

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de
MASTER
En Chimie des matériaux

Présenté par :

Melle : ***BENKEBICHE MOKHTARIA***

Melle : ***GACEM ZAHRA***

Sujet :

***Élaboration et caractérisation d'un matériau composite
à base d'amidon renforcé par la montmorillonite***

Soutenu le : 17/06/2019

Devant le jury:

Mr. M. BADAoui	Président (MCB)	UNIV-Tiaret
Mme. M. HENNI	Examinatrice (MCB)	UNIV-Tiaret
Mme. T. BOUMETHRED	Encadreur (MCB)	UNIV-Tiaret



Remerciements

Avant tout, Nous remerciant *Dieu* pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.

Nous tenons à adresser notre sincères remerciements à notre encadreuse *M^{lle} T. Boumethred* de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de « Synthèse et catalyse » c'est pourquoi nous tenons à remercier leurs directeurs le professeur *Mr : A. Haouizi* et le professeur *Mr : H. Belarbi* accueillait au sein de ce laboratoire.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à Monsieur *M. Badaoui* Professeur à l'université *Ibn Khaldoun* de *Tiaret*, pour avoir d'accepter de présider le jury.

Nous adressent aussi nos sincères remerciements à *Mme M. Henni* d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire de chimie et tous nos collègues pendant les années d'étude nous ont aidé professionnellement et moralement nous les remercier de tout nos cœur.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

Dédicace

Je remercie tout d'abord, Allah de m'avoir donné la puissance, la volonté et le courage pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce manuscrit

A mes chers parents en reconnaissance de tous leurs sacrifices et leur soutien en toutes circonstances,

A mes frères: pour leurs encouragements et leur formidable soutien,

A mes familles pour leur encouragement et leur bénédiction pour moi,

A mes amis,

A tous ceux qui me sont chers.

Benkebiche Mokhtaría



Dédicace

Je remercie Allah de m'avoir donné le courage, la patience et par-dessus de tout la sante de mener à réaliser ce modeste travail

A mes chers parents : ma mère et mon père

A tout mes sœurs

A ma sœur : Mokhtaria

A tout mes amies

A tout la famille « Gacem »

A toute la promotion « chimie des matériaux »

Gacem Zohra

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03
<i>Chapitre I : Généralité sur les matériaux composite</i>	
I.1 Introduction.....	04
I.2 Définition d'un composite.....	04
I.3 Classification des matériaux composites.....	05
I.3.1 Selon la géométrie.....	05
a- Composites à fibres.....	05
b-Composites à particules.....	05
c-Composites structuraux.....	06
I.3.2 Selon la nature des constituants.....	07
I.4 La matrice.....	09
I.5 Les renforts.....	11
I.5.1 Les différents types de renforts.....	11
I.5.2 Différents types de renfort.....	12
I.5.3 Les principales fibres.....	12
a. Fibre de verre.....	12
b. Fibre de carbone.....	12
c. Fibre d'aramide.....	12
d. Les fibres végétales	13
e. Fibres céramiques.....	13

Sommaire

f. Autres types de fibres.....	13
I.6 Interface matrice/renfort.....	14
I.7 Les matériaux composites polymère /argile.....	14
I.7.1 Introduction.....	14
I.7.2 Type des matériaux composites polymère/argile.....	14
I.7.3 Différentes méthodes d'obtention des matériaux composites polymère/argile.....	15
I.7.3.1 La polymérisation in-situ.....	15
I.7.3.2 L'intercalation en solution.....	16
I.7.3.3 Préparation en phase fondue.....	17
Référence de chapitre I.....	18
<i>Chapitre II: Généralité sur l'amidon et la montmorillonite</i>	
<i>II.1L'amidon.....</i>	<i>20</i>
II.1.1 Définition.....	20
II.1.2 Composition physique de l'amidon.....	20
II.1.3 Composition chimique de l'amidon.....	21
II.1.4 Les propriétés de l'amidon	23
II.1.4.1 Propriétés physiques	23
II.1.4.2 Propriétés chimiques.....	23
II.1.5 Propriétés fonctionnelles de l'amidon.....	24
II.1.6 Morphologie des grains d'amidon.....	24
II.1.7 Type cristallin des amidons	25
II.1.8 Amidon thermoplastique.....	25
II.1.8.1 Les plastifiants	26
II.1.8.2 Techniques de mise en forme de l'amidon	28
II.1.8.3 Propriétés des amidons thermoplastiques	30
<i>II.2 Les argiles.....</i>	<i>31</i>
II.2.1 Généralités.....	31
II.2.2 Les phyllosilicates.....	31
II.2.2.1 Structure de phyllosilicates.....	31
II.2.3 Types structuraux et classification des argiles	32

Sommaire

A. Minéraux à 7 A°.....	32
B. Minéraux à 10 A°.....	32
C. Minéraux à 14 A°	32
D. Minéraux interstratifiés.....	32
II.2.4 La montmorillonite.....	32
II.2.4.1 Structure de la montmorillonite.....	33
II.2.4.2 Structure multi-échelle.....	35
II.2.4.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	36
I. La capacité d'échange cationique.....	36
II. La surface spécifique.....	36
III. Le gonflement.....	37
II.2.4.4 Activation des argiles.....	37
Référence de chapitre II	38

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Introduction.....	41
III.2 Matériaux	41
III.2.1 La matrice.....	41
III.2.2 Le glycérol.....	41
III.2.3 Le sorbitol.....	42
III.2.4 L'argile	43
III.2.4.1 composition chimique de la montmorillonite.....	43
III.3 Préparation des matériaux composite.....	43
III.3.1 Préparation du renfort (l'activation d'argile)	43
III.3.2 Préparation des films renforcés par MN.....	44
III.3.2.1 Préparation de MNAg.....	44
III.3.2.2 Préparation de MNAs.....	44
III.3.2.3 Préparation de MNAs	44

Sommaire

III.3.3 Préparation des films renforcés par MNH.....	44
III.4 Les tests.....	45
III.4.1 Test thermique.....	45
III.4.2 Test de gonflement.....	46
III.5 Méthode de caractérisation.....	49
III.5.1 Spectroscopie Infrarouge (IR).....	49
➤ L'interprétation des spectres FTIR.....	51
III.5.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	52
III.5.2.1 Spectres DRX des différents renforts.....	52
➤ L'interprétation des spectres DRX des renforts MN et MNH.....	53
III.5.2.2 Spectres DRX des différents films.....	53
➤ L'interprétation des spectres DRX des matériaux composites.....	54
Conclusion générale.....	56
Références de chapitre III	57

Résumé

Listes de figure

Listes de figure

Figure I.1: Schéma illustratif d'un matériau composite.....	04
Figure I.2 : Classification schématique des différents types de composites.....	05
Figure I.3 : Schéma d'un matériau composite.....	06
Figure I.4 : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) des skis de compétition (image de Thomas Grollier).....	08
Figure I.5 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial (image [3]), (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche).....	08
Figure I.6 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique.....	09
Figure I.7: Types de matrice.....	09
Figure I.8: Différentes familles du renfort.....	11
Figure I.9 : (a) fibre de verre, (b) carbone, (c) aramide (Kevlar).....	13
Figure I.10 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites.....	15
Figure I.11 : Technique de polymérisation in-situ.....	16
Figure I.12 : Technique de polymérisation en solution.....	16
Figure I.13 : Technique de polymérisation à l'état fondu.....	17
Figure II.1: Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon.....	20
Figure II.2: Structure chimique de l'amylose.....	21
Figure II.3 : Structure chimique de l'amylopectine.....	22
Figure II.4 : Chaîne ramifiée de l'amylopectine.....	22
Figure II.5: Microscopie électronique d'amidon de différentes sources : a) Riz, b) Blé, c) Pomme de terre, d) Mais.....	25
Figure II.6 : schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	26
Figure II.7 : (A) Interactions entre l'amidon et le glycérol, (B) entre l'amidon et l'eau....	28
Figure II.8: Amidon thermoplastique (TPS) obtenu par voie solvant. (1) formulation d'amidon en suspension soumise à l'effet thermique (2) dépôt de la solution sur une	

Listes de figure

plateforme plane (3) refroidissement et évaporation du solvant (4) décollage du film du support.....	29
Figure II.9: Etapes de transformation au cours de la gélatinisation de l'amidon.....	29
Figure II.10 : Etapes de transformation de l'amidon par extrusion.....	30
Figure II.11: Structure cristallographique en feuillets des phyllosilicates.....	31
Figure II.12: Structure cristallographique de la montmorillonite.....	33
Figure II.13: Agencement des atomes dans : a) la couche tétraédrique, b) la couche octaédrique.....	34
Figure II.14 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	35
Figure II.15: Nanofeuillet de montmorillonite.....	35
Figure III.1 : grain d'amidon de la pomme de terre, structure de l'amidon.....	41
Figure III.2 : structure de sorbitol.....	42
Figure III.3 : l'argile locale de Maghnia (la montmorillonite).....	43
Figure III.4 : Organigramme représente l'activation de MN.....	44
Figure III.5 : Procédure de préparation des films plastiques.....	45
Figure.III.6 : Aspect des matériaux lors du test thermique.....	46
Figure III.7 : Cinétique de gonflement pour tous les matériaux.....	48
Figure III.8: principe de spectroscopie Infrarouge (IR).....	49
Figure III.9 : Spectres IR pour MN, MNH.....	50
Figure III.10 : Spectres infrarouges des différents films.....	51
Figure III.11 : Spectres DRX des renforts MN et MNH.....	52
Figure III.12 : Spectres DRX des différents matériaux (individuelles et superposées).....	54

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1: Composition des différents amidons exprimée en % de matière.....	23
Tableau II.2 : Plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon.....	27
Tableau III.1: Représentation des propriétés du glycérol.....	41
Tableau III.2: Représentation des propriétés du sorbitol.....	41
Tableau III.3 : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).....	42
Tableau III.4 : Perte de masse avec leurs aspects des différents matériaux utilisés.....	45
Tableau III.5: représente le taux de gonflement de MNAs	46
Tableau III.6 : représente le taux de gonflement de MNHAs	46
Tableau III.7 : représente le taux de gonflement de MNHAg	46
Tableau III.8: représente le taux de gonflement de MNAg	46
Tableau III.9: représente le taux de gonflement de MNAgs	46
Tableau III.10: représente le taux de gonflement de MNHAgS	46
Tableau III.11: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR des matériaux obtenus.....	50

Liste des abréviations

Liste des abréviations

CEC : capacité d'échange cationique.

CMC : composites à matrices céramiques.

CMM : composites à matrices métalliques.

CMO : composites à matrices organiques.

d_{hkl} : distance interréticulaire.

DP_n : degré de polymérisation.

DRX : diffraction des rayons X.

FT-IR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

IR : infrarouge.

MN : montmorillonite naturelle.

MNAg : composite à base d'amidon renforcée par MN (le plastifiant est glycérol).

MNAgs : composite à base d'amidon renforcée par MN (le plastifiant est le mélange)

MNAs : composite à base d'amidon renforcée par MN (le plastifiant est sorbitol)

MNH : montmorillonite naturelle activée.

MNHAg : composite à base d'amidon renforcée par MNH

MMT : montmorillonite.

PAF : Perte à feu.

Sigma : nombre d'onde.

TD : thermodurcissables.

TF : température de fusion.

TG : transition vitreuse.

TP : thermoplastiques.

TPS : Amidon thermoplastique.

Å : angström.

λ : longueur d'onde.

θ : l'angle de diffraction.

Introduction générale

La valorisation de ressources naturelles destinées à la réalisation de produits industriels est fréquemment abordée car de telles ressources naturelles représentent un potentiel important, donc l'idée d'associer deux composants naturels pour l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées n'est pas nouvelle. En effet, les besoins de plus en plus pressants et grandissants en matériaux plus performants ces matériaux, désignés par le vocable composites, constituent actuellement une classe des plus privilégiées aussi bien du point de vue applications industrielles. Les plastiques sont des produits très utilisés dans tous les aspects de la vie. De nouveaux polymères, les bioplastiques, sont apparus sur le marché et se développent très rapidement. Ils regroupent les polymères biosourcés comme les polysaccharides [1]. Parmi ce dernier, l'amidon est l'organe de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques, il est renouvelable, biodégradable, et bon marché [2].

Aujourd'hui, les argiles apparaissent être de bons candidats du fait des dimensions micro ou nanométriques de leurs plaquettes [3]. Ces dernières peuvent être convenablement dispersées au sein de la matrice polymérique sous réserve d'une exfoliation suffisante. Les argiles, que l'on retrouve dans des domaines tels que la pharmacie, les céramiques, etc. Ils sont également utilisés depuis peu comme charge dans les polymères pour former des composites argile-polymère permettant l'amélioration des propriétés du polymère.

L'objectif de notre travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon et d'argile afin d'améliorer les propriétés structurales de ce matériau.

Le présent travail sera partagé en trois chapitres :

➤ Le premier chapitre représente une synthèse bibliographique sur les composites, une description de ces matériaux a été visualisée (définition, méthodes d'obtention, application).

➤ Le deuxième chapitre est divisé en deux parties:

La partie I ; résume quelques généralités sur l'amidon (définition, structure, propriétés,...etc.).

La partie II ; est consacrée à des notions de bases sur les argiles à savoir, définition, structure, classification suivi d'une présentation détaillée sur la montmorillonite argile qui a été retenu dans le cadre de ce travail.

Introduction Générale

Le troisième chapitre ; Représente une partie expérimentale qui donne les matériaux utilisés, le protocole expérimental suivi des techniques d'analyse utilisées.

- A la fin, nous avons clôturé notre travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

[1] : K. Boubekri, Propriétés Mécaniques des Nanocomposites à base de Polypropylène, Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec, 2006.

[2] : HAMADOUCHE Hanane et BOUARAB Nacera : Fabrication et Caractérisation thermique d'un film biodégradable à base d'amidon de maïs renforcé par une organo-argile.

[3] : D. Trystan, Structure et propriétés et de nanocomposites polypropylène argile lamellaire préparés par mélange a l'état fondu, Mémoire de Doctorat, 2012.

I.1 Introduction

Le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs (constructeurs). Ceux-ci veulent toujours des matériaux plus performants, plus économiques et qui durent plus longtemps. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de " nouveaux matériaux ". En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultats de cette association est l'aboutissement à un matériau composite [1].

I.2 Définition d'un composite

Le mot « *composite* » signifie littéralement « constitué de deux ou plusieurs matériaux non miscibles ». Les matériaux composites se constituent d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue, appelée « *matrice* ». La phase discontinue est appelée le « *renfort* » ou matériau renforçant. Le renfort apporte au matériau composites performances mécaniques, alors que la matrice a pour rôle de transmettre aux fibres les sollicitations mécaniques extérieures et de protéger les fibres vis-à-vis des agressions extérieures [2].

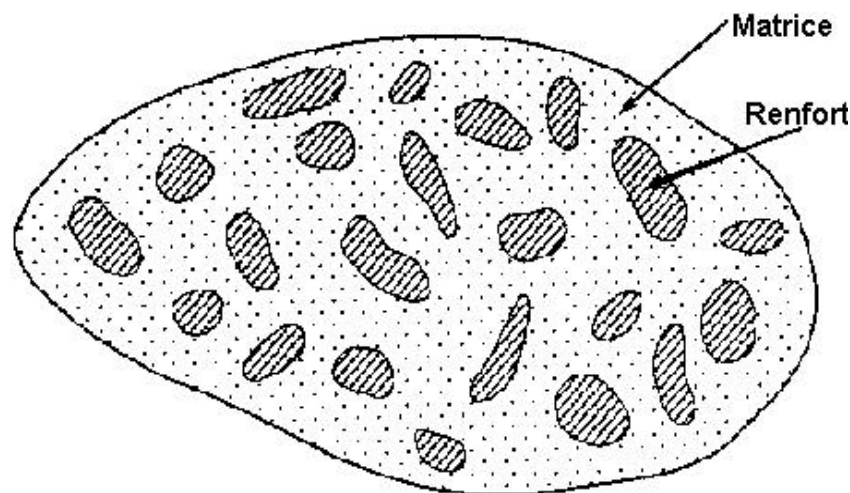


Figure I.1: Schéma illustratif d'un matériau composite [1].

I.3 Classification des composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qu'on peut classer soit selon la forme des composants ou suivant la nature des composants [3].

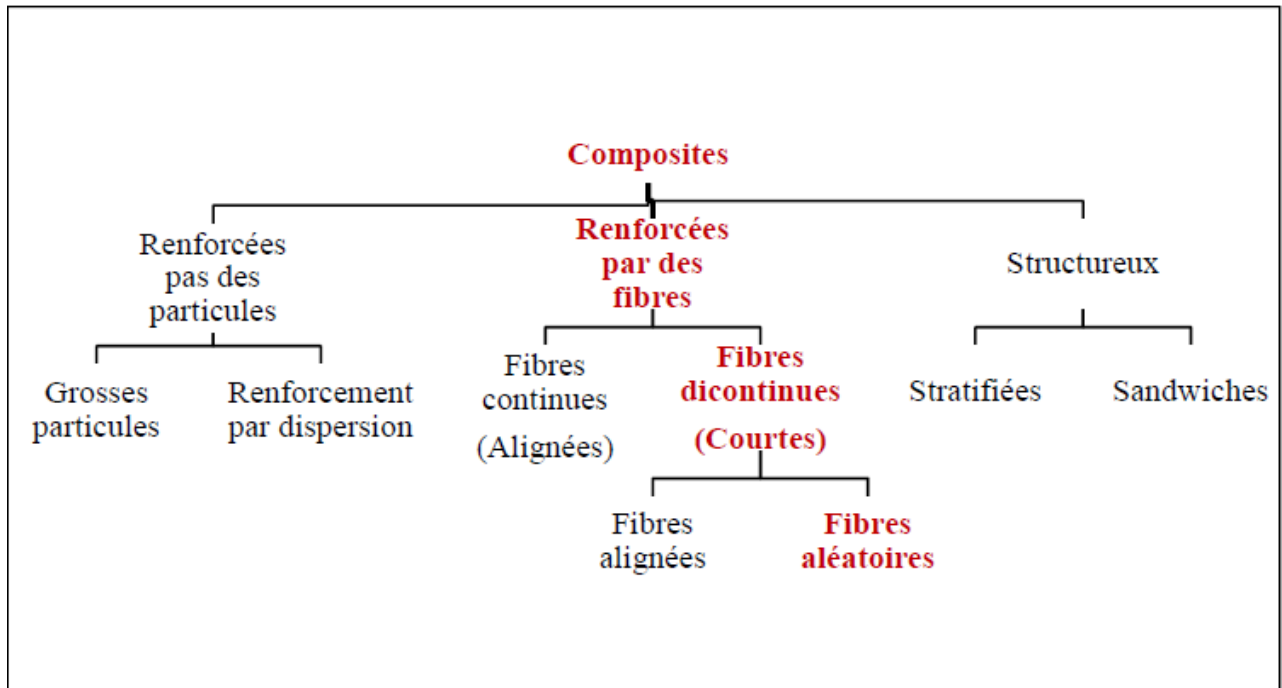


Figure I.2 : Classification schématique des différents types de composites.

I.3.1 Selon la géométrie

a- Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites.

b-Composites à particules

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement

utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques [4].

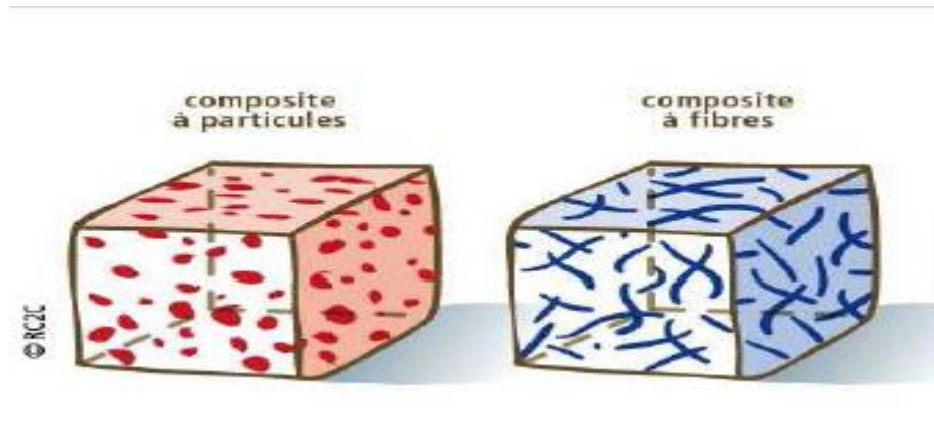


Figure I.3 : Schéma d'un matériau composite.

c-Composites structuraux

La fabrication d'un renfort peut se faire avec des fibres dispersées au hasard ou orientées dans une ou plusieurs directions. Des axes de renforcement peuvent être définis par le croisement de fils (le tissage). Des structures 3D ont également été développées afin d'améliorer le renforcement du matériau et d'apporter une solution aux problèmes de délaminage.

- **Les stratifiés**

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié. En jouant sur l'ordre et l'orientation de ces couches, il est possible d'adapter finement les propriétés mécaniques du stratifié aux sollicitations extérieures, et donc d'atteindre un haut niveau d'optimisation en mettant la matière là où elle est le plus utile.

- **Les Composites tissés**

Dans ces structures, les fibres sont tressées ou alignées en "câbles" nommés torons ou simplement fils, comptant chacun quelques centaines ou milliers de fibres. Ces fils sont ensuite tissés selon des motifs plus ou moins sophistiqués, les motifs du tissu peuvent être extrêmement variés selon les caractéristiques voulues du matériau.

- *Les sandwichs*

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique [4].

I.3.2 Selon la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites peuvent être classés en :

- **Les composites à matrices organiques (CMO)** : qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle [5]. ce sont en effet les seuls composites ayant des coûts unitaires suffisamment réduits pour pouvoir être produits en grandes séries ; on distingue généralement deux types de CMO [6] :
 - ✚ **Les composites à grande diffusion** : représentent 95% de la production. Ce sont généralement des plastiques armés ou renforcés avec des fibres courtes ou des charges. Peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, ils conviennent pour réaliser des pièces non travaillantes en grandes séries ; avec un taux volumique de fibres avoisinant les 30%.
 - ✚ **Les composites à haute performance** : représentent 5% de la production. Plus coûteux, en raison des procédés de fabrication et des matériaux utilisés (le prix est en grande partie lié au choix du renfort), ils offrent d'excellentes propriétés mécaniques. Ils sont constitués de renforts à fibres longues avec un taux volumique de fibres compris entre 50 et 70% [11].



(a)



(b)



(c)

Figure I.4 : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) des skis de compétition (image de Thomas Grollier).

- **Les composites à matrices céramiques (CMC)** : sont réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire [4].



(a)



(b)



(c)

Figure I.5 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial (image [3]), (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche) [6].

- **Les composites à matrices métalliques (CMM)** : est un mélange d'un métal avec un renfort qui est sous forme de particules.



Figure I.6 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique.

I.4 Les matrice

La matrice est, avec les renforts, l'un des deux principaux constituants des matériaux composites. C'est le terme désignant la résine polymérisée dont le rôle est de maintenir les renforts en place et de leur assurer la cohésion et la protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques vers les renforts. La matrice est généralement homogène et isotrope ; on distingue les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organiques [1]. Cette classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure I.4 :

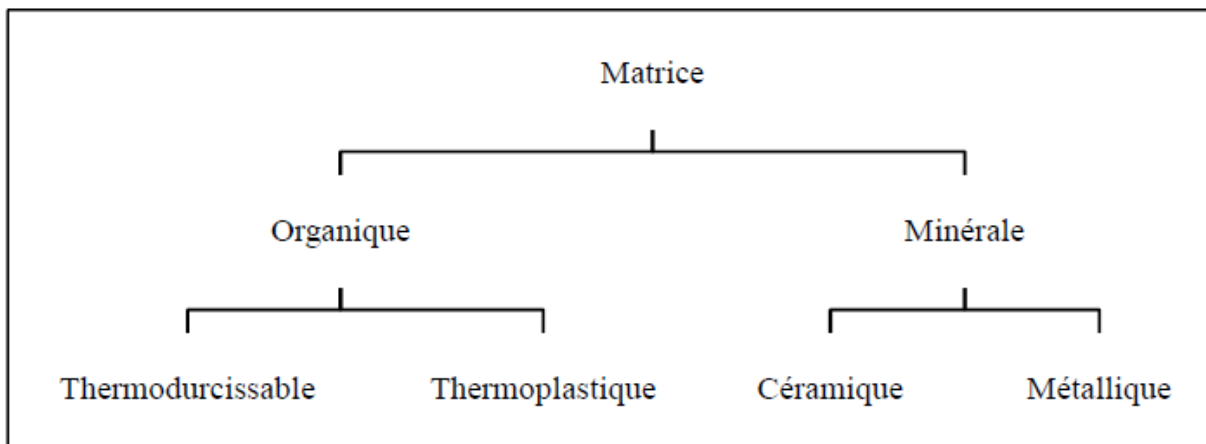


Figure I.7: Types de matrice.

Il existe trois grandes familles de matrices :

- **Les matrices organiques** : qui sont des polymères; ces matrices peuvent être :

Chapitre I : « Généralités sur les matériaux composite »

- **Soit thermoplastiques (TP)** : sont constitués de chaînes moléculaires courtes et linéaires liées entre elles par des liaisons de Van der Waals. facilement détruites par une élévation de la température. Ainsi, au-delà d'une certaine température, la disparition des liaisons offre une mobilité relative aux chaînes moléculaires qui se traduisent par le passage à un état de gel puis à un état liquide, permettant la mise en forme de la matière. Ces matrices peuvent être fondues et resolidifiées à volonté, elles sont donc recyclables et très faciles à mettre en œuvre, cependant, leur utilisation est limitée à des plages de températures bien définies [11].

- **Soit thermodurcissables(TD)** : les plus utilisées, sont constituées de longues chaînes moléculaires tridimensionnelles dont les liaisons sont covalentes-carbone, i.e. ne pouvant pas être détruites sans une dégradation de la matière. Ces liaisons sont formées lors de la réticulation de la résine. Cette réaction chimique, activée par des conditions de pression et de température particulières, est aussi appelée cuisson. Le caractère irréversible de la polymérisation rend ces matrices non recyclables et plus difficiles à mettre en œuvre. Cependant, ces matrices offrent de meilleures caractéristiques mécaniques que les thermoplastiques et peuvent être utilisées à des températures plus élevées [11].

- **Les matrices céramiques** : Les matrices céramiques sont composées d'un ou plusieurs métaux combinés à un élément dont le plus courant est l'oxygène comme par exemple Al_2O_3 (Alumine), SiO_2 (Silice), MgO (Magnésie). Beaucoup moins répandus que leurs homologues à matrice organique en raison d'un coût élevé, les CMC s'adressent aux applications à très hautes températures. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie spatiale et l'aéronautique militaire, ainsi que pour la conception d'organes haut de gamme comme des disques ou plaquettes de freins.

- **Les matrices métalliques** : Composites à matrice en métal sont des matériaux qui combinent la dureté des métaux et la rigidité de la céramique. Ce type de résines est utilisé comme liant dans des applications nécessitant un matériau aux bonnes propriétés spécifiques et possédant une bonne tenue en température. A l'heure actuelle, ces applications restent peu nombreuses et sont limitées aux secteurs de pointe à cause du coût de mise en œuvre et de la complexité d'imprégnation. Les matrices les plus utilisées à ce jour sont les alliages d'aluminium.

I.5 Les renforts

Se présente le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire assure l'essentiel des propriétés mécaniques. Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ou les propriétés électriques [7].

I.5.1 Les différentes natures de renforts

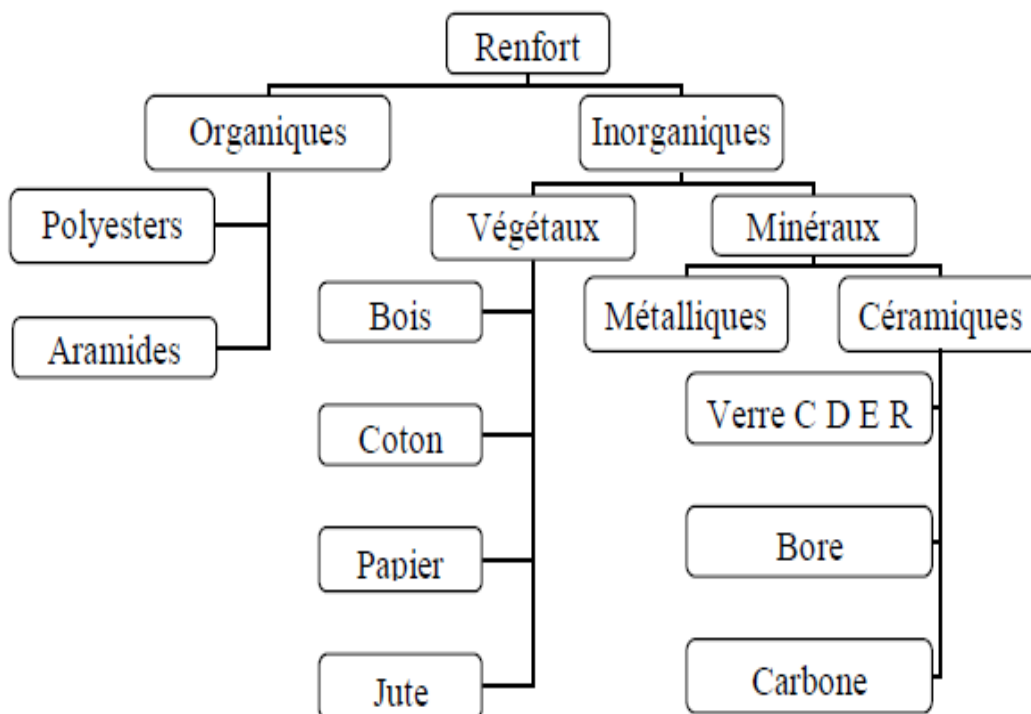


Figure I.8 : Différentes familles du renfort.

I.5.2 Différents types de renfort

Les renforts les plus utilisés se présentent sous forme de fibres ou formes dérivées et constituent une fraction volumique de matériau composite généralement comprise entre 0,3 et 0,7. Les renforts fibres se présentent sous diverses formes commerciales.

- Sous forme de roving (fils, mèches, etc. ...): le roving est un assemblage de fils de bases parallèles groupés sans torsion.

- Sous forme de tissus (tissus taffetas, toiles, serge, etc. ...): le tissu est formé par l'entrecroisement perpendiculaire des roving.

Les tissus de roving peuvent peser jusqu'à 800 g/m².

- Sous forme de mat (à fil coupé, à fil continu): le mat est un matelas de fils coupés ou continu à ensimage plastique, agglomérés par un liant à solubilité rapide ou lente dans la résine [8].

I.5.3 Les principales fibres

a- Les fibres de verre : Les fibres de verre ont un excellent rapport performance-prix qui les placent de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans la construction de structures composites [9].

b- Les fibres de carbone : Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur [9]. Utilisées notamment en aéronautique, en construction industrielle et dans les sports et loisirs [6].

c- Les fibres d'aramide (Kevlar) : Elles ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbonés mais leur résistance à la compression est faible. Le comportement des fibres aramides est semblable à celui des métaux car sous faible charge elles sont élastiques et deviennent plastiques quand elles sont soumises à de fortes contraintes. Elles ont une bonne tenue au feu [10, 12].

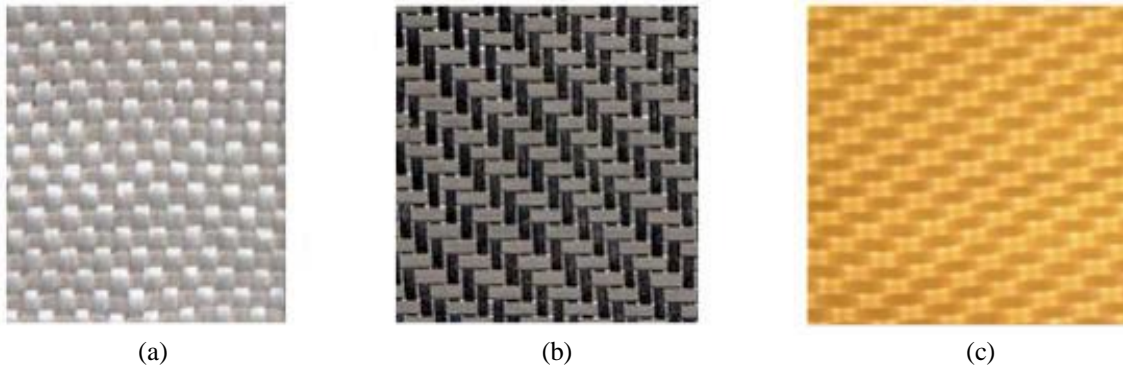


Figure I.9 : (a) fibre de verre, (b) carbone, (c) aramide (Kevlar) [13].

d- Les fibres végétales comme le chanvre ou le lin, assez peu coûteuses et renouvelables, qui commencent à faire leur apparition sur certaines pièces peu sollicitées mécaniquement.

e- Fibres céramiques : Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres ont des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. Les fibres céramiques les plus utilisées sont :

- fibres de Carbure de Silicium.
- fibres de Bore.
- carbure de silicium [10].

f- Autres types de fibres : il existe autre type des fibres, en assemblant tous les fibres qui restent :

- les fibres d'origine minérale (amiante, silice).
- les fibres synthétiques (tergal, nylon, etc.) issus des polyesters, de polypropylène ou de polyéthylène.
- les fibres métalliques (acier, cuivre, aluminium) qui sont utilisées souvent avec des matrices métalliques [4].

Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple [14] :

- leur prix de revient assez bas.
- leur haute capacité d'isolation thermique.
- leur bonne conductivité thermique et électrique.- leur propriété d'isolation acoustique.

I.6 Interface matrice/renfort

Il existe aussi, entre les deux phases : la matrice et le renfort, une zone de liaison, appelée interphase et qui peut jouer un rôle prépondérant sur les propriétés finales du composite en assurant une bonne cohésion entre les deux phases avec des interactions charge (renfort)/matrice [15]. Les paramètres responsables de la cohésion sont nombreux et ont des origines très différentes, ils se répartissent en trois classes [16] :

- ceux concernant le renfort (nature et composition du renfort, influence du taux et de la taille du renfort),
- ceux concernant la matrice,
- et enfin ceux relatifs à l'interface (épaisseur, forces interfaciales renfort/matrice, mouillabilité du renfort par la matrice, influence des impuretés).

I.7 Les matériaux composites polymère /argile

I.7.1 Introduction

Durant les dernières années, les nanocomposites à base de polymères ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables en comparaison avec les polymères classiques telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, les propriétés barrière et la stabilité thermique [17].

I.7.2 Type des matériaux composites polymère/argile

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles ou autres renforts dans une matrice polymère, dépendant de la nature des constituants utilisés [18].

a-Microcomposite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice pour l'argile. Les phases sont séparées, non miscibles ; le polymère et l'argile présentent une incompatibilité ou une très faible compatibilité

b-Nanocomposite intercalé

Une chaîne polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure relativement ordonnée et dilatée avec une alternance de couches polymères et inorganiques.

c-Nanocomposite exfolié

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère.

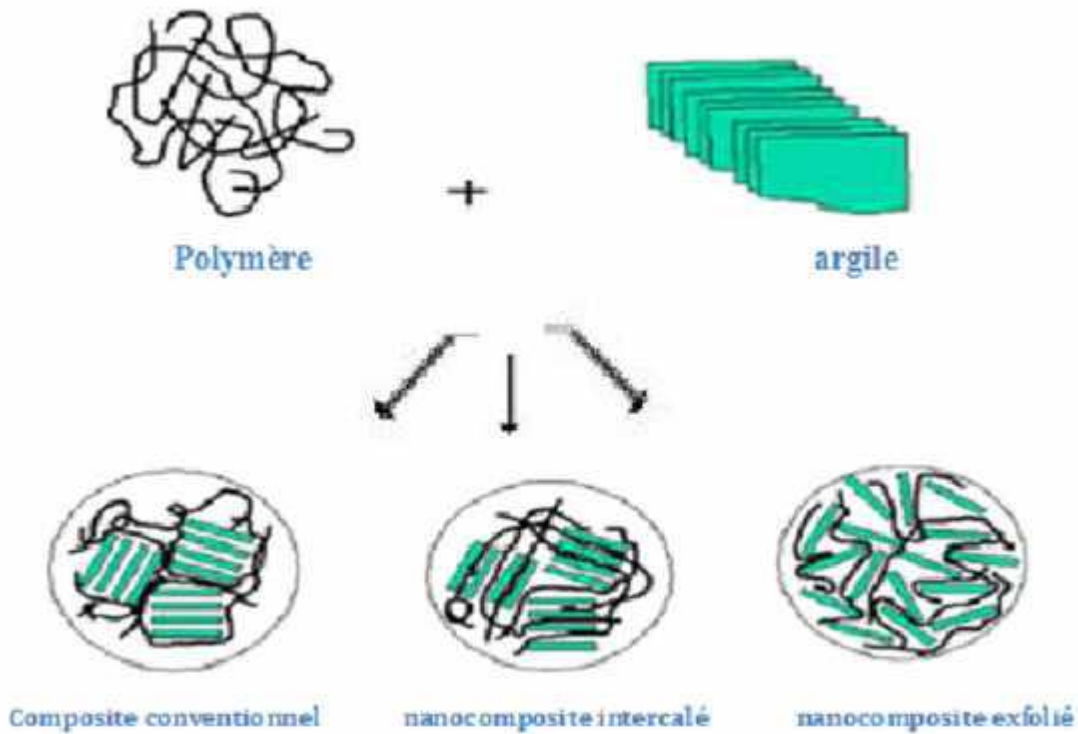


Figure I.10 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites [19].

I.7.3 Différentes méthodes d'obtention des matériaux composites polymère/argile

Il existe 03 différentes voies d'élaboration des nanocomposites :

I.7.3.1 La polymérisation in-situ

Cette technique consiste en générale à l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les feuillets. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance inter-lamellaire et une certaine exfoliation à la fin de la polymérisation [20].

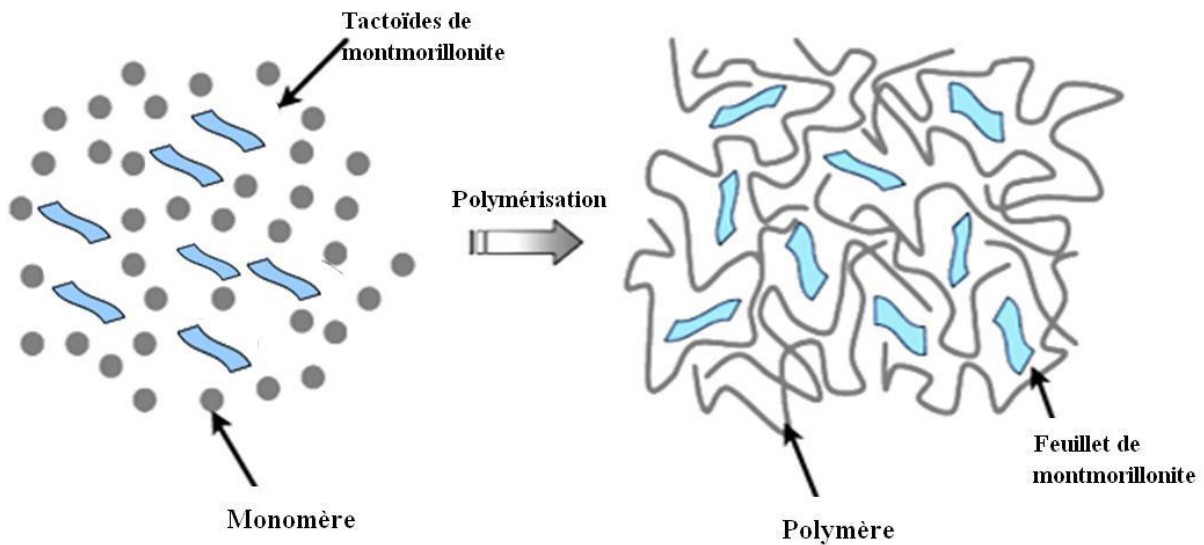


Figure I.11 : Technique de polymérisation in-situ.

I.7.3.2 L'intercalation en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant, ce qui favorise la formation du nanocomposite. [21]

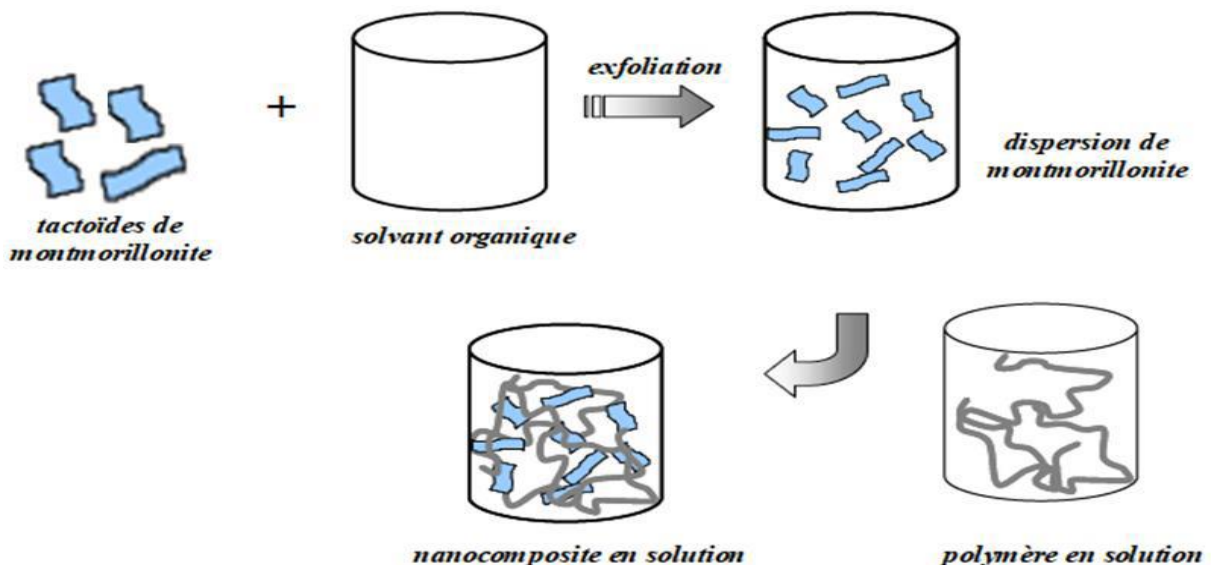


Figure I.12 : Technique de polymérisation en solution.

I.7.3.3 Préparation en phase fondue

Contrairement au cas précédent, ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non dans un mélangeur de type extrudeuse. [22]

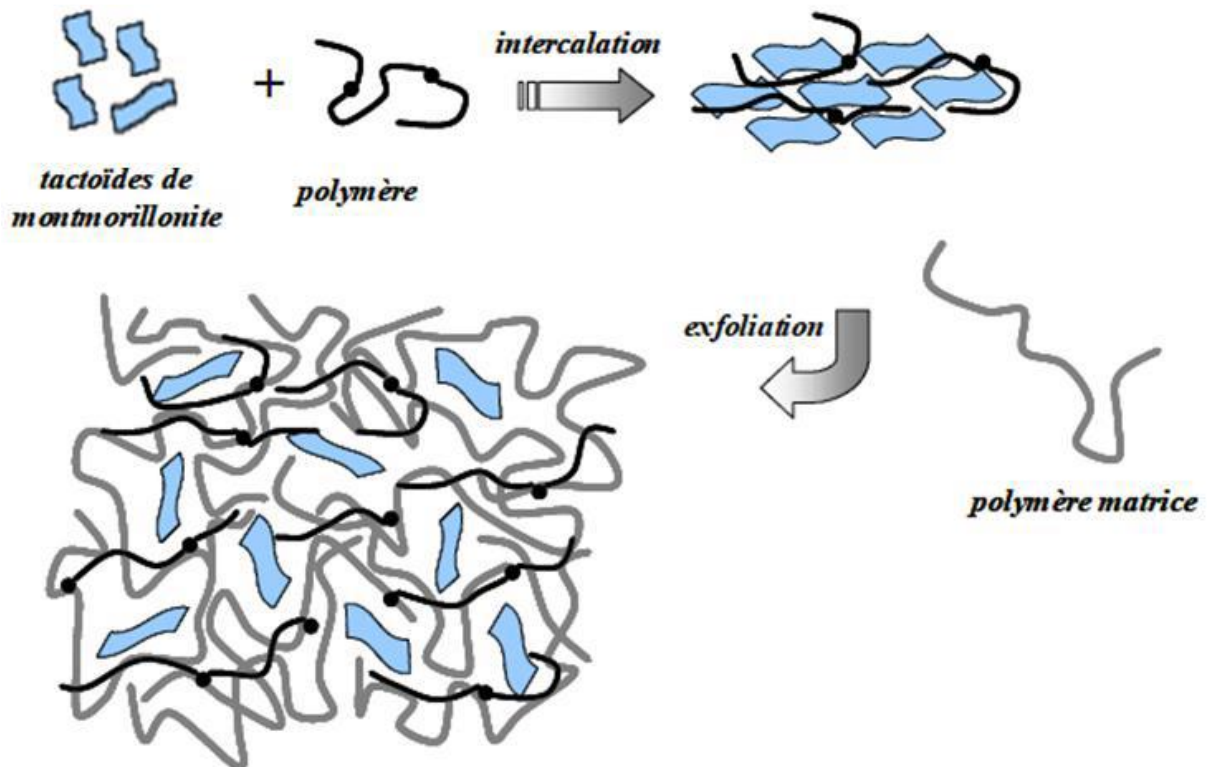


Figure I.13 : Technique de polymérisation à l'état fondu.

Références bibliographiques de chapitre I :

- [1] : <http://thesis.univ-biskra.dz/1136/3/CHAPITRE%20I.pdf>
- [2] : Anh Vu Nguyen. Matériaux composites à renfort végétal pour l'amélioration des performances de systèmes robotiques. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français.
- [3] : Gay D. Matériaux composites. 3^{ème} édition. Paris : Hermès ; 1991.
- [4] : Mlle BOUDJEMA Hayet Latifa. Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Mémoire de doctorat ; Université d'Oran 2 ,2016
- [5] : M. REYNE. Composites : Aspects économiques. In : Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. AM 5002, 1998, pp. 1–6.
- [6] : Lionel GENDRE. Les grandes familles de matériaux composites, Université Paris, 2011.
- [7] : El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [8] : <http://docplayer.fr/amp/31575874-1-généralité-sur-les-matériaux-composites.html>
- [9] : Laurent Gornet. Généralités sur les matériaux composites. Engineering school. 2008. <cel-00470296v2>
- [10] : Saidani k. Analyse de composites sandwich et qualification de leur intégrité vis-à-vis a la ruine, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2014.
- [11] : Arnaud Dereims. Simulation industrielle des procédés d'élaboration de pièces composites par infusion de résine : couplage fluide / solide poreux très faiblement perméable en grandes déformations. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. <NNT : 2013EMSE0699>.
- [12] : Toufik ACHOUR : ÉTUDE DES TECHNIQUES DE RÉPARATION DES STRUCTURES COMPOSITES ENDOMMAGÉES. MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2011, 117P.
- [13] : <http://www.sur-stock-usine.fr/carbone.php>
- [14] : El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [15] : P. C. BLIBI, Elaboration et caractérisation des biofilme a base d'amidon de manioc renforcé par des charge minérale bi et tri-dimentionnelles. Thèse de doctorat on physique de université yaoundé1, spécialité des matériaux 156p.2013.

Références bibliographiques de chapitre I

[16] : P. PROMBUT. Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels. Thèse Doctorat. Toulouse : Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007, 318 p.

[17] : K. H. Saeed, S. Y. Park. J. Polymer Research 17 2010 535–540.

[18] : Abdallah Illaïk Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nanocomposites polymères hydroxydes doubles lamellaires HDL r.

[19] : archive.nrc-cnrc.gc.ca/fra/idp/imi/recherche/nanocomposites-polymeres.html.

[20] : R.A, Vaia, E.P. Giannelis, Macromolecules, 30, 7990, 1997

[21] : R.A, Vaia, E.P. Giannelis, Macromolecules, 30, 7990, 1997

[22] : Long Yu, Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, 369-386, (2009)

II.1 L'amidon

II.1.1 Définition

L'amidon est un homopolyside présent naturellement dans les céréales, pommes de terre et légumineuses. D'une manière générale, ce glucide est l'une des principales sources d'énergie de l'alimentation humaine et animale. L'amidon natif correspond au produit brut, extrait sans modification de la molécule. Il est toujours d'origine végétale. On le retrouve dans les graines (de céréales et de légumineuses) ainsi que dans les tubercules, les racines, les bulbes et les fruits [1].

II.1.2 Composition physique de l'amidon

Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure des ces graines sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine (figure II.1) [1] :

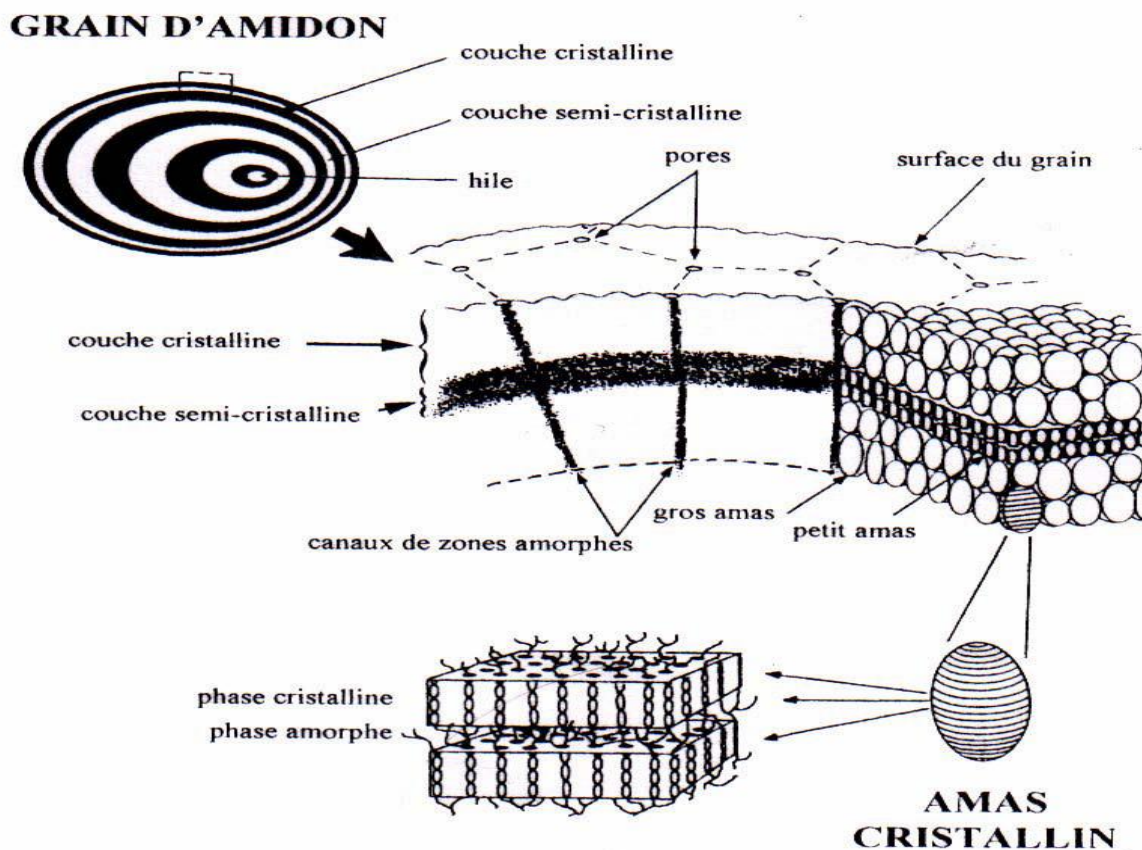
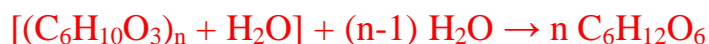


Figure II.1 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon.

II.1.3 Composition chimique de l'amidon

L'amidon est une molécule de poids moléculaire élevé. Sa formule brute est suivante : $(C_6H_{12}O_5)_n$, son hydrolyse acide complète libère de 98 à 99 % de D-glucose liées entre elles par élimination de molécules d'eau.

La réaction d'hydrolyse peut alors se résumer par l'équation bilan suivante :



L'amidon est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%). Cette dernière, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence des lipides [2]. Le D-glucose se trouve dans sa conformation chaise la plus stable (C1), les groupements hydroxyles C2, C3, C4 et C6 étant en position équatoriale. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement (95 à 96 %) par des liaisons de type α -(1-4) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) (4-5 %) [3].

En réalité les amidons sont constitués d'un mélange d'amylose (liaison 1-4) et d'amylopectine (liaison 1-6) qui permettent de réaliser des ramifications de l'arbre de l'amidon et autres constituants glucidiques [2].

II.1.3.1 L'amylose :

L'amylose (**figure II.2**) représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique ; C'est une molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose en chaînes linéaires lié à la présence quasi-exclusive de liaisons α -(1-4) et des degrés de polymérisation (DPn) de 300-5000 [4]. Elle est synthétisée par la synthèse insoluble de l'amidon.

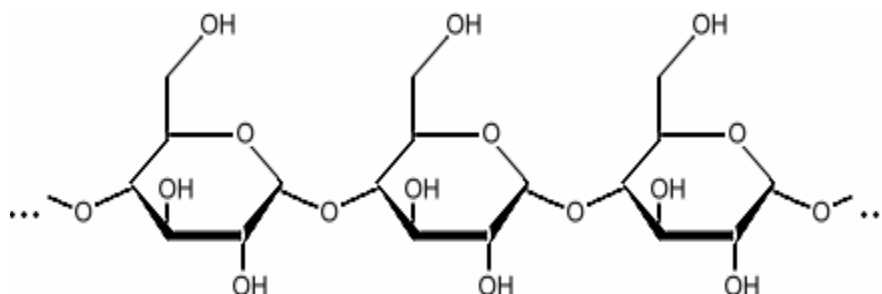


Figure II.2: Structure chimique de l'amylose.

II.1.3.2 L'amylopectine :

L'amylopectine (**figure II.3**) constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon, elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée [5].

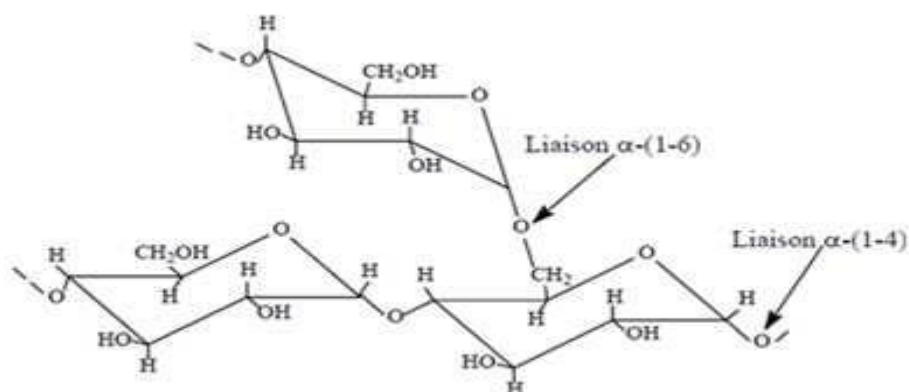


Figure II.3: Structure chimique de l'amylopectine

/

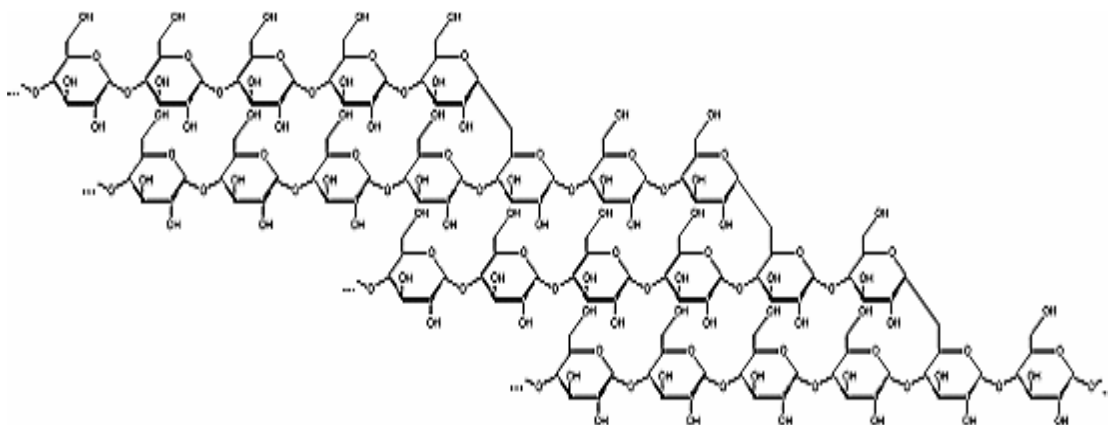


Figure II.4: Chaîne ramifiée de l'amylopectine.

II.1.3.3 Autres constituants glucidiques

Sont des matériels intermédiaires de glucide. Le type et la quantité de ce matériel intermédiaire dépendent de l'origine botanique et du degré de maturité du grain d'amidon [5].

II.1.3.4 Fraction non glucidique

La fraction non glucidique représente 1 à 2 % du poids total des amidons selon l'origine botanique et le procédé d'extraction (tableau II.1).

Tableau II.1 : Composition des différents amidons exprimée en % de matière sèche [6].

Amidon	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Mais standard	26-28	0,63	0,3	0,1	0,015
Mais creux	< 1	0,23	0,1	0,1	0,003
Amylomais	52-80	1,11	0,5	0,2	0,03
Blé	26-27	0,24	0,33	0,3	0,05
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,3	0,04
Pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

II.1.4 Les propriétés de l'amidon

II.1.4.1 Propriétés physiques

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

- **Influence de la température** : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaissit en donnant un gel communément appelé empois.
- **Température de gélification** : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, la grosseur des grains, la nature de l'amidon, l'eau employée et la concentration en amidon.
- **Effet stabilisant** : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [1].

II.1.4.2 Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique [7].

- **Actions thermique** : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- **Actions chimique et enzymatique** : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales.

II.1.5 Propriétés fonctionnelles de l'amidon

L'amidon est un matériau bon marché, et a beaucoup d'utilisations : comme épaississant, comme stabilisateur, comme agent gélifiant...etc.

La conformation spatiale de l'amidon contrôle ses propriétés physiques et chimiques. En effet, on sait que la région amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la région cristalline [8]. De ce fait, il est préférable de traiter préalablement l'amidon de manière à les liaisons hydrogène intra et intermoléculaire et ainsi le modifier chimiquement. Ce traitement doit permettre de rompre les liaisons hydrogène de l'amidon de manière à ce que les hydroxyles soient libres et donc plus réactifs.

II.1.5.1 Solvants de l'amidon

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de système de solvant de l'amidon :

- **Les solvants aqueux** : ce sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...), et de bases (potasse...) [9]. Cependant, pour la plupart, ces solvants provoquent une importante dégradation de l'amidon. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à tels systèmes.
- Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium; le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence de N, N-diméthylacétamide [DMA] [10]. Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO).

II.1.6 Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (**figure II.5**) [11] :

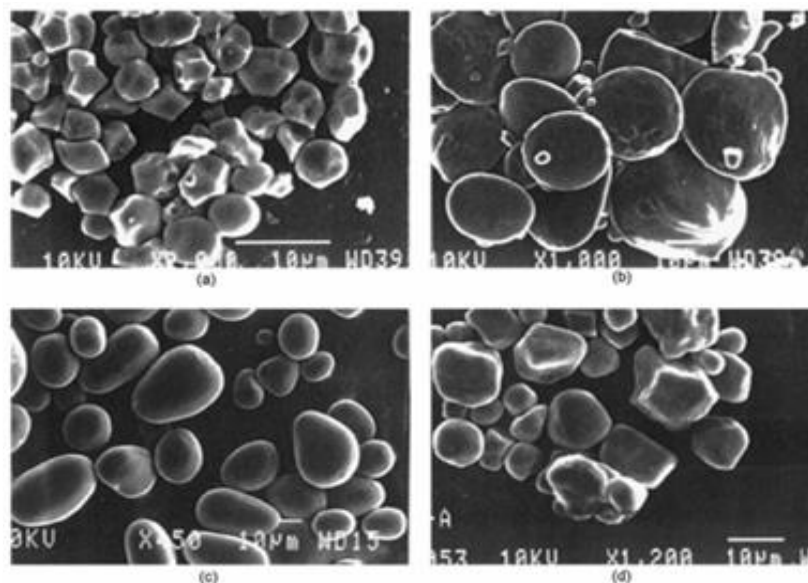


Figure II.5 : Microscopie électronique d'amidon de différentes sources : a) Riz, b) Blé, c) Pomme de terre, d) Mais

II.1.7 Type cristallin des amidons

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [12]. L'amidon peut être classé en trois groupes selon leur type de diagramme de diffraction : A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

L'allure du spectre de diffraction des rayons X de l'amidon dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure. Plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectre s'affinent jusqu'à une certaine limite. L'eau fait donc partie intégrante de l'organisation de l'organisation cristalline de l'amidon [13].

II.1.8 Amidon thermoplastique

L'amidon sous forme de granules ; ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydrothermiques et/ou thermomécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon.

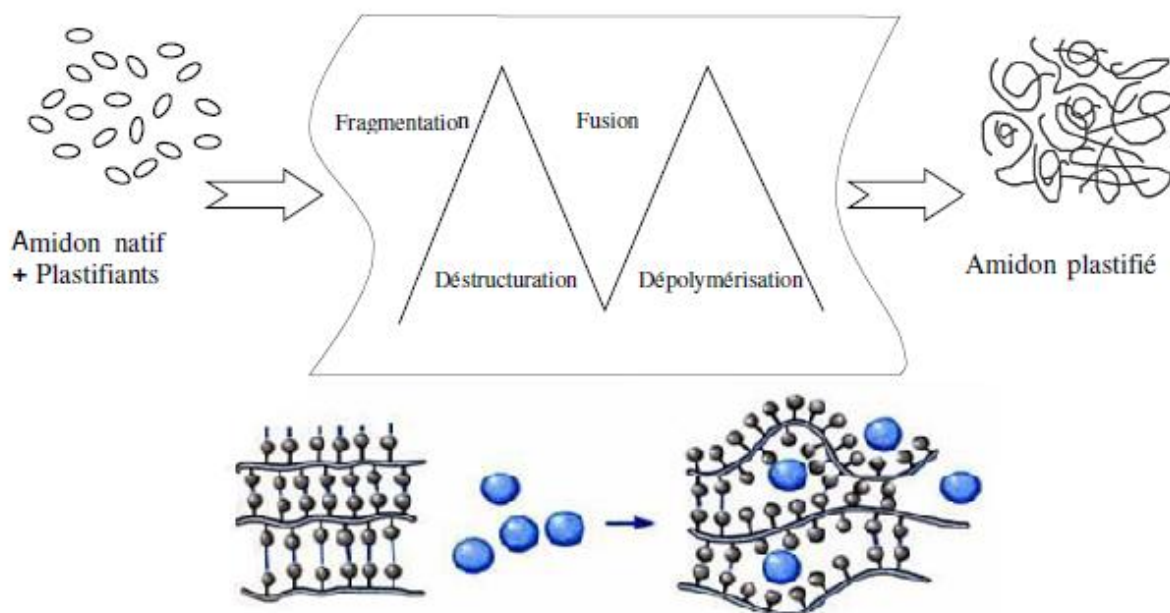


Figure II.6 : schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Comme nous pouvons le voir sur le schéma ci-dessous (**figure II.6**), le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogène inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogène amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, le granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [14].

II.1.8.1 Les plastifiants

Il existe un certain nombre de molécules susceptibles de plastifier l'amidon [15]. La plus part de ces molécules sont hydrophiles. Les plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon sont donnés dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon [16].

Source d'amidon	Plastifiant	Concentration en plastifiant (% wt)
Amidon de blé	Glycérol	65
	Sorbitol	65
Amidon de pomme de terre	Glycérol–xylitol	40
	Glycérol–sorbitol	40
	Xylitol–sorbitol	40
Amidon de riz	Glycérol	20, 25, 30, 35
	Polyéthylène glycol	3, 6, 9
	Sorbitol	30, 35, 40, 45
	Autres (formamide, urée, propylène et triéthylène glycol)	10–30

Parmi ces plastifiants, l'eau occupe une position importante [17]. Néanmoins, c'est un plastifiant susceptible de subir un phénomène d'évaporation pendant la mise en forme ou le stockage du matériau. Cette évolution de la quantité d'eau peut avoir une incidence sur la structure (phénomène de rétrogradation) et sur les propriétés du matériau.

Par observation d'un système amidon-eau en lumière polarisée, il apparaît que l'eau est un plastifiant naturel de l'amidon étant donné son caractère hydrophile. L'addition d'eau

permet de diminuer à la fois la température de fusion et la température de transition vitreuse [18].

D'autres composés répondent à cette problématique notamment les polyols. Le glycérol est le plastifiant le plus référencé et le plus utilisé dans la plastification de l'amidon; le glycol, le sorbitol, poly(éthylène glycol), les sucres et l'éthanolamine [[19, 20].

La proportion de plastifiant et sa nature chimique influencent fortement les propriétés physiques de l'amidon thermoplastique. En outre, l'amidon thermoplastique contenant une haute teneur en plastifiant peut parfois présenter une séparation de phase entre les deux composants.

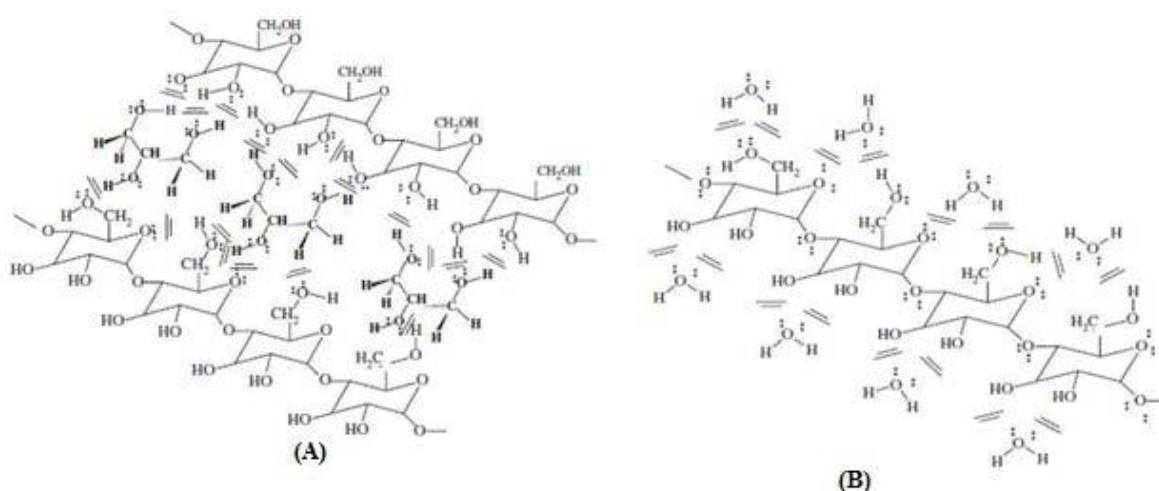


Figure II.7: (A) Interactions entre l'amidon et le glycérol, (B) entre l'amidon et l'eau.

II.1.8.2 Techniques de mise en forme de l'amidon

Il existe deux principales techniques utilisées pour transformer l'amidon : la voie solvant par coulée et la voie fondu par extrusion ; ces derniers notamment différent dans la quantité d'eau utilisée.

a. Voie solvant :

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à une technique de mise en forme par voie solvant (figure II.8). C'est une technique utilisée en vue d'obtenir un film en utilisant le phénomène de gélatinisation de l'amidon qui se produit quand l'amidon est soumis à une certaine température, dite température de gélatinisation, généralement comprise entre 50 et 70 °C ; cela en présence d'une quantité d'eau en excès. Néanmoins, elle dépend de beaucoup de facteurs, comme par exemple l'origine botanique de l'amidon [21].

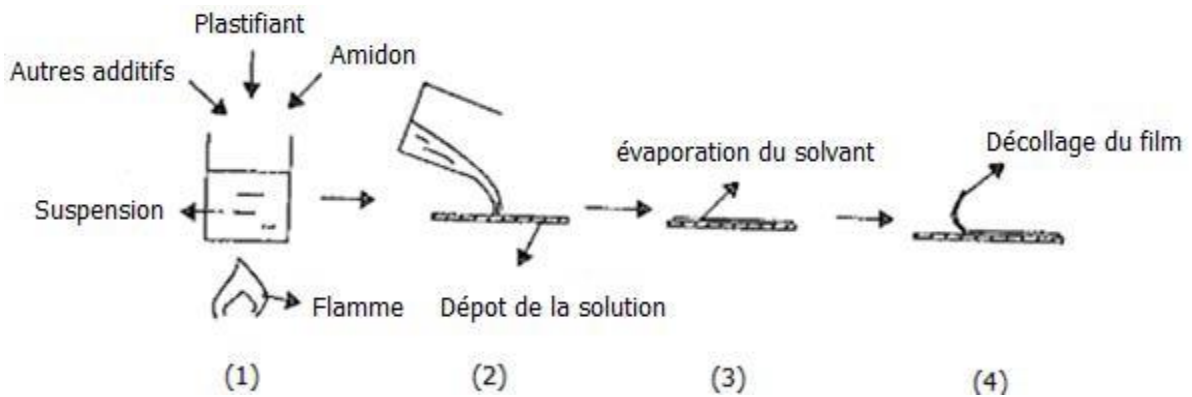


Figure II.8: Amidon thermoplastique (TPS) obtenu par voie solvant. (1) formulation d'amidon en suspension soumise à l'effet thermique (2) dépôt de la solution sur une plateforme plane (3) refroidissement et évaporation du solvant (4) décollage du film du support.

Au cours de la gélatinisation et sous l'effet thermique, le grain d'amidon subit plusieurs étapes de transformations qui se montrée dans la **figure II.9** [22].

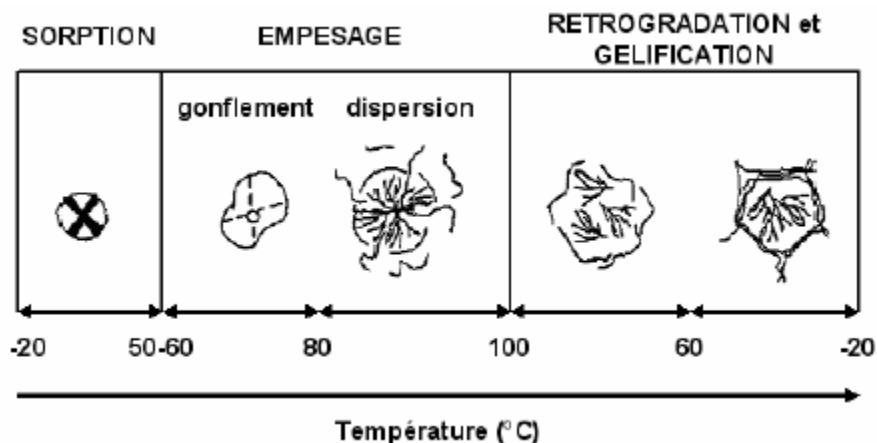


Figure II.9 : Etapes de transformation au cours de la gélatinisation de l'amidon.

b. Voie fondue :

L'amidon est très largement envisagé pour ce type d'utilisation à l'échelle industrielle contrairement à la méthode par voie solvant. Pour transformer (déstructurer) l'amidon en une phase fondue, il est nécessaire d'amener de l'énergie thermique (chauffage) mais aussi de l'énergie mécanique (cisaillement) sous un faible taux d'humidité en présence de plastifiants.

Comme pour la voie solvant, au cours de l'extrusion, les grains d'amidon subissent un certain nombre d'étapes de transformation en présence de plastifiants afin d'obtenir un matériau homogène [23]. (1) fragmentation des grains d'amidon, (2) rupture des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires, (3) fusion et (4) phénomène de dépolymérisation (figure II.10).

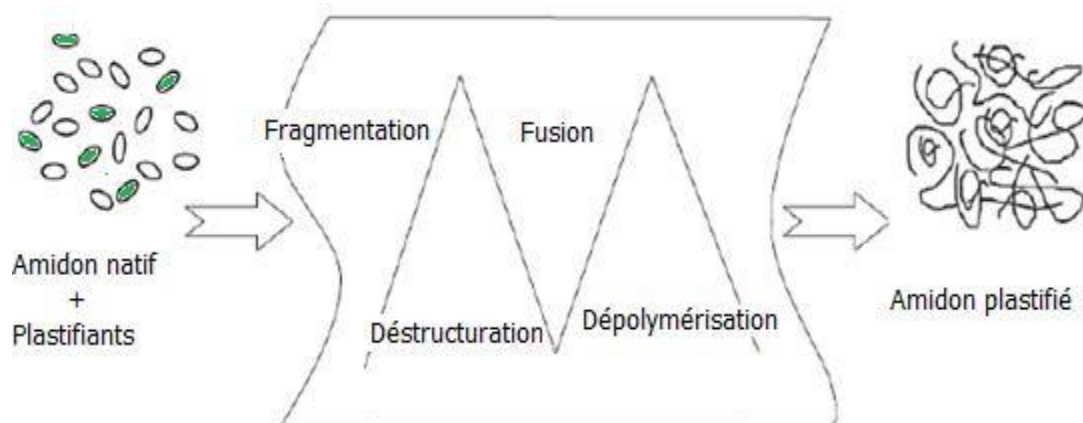


Figure II.10 : Etapes de transformation de l'amidon par extrusion.

II.1.8.3 Propriétés des amidons thermoplastiques

II.1.8.3.1 Propriétés thermiques

Pour l'amidon thermoplastique, la température de transition vitreuse (T_g) est fonction de la quantité et du type de plastifiant incorporé, elle est difficilement mesurable néanmoins une estimation par extrapolation a été proposée par un certain nombre d'auteurs. Cette transition thermique est estimée à environ 240 °C [24].

II.1.8.3.2 Propriétés mécaniques

L'effet de plastifiants sur des l'amidon se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, et par une augmentation de la déformation [25].

Pour une faible quantité d'eau (5-7%), le module d'élasticité se situe entre 500-1000 MPa. L'augmentation de la quantité d'eau à 13-15 %, engendre une baisse du module d'élasticité à 10-100 MPa et présente à ce taux d'humidité une valeur maximale de l'allongement à la rupture [26]. Les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié évoluent avec le temps, même sous humidité et température contrôlées, car le matériau subit des réorganisations structurales. Ce vieillissement, après mise en forme, se traduit par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité du matériau [25].

II.2 Les argiles

II.2.1 Généralités

Dans le domaine des matériaux composites, l'argile est utilisée comme renfort à l'échelle nanométrique. L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Cette matière première a été utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine [27]. Le mot argile est cependant plus récent, il vient du grec « **Argilo** » dérivé d'**Argos** qui veut dire blanc.

La définition des argiles de Lapparent (1937) est toujours valable « il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose » [28]. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm) (la famille des phyllosilicates) [27].

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantité non négligeable de Fer (Fe), magnésium (Mg), et de faible quantité de sodium (Na), et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : la grande superficie et la réactivité chimique à la surface [29].

II.2.2 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquelles les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2 : 1 ou 1 : 1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [30].

II.2.2.1 Structure de phyllosilicates

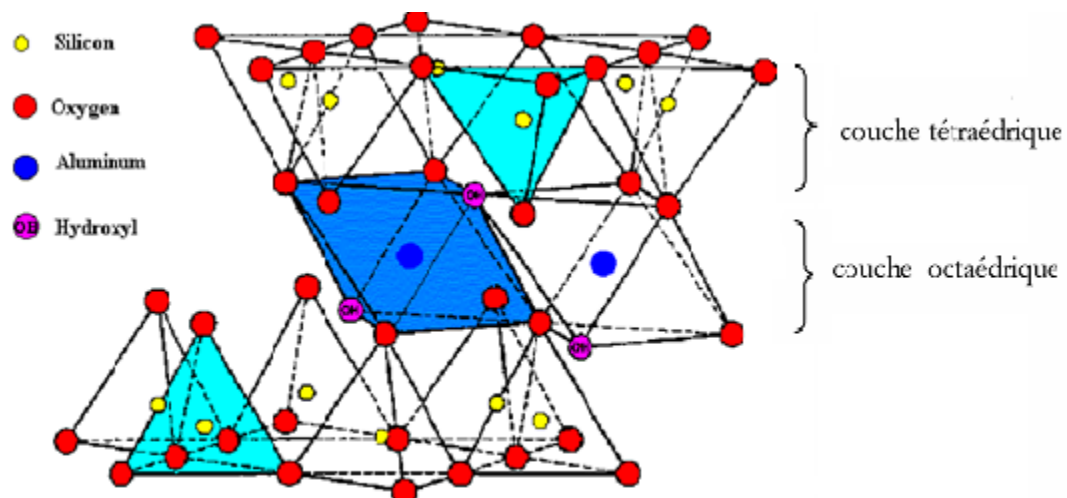


Figure II.11 : Structure cristallographique en feuillets des phyllosilicates.

- **La couche tétraédrique :**

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$ [31].

- **La couche octaédrique :**

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compact dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et magnésium incrustés [31].

II.2.3 Types structuraux et classification des argiles

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [31].

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- A. Minéraux à 7 Å° :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou 1 : 1.
- B. Minéraux à 10 Å° :** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou 2 : 1
- C. Minéraux à 14 Å° :** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires.
- D. Minéraux interstratifiés :** l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles, correspondent au groupe du chlorite.

II.2.4 La montmorillonite

Dans notre étude en utilisant la montmorillonite comme en renfort. Les matériaux renforcés par un taux faible de ce dernier présentent une amélioration de leur champ de propriété.

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon (ce nom fut proposé pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne) en 1847 par *Damour* et *Salvetat* et identifiée par *Knight* en 1986. Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique [31, 32].

La montmorillonite, de densité 2.6 g/cm^3 , est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $[(\text{Na}, \text{Ca}) 0,3 (\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$, et

appartenant au groupe des smectites, de la famille de phyllosilicates. Elle est aussi appelée terre de Sommières.

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel (L/e généralement comprise entre 100 et 1000) et une surface spécifique élevée (700-800 $m^2.g^{-1}$), les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de composites [30].

II.2.4.1 Structure de la montmorillonite

Les feuillets de la MMT sont constitués d'atomes qui forment des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) suivant l'empilement T/O/T (ou 2/1), comme présenté sur la figure II.12 [33].

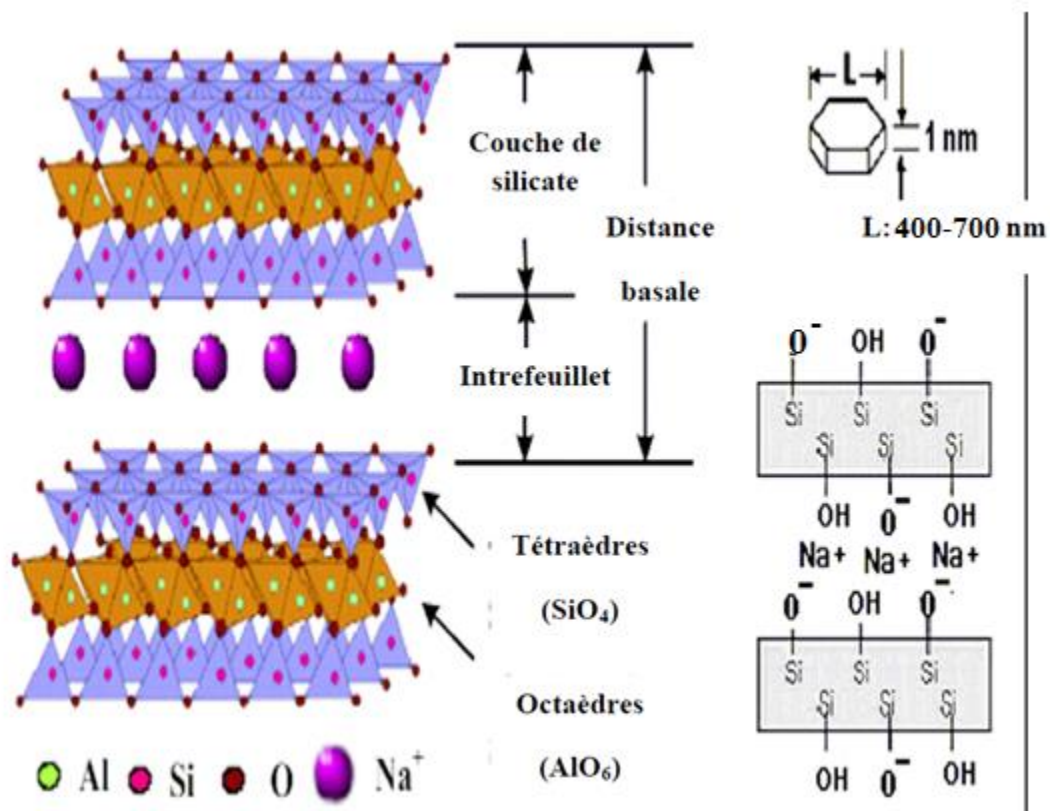


Figure II.12 : Structure cristallographique de la montmorillonite [34].

Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre [35].

Les atomes de silicium de la couche tétraédrique s'organisent dans la montmorillonite selon un motif hexagonal planaire. Dans cet arrangement, chaque atome de silicium est tétra-coordonné, cela veut dire qu'il se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Pour être dans une configuration planaire régulière, chacun des tétraèdres partage les trois sommets de sa base avec trois tétraèdres voisins (l'oxygène apical -du sommet principal- étant non partagé). Cette couche tétraédrique peut être distinguée en trois plans atomiques parallèles : un plan formé par les atomes d'oxygène de la base des tétraèdres, un plan atomique de silicium et un plan d'oxygènes apicaux.

La couche octaédrique est également planaire. Elle est formée par un cation métallique hexa-coordonné (le cation occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets sont des anions oxygènes ou hydroxyles). Dans cette configuration planaire régulière, chacun des oxygènes (ou hydroxyles) est partagé par trois octaèdres voisins, qui se trouvent ainsi liés par leurs arêtes. Comme décrit dans la figure 2.4, la couche est formée par l'empilement de trois plans atomiques parallèles : un plan cationique central encadré de deux plans d'atomes d'oxygène [36, 37].

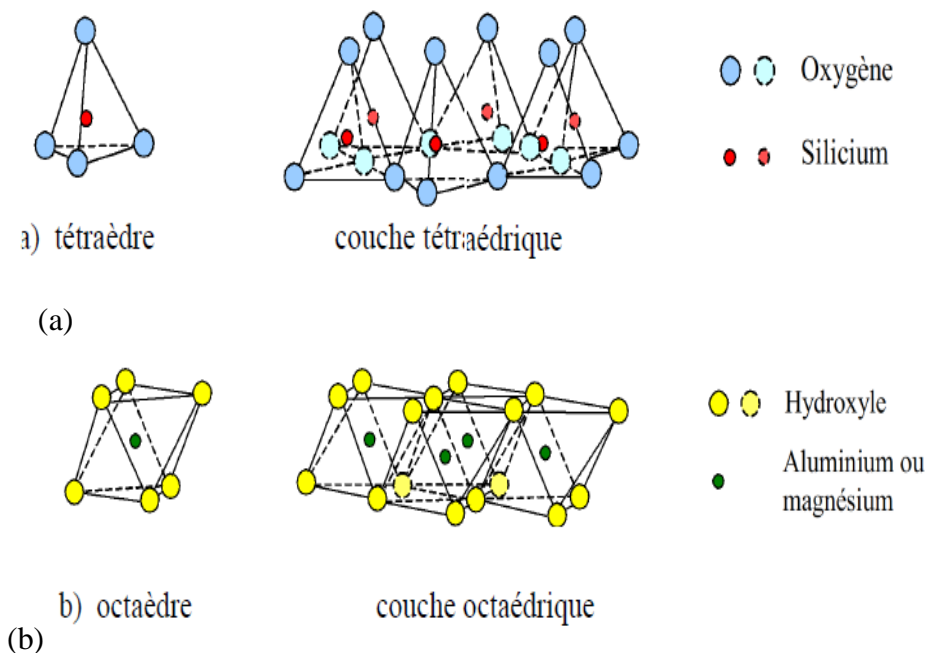


Figure II.13 : Agencement des atomes dans : a) la couche tétraédrique, b) la couche octaédrique.

II.2.4.2 Structure multi-échelle

La montmorillonite a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la **figure II.14** :

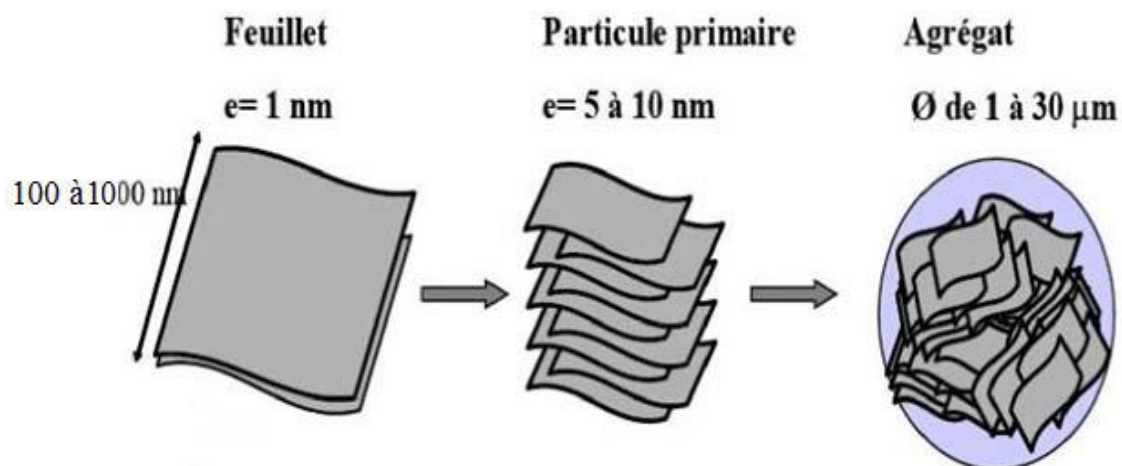


Figure II.14 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

a- Feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium [30].

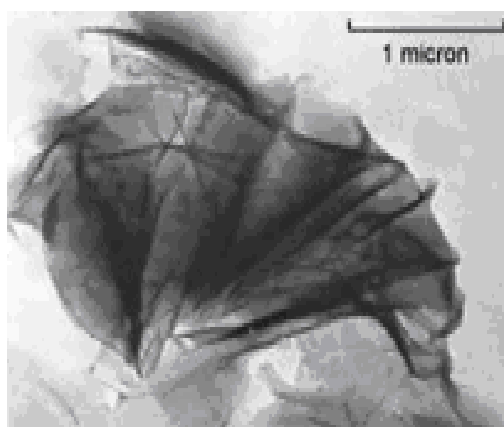


Figure II.15 : Nanofeuillet de montmorillonite [38].

b- La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [30].

c- L'agrégat

Enfin, l'assemblage des particules primaires orientées dans toutes les directions, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats.

L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [33, 39].

II.2.4.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites

I. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g).

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En générale, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

La CEC de la montmorillonite se situe généralement entre 80 et 150 meq/100g [30].

II. La surface spécifique

La montmorillonite possède une surface spécifique élevée (700-800 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), et également un facteur de forme (longueur/épaisseur) qui varie de 200 à 1000. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation des composites. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate [40, 41].

III. Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries [30].

II.2.4.4 Activation des argiles

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), pour augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. L'augmentation de la surface spécifique de l'argile se fait par la décomposition des particules de l'argile, l'élimination des impuretés minérales, et l'extraction des cations de la couche octaédrique [42].

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al⁺³, Mg⁺², Fe⁺³ par les H⁺). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [43].

Références bibliographiques de chapitre II:

- [1] : D, Henri., J.L, Malwiak. M, Irène. Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur (1992), 127.
- [2] : Seyed Amir Bahrani : Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse. Autre. Université de La Rochelle, 2012. Français.
- [3] : Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, thèse de doctorat, Ahmed TARA. Page 15.
- [4] : Avérous L. ; Starch-Based Sustainable Materials. In Habibi, Y. et Lucia. L. A; Polysaccharide Building Blocks – A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials. Hoboken, John Wiley & Sons, (cha, 12, p. 307-330), 2012.
- [5] : Abderrahim KARA SLIMANE : Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon, Modification et contrôle des propriétés, Magister en Chimie, UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEM, 2010, 113p.
- [6] : Guilbot A., Mercier C. Starch, in The polysaccharides, Volume3, Edited by Gerald O. Aspinall, New York, Academic Press. 1985.
- [7] : AM Regiant, E Frollini, GA Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymers and composites 235-239. 1998.
- [8] : AM Regiant, E Forllini, G A Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymers and composites, 235-239. 1998.
- [9] : J Hollo, J Szetji, Anstrichmittel, 61, 759. 1959.
- [10] : P Salemis, M, Rinauldo Polymer Bulletin, 11, 397. 1984.
- [11] : A Schoch; Fractionation of starch by selective precipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. 1945.
- [12] : Katz J. Uber die Anderungen im Rontgenspektrum der Starke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes., Z Physik. Chem., 150, 37-59. 1930.
- [13] : Zobel H.F. Starch Crystal transformation and their industrial importance, Starch/Stark, 40(1), 1-7. 1988.
- [14] : Lourdin D, Bizot H, Colonna P, "Antiplasticization" in starch-glycerol films. Journal of Applied Polymer Science, 1997; 63(8): 1047-1053.
- [15] : Liu ZQ, Yi XS, and Feng Y. Journal of Materials Science 2001;36(7):1809-1815.

Références bibliographiques de chapitre II :

- [16] : Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, and Bressler D. Journal of Materials Chemistry A 2013;1(43):13379-13398.
- [17] : Hulleman SHD, Janssen FHP, and Feil H. Polymer 1998;39(10):2043-2048.
- [18] : Lourdin D, Coignard L, Bizot H, Colonna P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. Polymer.1997; 38(21), 5401-5406.
- [19] : Lourdin D, Bizot H, and Colonna P. Journal of Applied Polymer Science 1997;63(8):1047-1053.
- [20] : Poutanen K, Forssell P. Modification of starch properties with plasticizers, TRIP, 1996;4:128-132.
- [21] : Stevens DJ and Elton GAH. Starch - Stärke 1971;23(1):8-11.
- [22] : Pérez S and Bertoft E. Starch - Stärke 2010;62(8):389-420.
- [23] : Poutanen K and Forssell P. Trends in polymer science (Regular ed.) 1996;4(4):128-132.
- [24] : Orford PD, Parker R, Ring SG, and Smith AC. Int J Biol Macromol 1989;11(2):91-96.
- [25] : Avérous L, Fringant C. Association between plasticized starch and polyesters : processing and performances of injected biodegradable systems. Polym. Eng. Sci., 2001; 41(5), 727- 734.
- [26] : van Soest JJG, Benes K, de Wit D, and Vliegenthart JFG. Polymer 1996;37(16):3543-3552.
- [27] : M. W. LERTWIMOLNUN. Réalisation de nanocomposites PP/Argile par extrusion *Bivis*. Thèse Doctorat. Paris : École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 245 p.
- [28] : LAPPARENT J. Formules structurales et classification des argiles. Zeitschr. Krist, 98-1937. PP233-258.
- [29]: [2] M. W. LERTWIMOLNUN. *Réalisation de nanocomposites PP/Argile par extrusion Bivis*. Thèse Doctorat. Paris : École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 245 p.
- [30] : http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002/le_pluart/partie1-1.pdf
- [31] : BENDOU SAMIRA, mémoire de magistère : Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Boumerdes : Université M'hamed Bougara, 2009. 82p.
- [32] : N. CÉLINI. Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère. Thèse Doctorat. Maine (Le Mans) : Université du Maine, 2004, 215 p.

Références bibliographiques de chapitre II :

- [33] : S. S. RAY, M. BOUSMINA. Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites In : Y. W. MAI, Z. Z. YU. Polymer nanocomposites. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2006, pp. 57–117.
- [34] : M. H. AVILA. Étude de mélanges ternaires Époxyde/PMMA/Montmorillonite: Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés. Thèse Doctorat. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2007, 151 p.
- [35] : Boulechfar Chérifa, Magister, Université mentouri Constantine, Faculté des sciences exactes, Département de chimie Magister, 2007.
- [36] : Chi Nhan Ha Thuc; Purification, intercalation/exfoliation d'une montmorillonite naturelle pour élaboration de nanocomposites à matrice polyuréthane, Thèse de doctorat, l'université de Savoie et l'université Nationale des sciences naturelles, Hochiminh – ville, 2008.
- [37] : Minet Jérôme; Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium hydratés hybrides; Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2003.
- [38] : J. F. AGASSANT, P. AVENAS, J. P. SERGENT, B. VERGNES et M. VINCENT. La Mise en forme des matières plastiques. 3ème édition. Paris : Technique et Documentation - Lavoisier, 1996.
- [39] : A. GABOUNE. Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite. Mémoire de maître es sciences. Québec : Université Laval, 2006, 85 p.
- [40] : M. TRIAKI. Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité /polystyrène. Mémoire de Magister. Boumerdes : Université M'hamed Bougara, 2012, 97 p.
- [41] : R. K. GUPTA, S. N. BHATTACHARYA. Polymer-clay Nanocomposites: Current status and challenges. Indian chemical engineer copyright, 2008, Vol. 50, n° 3, pp. 242–267.
- [42] : Zen Soumia : Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est- Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie, mémoire de doctorat, Université 8 mai 1945 de Guelma, 2016, 199p.
- [43] : DERAFA Garmia : Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-, 2014.

III.1 Introduction

Dans le présent chapitre nous présentons les matériaux utilisés et les procédures de préparation pour l'élaboration des films composites dont la matrice à base d'amidon renforcé par une argile, notre choix s'est porté sur un type d'argile qui est l'argile locale montmorillonite de Maghnia à l'état naturelle et activée, et comme plastifiant nous avons utilisés deux sortes de plastifiants « glycérol et sorbitol » les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test de gonflement et test thermique, puis ils sont caractérisés par des techniques de caractérisations physiques comme DRX et IR pour identifier leur structures.

III.2 Matériaux

III.2.1 La matrice (l'amidon)

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon soluble (amidon de pomme de terre) du grade commercial. Il est utilisé pour la préparation des différents films, c'est le matériau de base. Sa formule chimique générale est $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Le pH de l'amidon de la pomme de terre est environ de 4,5.

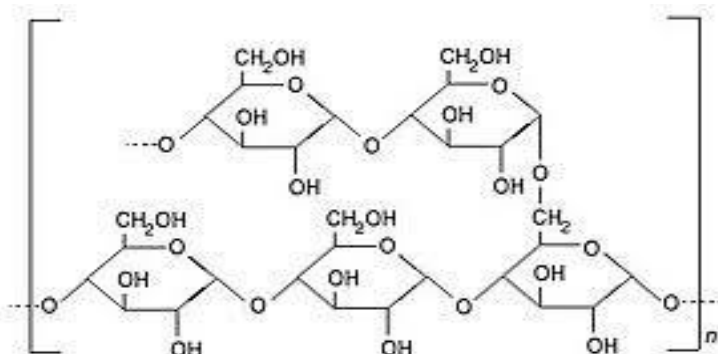
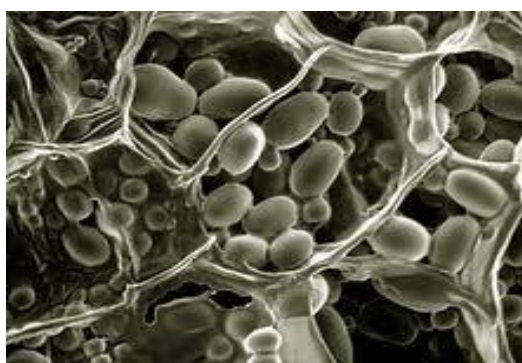


Figure III.1 : grain d'amidon de la pomme de terre, structure de l'amidon

III.2.2 Le glycérol

Le glycérol va servir comme plastifiant. Il permet d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères et ainsi rendre les corps souples et flexibles. De plus, le glycérol rend le film plastique transparent. Le glycérol, de formule $C_3H_8O_3$, et de masse moléculaire : $M=92.09$ g/mol est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Les plastifiants des amidons sont généralement utilisés à un taux massique de 30%.

Chapitre III : partie expérimentale

Tableau III.1 : Représentation des propriétés du glycérol

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₃ H ₈ O ₃
Masse molaire	92,0938± 0,0039 g/mol C 39,13%, H 8,76%, O 52,12%
PKa	14,4
Propriétés physiques	
T° fusion	18,2 °C
T° ébullition	290 °C (se décompose au-delà de 171 °C)
Viscosité dynamique	1,49 Pa.s à 20 °C

III.2.3 Le sorbitol

Le sorbitol ou glucitol est un polyol naturel, solide blanc, très soluble dans l'eau et au pouvoir sucrant deux fois plus faible que le saccharose. De formule chimique brute C₆H₁₄O₆. Il est composé d'une chaîne carbonée de six atomes de carbone et six groupes alcool.

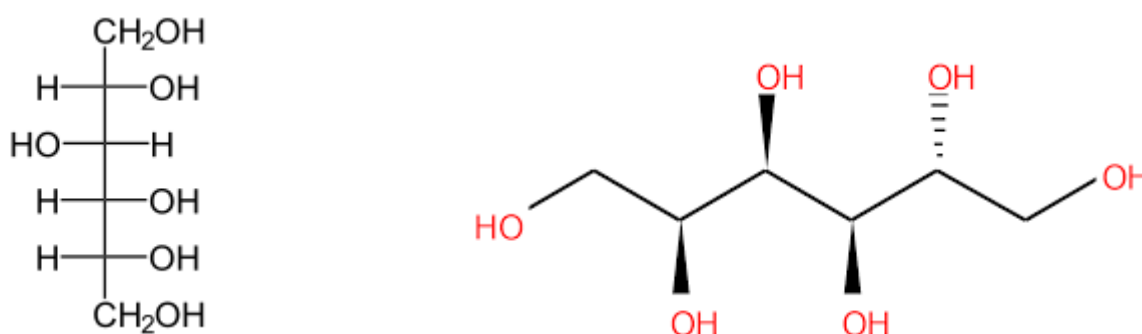


Figure III.2 : structure de sorbitol.

Tableau III.2 : Représentation des propriétés du sorbitol.

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₆ H ₁₄ O ₆
Masse molaire	182,1718± 0,0076 g/mol C 39,56%, H 7,75%, O 52,7%
PKa	13,57
Propriétés physiques	
T° fusion	95 °C (88 à 102 °C)
T° ébullition	296 °C
Masse volumique	1,5 g.cm ⁻³
Solubilité	Soluble dans l'eau (2750 g.l ⁻¹ à 30 °C, faiblement soluble dans l'éthanol)

III.2.4 L'argile

Dans notre étude, nous avons utilisé une montmorillonite naturelle provenant du gisement de Maghnia dans l'ouest d'Algérie fournie par la société des bentonites algériennes BENTAL.



Figure III.3 : l'argile locale de Maghnia (la montmorillonite).

III.2.4.1 composition chimique de la montmorillonite

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). La composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

Tableau III.3 : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids). [1]

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF
% massique	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05	13

III.3 Préparation des matériaux composites

Pour l'élaboration de ces matériaux composites on a utilisé l'amidon de pomme de terre comme matrice et la montmorillonite de Maghnia « naturelle et activée » comme renfort et à titre de comparaison on a utilisé deux types de plastifiants tels que ; glycérol et le sorbitol.

III.3.1 Préparation du renfort (l'activation d'argile)

On met 10 g d'argile broyée dans un ballon de 200 ml puis on ajoute 100ml de l'acide sulfurique de concentration 2,5M [2] le mélange soumis sous l'agitation et chauffage à 80 °C pendant 3h.

Cette activation suivis par un rinçage (2 fois) avec l'eau distillée pour éliminer les traces de l'acide sulfurique jusqu'à la disparition de SO₄²⁻ (test au BaCl₂) suivi par une centrifugation (3000tr/min). Le précipité argileux est séché dans l'étuve à une température de 100 °C pendant 48h.

Après le séchage, l'argile activée est broyée et tamisée, elle est notée par MNH. Elle est conservée dans un flacon en verre, l'organigramme suivant résume les différentes étapes de l'activation de l'argile naturelle.

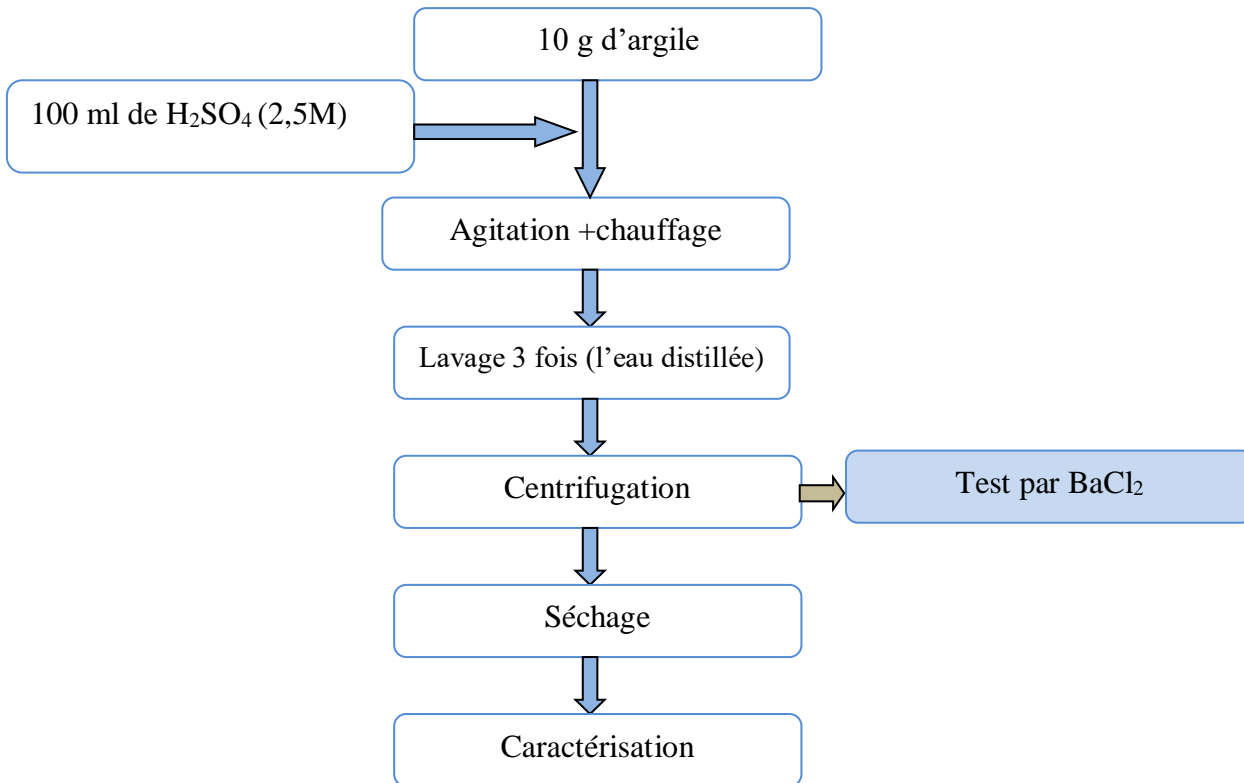


Figure III.4 : Organigramme représente l'activation de MN.

III.3.2 Préparation des composites renforcées par MN

III.3.2.1 Préparation de MNAg :

On met 2,5 d'amidon dans un bécher puis on ajoute 2ml de glycérol comme plastifiant, 20 ml d'eau distillée, 0,125 d'argile naturelle MN. Le mélange soumis sous une agitation pendant 25 à 30 minutes à température 80 °C jusqu'à ce que le mélange devient translucide, ce dernier est coulé dans des boîtes pétri, ensuite sécher dans l'étuve à 80 °C.

III.3.2.2 Préparation de MNAs :

Même manière de préparation que MNAg sauf que le plastifiant utilisé c'est le sorbitol (2 ml)

III.3.2.3 Préparation de MNAgS :

Dans cette préparation le plastifiant utilisé est un mélange de glycérol et sorbitol, on a utilisé (1ml de sorbitol et 1ml de glycérol).

III.3.3 Préparation des films renforcés par MNH

On utilise la même procédure de préparation avec MNH, les films obtenus sont référencés par MNHAg, MNHAs, MNHAgS, puis ils sont soumis aux tests de gonflement et thermique; et par la suite, ils sont broyés et conservés dans des flacons pour la caractérisation.

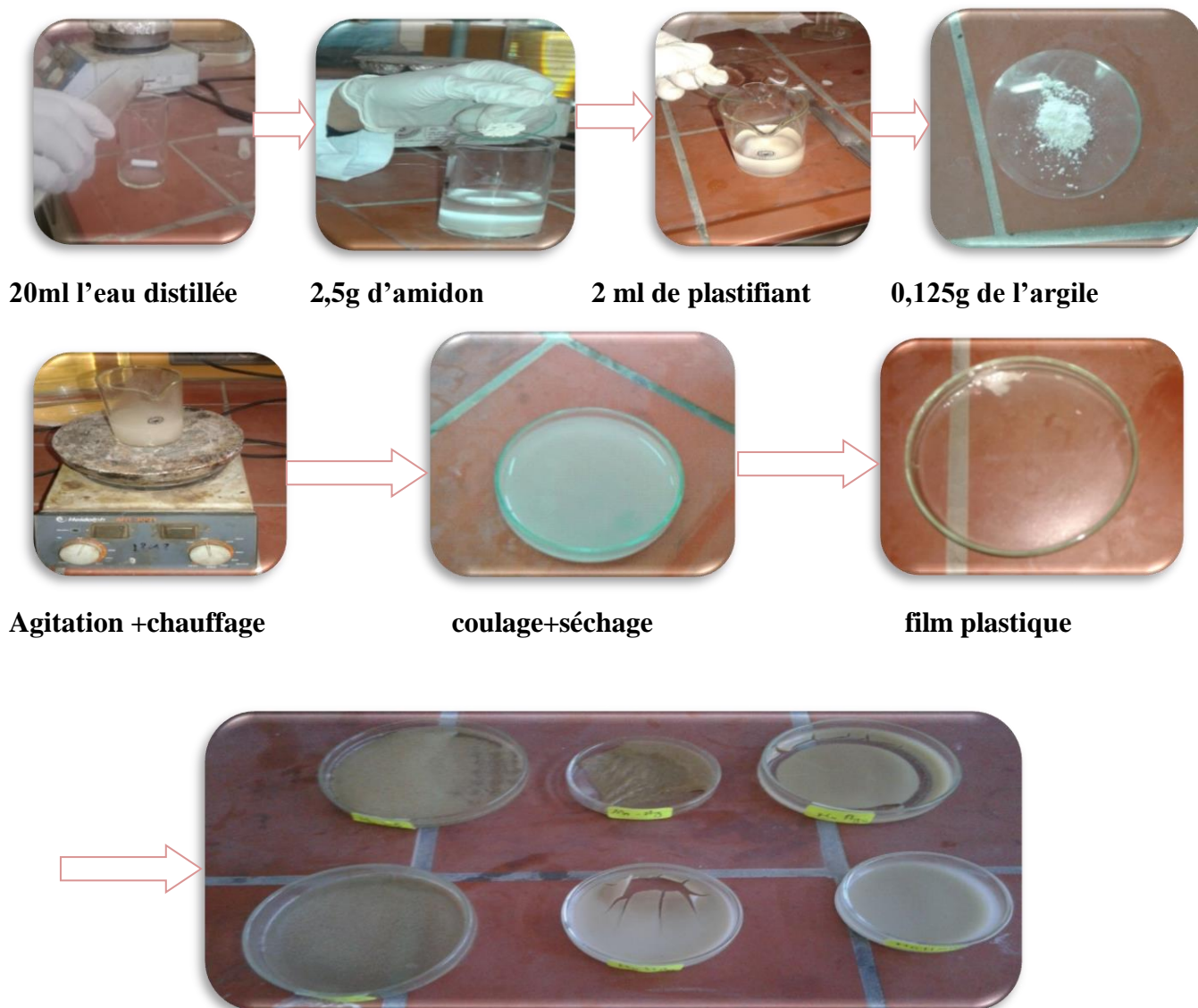


Figure III.5 : Procédure de préparation des films plastiques.

Après séchage, les films obtenus sont soumis au test de gonflement et thermique, ensuite ils sont broyés et conservés dans des flacons pour la caractérisation.

On note que les matériaux MNHAs, MNHAg et MNHAgS présentent une surface homogène et prennent la forme de moule.

III.4 Les tests

III.4.1 Test thermique

Ce test est effectué pour connaître l'effet de température sur les films composites. Nous avons mis des morceaux des films (MNAg, MNAs, MNAgS, MNHAg, MNHAs, MNHAgS) ayant des masses initiales (voir tableau III.4) dans étuve, et nous avons fixé les mêmes conditions de travail tel que le temps et la température dans le but de comparer leurs dégradations ; les films restent dans l'étuve pendant 90 min à température fixée de 130 °C. [3]

Chapitre III : partie expérimentale

La perte de masse est regroupée dans le tableau ci-dessous. Elle résulte de la formule suivante :

$$\text{Perte de masse} = \text{masse initiale} - \text{la masse après l'essai}$$

Tableau III.4 : Perte de masse avec leurs aspects des différents matériaux utilisés.

Matériau	Masse initiale (g)	Perte de masse (g)	La couleur
MNAg	0,0558	0,0065	Marron foncé
MNAs	0,0527	0,0027	Marron clair
MNAgs	0,0581	0,0109	Marron clair
MNHAg	0,0580	0,0049	Marron clair
MNHAs	0,0500	0,0015	Blanc
MNHAgs	0,0560	0,0055	Noir

Nous avons remarqué de ce test que tous les films sont perte leur masses mais les films qui sont préparés à base de glycérol et le sorbitol comme plastifiant et MN comme renfort se dégradent rapidement si l'on compare avec les autres.

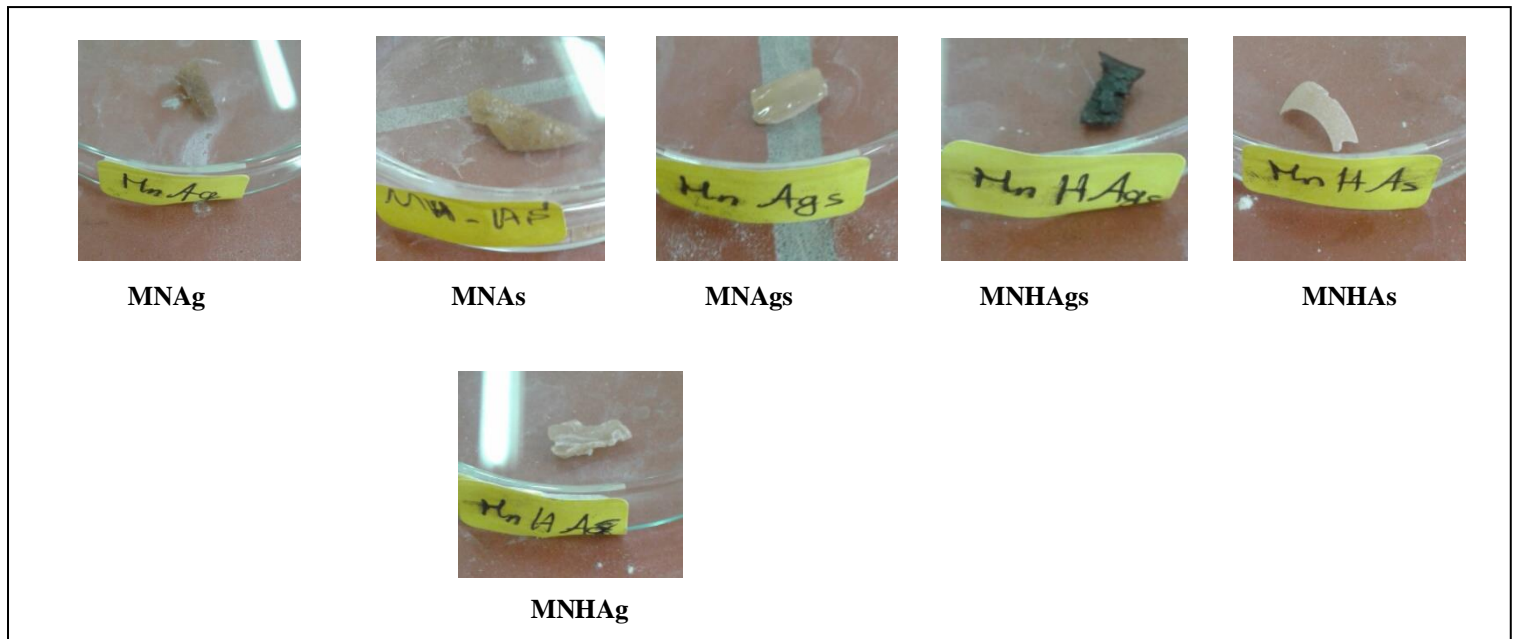


Figure III.6 : Aspect des matériaux lors du test thermique.

III.4.2 Test de gonflement

Pour effectuer ce test ; on immerge une masse initiale de chaque film dans l'eau distillée froide contenue dans un bécher, à des instants choisis allant de 5min jusqu'à ce que la masse se stabilise, on pèse la masse de chaque film. Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants.

Chapitre III : partie expérimentale

Tableau III.5 : Taux de gonflement de film **MNAs**.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse (g)	0.195	0.298	0.333	0.356	0.386	0.411	0.411	0.411

Tableau III.6 : Taux de gonflement de **MNHAs**.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse (g)	0.195	0.263	0.267	0.297	0.341	0.355	0.356	0.356

Tableau III.7 : Taux de gonflement de **MNHAg**.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse (g)	0.123	0.146	0.156	0.159	0.165	0.174	0.178	0.178

Tableau III.8 : Taux de gonflement de **MNAg**.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse (g)	0.126	0.147	0.179	0.194	0.267	0.277	0.278	0.278

Tableau III.9: Taux de gonflement de **MNAgs**.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse (g)	0.156	0.159	0.170	0.189	0.201	0.225	0.237	0.237

Tableau III.10 : Taux de gonflement de **MNHAg**s.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse (g)	0.151	0.172	0.189	0.203	0.231	0.253	0.266	0.266

Chapitre III : partie expérimentale

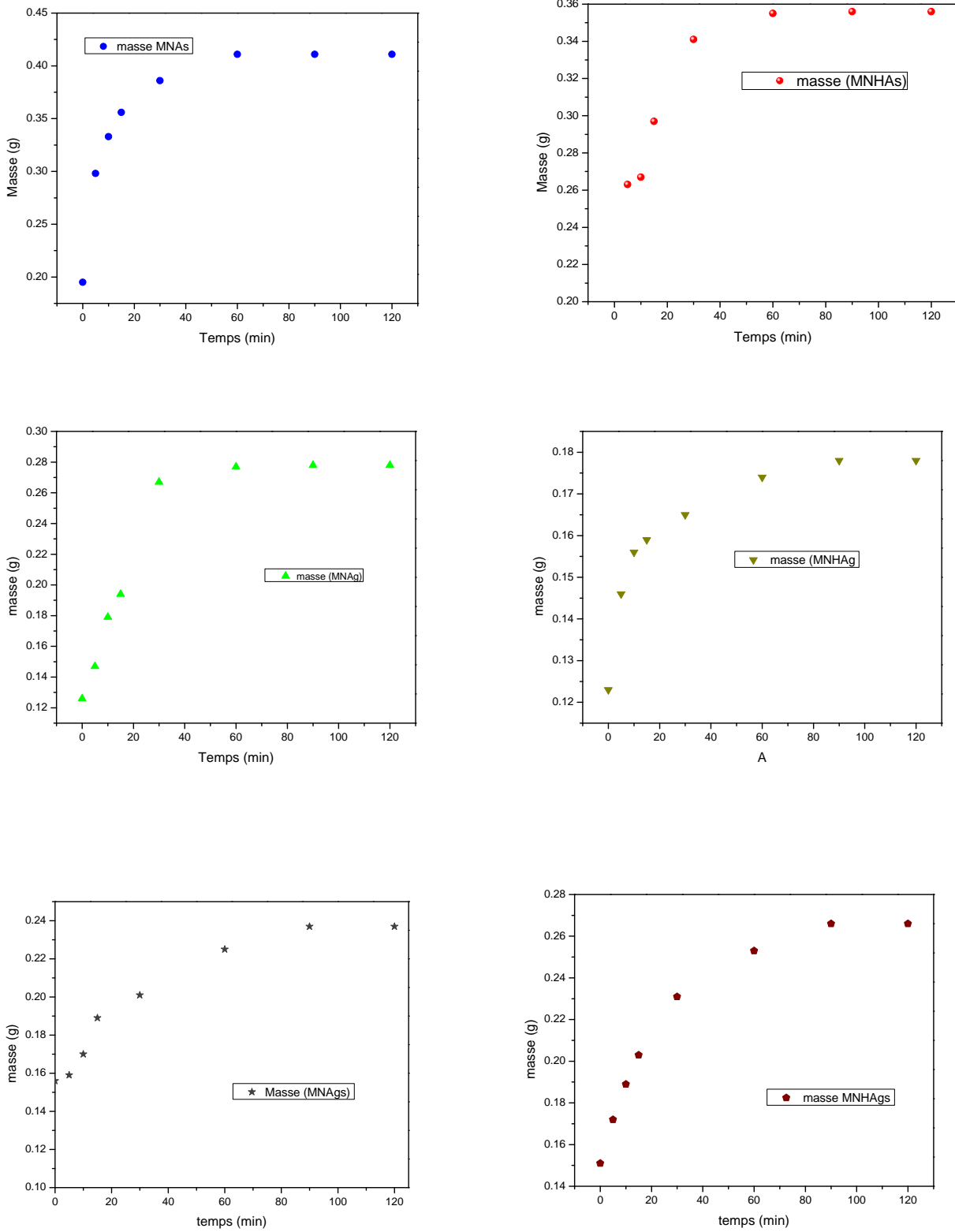


Figure III.7 : Cinétique de gonflement pour tous les matériaux.

Pour les films composites (MNAg, MNAs et MNHAs), la masse se stabilise après une heure par contre les autres films leur masse stabilise après 90 min. Le film qui gonfle largement c'est MNAs et le moins c'est MNHAg.

III.5 Méthode de caractérisation

III.5.1 Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchi transmise sera enregistrée (**figure III.8**).

La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. [4]

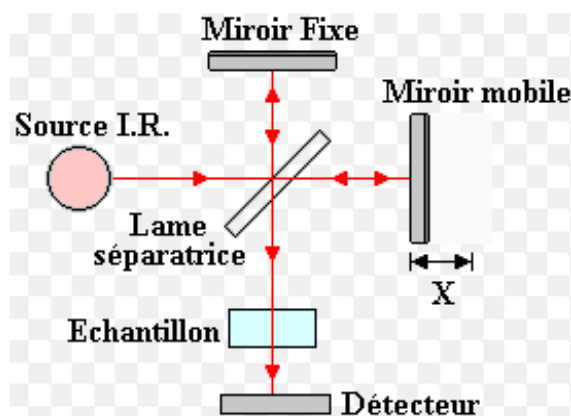


Figure III.8 : principe de spectroscopie Infrarouge (IR).

Dans cette étude les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Infrarouge de type « FTIR-8400 » sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , les échantillons étudiés sont dilués dans du bromure de potassium; 0.002g de matériaux dans 0.2g de KBr. Le mélange est ensuite pastillé puis analysé. Les figures (III.9 et III.10) présentent les principales bandes caractéristiques des différents matériaux préparés tels que MN, MNH, MNAg, MNHAg, MNAs, MNHAs, MNAgs et MNHAg et les résultats sont rassemblés dans le tableau (III.11).

Chapitre III : partie expérimentale

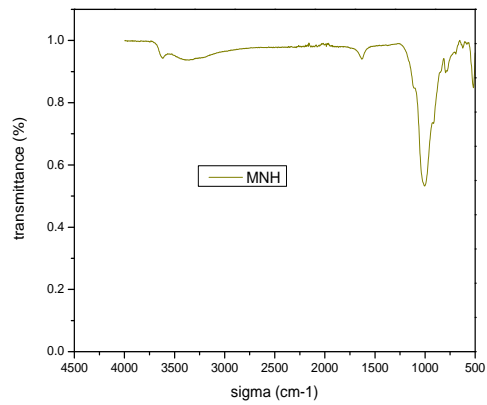
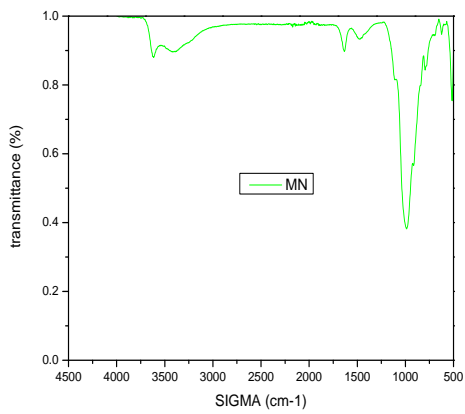
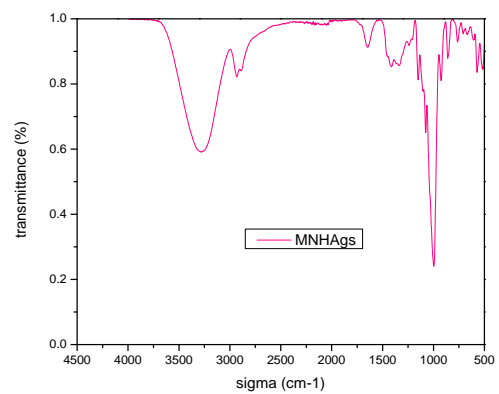
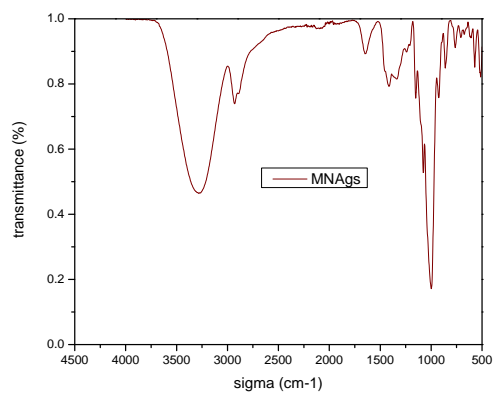
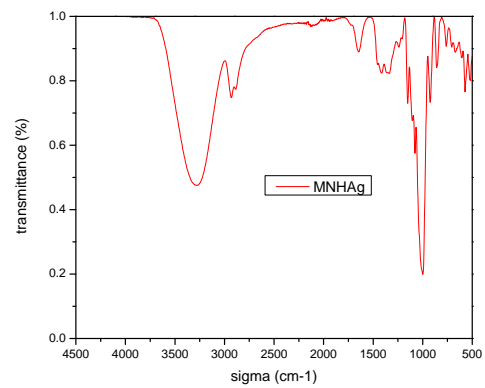
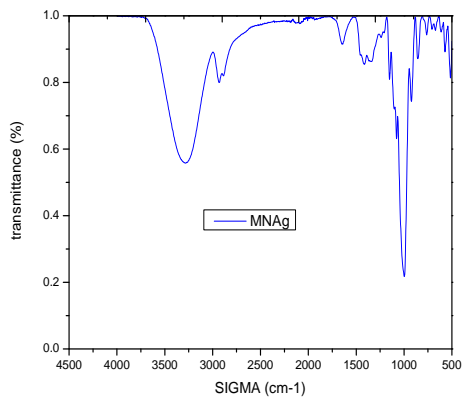


Figure III.9 : Spectres IR pour MN, MNH.



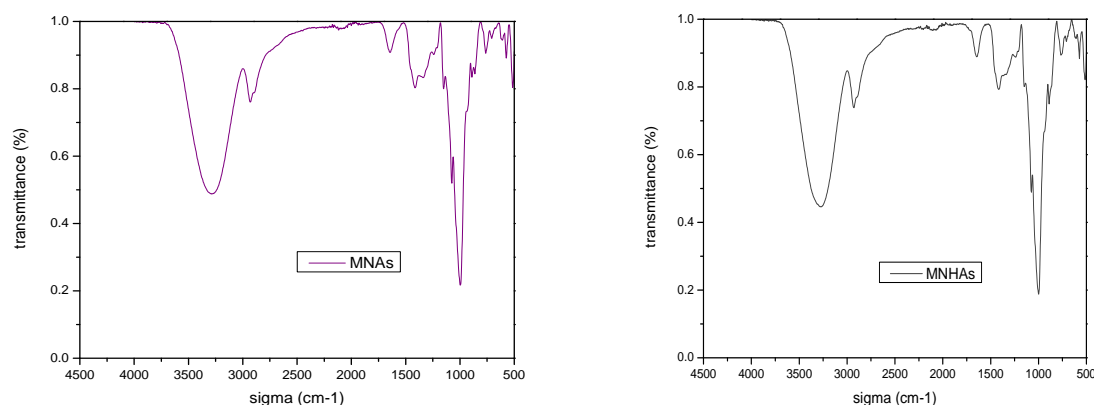


Figure III.10 : Spectres infrarouges des différents films.

Tableau III.11: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR des matériaux obtenus.

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Elongation	OH	3281.75426
Elongation	CH ₂	2930.93902
Déformation	OH	1639.85732
Déformation	CH ₂	1431.81572
Déformation	Al-OH	924.47
Elongation	C-C	779.13-803.61
Déformation	Si-O-Mg	444.637

➤ L'interprétation des spectres FTIR :

Les spectres IR ont été établis entre 400 et 4000 cm⁻¹. Les spectres montrent des bandes de transmission des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Il apparaît sur les spectres la plupart des bandes caractéristiques. La bande de vibration de déformation [Al-OH] de valence à 924.47 cm⁻¹. La vibration de déformation de [Si-O-Mg] de valence à 444.63 cm⁻¹. Aussi, on peut observer une bande de vibration intense dans l'intervalle de longueur d'onde de 900 à 1100 cm⁻¹ correspond à la liaison Si-O. Et pour les matériaux composites on note l'apparition d'une bande large vers 3281.75 cm⁻¹ qui est attribuée à la liaison OH (élongation) et une autre bande à 2930.93 cm⁻¹ correspond à l'élongation des CH₂ (élongation).

Ce résultat confirme l'établissement de réticulation entre les atomes de Silicium à la surface de l'argile (le renfort) avec les oxygènes des groupements OH de l'amidon de la matrice.

III.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons.

Les analyses par diffractométrie des rayons X (DRX) ont eu pour objet de déterminer les minéraux argileux et minéraux associés. Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU (Logiciel d'acquisition Mini Flex) Cu K α rayonnement ($\lambda = 1,5412 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de 2θ comprises entre 0 et 80 degrés. La distance entre les feuillets est calculée à partir de la loi de Bragg:

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = \lambda$$

Où d représente la distance inter réticulaire des plans $\{h k l\}$, θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés

Les analyses nous a permis de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés.

III.5.2.1 Spectres DRX des différents renforts

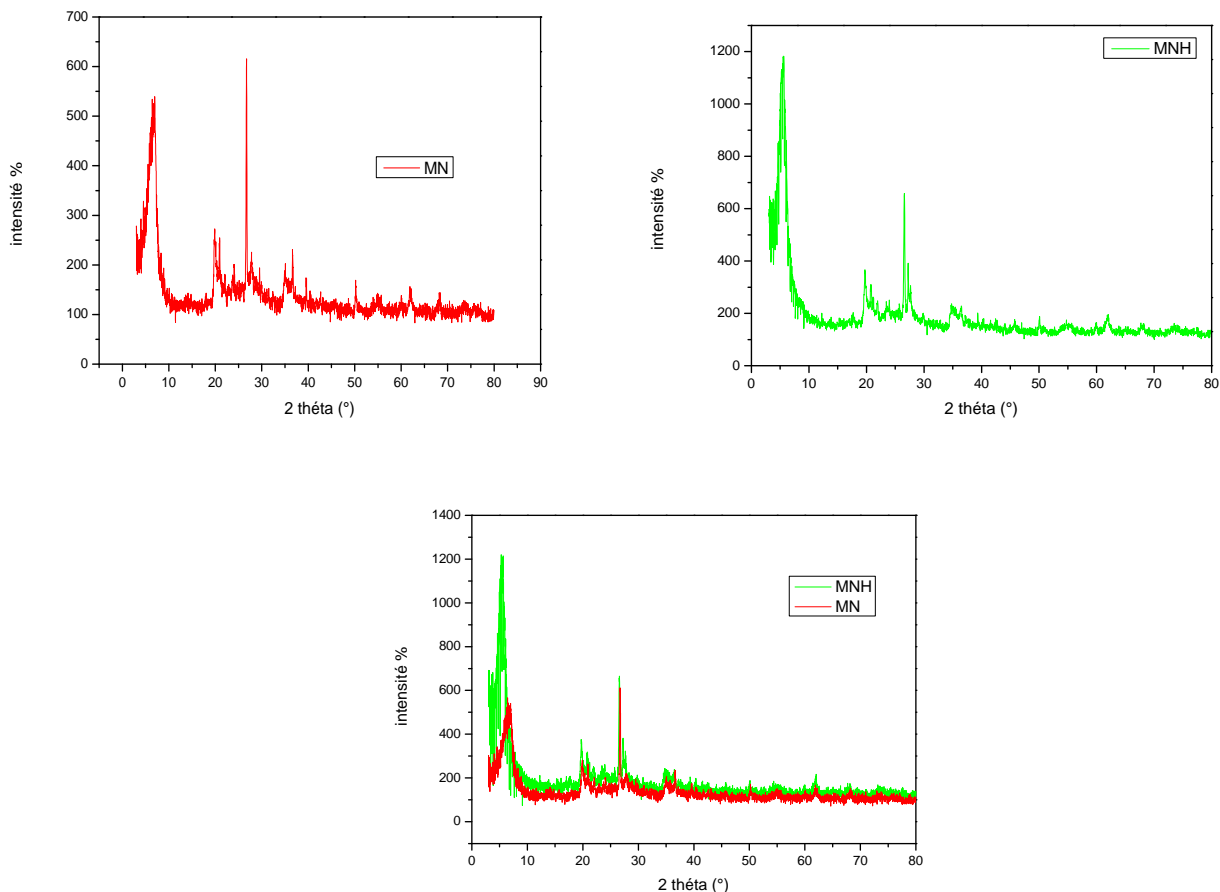
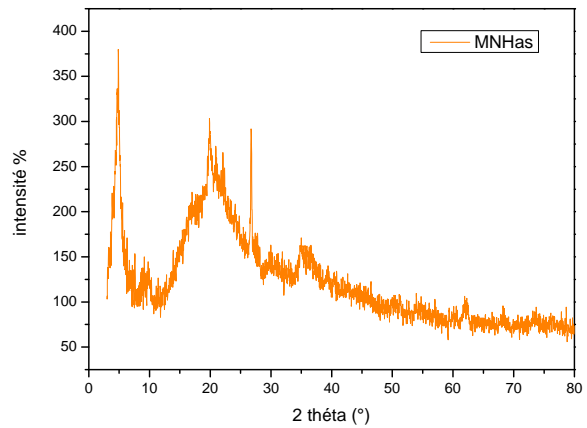
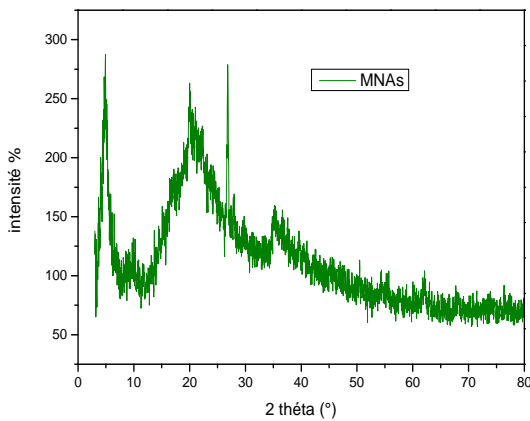
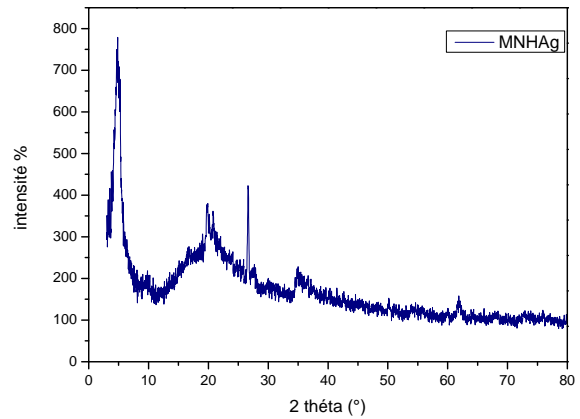
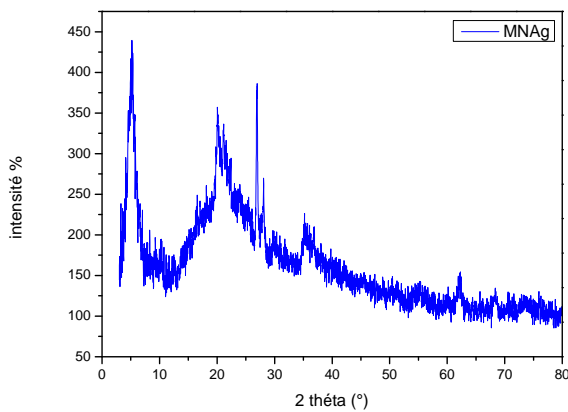


Figure III.11 : Spectres DRX des renforts MN et MNH.

➤ L'interprétation des spectres DRX des renforts MN et MNH

D'après les résultats donnés ci-dessus l'examen de ces diffractogrammes enregistrés montre que la structure de base des aluminosilicates est maintenue et que les valeurs de l'angle sont toutes proches de ceux qu'on rencontre dans la littérature concernant la montmorillonite. Il apponte clairement que la distance d_{001} de la montmorillonite naturelle augmente après l'activation. La d_{001} de MN est égal à ($d_{001}=13.06 \text{ \AA}$) et de MNH ($d_{001}=15.76 \text{ \AA}$) avec une apparition des autres pics, ce qui confirme que l'acide occupe d'autres endroits ainsi que l'espace interfoliaire.

III.5.2.2 Spectres DRX des différents films



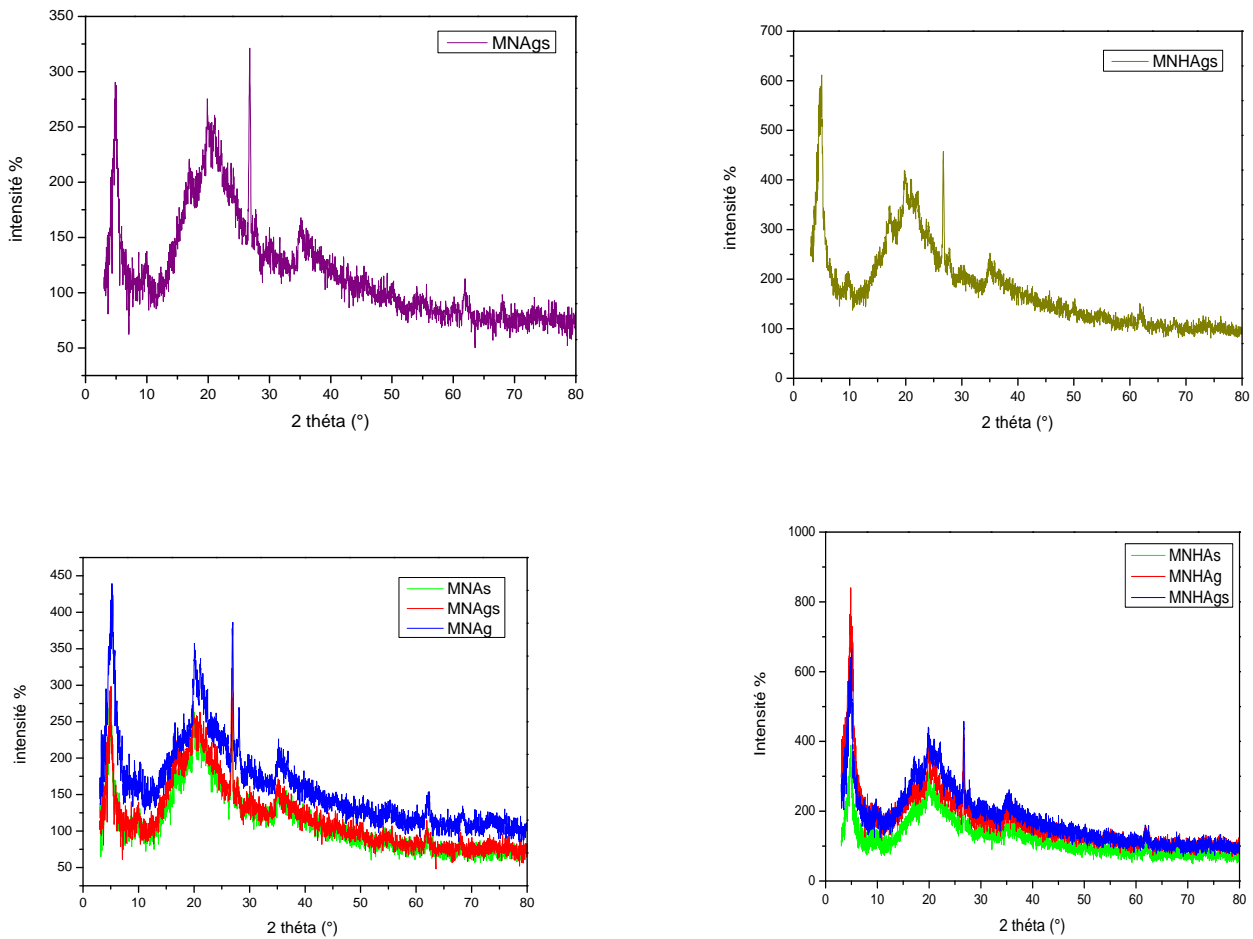


Figure III.12 : Spectres DRX des différents matériaux (individuelles et superposées).

➤ **L'interprétation des spectres DRX des matériaux composites**

La figure III.5.2, illustrant les diffractogrammes DRX des films composites à base d'amidon renforcée par MN et MNH montrent des réflexions de l'amidon correspondants aux pics caractéristiques des polymorphes B les valeurs de $2\theta = 15,2^\circ, 17^\circ, 22,2^\circ$ comme il a été déjà rapporté dans des travaux précédents. [5]

Nous avons remarqué que tous les pics correspondant à la montmorillonite des matériaux composites se déplacent vers une région inférieure.

Les distances interfoliaires des matériaux (MNAg, MNAs, MNAgs, MNHAg, MNHAs et MNHAgS) ont été obtenues à partir de la position maximale du diagramme XRD. La MNAg montre le pic caractéristique de la montmorillonite à $2\theta \approx 5,34^\circ$, correspondant à d_{001} -espacement de 16,54 Å. Pour le MNAs, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta \approx 4,88^\circ$, correspondant à la distance d_{001} -espacement de 18,10 Å. Pour le MNAgs, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta \approx 5^\circ$, correspondant à la distance d_{001} -espacement de 17,66 Å.

Chapitre III : partie expérimentale

Nous avons observée que tous les pics correspond à la montmorillonite des matériaux composites renforcées par le MNH déplacent vers une région peu inférieure que celles renforcées par MN.

Pour le MNHAg, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta \approx 4,82^\circ$, correspondant à la distance d_{001} -espacement de 18,32 Å. Pour le MNHAs, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta \approx 4,86^\circ$, correspondant à la distance d_{001} -espacement de 18,17 Å. Pour le MNHAgS, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta \approx 4,68^\circ$, correspondant à la distance d_{001} -espacement de 18,87 Å.

Ce résultat conduit sans ambiguïté à supposer le remplacement des ions présents dans l'espace interfoliaire qui sont très petits plus par des molécules volumineuses du polymère, ce qui entraîne un écartement des couches et augmentation de l'espace interfoliaire.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude pratique d'élaboration des films composites à base d'amidon renforcé par l'argile. Notre choix s'est porté sur une montmorillonite locale provient des gisements de Maghnia (Ouest de l'Algérie) à deux états naturelle et activée. Nous avons utilisé deux types de plastifiants tels que : le glycérol et le sorbitol.

Nous avons noté que les différents matériaux renforcées par l'argile activée MNH présentent une surface homogène et prennent la forme de moule.

Les différents composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que: test de gonflement et test thermique.

Différentes analyses ont été réalisées sur les échantillons pour l'évaluation des propriétés obtenus :

D'abord les analyses par FTIR ont été effectuée pour voir les différents bandes d'absorption cet analyse prouve surtout l'établissement de la réticulation entre la matrice et le renfort à travers l'apparition du pic caractéristique au groupement Si-O qui apparait entre 900 à 1100 cm^{-1}

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) complète les analyses précédentes, elle montre l'augmentation de la distance interfoliaire qui provient du remplacement des ions présents dans l'espace interfoliaire par des molécules volumineuses du polymère.

Références de chapitre III

- [1] : BELBACHIR Ihssan, Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds ; thèse de doctorat ; Université de Tlemcen, 2018.
- [2] : Soumaya Bouguerra Neji *et al.* , *J. Soc. Chim.* ACTIVATION D'UNE ARGILE SMECTITE TUNISIENNE À L'ACIDE SULFURIQUE : RÔLE CATALYTIQUE DE L'ACIDE ADSORBÉ PAR L'ARGILE. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, **2009**,11, 191-203
- [3] : *Dahmani Khadidja et Bah Fatima Zahra*, Synthèse et caractérisation d'un matériau composite: argile-amidon, thèse de master, université Tiaret, 2018,
- [4] : FERHOUM R. ; Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique, Thèse de doctorat. Université UMMTO, Tizi ousou, 2010.
- [5] : Blibi.P.C, Elaboration et caractérisation des biofilme à base d'amidon de manioc renforcé par des charge minérale bi et tri-dimentionnelles, These de doctorat on physique de université yaoundé1, spécialité des matériaux, p. 156,2013.

الهدف الرئيسي من عملنا هو تطوير وتوصيف المواد المركبة القائمة على النشا كمصفوفة معززة بالطين من أجل تحسين الخصائص الهيكلية لهذه المادة، كان اختيارنا هو الطين محلي من مغنية وسيتم استخدامه في الحالة الطبيعية والمفتعلة.

تخضع المركبات التي تم الحصول عليها لاختبارات مختلفة مثل: الاختبار الحراري الذي يثبت بان MNAs هو الأكثر تحريبا بتأثير الحرارة و اختبار التورم الذي يظهر لنا بان الفيلم الذي ينتفخ بسرعة هو MNAs، ثم تتميز بتقنيات التوصيف الفيزيائي مثل DRX و IR سمح لنا حيود الأشعة السينية برؤية تطور المسافة الورقية d_{001} خلال التبادل الكاتيوني مع ظهور طور جديد واهن . يكمل التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء نتائج التحليلات السابقة حيث يثبت تشابك بين ذرات السيليسيوم على سطح الطين مع ذرات الاوكسجين التابعة لمجموعة OH للنشا.

الكلمات المفتاحية مركب الطين مونتموغونيت النشاء

Résumé

L'objectif essentiel de notre travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon renforcé par une argile afin d'améliorer les propriétés structurales de ce matériau, notre choix s'est porté sur une argile locale c'est celle de Maghnia et qui sera utilisée à l'état naturelle et activée.

Les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test thermique qui confirme que le MNAs est le plus dégradé par l'effet de température et test de gonflement qui nous semble que Le film qui gonfle largement c'est MNAs. Puis ils sont caractérisés par des techniques de caractérisations physiques comme DRX et IR

La diffraction des rayons X montre l'évolution de la distance inter foliaire d_{001} au cours de l'échange cationique avec l'apparition de nouvelle phase amorphe. La spectroscopie IR complète les résultats des analyses précédentes, elle confirme l'établissement de réticulation entre les atomes de Silicium à la surface de l'argile (le renfort) avec les oxygènes des groupements OH de l'amidon de la matrice.

Mots clés : composite, argile, montmorillonite, amidon.

Summary

The main objective of our work is the development and characterization of a starch-based composite material reinforced by a clay in order to improve the structural properties of this material, our choice was a clay local of Maghnia and it will be used in the natural state and activated.

The composites obtained are subjected to the various tests such as: thermal test which confirms that the MNAs film is the most degradable by the temperature effect and swelling test who seems to us that the film which inflates widely is the MNAs. Then they are characterized by physical characterization techniques such as DRX and IR.

X-ray diffraction shows the evolution of the foliar distance d_{001} during the cationic exchange with the appearance of a new amorphous phase. IR spectroscopy completes the results of previous analyzes; it confirms the establishment of crosslinking between the Silicium atoms on the surface of the clay with oxygen atoms of OH group of starch matrix.

Key words: composite, clay, montmorillonite, starch.