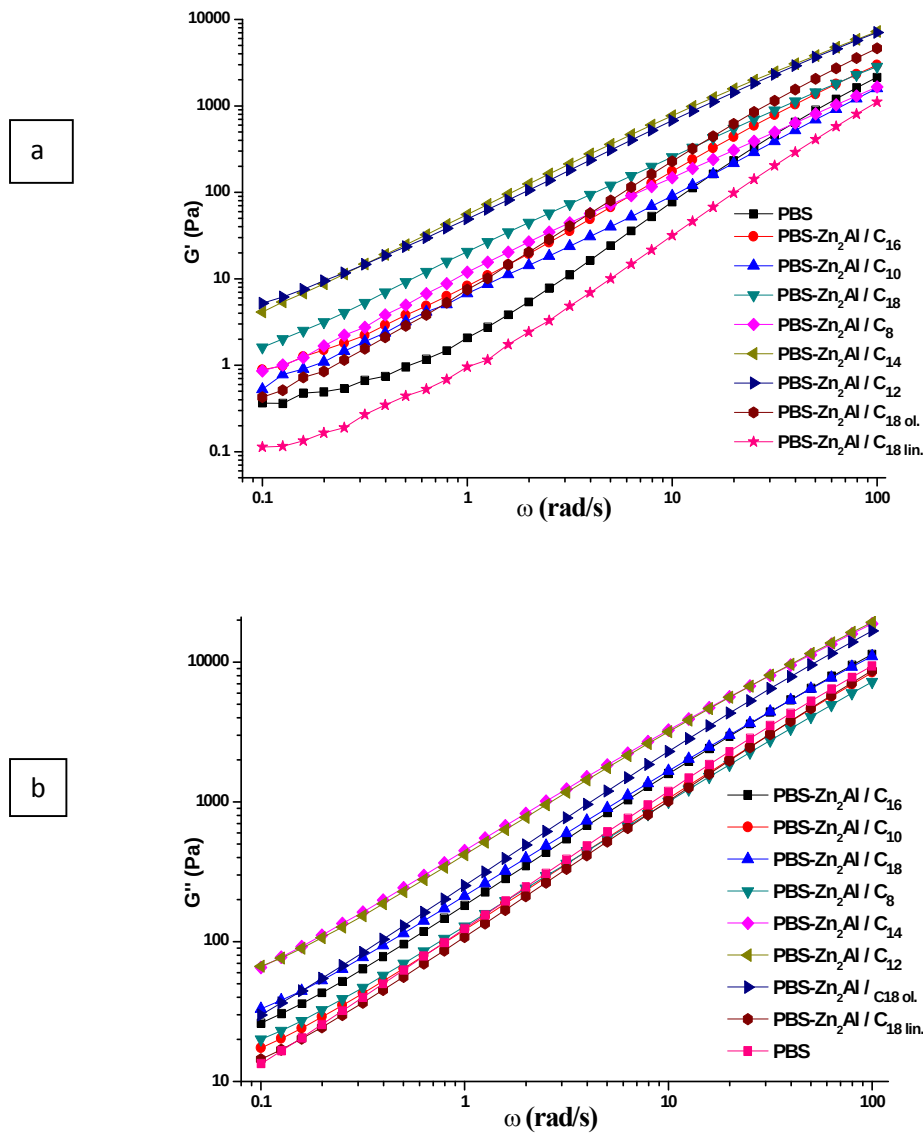


Figure IV.7. Courbes d'évolution des modules. **a).** d'élasticité $G'(\omega)$ **b).** de viscosité $G''(\omega)$

Les valeurs du module élastique G' des nanocomposites de PBS aux faibles fréquences se présentent selon l'ordre.

$\text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{18 \text{ lin.}} < \text{PBS} < \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{10} \text{ à } \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{18 \text{ ol.}} < \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_8 \text{ à } \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{16} < \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{18} < \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{14} \text{ à } \text{PBS-Zn}_2\text{Al/C}_{12}$

On note que les décalages observés à hautes fréquences entre le PBS et ces nanocomposites sont attribués à la différence entre les masses moléculaires. Des résultats similaires ont été rapporté (Zhou et Coll., 2010 ; Illaïk et Coll., 2008).

La différence dans le comportement rhéologique s'observe aussi par la représentation du coefficient d'amortissement $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence, la figure IV.8. montre une forte augmentation de la capacité d'amortissement aux faibles fréquences pour les nanocomposites de PBS formés avec les hybrides de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{18 \text{ lin.}}$ et $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_{18 \text{ ole.}}$

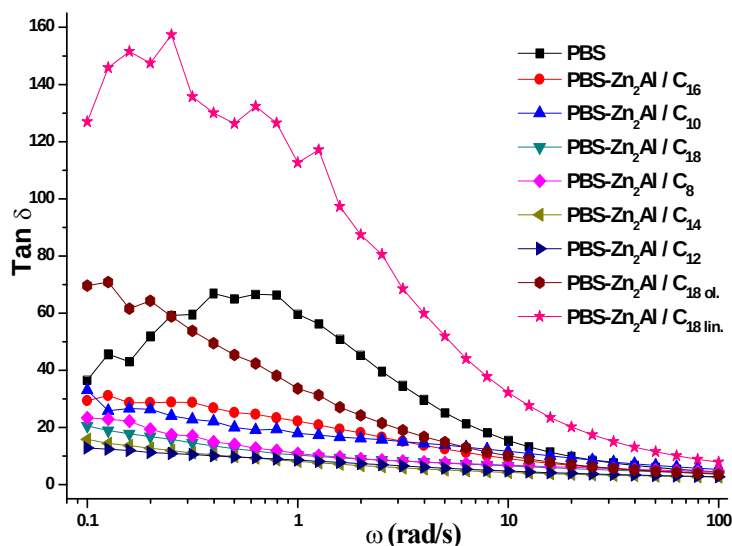


Figure IV.8. Courbes du coefficient d'amortissement $\tan \delta (\gamma)$ de PBS et ces nanocomposites.

Il faut noter que lorsque la sollicitation imposée est de grande amplitude (hautes fréquences), la réponse provient du mouvement des macromolécules les unes par rapport aux autres, et non pas des segments des chaînes. Ces mouvements de macromolécules sont d'une part moins sensibles à l'encombrement local créé par les nanocharges, ils provoquent d'autre part la désorientation initiale des nanofeuillets dans le but de minimiser leur encombrement (Illaik et Coll., 2008).

Les diagrammes de Cole-Cole des nanocomposites présentés dans la figure IV.9. forment des arcs de cercle aplatis en ligne droite, montrant la présence d'une structure de type gel sans poids moléculaire apparent finie. A l'échelle de la rhéologie, si nous observons des changements des propriétés viscoélastiques, cela ne correspond pas forcément à un changement de la masse molaire moyenne du polymère, seules les interactions entre les nanocharges hybrides et le polymère conduisent à une mobilité différente des chaînes de polymère.

Le comportement dit de type gel souligne un phénomène de forte attrition et une interface largement développée entre la charge et le polymère, ce comportement est déjà rapporté dans le cas des nanocomposites de PBS (Zhou et Coll., 2010), il est également observé pour d'autres types de nanocomposites (Xu L. et Coll., 2009).

la représentation de Cole-Cole est utile pour visualiser les changements dans le poids moléculaire et la distribution de poids moléculaire après addition de la charge HDL hybride (Colby et al., 1987; Mead, 1994). La valeur de viscosité à cisaillement newtonien nul η'_0 (à $\gamma = 0$) obtenue est liée à la poids moléculaire par une relation empirique (Fox et Flory, 1951; Friedman et Porter, 1975; Nichetti et Manas-Zloczower, 1998).

D'après le diagrammes de Cole-Cole représenté sur la figure IV.9, la viscosité à cisaillement newtonien nul η'_0 (à $\gamma = 0$) ne peut pas être déterminée (c'est-à-dire pas d'intersection avec η' lorsque η'' tend vers 0), ce résultat peut être interprété par une extension des chaînes de PBS, le même résultat a été observé dans le cas des nanocomposites de PBS- $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ (Hennous et Coll, 2013).

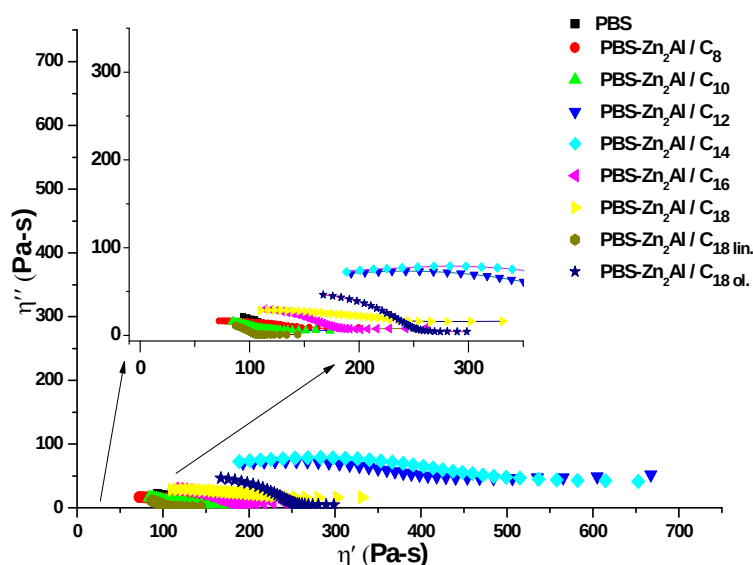


Figure IV.9. Diagrammes de Cole-Cole de PBS et ces nanocomposites.

l'effet renfort des charges hybrides sur le BPS est confirmé par le comportement rhéologique, cet effet est faible pour l'hybride le plus intercalé en anion organique.

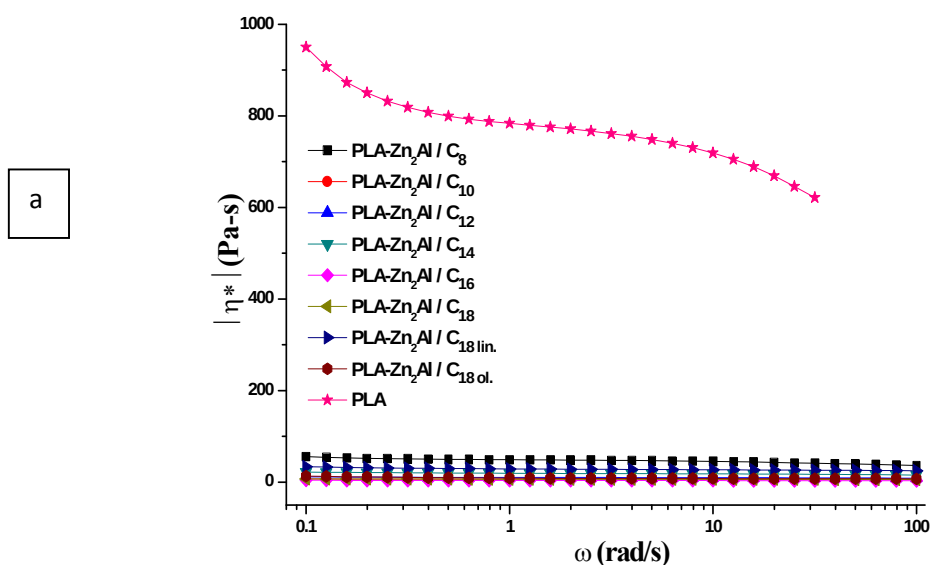
Par conséquent, un plus grand pourcentage en anion organique intercalé, limite probablement la diffusion du polymère à l'intérieur de la matrice HDL Hybride. En même

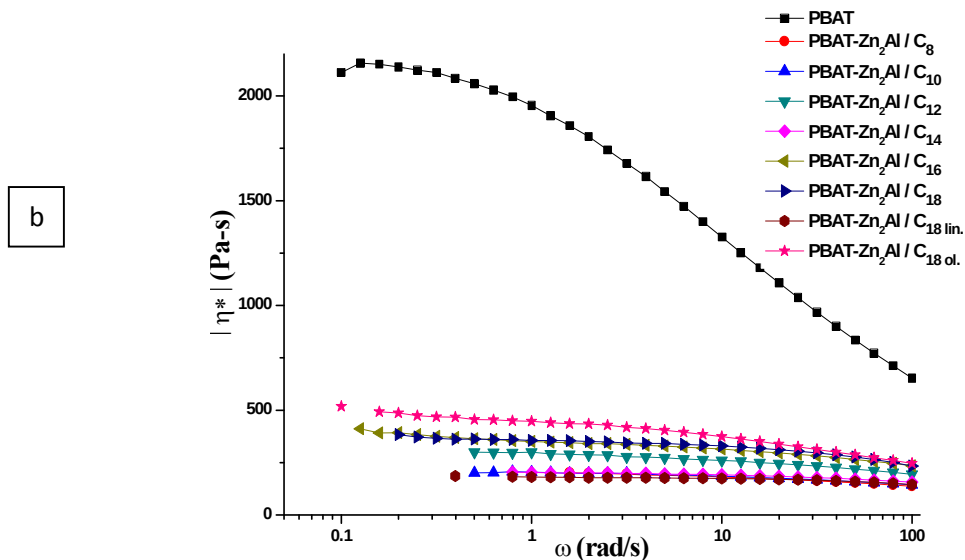
temps, lorsqu'il y a un excès d'anions intercalés ces derniers sont physisorbés sur les feuillets inorganiques, cette situation limite une bonne dispersion du polymère entre les feuillets HDL lors de l'extrusion. Les hybrides contenant des anions de laurates (C_{12}) et myristates (C_{14}) montrent un meilleur effet de renforcement, probablement en raison d'une plus grande surface de contact et une friction plus efficace entre les molécules organiques intercalées et les chaînes de PBS, ajouté à cela un meilleur degré de dispersion homogène des plaquettes HDL dans la matrice du PBS.

Les résultats de cette étude montrent que la dimension de chaîne de l'anion intercalé joue un rôle important dans le développement d'une grande interface entre la charge hybride et le PBS.

IV.5. 2. Cas des nanocomposites de PLA et de PBAT

L'analyse rhéologique des structures des nanocomposites de PLA et PBAT obtenus, montre un effet plastifiant de la charge sur ces deux polymères. La variation de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de ω est représenté sur les figures IV. 10. a et b.





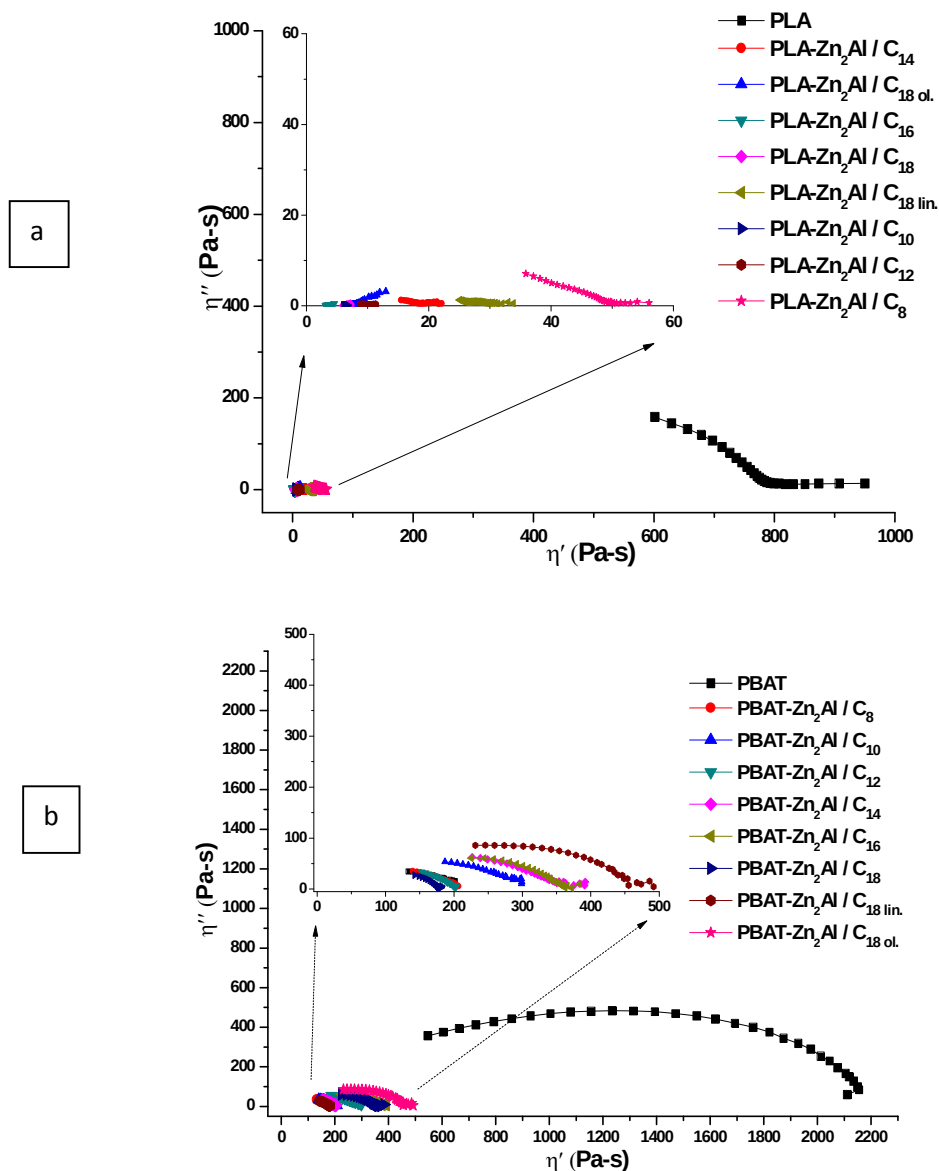
Figures IV. 10. Courbes de la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$

a) PLA et ces nanocomposites, b) PBAT et ces nanocomposites.

La viscosité complexe des nanocomposites de PLA et PBAT est indépendante de la fréquence dans le domaine des faibles fréquences, la courbe présente un plateau, ce comportement est caractéristique d'un fluide newtonien où la relaxation des chaînes est complète. On remarque que la viscosité complexe $|\eta^*|$ des nanocomposites est inférieure à celle des deux polymères seuls, ce qui indique une diminution de la masse moléculaire.

La diminution de la masse moléculaire est très forte dans le cas des nanocomposites de PLA. Rappelons que d'après la rhéologie la diminution de la viscosité est interprétée par une réduction des chaînes des nanocomposites, cela ne correspond pas forcément à un changement dans la masse molaire moyenne des polymères, c'est les interactions entre les nanocharges des hybrides et la matrice de polymère qui conduisent à une mobilité différente des chaînes du polymère. Gerds et Coll., (2012) et Katiyar et Coll., (2011) rapportent la réduction du poids moléculaire de PLA par un matériau HDL organo-modifié par les laurates. Par ailleurs, Mahboobeh et Coll., (2010) rapportent une légère modification du module de la résistance à la traction et une amélioration considérable de l'allongement à la rupture du nanocomposite PLA-Mg₃Al/C₁₈.

la représentation de Cole-Cole des structures des nanocomposites de PLA et PBAT illustrée par la figures IV. 11 a et b montre qu'il n'y a pas de changement dans la forme de la courbe représentative du comportement de polymère et ces nanocomposites, toutefois, cette forme des courbes est fortement influencée par l'existence de la charge hybride.



Figures IV. 11. Diagrammes de Cole-Cole a) PLA et ces nanocomposites
b) PBAT et ces nanocomposites.

Les points d'intersection de la viscosité de cisaillement newtonien nul η'_0 (à $\gamma=0$), sont déplacés vers des valeurs très faibles surtout pour les nanocomposites de PLA (Figures IV.11.a).

L'effet plastifiant de nos charges hybrides $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_n$ à 10% en poids est avéré excessif et délétère dans le cas de PLA, ce résultat ne montre malheureusement pas d'intérêt à notre application. Par contre, l'effet plastifiant par rapport au PBAT peut être exploitable. On remarque que la viscosité complexe des nanocomposites de PBAT est réduite au minimum de 400% par rapport à la viscosité de polymère sans charge, ce changement est expliqué par

l'interaction entre les particules HDL hybrides et les chaînes de PBAT, apparemment les plaquettes des HDL hybrides facilitent davantage l'écoulement de PBAT.

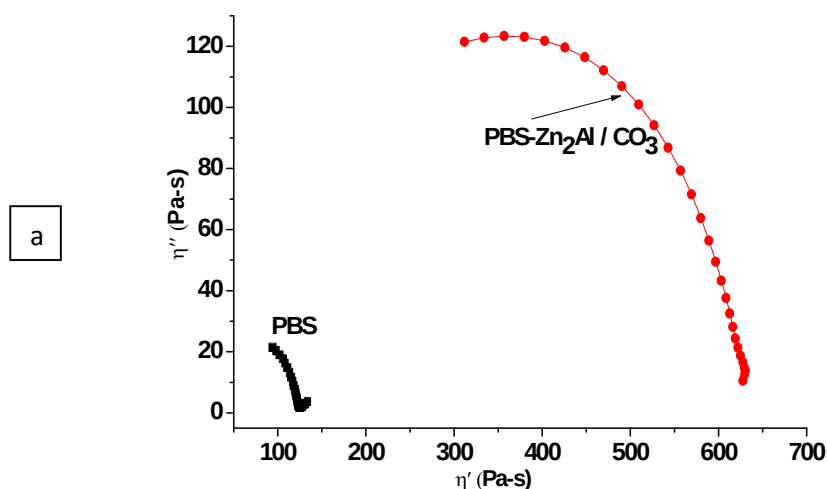
Rappelons que les propriétés plastifiantes ont une application industrielle directe: elles permettent par exemple, de faciliter la mise en forme des polymères de grande consommation. En effet, le moulage par injection est le procédé de mise en forme le plus utilisé dans le domaine de plasturgie, où le polymère à l'état liquide est injecté dans des moules, et plus il sera fluide, plus il pourra prendre des formes complexes et fines sans subir de dégradation causée habituellement par les températures trop élevées.

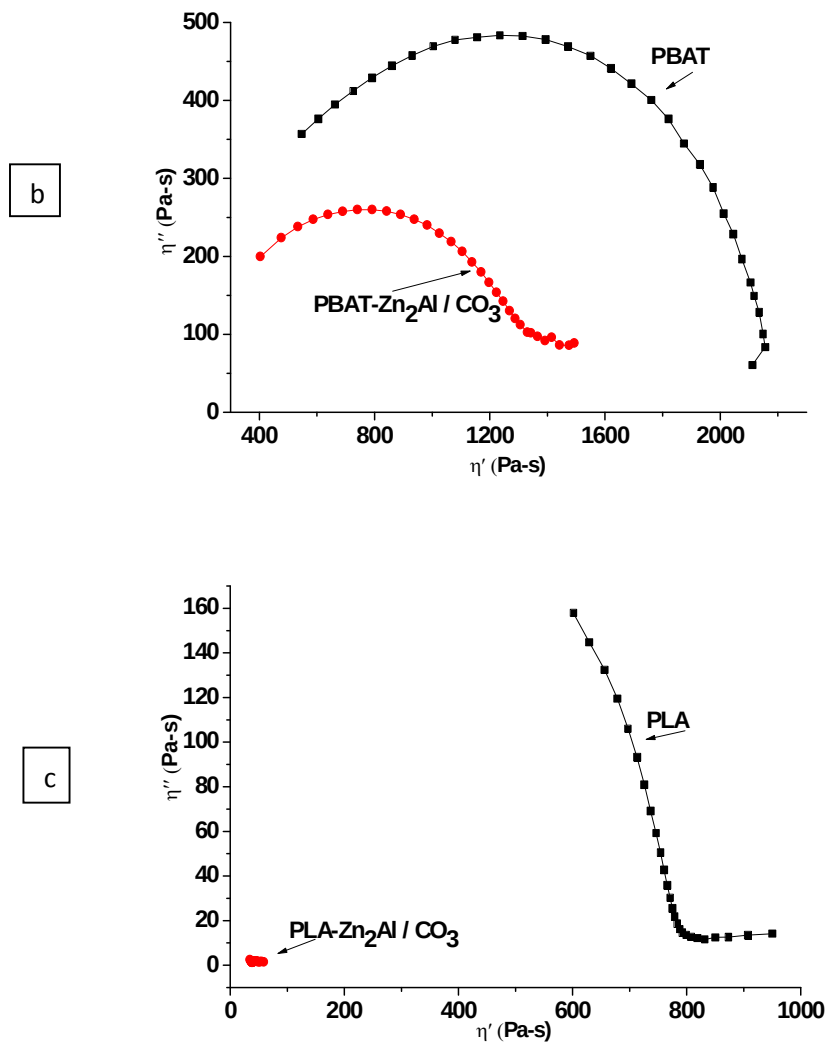
Il convient de mentionner que l'effet plastifiant des acides gras (sans HDL) sur les polymères est connu, les plaquettes HDL agissent comme support (conteneur) pour les molécules des acides gras.

VI.6. Effet de la charge HDL non compatibilisée

La phase carbonatée de la matrice inorganique ($\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$) a été mélangée avec les trois polyesters, dans ce cas il s'agit d'un composite de polymère. la représentation de Cole-Cole des structures des trois composites est illustrée par la figures IV. 12 a b et c.

On remarque qu'il n'y a pas de changement dans la forme de la courbe représentative du comportement des composites de PBS et PBAT, Toutefois, ces polymères sont influencés par l'existence de la charge inorganique. Par contre, le composite de PLA montre une réduction des chaîne de polymère par cette charge.

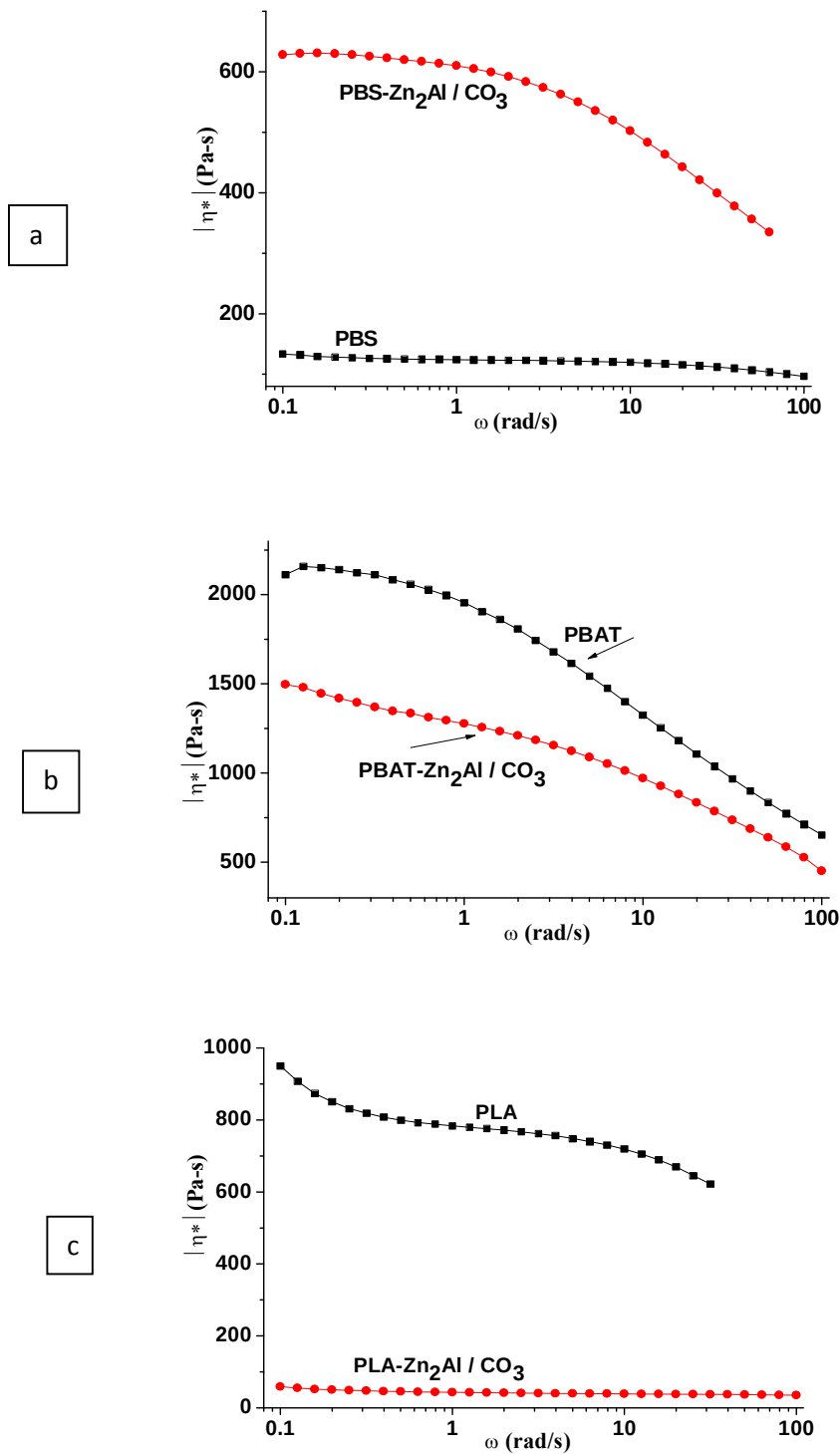




Figures IV. 12. Diagrammes de Cole-Cole des composites et polymères
a) PBS, b) PBAT, c) PLA.

L'étude de la variation de la viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de ω est représentée sur la figure IV. 13. a, b et c. On confirme d'une part un effet renfort de la charge inorganique carbonatée sur le PBS, et d'autre part un effet plastifiant sur le PBAT. La viscosité complexe du composite de PLA par rapport au polymère non chargé chute de 1038.47 à 65.67 Pa-s, ce qui signifie de point de vue rhéologique une diminution de sa masse moléculaire et de sa distribution de poids moléculaire (Leroux et Coll., 2014).

Par comparaison avec le composite de PBAT, on remarque que la viscosité complexe de polymère non chargé chute 2188.46 à 1539.7 Pa-s, c'est un effet plastifiant modéré.



Figures IV.13. La viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ des composites et polymères

a) PBS, b) PBAT, c) PLA

On a constaté que cette charge non comptabilisée change le comportement rhéologique des trois polyesters, des résultats similaires ont été rapportés dans le cas des composites HDL-polystyrène (Illaik et Coll., 2008) et pour PBS-Mg₂Al/C₁₂ (Zhou et Coll., 2010).

VI.7. Effet du pourcentage de la charge hybride sur PBAT

La quantité de 10% en poids de la charge hybride dans les polyesters a été utilisée pour garantir la diffraction de la structure hybride une fois dispersée. L'effet du pourcentage de la charge sur le PBAT a été examiné. L'information structurale sur les nanocomposites polymère est obtenu par DRX, la microstructure associée a été évaluée par rhéologie.

Pour toutes les charges hybrides on remarque que les chaînes de PBAT diffusent dans l'espace intercalaire, ce qui entraîne des structures nanocomposites polymères intercalées. L'étude des propriétés rhéologiques montre que le pourcentage de la charge HDL hybride influe sur le degré de plastification de PBAT. Les valeurs de viscosité complexe $|\eta^*|$ à cisaillement nul (à $\gamma = 0$) des nanocomposites obtenus sont regroupées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2. La viscosité complexe des nanocomposites de PBAT à différent pourcentage de charge

Cn	Eta* PBAT-5% Zn ₂ Al/C _n	Eta* PBAT-7.5% Zn ₂ Al/C _n	Eta* PBAT-10% Zn ₂ Al/C _n
8	521.1	437.14	213
10	521.1	347.6	213
12	765	426	319.54
14	275.5	267	209.25
16	713.3	425.98	283.7
18	484.2	476.2	410.23
18 ol.	684.3	513.68	428
18lin.	343	255.2	193.53

On remarque que l'effet plastifiant varie en fonction de la nature de la charge HDL/Cn, cet effet plastifiant est exalter de plus en plus si le pourcentage d'une même charge augmente. L'effet de plastification des chaînes de PBAT par une l'argile organique composée de Zn₂Al /Lignosulfonate a été rapporté (Hennous et Coll. 2013).

IV.8. Conclusion

Les hybrides organiques-inorganiques formés d'hydroxyde double lamellaire (Zn_2Al) intercalé par une série d'anions carboxylates dont la chaîne hydrocarbonée varie de C_8 à C_{18} ont été utilisés comme charge dans trois polyesters (PBS, PBAT et PLA), les structures nanocomposites sont étudiées par diffraction de rayons X. L'état de la dispersion résultant a été évalué par une étude rhéologique dans le domaine viscoélastique à l'état fondu. L'étude montre que les chaînes de PBS sont intercalées entre les feuillets des HDL hybrides, aucun cas d'exfoliation n'est constaté. Par contre, pour les nanocomposites de PLA nous observons le cas d'exfoliation pour certaines structures et d'intercalation pour d'autres. En outre, les nanocomposites de PBAT présente une structure intercalée. L'étude rhéologique montre un effet renfort de nos charge sur le PBS et un effet plastifiant sur le PBAT, un autre effet plastifiant délétère sur le PLA. L'étude souligne aussi que la phase carbonatée de notre matrice inorganique ($\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$) change le comportement rhéologique des trois polyesters.

Dans le cas $\text{Zn}_2\text{Al/C}_{18}$, on remarque que les charges $\text{Zn}_2\text{Al/C}_{18 \text{ lin.}}$ et $\text{Zn}_2\text{Al/C}_{18 \text{ ole.}}$ n'améliorent pas les propriétés mécaniques du PBS, probablement à cause de l'excès des anions physisorbés sur les feuillets du matériau inorganique, ces anions d'acides gras plastifient le PBS.

IV.9. Bibliographie

- Chivrac, F., Pollet, E., Averous, L. (2007). Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 45 : 1503-1510.
- Colby R.H., Fetters L.J., Graessley W.W., (1987). Macromolecules 20 : 2226-2237.
- Fox T.G., Flory P.J., (1951). J. Phys. Colloidal Chem. 55 : 221-228.
- Friedman E.M., Porter R.S., (1975). Trans. Soc. Rheol. 19 : 493-508.
- Gerds N., Katiyar V., Koch C. B., Risbo J., Plackett D., Hansen H. C. B., (2012). Applied Clay Science 65/66 : 143-151.
- Hennous M., Derriche Z., Privas E., Navard P., Verney V., Leroux F., (2013). Applied Clay Science 71 : 42-48.
- Illaik, A., Taviot-Guého C., Lavis J., Commereuc S., Verney V., Leroux F., (2008). Chemistry of Materials 20 : 4854-4860.
- Katiyar V., Gerds N., Koch C.B., Risbo J., Hansen H.C.B., Plackett D., (2011). Journal of Applied Polymer Science 122 : 112-125.
- Krikorian V., Pocha D.J., (2003). Chemistry of Materials 15 : 4317-4324.
- Krishnamoorti R., Giannelis E.P., (1997). Macromolecules 30 : 4097-4102.
- Leroux F., Illaik A., Verney V. (2009). J. of Colloid and Interface Science 332 : 327-335.
- Leroux F., Dalod A., Hennous M., Sisti L., Totaro G., Celli A., Coehlo C., Verney V. (2014). Applied Clay Science 100 : 102-111
- Li K., Cui Z., Sun X., Turng L.-S., Huang H., (2011). Journal of Biobased Materials and Bioenergy 5 : 442-451.
- Mahboobeh E., Yunus W. M. Z. W, Hussein Z., Ahmad M., Ibrahim N. A. (2010). Journal of Applied Polymer Science, 118 : 1077-1083.
- Manzi-Nshuti C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gasco M.M., Hossenlopp J.M., Wilkie C.A., (2009). ACS Symposium Series, vol. 1013 : 35-46.
- Mead D.W., (1994). J. Rheol. 38 : 1797-1827.
- Mukherjee T., Czaka M., Kao N., Gupta R. K., Choi H. J., Bhattacharya S. (2014). Carbohydrate Polymers 102 : 537-542.
- Nichetti D., Manas-Zloczower I., (1998). J. Rheol. 42 : 951-969.
- Sisti L., Totaro G., Fiorini M., Celli A., Coelho C., Hennous M., Verney V., Leroux F., (2013). J. Appl. Polym. Sci. 1931-1940.
- Solomon, M.J., Almusallam, A.S., Seefeldt, K.F., Somwangthanaroj, A., Varadan, P., (2001). Chem. Mater. 34, 1864-1872.
- Xu L., Nakajima H., Manias E., Krishnamoorti R. (2009). Macromolecules 42 : 3795-3803
- Zhou Q., Verney V., Commereuc S., Chin I.-J., Leroux F., (2010). Journal of Colloid and Interface Science 349 : 127-133.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les propriétés des matériaux nanocomposites utilisant des renforts lamellaires sont considérables, surtout en ce qui concerne les propriétés mécaniques et de perméabilité. Par ailleurs, les propriétés particulières des HDL, à savoir leur grande diversité chimique et la présence de groupements hydroxyles en grand nombre peuvent apporter des propriétés d'ignifugation.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'intercalation d'une matrice HDL de composition Zn_2Al par une série d'acides carboxyliques, et par une autre molécule, qui est la lignosulfonate. Notons que tous nos produits d'intercalation sont d'origine biologique.

Parmi les polymères on a choisi trois polyesters biodégradables: le poly(acide lactique) noté PLA, le poly(butylène succinate) noté PBS et le poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate) noté PBAT. Notons que la procédure utilisée pour la préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu est compatible avec les procédés industriels en cours d'utilisation dans l'industrie des plastiques.

Un nouveau matériau organo-argile est synthétisé, il est formé par un assemblage organique inorganique entre l'hydroxyde double lamellaire (HDL) et la lignosulfonate (notée LS), il est synthétisé avec succès sur trois types de matrices (Zn_2Al , Mg_2Al , Co_2Al), le biopolymère se trouve loger dans l'espace interfoliaire adoptant une structure moléculaire en bicouche, l'espace basal résultant est de 2,54 nm. Toutefois, la cristallinité de ce nouveau bio-organorgile est faible, probablement en raison de la difficulté des feuillets inorganiques qui sont construits sur la structure amorphe de la lignosulfonate. L'HDL organique de composition Zn_2Al/LS est utilisée comme charge dans les trois polyesters bio-sourcés (PLA, PBS et PBAT). L'élaboration des nanocomposites est obtenue par fusion de polymère grâce à l'extrusion en utilisant une charge hybride de 5 % en poids. Le chargement par l'HDL organique forme des nanocomposites de polyesters avec une structure largement intercalée pour le PLA et le PBS (d (expansion) > 6 nm), tandis qu'une structure non miscible est obtenue avec le PBAT. L'étude rhéologique montre une forte augmentation de la viscosité complexe $| \eta^* |$ pour les nanocomposites PLA- Zn_2Al/LS et PBS- Zn_2Al/LS par rapport aux polymères seuls, ceci est expliqué par un comportement d'allongement de chaîne de polymère par les feuillets du matériau hybride. Par ailleurs, une forte diminution de la viscosité complexe $| \eta^* |$ est observée pour le PBAT, indiquant un effet plastifiant de la charge Zn_2Al/LS . L'étude souligne que la stabilité thermique du PBAT et PLA est améliorée grâce à l'augmentation de la valeur de la température de demi perte de poids ($T_{1/2}$), tandis que pour les

Conclusion générale

bio-nanocomposites de PBS, ils se dégradent à une température légèrement inférieure par rapport au PBS seul ($T_g=4^\circ\text{C}$). Notons que l'utilisation de plus gros chargement de $\text{Zn}_2\text{Al/Ls}$ (10 % en poids) a un effet délétère sur les trois polyesters.

Nous espérons que ce nouveau matériaux HDL bio-organique ouvrira une nouvelle voie pour la conception de nanocomposite polymère.

Une autre partie de ce travail concerne l'intercalation d'anions carboxylates ayant un nombre d'atome carbone compris entre 8 et 18 dans la couche intermédiaire d'une matrice Zn_2Al . La présence des anions carboxylates au sein de l'édifice lamellaire du matériaux HDL est confirmée par DRX et IR-TF, le comportement thermique des hybrides obtenus est également examiné par ATG.

La matrice Zn_2Al a été choisie uniquement pour des raisons de cristallinité. Les six formulations hybrides obtenus sont (Zn-Al/C_8 , Zn-Al/C_{10} , Zn-Al/C_{12} , Zn-Al/C_{14} , Zn-Al/C_{16} et Zn-Al/C_{18} , $\text{Zn-Al/C}_{18 \text{ ol.}}$ et $\text{Zn-Al/C}_{18 \text{ lin.}}$). Les compositions chimiques ont été établies à partir des analyses élémentaires (ICP/AES). Les distances basales obtenues après intercalation sont en accord avec un agencement des ions organiques dans une structure en bi-couche avec un certain degré d'inclinaison et de chevauchement entre les chaînes hydrocarbonées opposées. Notons également que les hybrides Zn-Al/C_8 et $\text{Zn-Al/C}_{18 \text{ lin.}}$ sont des nouveaux matériaux.

Les hybrides organiques-inorganiques $\text{Zn}_2\text{Al/C}_n$ élaborés ont été utilisés comme charge dans les trois polyesters (PBS, PBAT, PLA). Les structures nanocomposites sont étudiées par diffraction de rayons X, l'état de la dispersion résultant a été évalué par une étude rhéologique dans le domaine viscoélastique à l'état fondu. L'étude montre que les chaînes de PBS sont intercalées entre les feuillets des HDL hybrides, aucun cas d'exfoliation n'est constaté. Par contre, pour les nanocomposites de PLA nous observons le cas d'exfoliation pour certaines structures et d'intercalation pour d'autres. par ailleurs, les nanocomposites de PBAT présente une structure intercalée. L'étude rhéologique montre un effet renfort des charges hybrides sur le PBS et un effet plastifiant sur le PBAT. On observe un autre effet plastifiant délétère sur le PLA.

De nombreuses perspectives à cette étude peuvent être envisagées. Tout d'abord, sans changer la nature de la matrice et le mode de préparation des échantillons, il semble intéressant de comparer l'influence du taux de charge, ou d'étendre ces mêmes matériaux hybrides sur d'autres types de polymères non biodégradables. En plus de l'effet positif que peut apporter

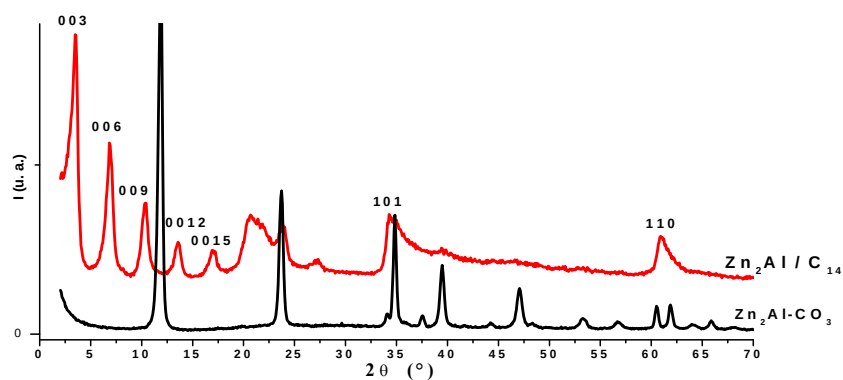
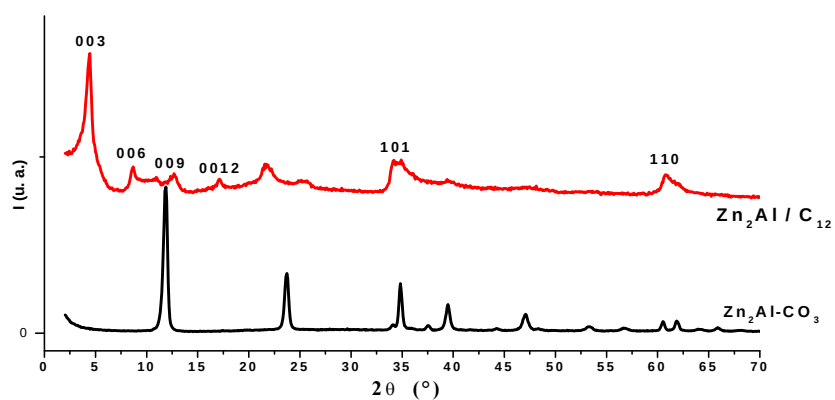
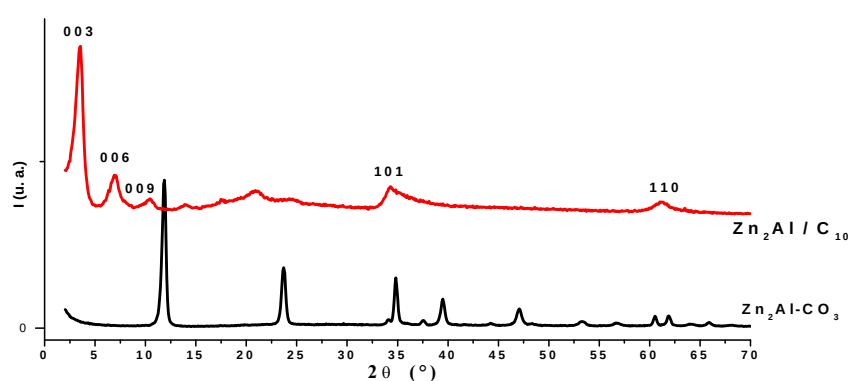
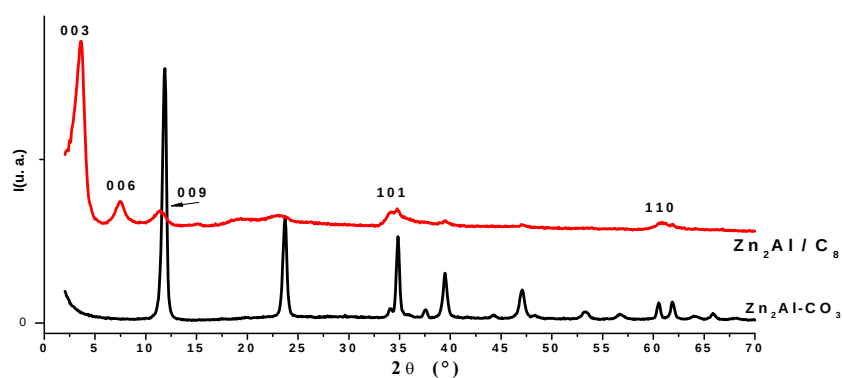
Conclusion générale

notre charge hybride sur les propriétés mécaniques, électriques, ou thermiques des polymères non biodégradables, elle peut faciliter leur décomposition partielle par fragmentation.

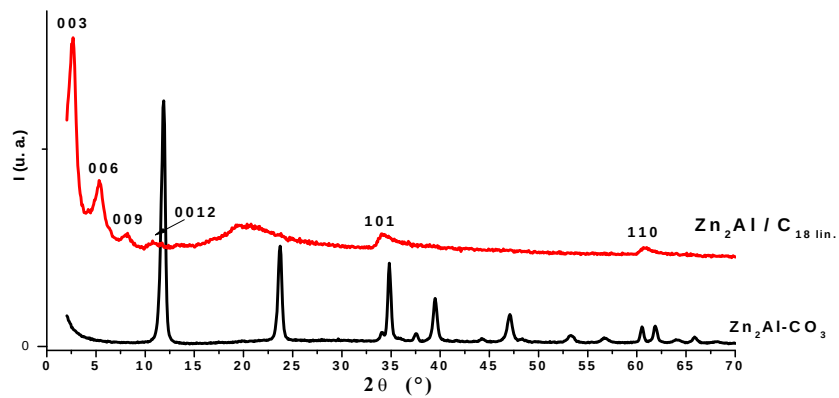
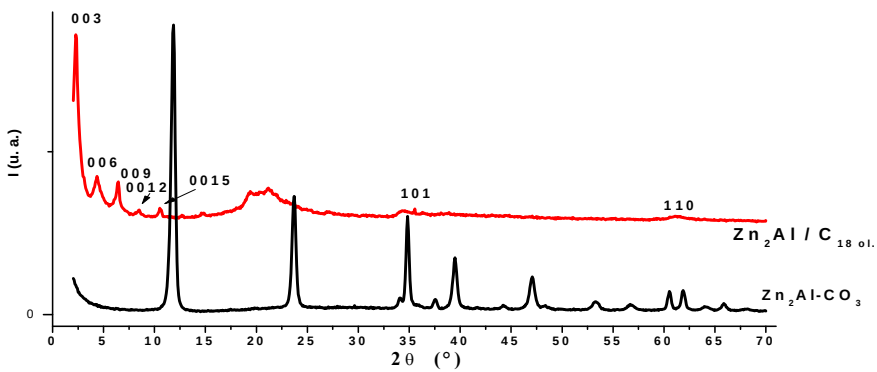
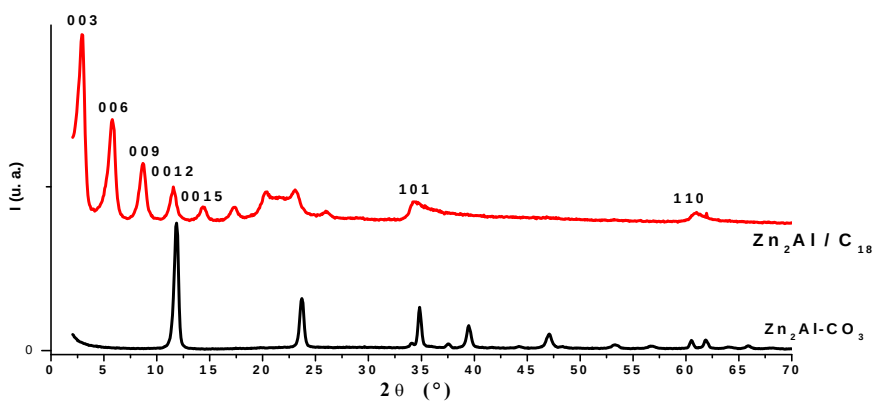
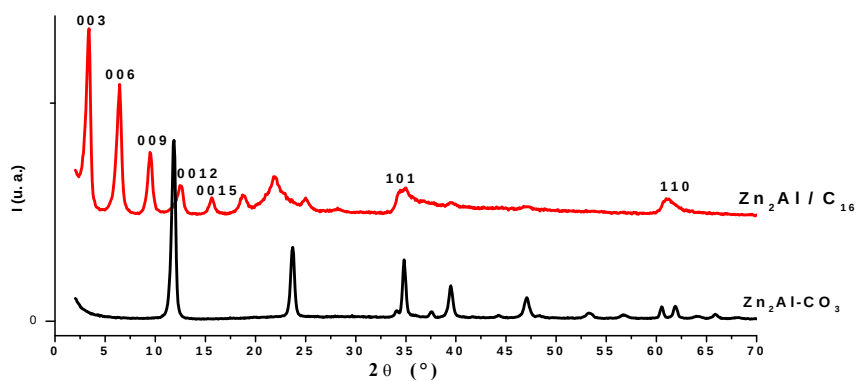
Pour montrer l'intérêt écologique de cette approche, il paraît être intéressant de compléter ces manipulations par des mesures de biodégradation et d'écotoxicité à court et long terme sur l'ensemble des nanocomposites élaborés.

Annexes

Annexes I. Les diffractogrammes des hybrides $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{C}_n$ et de $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$



Annexes



Annexes II. Bref aperçu sur les techniques d'analyses : DRX, IR-TF, ATG

I.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des échantillons à température ambiante a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D-501 équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur à lame de graphite. Ce monochromateur permet d'isoler le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre; le détecteur ne reçoit donc les photons issus de ces transitions que s'ils résultent d'interactions élastiques du rayonnement avec la matière. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

- domaine angulaire en (2θ) : 2° - 70°
- incrément angulaire en (2θ) : $0,04^\circ$
- temps d'intégration par comptage: 4s
- intensité du courant de tube: 30 mA
- tension appliquée: 35 KV.

Les feuillettes des HDL sont assimilables à une succession de plans cristallins, nommés aussi plans réticulaires $\{h,k,l\}$, la distance entre ces plans réticulaires dans la direction 001 correspond à la distance interfoliaire.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est respectée.

La loi de Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ **Equation A.I.1**

Avec

n : Ordre de diffraction λ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

d : Distance entre deux plans réticulaires θ : Angle d'incidence des rayons X

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche (différence de longueur de trajet / longueur d'onde du rayon) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ , il est caractéristique de la distance inter-planaire. En connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, nous pouvons mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d_{001} et ainsi la distance entre deux feuillettes HDL.

I.2. Spectrométrie infrarouge (IR-TF)

C'est une technique spectroscopique de vibration moléculaire utilisée à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative, elle est utilisée pour étudier la structure des liaisons et les propriétés chimiques des composés organiques et inorganiques (Madejová, 2003). Lorsqu'une molécule absorbe le rayonnement, les liaisons s'étirent, vibrent ou se plient (Socrates, 1980). Chaque molécule absorbe un rayonnement IR spécifiques à différentes fréquences, c'est ce qu'on appelle « empreinte moléculaire ». Par conséquent, chaque groupe fonctionnel a sa propre fréquence, ce qui est utile pour révéler la présence ou l'absence de ces groupes à partir du spectre, donc la technique permet de caractériser et de quantifier l'apparition et la disparition de fonctions chimiques.

Dans cette étude, les échantillons sont préparés en utilisant méthode des pastilles de KBr (Madejová, 2003). Chaque pastille est préparée par broyage d'une petite quantité d'échantillon de 2 à 5 mg avec 100 mg de poudre de KBr séchée, le mélange est ensuite pressé dans un moule sous une pression de 4 à 5 bars.

Le KBr est utilisé car il a un spectre caractéristique simple sans pics intenses (Sibilia, 1988). Après séchage à l'étuve pendant une nuit, le matériau est analysé en utilisant un appareil de type Nicolet 5700 spectrometer (Thermo Electron Corporation). Les analyses sont faites entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ avec 64 scans et une résolution de $4,0 \text{ cm}^{-1}$.

I.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie, est une technique d'analyse qui consiste à la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température qui lui est appliqué, une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures: poids, température et variation de température.

L'appareil d'ATG se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. L'atmosphère du four peut être modulable.

L'appareil utilisé est un Setaram TG-DTA92 thermogravimetric analyzer, l'intervalle de température d'analyse dans notre cas est de $25 \div 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ avec $5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$. toutes les mesures sont effectuées dans un creuset en alumine sous un courant d'air, la masse d'échantillon est d'environ 15 mg.

Annexes III. La rhéologie dynamique à l'état fondu

La rhéologie dynamique à l'état fondu est une technique très utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques des polymères. elle permet de suivre le mouvement des chaînes macromoléculaires, les modifications de leur longueur au cours d'une réaction chimique ou lors d'une dégradation photochimique (Verney et Michel, 1989). Les mesures rhéologiques peuvent être réalisées aux grandes déformations pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux, ou bien aux faibles déformations pour caractériser leurs propriétés au repos.

Les matériaux répondent à une force appliquée (contrainte) ou un déplacement (déformation) en manifestant soit un comportement élastique (solide idéal de Hooke) ou visqueux (liquide idéal de Newton), ou plus généralement, une combinaison de ceux-ci appelé comportement viscoélastique.

II.1. Les lois de comportement viscoélastique

L'étude rhéologique permet d'établir les lois de comportement afin de prévoir la déformation d'un échantillon sous l'action d'un jeu de forces donné dans les conditions de temps et de température fixées.

- **L'élasticité** est la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie de déformation, qui peut s'exprimer plus simplement par sa capacité à reprendre sa forme initiale après avoir été déformé.

La loi de Hooke décrit le comportement mécanique d'un solide idéal purement élastique: la contrainte (τ) nécessaire à la déformation (γ) d'un tel corps est instantanée et proportionnelle à cette déformation. De plus, lorsque cette contrainte est annulée, le corps reprend sa forme initiale; l'énergie de déformation est totalement restituée. (Comportement similaire à celui d'un ressort en acier). Un tel corps est caractérisé par son module de rigidité (G) qui est le rapport entre la contrainte et la déformation :

$$G = \tau / \gamma \quad \text{Equation A.II.1}$$

- **La viscosité** est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement, elle reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation dans l'écoulement.

La loi de Newton décrit ce type de comportement, ou la contrainte nécessaire à la déformation d'un corps est proportionnelle à la vitesse de déformation. Après cessation de contrainte, la déformation est permanente. l'énergie de déformation est dissipée (Comportement similaire à un amortisseur). Un tel corps est caractérisé par sa viscosité (η) qui est le rapport entre la contrainte et la vitesse de déformation :

$$\tau = \eta \cdot (d\gamma / dt) \quad \text{Equation A.II.2}$$

- **La viscoélasticité** combine les deux comportements, manifestant une dépendance au temps avec une recouvrance incomplète.

Remarque : Une équation semblable peut être écrite dans le cas d'une elongation uniaxiale, où E est appelé le module élastique de Young: $E = \sigma / \varepsilon$ **Equation A.II.3**
 σ représente la contrainte et ε la déformation

Un régime rhéologique dynamique est obtenu en soumettant un fluide à une déformation de manière que la contrainte varie de manière sinusoïdale dans le temps (ou à une contrainte avec une variation de la déformation), dans ce cas il est pratique d'utiliser des grandeurs complexes.

Le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(t)$ d'amplitude γ_0 . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante $\tau^*(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude τ_0 et de même pulsation que la déformation.

$$\gamma^* = \gamma_0 \cdot \exp i\omega t \quad \text{Equation A.II.4}$$

$$\tau^* = \tau_0 \cdot \exp (i\omega t + \delta) \quad \text{Equation A.II.5}$$

ω représente la vitesse angulaire de sollicitation en rad/s.

L'angle de perte (δ) représente le déphasage entre la contrainte et la déformation (entre τ^* et γ^*), il est compris entre 0 et $\pi/2$ selon que le comportement de l'échantillon se rapproche plus ou moins d'un solide élastique ($\delta \rightarrow 0$) ou d'un liquide ($\delta \rightarrow \pi/2$).

Le comportement viscoélastique est caractérisé par le module dynamique complexe de cisaillement $G^*(\omega)$, qui est une mesure de la résistance générale du matériau à la déformation et qui peut s'exprimer comme un nombre complexe (Ferry, 1980):

$$G^*(\omega) = \tau^* / \gamma^* = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad \text{Equation A.II.6}$$

La composante réelle de ce module $G'(\omega)$ est appelée module élastique ou module de conservation, c'est le rapport de la contrainte élastique à la déformation, elle est en phase avec la déformation.

La composante imaginaire $G''(\omega)$ est appelée module visqueux ou module de perte, c'est le rapport de la contrainte visqueuse à la déformation, elle est en phase avec la vitesse de déformation.

La détermination des modules G' et G'' d'un milieu macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation (En particulier dans la zone terminale) permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure moléculaire.

Le module G^* dépend des mouvements des segments des chaînes de polymère, de la durée de vie des enchevêtrements et de la densité des zones de jonction (Commereuc, 1999).

On définit $\tan \delta$ comme le facteur de perte appelé aussi coefficient d'amortissement, il décrit la capacité d'amortissement d'un matériau.

$$\tan \delta = G''/G' \quad \text{Equation A.II.7}$$

D'autre part, on définit la viscosité dynamique complexe η^* comme étant une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement.

$$\eta^* = G^* (\omega) / i\omega = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega) \quad \text{Equation A.II.8}$$

$$\text{d'où les relations : } \eta' = G'' (\omega) / \omega \quad \text{Equation A.II.9}$$

$$\eta'' = G' (\omega) / \omega \quad \text{Equation A.II.10}$$

Les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire d'un matériau, en particulier les grandeurs rhéologiques déterminées dans la zone terminale. La viscoélasticité à l'état fondu rend compte de l'évolution physique à l'échelle moléculaire (Commereuc, 1999).

La variation de la fréquence ω permet d'obtenir des spectres de $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ caractéristiques de la structure d'un produit. La figure A. II.1. montre la variation du module complexe d'un matériau polymère, découpé en ses deux composantes viscoélastiques, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation, quatre zones sont alors déterminées (Couarraze et Grossiord, 2000):

- 1- À basse fréquence, la composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique : le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide (zone terminale ou zone d'écoulement).
- 2- À haute fréquence, la situation s'inverse au-delà d'un point de croisement des modules, le comportement étant alors celui d'un matériau élastique. Le module de conservation tend

vers un plateau dont la valeur est celle du plateau caoutchoutique qui caractérise le degré d'enchevêtrements des chaînes.

3- Zone de transition, les modules se croissent avec des petites variations de la fréquence

4- Zone vitreuse qui décrit le comportement du matériau à vitesse élevée, le milieu devient un solide élastique dont le mouvement moléculaire est très lent: le système semble quasi figé.

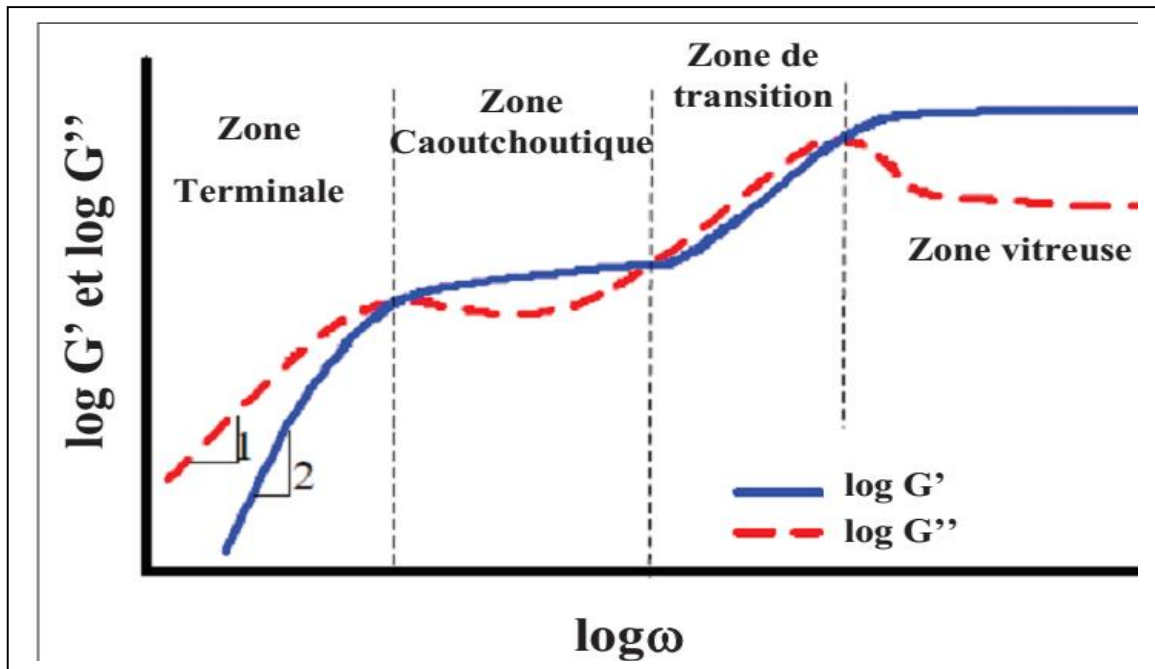


Figure A.II.1. Variation des composantes du module viscoélastiques d'un matériau polymère, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation.

II.2. Diagramme de Cole-Cole

C'est un outil adapté pour la mise en évidence et quantification de la distribution des temps de relaxation. Il représente la viscosité dans le plan complexe; $\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$ en repère orthonormé (Cole et Cole, 1947).

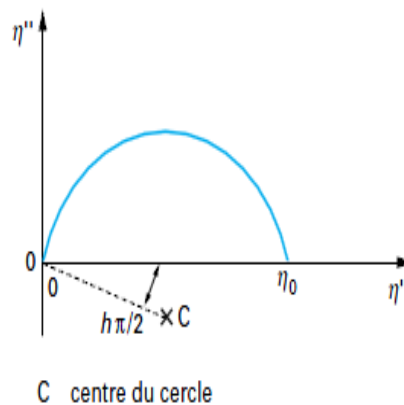


Figure A.II.2. Diagramme de Cole-Cole

Dans cette représentation on a un arc de cercle qui passe par l'origine, le point d'intersection avec l'axe des abscisses détermine la viscosité à cisaillement nul η_0 ou viscosité Newtonienne. L'angle compris entre l'axe des abscisses et le rayon passant par l'origine du repère vaut $h \cdot \pi / 2$

le paramètre h (compris entre 0 et 1) c'est un indicateur de la largeur de la distribution des temps de relaxation, il intervient dans l'expression analytique de la viscosité dynamique proposée par K.S. Cole et R.H. Cole (Verney et Michel, 1989 ; Vega et Coll., 1996 ; Montfort et Coll., 1984). Toutefois, l'expression analytique de Cole-Cole n'est valide que sur un domaine limité de fréquence.

II.3. Relation entre le poids moléculaire M_w et viscosité :

Le poids moléculaire, la polymolécularité, le taux de ramifications, la nature chimique des polymères affectent directement le comportement rhéologique.

La variation de la viscosité newtonienne avec la masse molaire d'un polymère suit une loi de puissance (Fox et Flory, 1951; Friedman et Porter, 1975; Nichetti et Manas-Zloczower, 1998), dont l'exposant change de façon assez brutale au passage de la masse critique (à l'apparition des enchevêtrements).

- $\eta_0 = A(T) \cdot M_w$ lorsque $M_w < M_c$
- $\eta_0 = A(T) \cdot M_w^a$ lorsque $M_w > M_c$, présence d'enchevêtrements

η_0 : viscosité Newtonienne (viscosité constante aux faibles fréquences ou à cisaillement nul)

$A(T)$: constante dépendant de la température M_w : masse moléculaire M_c : masse critique

$a = 3,4$ pour les polymères de haute masse moléculaire.

L'influence des modifications de la structure moléculaire qui peuvent se manifester par de faibles différences de masses moléculaires, peuvent entraîner d'importants changements de viscosité, étant donné la puissance affectée à la masse.

Ainsi, les variations de viscosité permettront de mettre en évidence les variations de longueur des chaînes macromoléculaires, sachant qu'une petite variation de masse moléculaire moyenne engendrera une variation de viscosité de grande amplitude.

A noter qu'il est important de restreindre l'étude au comportement viscoélastique linéaire qui sous entend que l'état du système observé n'évolue pas au cours de la déformation. En particulier, nous supposons que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires dans le cas des polymères sont négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu. Ceci revient

à dire que nous observons le comportement moléculaire du matériau en ne modifiant pas significativement la position des molécules par rapport à l'équilibre.

II.4. Description de l'appareil :

Notre étude a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre de type ARES (Rheometric Scientific) muni de logiciel TA ORCHESTRATOR. Le principe de la méthode revient à mesurer la contrainte induite dans l'échantillon sous l'effet d'une déformation contrôlée, ainsi on détermine les propriétés viscoélastiques des matériaux. L'échantillon est placé dans l'entrefer de deux disques parallèles de 25 (ou 8) mm de diamètre, l'un des disques est fixe et l'autre animé d'un mouvement de rotation à vitesse angulaire périodique, l'échantillon est porté à une température fixée légèrement au-dessus de la température de fusion, il subit un mouvement rotationnel de cisaillement. Les expériences ont été réalisées dans une gamme de fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s, toutes les mesures vérifiées le domaine de viscoélasticité linéaire. Des températures de 170, 120 et 140°C, ont été appliquées respectivement sur le PLA, PBS et PBAT et leurs nanocomposites-HDL.

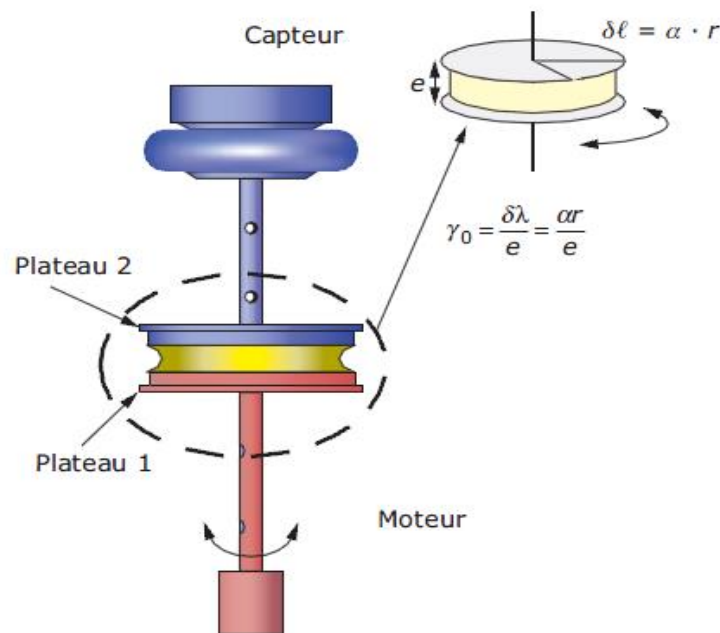


Figure A.II.3. Schéma de principe d'un rhéomètre de type ARES

Annexe IV. Quelques notions de base sur les polymères et classification

III. 1. Introduction

Un polymère peut être défini comme un système formé par un ensemble de macromolécules, cette dernière est une « grande » molécule d'origine naturelle ou synthétique, contenant généralement des atomes de C, H, O, N en grand nombre. Elle est issue de l'assemblage d'un grand nombre d'unités répétitives que l'on nomme monomères. Dans le cas des polymères de synthèse, cet assemblage est obtenu par un procédé de polymérisation, qui consiste à préparer la macromolécule en établissant des liaisons covalentes entre les monomères à l'aide d'une réaction chimique. Le polymère peut alors être représenté en indiquant uniquement la structure chimique du motif de répétition et le nombre de motifs.

La nomenclature officielle suit les recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.), elle consiste à nommer le motif de répétition suivant la nomenclature de la chimie organique, ensuite mettre ce nom entre parenthèse et le faisant précéder du préfixe poly. D'une manière générale on utilise aussi l'appellation poly(monomère).

III. 2. Degré de polymérisation, polydispersité et masse molaire moyenne

Beaucoup de propriétés physicochimiques des polymères sont liées à leur masse molaire, qui est directement proportionnelle au nombre de monomères contenus dans la macromolécule. Étant donné que chaque macromolécule du polymère peut avoir un nombre de motifs de répétition différent, il n'est plus possible d'attribuer une masse molaire unique à un polymère, on a ainsi une polymolécularité. C'est le cas de tous les polymères, à l'exception de quelques polymères naturels, obtenus selon un processus enzymatique, que l'on qualifiera d'isomoléculaire.

Une chaîne macromoléculaire est caractérisée par sa longueur, exprimée par son degré de polymérisation, ce dernier est défini comme le nombre d'unités monomères dans une macromolécule.

Les réactions de polymérisation sont des processus « aléatoires » dans lesquels les chaînes ne se croissent ni se terminent de la même façon. Les polymères ainsi obtenus ne sont donc pas isomoléculaires (toutes les macromolécules ont la même masse). Cette hétérogénéité dans les degrés de polymérisation est appelée la polydispersité. Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de les regrouper selon leur longueur. Si les

molécules de l'échantillon n'ont pas un degré de polymérisation uniforme, elles présentent alors une distribution de degré de polymérisation. La distribution des degrés de polymérisation est une fonction discontinue X_i . Cependant elle est généralement ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue X (Elias, 1997).

La polydispersité de l'échantillon implique l'utilisation de degrés de polymérisation moyens. Les plus utilisés sont le degré de polymérisation moyen en nombre ($\bar{X}_n$), et le degré de polymérisation moyen en masse ($\bar{X}_w$).

Les mesures expérimentales ne permettent pas de mesurer directement le degré de polymérisation, mais elles permettent de mesurer les masses molaires des macromolécules.

Pour un échantillon polydisperse, il convient donc de définir des masses molaires moyennes. Plusieurs références rapportent les grandeurs ci-dessous, citons à titre d'exemple ; (Miles et Briston, 1968 ; Rodriguez, 1983 ; Munk, 1989 ; Young et Lovell, 1991 ; Oudet, 1994).

- Masse molaire moyenne en nombre

La masse molaire moyenne en nombre ($\bar{M}_n$) est définie selon l'équation A.III.1, elle est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $n_i/\sum n_i$, représentant la fraction en nombre des espèces présentes.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{Equation A.III.1}$$

avec n_i : nombre de macromolécules de degré de polymérisation i .

M_i : masse molaire d'une macromolécule de degré de polymérisation i .

$\bar{M}_n$: est particulièrement sensible à la présence des polymères de faibles masses.

- Masse molaire moyenne en masse

La masse molaire moyenne en masse ($\bar{M}_w$) est définie selon l'équation A.III.2, elle est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $m_i/\sum m_i$, représentant la fraction massique des espèces présentes.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{Equation A.III.2}$$

avec w_i : fraction en poids des macromolécules de degré de polymérisation i .

- Indice de polydispersité

L'indice de polydispersité I caractérise la dispersité de la longueur des chaînes, il est défini selon l'équation A.III.3, ce rapport est toujours supérieur à 1.

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad \text{Equation A.III.3}$$

La polydispersité d'un polymère dépend essentiellement de sa méthode de synthèse. Les indices les plus bas sont obtenus par polymérisation ionique. Les polymérisations radicalaires et la polycondensation permettent d'obtenir des valeurs de polydispersité avoisinant la valeur de 2. Pour la synthèse de polymères ramifiés, l'indice de polydispersité peut prendre une valeur allant de 20 à 50.

III. 3. Classification des polymères

Une classification des matières plastiques est devenue nécessaire par le nombre très important des composés macromoléculaires actuellement commercialisés et par le développement extrêmement rapide de leurs applications dans presque tous les secteurs d'activité.

- En fonction de leur origine, on distingue trois types de polymères :

a) les polymères naturels issus de ressources animal et/ou végétal, par exemple: cellulose, caoutchouc naturel.

b) les polymères naturels transformés résultant de la modification chimique des groupements moléculaires portés par les chaînes des polymères naturels, par exemple: esters et éthers cellulosique.

c) les polymères synthétiques provenant de l'enchaînement des motifs répétitifs issus de la polymérisation de molécules monomères.

- Selon leur dimension, on distingue deux grandes catégories

- ceux pour lesquels les macromolécules présentent une structure linéaire (ou monodimensionnelle) et possèdent une dimension finie, ces composés sont appelés thermoplastiques.
- ceux pour lesquels les macromolécules présentent un réseau tridimensionnel, Les composés présentant une telle structure sont appelés thermodurcissables.

Entre les deux cas, il existe une situation intermédiaire pour laquelle les polymères sont désignés comme étant ramifiés.

- Selon l'impact des matières plastiques sur l'environnement, il est possible de classer ces derniers en fonction de leur biodégradabilité.

III.4. Les types de polymères biodégradables

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables et dits « biodégradables » que l'on peut classer, en fonction de leurs origines (ressources fossiles ou renouvelables), ou en fonction de leur nature chimique ou encore de leur processus de biodégradation.

III.4. 1. Les polymères biodégradables

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire des polymères biodégradables. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production de ces matériaux: la voie issue de ressources renouvelables et celle issue de l'industrie pétrochimique (Davis, 2003).

a. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Les ressources renouvelables sont amenées à subir des opérations physiques ou chimiques permettant soit d'isoler des chaînes macromoléculaires, soit de nouveaux monomères susceptibles d'être polymérisés pour générer des matériaux présentant à la fois un caractère biodégradable, et des propriétés mécaniques appropriées pour des applications industrielles, sachant que ces interventions humaines peuvent altérer leur biodégradabilité. on distingue plusieurs familles:

a.1- Les polymères naturels :

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants: végétaux, animaux et micro-organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves d'énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques (Chandra et Rustgi, 1998). Leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical, dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales.

Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose ou le chitosane (chitine des crustacées).

Des formulations de matières plastiques contenant un polymère naturel (PN) sont commercialisées. Le PN peut être incorporé à des polymères non biodégradables afin de faciliter une décomposition partielle. Dans ce cas, seule une partie du matériau est réellement biodégradable; le matériau est donc fragmentable.

Une autre famille est celle des protéines ou polypeptides issus de plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), de protéagineux (pois, féveroles), de céréales (gluten du blé) ou de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséines).

Parmi les polymères naturels, on trouve aussi les élastomères hydrocarbonés; le caoutchouc naturel de formule chimique cis-1,4-polyisoprène (Steinbuchel, 2003).

a.2- Les biopolymères

Les matériaux « biopolymères » ou « bioplastiques » sont produits au départ de ressources renouvelables (amidon, sucres) polymérisés soit par une voie chimique ou biotechnologique, ils sont biodégradables. Deux exemples bien connus sont le poly(acide lactique) ou PLA et les polyhydroxyalkanoates (polymères microbiens). Les polyesters d'origine microbienne font partie de cette catégorie de matériaux (Davis, 2003).

b. Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de la pétrochimie. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes, grâce à l'existence de liaisons labiles tels qu'ester ou amide dans la chaîne principale. Parmi ces matériaux, on distingue trois grandes familles:

Les polyesters: C'est des matériaux obtenus à partir de polymères biodégradables de synthèse, notamment de polymères aliphatiques tels que le poly(ϵ -caprolactone), le poly(éthylène adipate), le polybutylène-succinate (PBS), ou le poly-butylène adipate téréphtalate.

La principale famille de polymères biodégradables issus de pétrole est celle des polyesters. On peut distinguer ceux dont la structure chimique est principalement constituée de groupements aliphatiques et ceux dont la structure est partiellement composée de groupements aromatiques et de groupements aliphatiques. Les polyesters aliphatiques renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes (Kim et Rhee, 2003). On distingue par exemple, le PCL qui est entièrement issue du pétrole mais biodégradable (Shimao, 2001), ainsi que le poly(éthylène adipate) ou le PBS dont le développement est d'actualité.

Les propriétés mécaniques de ces polyesters peuvent être améliorées par l'addition répétée d'unités aromatiques; citons l'exemple d'un copolymère aliphatique-aromatique, le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT). Ce copolymère est destiné à la fabrication de sacs pour les déchets organiques compostables, le recouvrement de la vaisselle en carton, l'emballage en restauration rapide, les films agricoles et horticoles et l'imperméabilisation d'emballages en papier.

Les polyamides (PA):

Ils résultent de la polycondensation d'un diacide sur une diamine ou d'un amino acide sur lui-même. Les PA possèdent des liaisons potentiellement hydrolysables par attaque enzymatique, au niveau de la liaison amide, notamment avec des enzymes de type peroxidases et protéases (Klun et Coll., 2003 ; Gubitz et Coll., 2003).

Les polyoléfines:

Ce sont des polymères et des co-polymères d'hydrocarbures éthyléniques. Le poly(alcool vinylique) (PVA) est le seul polymère vinylique de haute masse molaire biodégradable (Hoffmann et Coll., 2003 ; Shimao, 2001), la biodégradabilité de ce polymère est liée à la présence des groupes hydroxyles le long de la chaîne principale qui le rendent soluble dans l'eau.

Concernant le poly(chlorure de vinyle), il est susceptible de subir une attaque fongique et non bactérienne dans certaines conditions, par exemple grâce à l'ajout d'additifs de phtalates et adipates (Webb, 2000). Par ailleurs, la dégradation microbienne du polystyrène (Nakamiya, 1997), du polybutadiène et du polyacrylate ont été observées (Kawai, 1995).

Dans cette famille on trouve aussi le polyéthylène (PE), c'est un polymère inerte aux réactions chimiques et biologiques, il est sensible à la dégradation par les rayonnements UV ainsi qu'à l'exposition à la chaleur en présence de dioxygène. Il est plutôt considéré comme fragmentable et non biodégradable (Feuilloley, 2005).

c. Les polymères compostables

Un polymère compostable est un cas particulier des polymères biodégradables dans la mesure où il s'agit d'un polymère qui subit une biodégradation mais spécifiquement pendant un processus de compostage et avec une vitesse semblable à celle d'autres matériaux biodégradables, ceci sans laisser de résidus visibles et/ou toxiques. Citons à titre d'exemple la cellulose, le PLA ou encore le PBAT.

III. 4. 2. Les polymères dits « biodégradables »

Certains types de polymères sont faussement nommés « biodégradables » alors qu'ils ne répondent pas aux exigences de la biodégradabilité (attaque microbienne, bio-assimilation et minéralisation). Cette confusion provient du fait que ces matériaux subissent clairement une altération de leur structure et de leurs propriétés pouvant aller jusqu'à leur disparition au niveau visuel. Parmi ces matériaux on distingue :

- Les polymères hydrosolubles; c'est la sensibilité à l'eau de certains matériaux facilite leur biodégradation ultérieure.

- Les polymères photodégradables; la plupart des plastiques n'absorbent pas dans le visible. Seuls les rayonnements UV très énergétiques sont susceptibles de les dégrader, sauf qu'ils n'absorbent pas suffisamment les rayonnements UV. Pour augmenter la dégradation d'une manière significative on introduit dans leur formulation des agents oxydants, photo- et thermosensibilisants.

Annexe V. Les additifs des polymères pour l'élaboration des plastiques

Les polymères sont les constituants de base des plastiques, qui leur confèrent l'essentiel de leurs propriétés physicochimiques. En outre, un plastique est un mélange assez complexe pouvant contenir plus d'une dizaine de constituants, le plus important d'entre eux est le polymère qui donne au plastique ses propriétés physicochimiques et son appellation. La formulation d'un polymère est l'action de lui ajouter des additifs, en quantité plus ou moins grande, pour de multiples raisons telles que :

- protéger le polymère lors de sa mise en œuvre (par exemple avec un antioxydant),
- aider à sa mise en œuvre par modification des caractéristiques rhéologiques du mélange à l'état visqueux (par exemple avec un plastifiant, ou un lubrifiant),
- conférer au produit fini certaines propriétés spécifiques (par exemple avec un principe actif, un agent de conduction, etc.).

nous décrirons en bref les principaux constituants d'un plastique, leur fonction ainsi que leurs propriétés, et leur effet sur le matériau final, que nous illustrerons avec les exemples les plus connus de ces molécules.

IV. 1. Les plastifiants des polymères

Les plastifiants sont des molécules dont l'introduction permet de « gonfler » le réseau physique du polymère sans le détruire, en diminuant l'intensité des interactions polymère-polymère. Les plastifiants agissent uniquement sur la partie amorphe des réseaux polymères. Ni la taille, ni la structure des parties cristallines du réseau ne sont affectées, tant que la température n'est pas trop proche de la température de fusion (Fedorko et Coll., 2003). L'effet principal des plastifiants est la diminution de la température de transition vitreuse du mélange, ils affectent également de nombreuses autres caractéristiques, en particulier ils diminuent les modules et contraintes à la rupture, la dureté et la viscosité; et en même temps ils augmentent la flexibilité, l'élongation à la rupture et la ténacité.

Les principaux critères pris en compte lors du choix d'un plastifiant sont:

- La compatibilité du plastifiant avec le polymère à plastifier.

- Les caractéristiques des procédés de mise en œuvre, et l'effet plastifiant sur les propriétés rhéologiques du polymère en phase fondue.
- Les propriétés thermiques, électriques et mécaniques attendues pour le produit fini.
- La résistance à l'eau, aux solvants, aux radiations solaires, aux conditions climatiques, et aux microorganismes.
- la toxicité et le coût.

L'évolution de la production des plastifiants est intimement liée à la production des polymères, elle a connu le même essor ces dernières années. Le PVC est le polymère le plus consommateur de plastifiant: à lui seul, il utilise 80% des plastifiants consommés (Rahman et Brazel, 2004). Les plastifiants les plus utilisés sont les phtalates: ils représentent 92% des plastifiants produits à travers le monde, le Di(2-ethylhexanyl) phtalate (DEHP) représente à lui seul 51% des phtalates.

La prédominance des phtalates sur le marché des plastifiants s'explique par deux raisons. La première est la grande flexibilité qu'ils apportent aux polymères. La deuxième est leur bonne compatibilité avec les polymères synthétiques d'origine pétrochimique, qui est due à leur noyau aromatique, et qui explique notamment l'excellente affinité qu'ils ont avec le PVC. D'autre part, des études ont prouvé que ces composants, issus de la pétrochimie, dérèglent l'activité endocrine des rats et des lapins de laboratoire: ils seraient reprotoxiques et féminisants (Joel et Tickner 2001; Higuchi et Coll., 2003; Shono et Suita 2003; Akingbemi et Coll., 2004; Waring et Harris, 2005). De nombreux travaux en cours ont pour but de trouver des molécules de substitution aux phtalates.

Le glycérol ou la glycérine, est sans doute le plastifiant organique le plus souvent étudié dans le domaine des biopolymères. Le développement de la production de biodiesel, dont il est le produit secondaire, a conduit à une augmentation de sa production, et par conséquent à une diminution de son prix.

Loin derrière l'eau et le glycérol en terme de nombre de publications, d'autres plastifiants des biopolymères et des polyesters biodégradables ont été étudiés. Comme exemple de plastifiants on trouve les lipides (Huile de soja, Huile de soja époxydée) (Choi et Park 2004), les acides gras mono saturés (Pommet et Col., 2003).

Dans le cas des biopolymères, l'une des principales difficultés du choix d'un bon plastifiant est qu'il doit être capable de former des interactions favorables avec le polymère, en particulier de type liaison hydrogène, mais aussi de limiter le plus possible la reprise en eau, ces caractéristiques sont souvent antagonistes.

IV. 2. Les charges des plastiques

On qualifie de charge tout composé pulvérulent ou fibreux, non miscible avec le polymère, et qui forme avec lui un matériau composite. Les charges, qui peuvent être de nature minérales ou organiques sont de deux types selon leur fonction :

- Les charges de dilution, dont la fonction est de remplacer une part de la matrice du matériau en préservant ses propriétés d'usage. Le rôle de ces charges est essentiellement de diminuer le prix de revient du composite obtenu.
- Les charges fonctionnelles ou renforts, dont l'effet est d'ouvrir à la matrice polymère des usages pour lesquels elle ne serait pas utilisable seule, notamment par le renforcement des propriétés mécaniques.

En générale, les charges de dilution, sont utilisées pour les composites de grande diffusion, en plus de la diminution du coût, elles peuvent apporter un effet positif sur les propriétés mécaniques, électriques, ou thermiques. On retrouve parmi ces charges :

- **Les charges organiques** telles que les farines de bois, d'écorces de fruit et de noyaux, les fibres végétales, les pâtes de cellulose. Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.
- **Les charges minérales** telles que les craies, le calcaire, le marbre, le carbonate de calcium et de magnésium, qui a des propriétés de retardateur de flamme, le carbonate de calcium est très utilisé avec le PVC en raison de son caractère hydrophobe. La silice est également utilisée comme charge, soit pure soit combinée avec des oxydes métalliques, car elle améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité. Les charges les plus utilisées dans les thermoplastiques synthétiques sont les talcs car ils contribuent à améliorer l'isolation thermique, la résistance à l'eau, et surtout facilitent le démoulage. L'usage des argiles et des aluminosilicates est très répandu, les plus employés étant le kaolin, la vermiculite et le mica, viennent ensuite les oxydes et hydrates métalliques.

IV. 3. Les lubrifiants des plastiques

La fonction principale d'un lubrifiant est d'augmenter l'aptitude à la mise en forme du composé de matière plastique, en facilitant le démoulage pour les pièces injectées ou leur extrusion et soufflage pour les films, il diminue les frictions entre les films polymères, et entre le polymère et les équipements de mise en forme (vis de plastification, fourreau, moule, etcé). Les lubrifiants sont soit incorporés directement dans la résine par le producteur, soit ajoutés par le formateur via un compoundage. Ils sont très utilisés avec les polyoléfines et spécialement avec le polyéthylène (Markarian 2007).

Les produits utilisés sont majoritairement des graisses ou des dérivés d'acides gras que l'on ajoute dans des proportions allant de 0,5% à 3% du compound. Incorporés en trop forte proportion, ils peuvent défavoriser le convoyage du compound dans les vis de transport et de plastification (phénomène de patinage) et provoquer une baisse du rendement de mise en forme.

Les amides sont les plus utilisés car ils sont incompatibles avec de nombreux polymères, ce qui favorise leur migration ou exsudation à la surface, où ils forment une structure cristalline qui diminue le phénomène de friction.

Contrairement aux autres additifs, les lubrifiants ont peu d'effet sur les propriétés du matériau final, dont ils améliorent la productivité du moulage en diminuant le temps de production. Cependant, l'utilisation de lubrifiants peut affecter les propriétés de surface et interférer avec les opérations de post traitement comme la peinture ou la gravure des objets.

IV. 4. Les autres additifs des plastiques

Des additifs autres que ceux précédemment cités sont souvent utilisés dans de moindre proportion, mais confèrent au matériau final les propriétés nécessaires à son usage. En dehors des additifs fonctionnels destinés à apporter des propriétés de couleur, d'odeur, de toucher, de vectorisation d'activités biologiques, ou de résistance au feu, nombreux d'entre eux sont destinés à améliorer la résistance à la dégradation durant la mise en forme du plastique ou pendant son utilisation. Parmi ces additifs on trouve :

IV. 4.1 Les antioxydants et les stabilisants thermiques :

L'objectif principal de ces composés est d'empêcher l'oxydation des plastiques par la chaleur, spécialement pendant le procédé de mise en forme, mais également pour augmenter la durée de vie de l'objet fini. Le phénomène d'autooxydation intervient lorsque les chaînes de polymères réagissent avec les molécules d'oxygène pour former des hydroperoxydes, ce qui entraîne la rupture de la macromolécule et la création de radicaux alkyles. Ce phénomène est initié par la chaleur, les rayonnements, les contraintes mécaniques et les impuretés restantes dans le polymère (résidu de catalyseur par exemple) (Murphy 2001). Ce processus a pour conséquence la perte des propriétés mécaniques de l'objet et sa décoloration.

Les antioxydants réagissent soit avec les radicaux et empêchent ainsi leur propagation, soit qu'ils réagissent avec les hydroperoxydes pour éviter les ruptures des chaînes. Les composés

les plus utilisés dans ce but sont le plomb, le baryum, le cadmium, les composés phénoliques, les phosphites/phosphonites.

IV. 4.2 Les agents anti-UV

Leur fonction est de protéger le matériau des rayons UV, susceptibles de casser les liaisons chimiques du polymère (photodégradation), ce qui engendre la perte des propriétés physiques, l'apparition de craquelures à la surface du matériau, l'aspect farineux de sa surface et le ternissement des couleurs.

Leur rôle est d'absorber l'énergie reçue, sans réémettre dans le visible. Les principaux produits utilisés sont la benzophénone et le benzotriazol. Il faut noter également que l'introduction de certains pigments (oxyde métallique, noir de carbone) favorise aussi la résistance aux UV, de même que l'application d'un revêtement.

Bibliographie des annexes :

- Akingbemi B. T., Ge R., Klinefelter G. R., Zirkin B. R., Hardy M. P., (2004). Proc. Natl. Acad. Sci. 101(3) : 775-780.
- Chandra R. and Rustgi R., (1998). Progress in Polymer Science. 23(7) : 1273-1335.
- Choi J. S., Park W. H., (2004). Polymer Testing 23(4) : 455-460.
- Cole K.S. and Cole R.H., (1941). J. Chem. Phys. 9 : 341-351
- Commereuc S., (1999). Journal of Chemical Education. 76 : 1528-1532.
- Couarraze G.; Grossiord, J.L. (2000). Initiation à la rhéologie, 3^{ème} Éd. Technique et documentation, Paris.
- Davis G., (2003). Materials Characterization. 51(2-3) : 147-157.
- Elias H.-G., (1997). An Introduction to Polymer Science. Ed. Wiley-VCH, Weinheim Germany.
- Fedorko P., Djurado D., Trznadel M., Dufour B., Rannou P., Travers J. P., (2003). Synthetic Metals. 135-136, 327-328.
- Ferry D. J., (1980). Viscoelastic Properties of Polymers. 3^{ème} Éd. John Wiley & Sons, New York : 277-279.
- Fox T.G., Flory P.J., (1951). J. Phys. Colloidal Chem. 55: 221-228.
- Friedman E.M., Porter R.S., (1975). Trans. Soc. Rheol. 19: 493-508.
- Feuilloley P., César G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin I., Bewa H., Lefaux S., Jamal M., (2005). Journal of Polymers and the Environment. 13(4): 349-355.
- Gubitz G.M., Paulo A.C., (2003). Current Opinion in Biotechnology. 14(6): 577-582.
- Higuchi T.T., Palmer J.S., Gray L.E., Veeramachaneni R., (2003). Toxicol. Sci. 72(2):301-313
- Hoffmann J., řeznářková I., Kozáková J., Růžička J., Alexy P., Bakoř D., Precnerová L., (2003). Polymer Degradation and Stability. 79(3) : 511-519.
- Kawai F., (1995). Applied Microbiology and Biotechnology. 44(3-4) : 532-538.

- Kim D.Y., Rhee Y.H., (2003). Applied microbiology and biotechnology. 61(4) : 300-308.
- Klun U., Friedrich J., Krzan A., (2003). Polymer Degradation and Stability. 79(1) : 99-104.
- Madejová J. (2003). Vibrational Spectroscopy. 31(1) : 1-10.
- Markarian, J. (2007). Plastics, Additives and Compounding 9(6) : 32-35.
- Montfort J. P., Marin G. and Monge P., (1984). Macromolecules 17 : 1551-1560
- Munk P., (1989). Introduction to Macromolecular Science. Wiley, Ed., New York, U.S.A.
- Miles D.C., Briston J.H., (1968) .Technologie des Polymères. Ed. Dunod, Paris.
- Murphy, J. (2001). Additives for plastics handbook. 2^{ème} Ed. Elsevier Advanced Tech. UK.
- Nakamiya K., Sakasita G., Ooi T., Kinoshita S., (1997). Journal of Fermentation and Bioengineering. 84(5) : 480-482.
- Nichetti D., Manas-Zloczower I., (1998). J. Rheol. 42 : 951-969.
- Oudet C., (1994). Polymères: Structure et Propriétés- Introduction. Ed. Masson, Paris.
- Pommet M., Redl A., Morel M. H., Guilbert S., (2003). Polymer 44(1) : 115-122.
- Rahman M., Brazel C. S., (2004). Progress in Polymer Science 29(12) : 1223-1248.
- Rodriguez, F., (1983) . Principles of Polymer Systems. 2^{ème} Edition. Ed. Mc Graw-Hill, New York.
- Sharma A. H., Beard B. C., (1997). Journal of Vinyl and Additive Technology 3(4) : 309-313.
- Shimao M., (2001). Current opinion in biotechnology. 12(3) : 242-247.
- Shono T., Suita S., (2003). Urological Research 31(5) : 293-296.
- Sibilia J. P. (1988). A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. VCH Publishers (U.S.A.), p 318.
- Socrates G. (1980). Infrared Characteristic Group Frequencies. Ed. John Wiley and Sons (London).
- Steinbuechel A., (2003). Current Opinion in Microbiology. 6(3): 261-270.
- Tickner J. A., Schettler T., Guidotti T., McCally M., Rossi M., (2001). American Journal of Industrial Medicine 39(1) : 100-111.
- Vega J. F., Muñoz-Escalona A.; Santamaría A.; Muñoz M. E.; Lafuente P., (1996). Macromolecules. 29(3) : 960-965.
- Verney V., Michel A., (1989). Rheol. Acta, 28(1) : 54-60.
- Waring R. H., Harris R. M., (2005). Molecular and Cellular Endocrinology. 244(1-2) : 2-9.
- Webb J. S., Nixon M., Eastwood I. M., Greenhalgh M., Robson G. D., Handley P. S., (2000). Applied and Environmental Microbiology. 66(8) : 3194-3200.
- Young R.J., Lovell P.A., (1991). Introduction to Polymers. 2^{ème} Edition. Ed. Chapman and Hall, London.

Résumé

Dans ce travail on a intercalé une matrice HDL par des acides carboxyliques, qui sont des produits chimiques facilement disponibles et bio-sourcés. Ces acides ont été utilisés en raison de leur capacité à affaiblir les interactions entre les couches d'argile anionique adjacentes. Par ailleurs, l'intercalation des acides carboxyliques dans les HDL est intéressante car les hybrides formés sont en général non toxiques et peuvent donc être utilisés dans des applications alimentaires et environnementales.

La co-précipitation est l'une des méthodes de synthèse couramment utilisées pour la préparation des HDL intercalés. On a choisi cette méthode pour sa simplicité et sa possibilité à être reproduite à l'échelle industrielle.

Les acides carboxyliques à chaîne linéaire saturée intercalés dans cette étude sont : l'acide octanoïque (caprylique) noté C_8 , l'acide décanoïque (caprique) noté C_{10} , l'acide dodécanoïque (laurique) noté C_{12} , l'acide tétradécanoïque (myristique) noté C_{14} , l'acide hexadécanoïque (palmitique) noté C_{16} , l'acide octadécanoïque (stéarique) noté C_{18} .

En plus, deux acides carboxyliques à chaîne linéaire non-saturée sont intercalés, à savoir l'acide cis-9-octadécénoïque (oléique) noté $C_{18\text{ ol.}}$, et l'acide cis-9, cis-12 octadécadiénoïque (linoléique) noté $C_{18\text{ lin.}}$.

En outre, nous nous sommes intéressés à l'intercalation d'une autre molécule, qui est la lignosulfonate, l'hybride obtenu est un nouveau matériau.

Les nanocomposites polymères ont attiré une attention croissante en raison de leur potentiel en termes d'amélioration de la stabilité thermique, des propriétés mécaniques et des caractéristiques de barrière. Les HDL intercalés sont incorporés dans les matrices polymères pour produire des matériaux nanocomposites avec des propriétés chimiques et physiques très intéressantes. On s'intéresse particulièrement à trois types de polyesters produits à fort tonnage: le poly(acide lactique) (PLA), le polybutylène-succinate (PBS), le poly(butylène adipate-co-butylène téréphtalate) (PBAT).

Les assemblages organo-inorganiques sont caractérisés par une combinaison de techniques d'analyses habituelles (DRX, IR-TF, CP-MAS, ATG). La dispersion des hybrides dans les polymères est examinée par DRX, la microstructure est évaluée par rhéologie. L'étude rhéologique permet de voir l'effet renfort de la charge hybride sur ces polymères. Enfin, les propriétés thermiques des bionanocomposites élaborés sont également étudiées.

Mots clés: Hydroxydes Doubles Lamellaires, polymères nanocomposites, effet renfort, effet plastifiant, comptabilisant, DRX, polyesters bio-nanocomposites, relation dispersion-rhéologie