RÉPUBLIQUE ALGERIÉNNE DÉMOCRATIQUE

ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÈ YAHIA FARES DE MÈDÈA

FACULTÈ DES SCINCES

DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE



Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme de Master

Filière : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Présenté par

KHORCHEF Fatma Zohra

Thème

Étude des propriétés des nanocomposites Gaialene / Halloysite

Soutenu publiquement/ le 01/07 /2025, devant le jury composé de :

Mme Mimi Nassiba	MCB	Univ. Y.F de Médéa	Présidente
Mme Madani Leila	MCA	Univ. Y.F. de Médéa	Examinatrice
Mme AOUAT Tassadit	MCB	Univ. Y.F. de Médéa	Encadreure

Année universitaire

2024/2025

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon Dieu, qui nous a donné le courage et la patience nécessaires pour mener ce travail à son terme.

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **Dr AOUAT T.**, ma directrice de projet, pour ses conseils précieux, son soutien constant et ses orientations inestimables, qui ont éclairé mon chemin tout au long des différentes étapes de recherche et de réalisation.*

*Nos remerciements vont également à **Mme MIMI** et **Mme MADANI**, enseignantes à l'université Yahia Fares de Médéa, pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail en acceptant d'en évaluer la qualité.*

*Mes remerciements vont aussi à mes collègues et amies **Khaoula**, **Rabia**, **Ghizlène** et **Naïma** pour leur aide précieuse et leur coopération tout au long de cette période.*

Enfin, à l'heure où ce projet touche à son terme, je souhaite exprimer ma sincère gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réussite et à son enrichissement.

Résumé

Ce travail a permis de synthétiser, étudier et de caractériser des films de matériaux à base de Gaïalène, d'halloysite pure, ainsi que des nano-biocomposites G/HNT contenant 3 % en masse de HNT et 5 % en masse de compatibilisant PE-g-MA, préparés par extrusion.

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie optique et spectroscopie UV-visible. Les résultats ont mis en évidence la formation de liaisons hydrogène et ester entre les constituants du nanocomposite (G/HNT/PE-g-MA), ainsi qu'une augmentation du taux de cristallinité du polymère induite par la présence des nanotubes d'halloysite. L'ajout de PE-g-MA a favorisé une meilleure dispersion des nanotubes, sans altérer la structure cristalline ni les propriétés optiques du matériau, confirmant son efficacité en tant qu'agent de compatibilisation.

Mots clés : Gaialene, Halloysite, Compatibilisant, Nanocomposites.

Abstract

This study enabled the synthesis , study and characterization of films made from Gaialene, pure halloysite, as well as G/HNT nanobiocomposites containing 3 wt% HNT and 5 wt% of the compatibilizer PE-g-MA, prepared by extrusion.

The samples were analyzed using infrared spectroscopy, X-ray diffraction, optical microscopy, and UV-visible spectroscopy. The results revealed the formation of hydrogen and ester bonds between the constituents of the nanocomposite (G/HNT/PE-g-MA), along with an increase in the polymer's crystallinity induced by the presence of halloysite nanotubes.The addition of PE-g-MA improved the dispersion of the nanotubes without altering the crystalline structure or the optical properties of the material, confirming its effectiveness as a compatibilizing agent.

Keywords: Gaialene, Halloysite, Compatibilizer, Nanocomposites

ملخص

لقد مكّن هذا العمل من في تصنيع ,دراسة وتوصيف أغشية مكونة من مواد أساسها غايلان (Gaïalène)، الهالويزيت النقي، بالإضافة إلى نانو-بيوكومبوزيتات G/HNT تحتوي على 3% وزناً من HNT و 5% وزناً من عامل التوافق PE-g-MA، تم تحضيرها بواسطة البثق.

تم تحليل العينات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء، وحيود الأشعة السينية، والمجهر البصري، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية. كشفت النتائج عن تشكُّل روابط هيدروجينية وروابط إستر بين مكونات النانوكومبوزيت (G/HNT/PE-g-MA)، بالإضافة إلى زيادة في نسبة التبلور في البوليمر نتيجة وجود أنابيب الهالويزيت النانوية. كما ساهمت إضافة PE-g-MA في تحسين توزيع الأنابيب النانوية دون التأثير على البنية البلورية أو الخصائص البصرية للمادة، مما يؤكد فعاليته كعامل توافق.

الكلمات المفتاحية: غايلان، هالويزيت، عامل توافق، نانوكومبوزيتات

Liste des figures

Figure I. 1: La capacité de production mondiale de bioplastiques de 2015 à 2021 4

Figure I. 2: Grandes classes de biopolymères 5
Figure I. 3 : Représentation de la polymérisation du polyéthylène 6
Figure I. 4 : Représentation des différentes échelles structurelles du PEHD 9
Figure I. 5 :Structure chimique de l'Amylose 12
Figure I. 6 :Structure chimique de Amylopectine 13
Figure I. 7 : principaux niveaux de structure de l'amidon. 13
Figure I. 8 : Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire. 14
Figure I. 9 : Principe de greffage (grafting to) 17
Figure I. 10 : principe de greffage (grafting from) 17
Figure I. 11 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres 19
Figure I. 12: Représentation de la structure de kaolinite 20
Figure I. 13: structure des phyllosilicate de type 2:1 20
Figure I. 14: Représentations schématiques des nanotubes d'Halloysite. 21
Figure I. 15: Schéma de la polymérisation in situ de nanocomposites 24
Figure I. 16: Le processus d'extrusion à chaud 25
Figure I. 17: Préparation de nanocomposites polymères / HNT en solution 26

Figure II. 1: Halloysite Algérienne (HNT). 28
]Figure II. 2: Schéma du PE-g-MA 29
Figure II. 3: Image d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16. 30
Figure II. 4: Installation complète pour la préparation des granulés 30
Figure II. 5: Photos des granulés obtenus par l'extrusion 31
Figure II. 6: Schéma de la presse hydraulique a plateaux chauffants (CARVER press). 31
Figure II. 7: Photos des films obtenus. 32
Figure II. 8: Schéma du principe de la diffraction des rayons X. 33
Figure II. 9: Photo de diffractomètre à rayons X Malvern Panalytical. 33
Figure II. 10: Schéma d'un microscope optique 34
Figure II. 11: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau 35

Figure III. 1: Spectre IRTF de l'HNT 38
Figure III. 2: Spectre IR-TF de la gaialene. 39
Figure III. 3: Spectre IR-TF des nonocomposites 40
Figure III. 4: Spectre IR-TF des nonocomposites (1800-1500cm^{-1}) 40
Figure III. 5: Spectre DRX de l'Halloysite 41
Figure III. 6: Spectre DRX de la Gailene 42
Figure III. 7: Spectre DRX des nonocomposites 43
Figure III. 8: Image au microscope optique de l'Halloysite 44
Figure III. 9: Image au microscope optique de la Gaialene 45
Figure III. 10: Image au microscope optique de G/HNT 45
Figure III. 11: Image au microscope optique de G/HNT/PE-g-MA. 46
Figure III. 12: Spectre UV-visible de l'halloysite 47
Figure III. 13: Spectre UV-visible de la gaialene. 48
Figure III. 14: Spectre UV-visible de la gaialene et de deux nanocomposites. 49

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Comparaison entre les polymères conventionnels et les bioplymères 5

Tableau I. 2 : classes de polyéthylène les plus répondus 6
Tableau I. 3 : Caractéristiques comparées des différents procédés d'obtention du PEHD 10
Tableau I. 4 : Comparaison des propriétés de l'amidon natif et de l'amidon plastifié 15
Tableau I. 5: Les nanocomposites polymères/HNT élaborés par voie fondue. 25

Tableau II .1: Formulations et codes utilisés. 30
Tableau II .2: Conditions de l'extrusion des granulés 30
Tableau II .3 : Programme de la presse hydraulique 31

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X

HNT : Halloysite Nano-Tube

IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier

PE-g-MA : Polyéthylène-gréffé-Anhydride maléique

PE : polyéthylène

PEHD : polyéthylène haute densité

PEBD : Polyéthylène basse densité

PP : polypropylène

PS : polystyrène

U.A : unités arbitraires (en DRX)

Sommaire

Introduction générale 1
Chapitre I : **Étude Bibliographique** 3
I.1 Les polymères conventionnels et biopolymères 3
I.1.1 Les polymères conventionnels 3
I.1.2 Les biopolymère 3
I.1.3 Comparaison entre les polymères conventionnels et les bioplymères 5
I.2 Le polyéthylène haute densité (PEHD) 6
I.2.1 Généralité sur le polyéthylène 6
I.2.2 Polyéthylène haute densité PEHD 7
I.3 L'amidon 11
I.3.1 Les Paramètres structuraux de l'amidon 12
I.3.2 Comportement thermomécanique et transformation de l'amidon 13
I.3.3 Plastification de l'amidon 14
I.4 Gaialene (Amidon- greffé- polyethylene haute densité) 15
I.4.1 Généralités sur la Gaialène 15
I.4.2 Techniques de greffage de l'amidon 16
I.4.3 Application de Gaialene 17
I.5 Généralités sur les argiles 18
I.5.1 Définition des argiles 18
I.5.2 Structure minéralogique des minéraux argileux 18
I.5.3 Classification des argiles 19
I.6 Halloysite 20
I.6.1 Définition de l'halloysite 20
I.6.2 Propriétés physico-chimique de l'halloysite 21
I.6.3 Application de l'Halloysite 22
I.7 Nanocomposites à renfort d'halloysite 23
I.7.1 Les voies mise en œuvre des nanocomposites a charge HNT 23
I.7.2 Application des nanocomposites Polymère/ HNT 26
I.7.3 Revue des travaux réalisés sur les nanocomposites polymère/HNT 27
Chapitre II : **Matériaux et techniques expérimentales** 28
II.1 Matériaux utilisé 28
II.1.1 Gaialene 28

II.1.2 Halloysite (HNT) 28
II.1.3 Polyéthylène-greffé-Anhydride maléique (PE-g-MA) 28
II.2 Préparation de l'halloysite 29
II.3 Préparation des films 29
II.4 Techniques de caractérisation 32
II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 32
II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX) : 32
II.4.3 Microscopie Optique 34
II.4.4 Spectroscopie UV-visible des Solides 34
Chapitre III : **Résultats et discussions** 37
III.1 Caractérisation des échantillons par IR-TF 37
III. 1. 1. Caractérisation de Halloysite (HNT) 37
III. 1. 2. Caractérisation de la Gaialene 38
III. 1. 3. Caractérisation des nanocomposites 39
III.2. Caractérisation des échantillons par DRX 41
III.2.1. Caractérisation d'Halloysite (HNT) 41
III.2.2. Caractérisation de Gaialene 41
III.2.3. Caractérisation des nanocomposites 43
III.3. Caractérisation des échantillons par microscope optique 44
III.3.1. Caractérisation d'Halloysite (HNT) 44
III.3.2. Caractérisation de Gaialene 44
III.3.3. Caractérisation des films G/HNT 45
III.3.4. Caractérisation des films G/HNT/PE-g-MA 46
III.4. Caractérisation des échantillons par UV-visible des solides 46
III.4.1. Caractérisation d'Halloysite (HNT) 46
III.4.2. Caractérisation de Gaialene 47
III.4.3. Caractérisation des nanocomposites 48
Conclusion générale 50
Références bibliographiques 52

Introduction Générale

Introduction générale

Les **polymères fossiles**, comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) ou le polystyrène (PS), sont apparus et se sont industrialisés massivement à partir des années 1950 grâce à l'essor de la pétrochimie. Leur faible coût, leur facilité de mise en forme et leurs bonnes propriétés mécaniques ont conduit à leur large adoption dans tous les secteurs. Cependant, les problèmes environnementaux liés à leur non-biodégradabilité et à l'accumulation des déchets plastiques ont conduit, dès les années 1990, à un regain d'intérêt pour les **biopolymères**[1]. Ces derniers, comme l'amidon plastifie, PLA, PHBV ou PHA, sont issus de ressources renouvelables et, pour certains, biodégradables. Leur développement s'inscrit dans une démarche visant à réduire la dépendance au pétrole et l'impact environnemental des plastiques traditionnels.

Pour pallier ces limitations, la stratégie de **mélange d'un polymère** fossile et d'un polymère biosourcé a été mise en évidence par les chercheures Cette association permet de tirer parti des avantages de chacun : il améliore la biodégradabilité, réduit l'empreinte carbone et diminuer le coût des bioplastiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et restant compatible avec les procédés industriels conventionnels grâce à la part fossile[2]. C'est dans cette optique que la société Roquette (France) a mis au point un matériau innovant hybride nommé la **Gaialene** (Amidon- greffé- PEHD). Cette résine bio-sourcée combine les avantages du polyéthylène (résistance, souplesse) et de l'amidon (biodégradabilité). Cependant, ces biomatériaux biphasiques restent non compétitifs par rapport aux polymères conventionnels en raison des limites de leurs propriétés fonctionnelles (mécaniques, thermiques..)[3].

Dans cette optique, les **nanobiocomposites** constitués d'une matrice biopolymère renforcée par des charges nanométriques offrent une voie prometteuse pour améliorer les performances[4,5]. Au regard de la littérature, l'ajout de nanocharges inorganiques, comme les nanotubes **d'halloysite (HNT**), constitue une voie innovante pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et structurelles de ces polymères biphasée (Gaialene). Les nanotubes d'halloysite (HNT) apparaissent offrir une alternative vis-à-vis d'autres types d'argiles dans le domaine des nanocomposites en raison de leur structure particulière sous forme de nanotubes de facteur de forme (longueur/diamètre) élevé, leur abondance, leur faible coût et leur biocompatibilité. Néanmoins, la compatibilité entre la charge hydrophile (HNT) et la matrice polymère biphasée (Gaialene) reste un enjeu crucial. L'introduction d'un agent compatibilisant tel que le polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (PE-g-MA) permet de renforcer les interactions interfaciales, favorisant ainsi une meilleure dispersion de la charge et une performance globale améliorée du matériau.

Le présent travail s'inscrit dans ce contexte. IL vise à élaborer et à caractériser des films de nanocomposites à base de Gaialene renforcés par des nanotubes d'halloysite, avec ou sans compatibilisant PE-g-MA. Les échantillons ont été préparés par voie fondue, méthode industrielle avantageuse permettant un bon contrôle des paramètres de traitement. Plusieurs techniques d'analyse ont été employées afin d'étudier et évaluer les effets structuraux, morphologiques et optiques de l'incorporation de la charge et du compatibilisant.

Ce manuscrit est structuré en trois principaux chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à une revue bibliographique sur les argiles, les nanocomposites, les polymères biosourcés, en particulier l'amidon, le PEHD et la Gaialene.
- **Le deuxième chapitre** décrit les matériaux utilisés, les conditions de préparation des films ainsi que les méthodes de caractérisation employées**.**
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation, l'analyse et la discussion des résultats expérimentaux obtenus, permettant de mieux comprendre l'effet de l'incorporation des HNT et du PE-g-MA sur les propriétés des nanocomposites élaborés.

Chapitre I
Étude Bibliographique

Chapitre I

Étude Bibliographique

L'étude bibliographique constitue une étape fondamentale dans tout travail de recherche scientifique. Elle permet de situer le sujet dans son contexte scientifique, technique et environnemental, tout en identifiant les avancées existantes et les lacunes éventuelles à combler. Dans le cadre de ce mémoire, consacré à l'élaboration et à la caractérisation de nanocomposites à base de Gaialène et de nanotubes d'halloysite (HNT), cette revue a pour but de fournir les connaissances de base nécessaires à la compréhension du système étudié**.**

I.1 Les polymères conventionnels et biopolymères

I.1.1 Les polymères conventionnels

Parmi les nombreuses avancées importantes de la technologie chimique au cours du siècle dernier, l'une des plus marquantes a été l'utilisation à grande échelle de matériaux polymères conventionnels, plus communément appelés plastiques (40).Les polymères conventionnels sont des matériaux fabriqués artificiellement à partir de dérivés du pétrole, dans un environnement contrôlé. Parmi les exemples les plus courants figurent le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), les polyamides (nylon), le polychlorure de vinyle (PVC), le caoutchouc synthétique et le téflon, entre autres. Ces polymères ont profondément transformé notre mode de vie. De nombreux objets autrefois fabriqués à partir de matériaux naturels comme le bois, le coton, la laine, le fer, l'aluminium ou le verre sont aujourd'hui entièrement ou partiellement remplacés par des polymères synthétiques [7].

Les polymères conventionnels se divisent en deux catégories selon leur comportement à la chaleur. La première regroupe les thermoplastiques, des polymères qui ramollissent à chaud et durcissent en refroidissant ; ce changement est réversible, ce qui permet leur remodelage et leur recyclage. Des procédés comme l'extrusion ou le moulage par injection exploitent cette propriété. Exemples : PE, PP, PVC, PS. La deuxième catégorie est celle des thermodurcissables, des matériaux qui durcissent de façon définitive sous l'effet de la chaleur ou par réaction chimique. Cette irréversibilité les rend adaptés aux applications à haute température, comme les poignées d'ustensiles de cuisine ou les plaques de cuisson en silicone (39).

I.1.2 Les biopolymère

Les polymères conventionnels mentionnés ci-dessus sont pour la plupart d'origine fossile, et leurs déchets représentent une source majeure de pollution lorsqu'ils sont dispersés dans l'environnement. Ce système industriel a atteint un stade à même de compromettre un développement durable. Une alternative prometteuse réside dans l'utilisation biopolymères. La production mondiale de bioplastiques ne représente qu'environ 1 % de la production totale de plastiques, estimée à 300 millions de tonnes

(7). Cependant, la demande est en constante augmentation. Grâce à l'apparition de biopolymères plus sophistiqués, à de nouvelles applications et à des produits innovants, le marché connaît déjà une croissance annuelle impressionnante, oscillant entre 20 % et 100 %. Selon les dernières données de marché compilées par European Bioplastics, en collaboration avec l'institut de recherche nova-Institute, la capacité de production mondiale de bioplastiques devrait augmenter de 50 % à moyen terme, passant d'environ 4,2 millions de tonnes en 2016 à près de 6,1 millions de tonnes en 2021, comme le montre la **figure I.1** ci-dessous.



Figure I. 1: La capacité de production mondiale de bioplastiques de 2015 à 2021 [9]

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Comme reprise par l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie (ADEME) en France, la définition de biopolymère fait référence aux polymères de la famille des bioproduits.

Les biopolymères ont la particularité d'être biodégradables, mais ce terme peut prêter à confusion. En effet, certains polymères issus de ressources fossiles, comme le PBS

ou le PCL, sont biodégradables, tandis que d'autres polymères biosourcés, tels que le PA 11 ou le polyéthylène biosourcé (bio-PE), ne le sont pas [10].

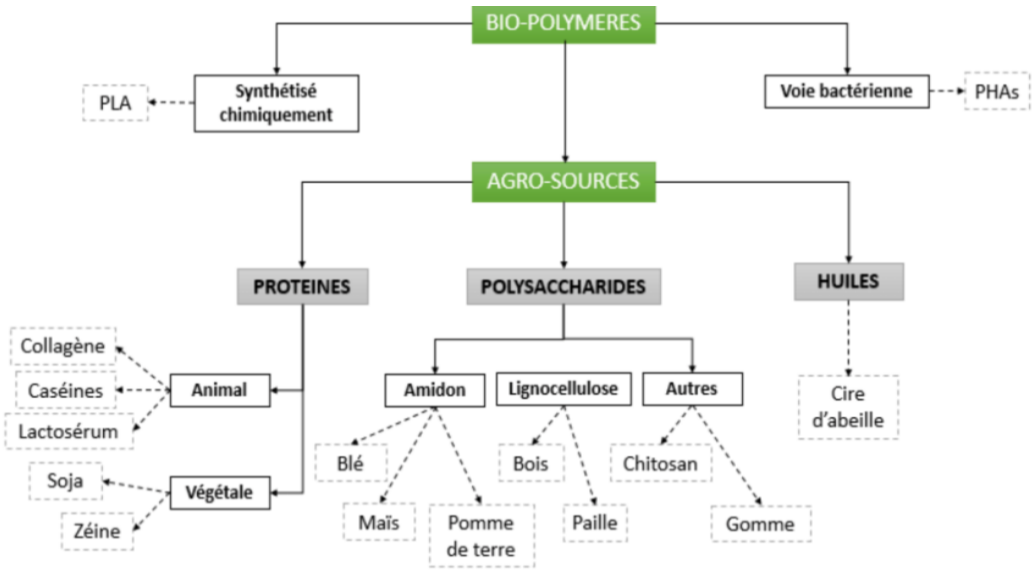


Figure I. 2: Grandes classes de biopolymères [11]

I.1.3 Comparaison entre les polymères conventionnels et les bioplymères

Tableau I. 1 : Comparaison entre les polymères conventionnels et les bioplymères

Critère	Polymères conventionnels	Biopolymères
Origine	Issus de ressources fossiles (pétrole, gaz naturel)	Issus de ressources renouvelables (plantes, bactéries)
Biodégradabilité	Non biodégradables, persistants dans l'environnement	Souvent biodégradables ou compostables (mais pas toujours)
Propriétés mécaniques	Excellentes : résistance, élasticité, ténacité adaptées à des usages variés	Parfois limitées : plus fragiles, nécessitent des additifs ou renforts
Propriétés thermiques	Bonne stabilité thermique, point de fusion élevé	Sensibles à la chaleur, stabilité limitée selon les biopolymères
Impact environnemental	Fort impact : pollution plastique, émissions de CO_2, non renouvelables	Faible impact : biodégradabilité, origine renouvelable, compostabilité
Coût et accessibilité	Production bon marché et bien maîtrisée	Coût encore élevé, technologie en développement
Applications phares	- Emballages plastiques - Automobile (pare-chocs, tableaux de bord)	- Emballages biodegradables - Agriculture (films de paillage)

	- Bâtiment (tuyaux, câbles) – Électronique - Textile (fibres synthétiques)	- Médecine (fils de suture, implants) - Cosmétique - Impression 3D (PLA)

I.2 Le polyéthylène haute densité (PEHD)

I.2.1 Généralité sur le polyéthylène

Le polyéthylène est la première polyoléfine thermoplastique produite industriellement. En 1933, la société ICI découvre accidentellement le polyéthylène lors d'une réaction à haute pression, et en produit volontairement dès 1935. Le développement industriel démarre rapidement. Entre 1970 et 1980, les procédés haute pression sont optimisés, triplant la capacité mondiale à 15 millions de tonnes. La même décennie marque l'essor des procédés catalytiques pour produire du **PEHD** (homopolymère) et du **PEBD-L** (copolymère)[12]. En 2023, la capacité de production a atteint 141,29 millions de tonnes par an, et devrait continuer à croître à un rythme annuel d'environ 6%. Les principaux producteurs sont principalement situés en Chine, aux États-Unis, en Arabie Saoudite, en Inde et en Corée du Sud.

Cette production croissante du polyéthylène s'explique par ses faibles coûts de fabrication ainsi que par ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus, ce polymère offre une mise en forme facile, notamment par extrusion ou injection. Il présente également d'excellentes propriétés d'isolation électrique, une bonne résistance aux chocs et une grande inertie chimique et biologique, ce qui le rend adapté au contact alimentaire.

Le polyéthylène a la structure la plus simple par rapport aux autres polymères, et il reste le matériau le plus utilisé. Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $-(CH_2)$. La macromolécule du polyéthylène est obtenue par la répétition de l'unité constitutive de masse molaire M_0 (**Figure I.3**) [13].

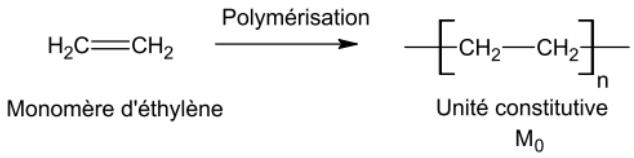


Figure I. 3 : Représentation de la polymérisation du polyéthylène [14]

Il existe plusieurs types de polyéthylène, différenciés par leur structure moléculaire, leur densité, leurs propriétés mécaniques et leurs applications industrielles. Le **tableau I.2** présente une comparaison des principales classes de polyéthylène, en mettant en évidence leurs caractéristiques structurales, leurs procédés de synthèse, leurs performances techniques et leurs domaines d'utilisation.

Tableau I. 2 : classes de polyéthylène les plus répondus [15]

Type	Structure	Densité (g/cm^3)	Synthèse	Propriétés principales
PEBD Polyéthylène basse densité	Fortement ramifiée	0,915 - 0,925	Radicalaire haute pression	Souple, transparent, peu résistant mécaniquement
PEBD-L Polyéthylène basse densité linéaire	Linéaire avec branchements courts	0,915 - 0,925	Catalyseurs Ziegler/métallocènes	Bonne résistance mécanique, perforation et traction
PEHD Polyéthylène haute densité	Linéaire pur	0,940 - 0,970	Catalyseurs Ziegler, Phillips	Rigide, opaque, très bonne résistance chimique et mécanique
PEHD-L Polyéthylène haute densité linéaire	Linéaire avec légers branchements courts	> 0,940	Copolymérisation catalytique	Entre PEHD et PEBD-L : bonne rigidité + flexibilité + résistance aux chocs

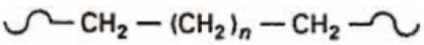
I.2.2 Polyéthylène haute densité PEHD

Le polyéthylène haut densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité [13]. Les premières unités de production de ce polymère datent du milieu des années cinquante. La première fut construite en 1955 par la société Phillips au Texas[13].

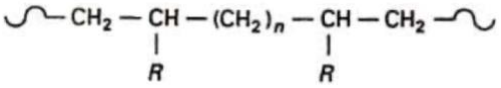
I .2.2.2 Les paramètres structuraux du PEHD

a) Structure chimique

La polymérisation de l'éthylène seul, selon un procédé à basse pression, conduit au polyéthylène **homopolymère** :



La polymérisation de l'éthylène en présence d'une oléfine comonomère (propylène, butène-1, hexène-1, octène-1) produit un **copolymère :**



les branchements – **R** étant – $(CH_2)_n$ – CH_3 avec n = 0, 1, 3, 5 selon que le comonomère utilisé est du propylène, du butène, de l'hexène ou de l'octène. Le nombre de branchements **R** dans le copolymère est proportionnel à la teneur en comonomère incorporé. Il faut signaler que, même en l'absence de tout comonomère, le PEHD homopolymère peut contenir 1 à 2 branchements courts (– CH_3) pour mille atomes de carbone de la chaîne principale. Ces branchements correspondent à des accidents de polymérisation[13].

b) Masse molaire et distribution

Le PEHD est constitué de macromolécules de longueurs variables, donc de masses molaires différentes. La longueur des chaînes se situe généralement entre 2 000 et 50 000 unités monomères, ce qui conduit à un indice de polymolécularité (I_w) ou de polydispersité relativement élevé. Cette polymolécularité influence fortement le comportement en mise en œuvre du PEHD. Une distribution étroite des masses molaires est idéale pour le moulage par injection, car elle limite les distorsions et les tensions internes. En revanche, une distribution plus large est préférable pour l'extrusion, car elle facilite la transformation, améliore l'aspect des extrudas et l'étirabilité à l'état fondu, bien qu'elle entraîne des tensions internes plus importantes[13].

c) Cristallinité

Le PEHD est un polymère **semi-cristallin**. L'introduction de branchements courts dans la chaîne carbonée, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la masse volumique du PEHD et sa cristallinité. Le PEHD est d'autant plus cristallin que :

- Le nombre de branchements courts est plus faible ;
- La masse molaire est plus basse ;
- La vitesse de refroidissement est plus lente.

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique (**figure I.4**). Cinq échelles se distinguent, la structure moléculaire, directement issue des réactions de synthèse du polymère, la structure conformationnelle, c'est-à-dire l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire, l'échelle des phases amorphe et cristalline, l'organisation entre elles sous forme de sphérolites constitue l'échelle microscopique, et enfin la dernière échelle représente l'échantillon macroscopique[14].

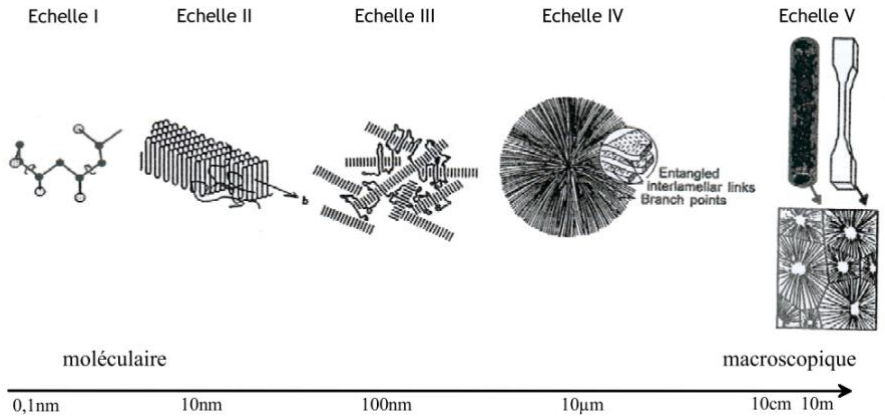


Figure I. 4 : Représentation des différentes échelles structurelles du PEHD[14].

I.2.2.3 Voie de synthèse du PEHD

Le principe des procédés de fabrication des polyéthylènes linéaires (PEHD) repose sur la polymérisation de l'éthylène à basse pression et à température modérée. Cette réaction se déroule généralement en présence ou absence d'un comonomère (butène, hexène, octène…), de solvants ou diluants (comme l'isobutane ou le pentane), d'hydrogène, et surtout de catalyseurs. Les produits auxiliaires doivent être d'une très grande pureté afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs. La nature et la concentration de ces composants influencent directement la densité ainsi que les propriétés mécaniques du polymère obtenu[16].

Deux principaux types de catalyseurs sont utilisés. Le premier regroupe les catalyseurs Ziegler-Natta, constitués d'un halogénure de métal de transition (comme $TiCl_4$) associé à un composé organométallique (par exemple AlR_3), souvent supportés sur de la silice ou du chlorure de magnésium. Ces catalyseurs offrent une grande productivité et permettent un bon contrôle de la morphologie des polymères. Le second type correspond aux catalyseurs au chrome (dits catalyseurs Phillips), constitués d'oxyde de chrome déposé sur des supports poreux comme la silice. Ils sont moins sensibles à l'hydrogène, mais présentent une forte sensibilité aux impuretés polaires, telles que l'eau, les alcools ou les composés soufrés[13].

La polymérisation se déroule en continu, avec injection de catalyseur, comonomères et hydrogène dans un réacteur. Cette réaction est exothermique (3,8 kJ/g de PEHD) elle s'effectue dans différents milieux selon le procédé choisi : en suspension, en solution, en phase gazeuse ou en solution-masse. Chaque procédé présente des conditions opératoires spécifiques adaptées aux caractéristiques recherchées du polyéthylène produit. Les conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau Ci-dessous.

Tableau I. 3 : Caractéristiques comparées des différents procédés d'obtention du PEHD[16]

Type de polymérisation		SUSPENSION			SOLUTION	
		En réacteur torique	En réacteur autoclave	En phase gaz (lit fluidisé)	En réacteur autoclave	En masse (procédé haute pression)
Firme ayant développé le procédé		Phillips	Hoechst Solvay Mitsui	Union Carbide BP Chimie Atochem	Dow Chemical Du Pont Canada DSM	Enichem Atochem
Solvant ou diluant		Isobutane	Méthylpentane ou hexane ou autres C_6	Monomères	Cyclohexane, heptane, hydrocarbures légers	Monomères
Réacteur	Température (°C) Pression (MPa) Temps de séjour moyen Teneur en polymère (% en masse) Volume du réacteur (1) (m^3)	50 à 90 2 à 3,5 0,5 à 1,5 h 25 60 à 90	70 à 90 0,5 à 1,5 2 à 6 h 35 à 40 170	70 à 105 1,5 à 2,2 2 à 6 h ..... 400 à 500	150 à 300 3 à 15 15 min 2 à 15	150 à 300 60 à 80 1 à 3 min 15
Ballon de flash	Température (°C) Pression (MPa)	60 à 70 0,11 à 0,12	30 à 35 0,11 à 0,12	50 à 70 0,12 à 0,15	....	150 à 200 13 à 20

(1) Pour une capacité de production de 100 kt/an.

I.2.2. 3 Propriétés du PEHD [13]

Les propriétés d'un objet en polyéthylène haute densité dépendent :

- De ses paramètres structuraux : cristallinité, masse volumique et distribution des masses molaires ;
- De la conception de la pièce.
- Des conditions de mise en œuvre.

a) Propriétés mécaniques

Le PEHD est un matériau rigide, mais sa résistance au choc varie en sens inverse de sa rigidité : elle augmente avec la masse molaire et diminue avec la cristallinité. Il offre une bonne résistance au fluage, utile pour les pièces soumises à des charges durables. Sa résistance à la fissuration sous contrainte est modérée mais améliorable par des formulations adaptées. La dureté est relativement faible (rayable à l'ongle), tandis que la résistance à l'abrasion est élevée, surtout pour les PEHD de masse molaire très élevée

b) Propriétés thermiques

Le PEHD a une température de fusion comprise entre 125 et 135 °C, et une conductivité thermique décroissante avec la température (de 0,47 à 0,35 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Son coefficient de dilatation linéique est compris entre 1,2 et 1,8 $\times 10^{-4}$ K^{-1}. Ces valeurs dépendent fortement de sa cristallinité et de sa structure moléculaire

c) Chimiques

Grâce à sa nature paraffinique non polaire, le PEHD résiste très bien aux acides forts non oxydants, bases, et agents chimiques courants. Il est cependant sensible à la température élevée, aux solvants aromatiques, et aux agents oxydants puissants. Le vieillissement dû aux rayons UV diminue ses performances, d'où l'usage de stabilisants

ou de noir de carbone pour améliorer sa durabilité. Il est aussi inflammable à partir de 340 °C

d) Propriétés électriques

Le PEHD présente d'excellentes propriétés isolantes : très haute résistivité électrique, faible permittivité relative (2,3–2,5), et rigidité diélectrique autour de 150 kV/mm. Il accumule cependant facilement des charges électrostatiques. Des additifs peuvent être incorporés pour réduire cet effet ou rendre le matériau légèrement conducteur.

I.2.2.4 Application du PEHD [13]

Le PEHD est utilisé dans de nombreux secteurs grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, chimiques et électriques, ainsi qu'à sa facilité de mise en œuvre. Ses applications se répartissent selon les procédés de transformation:

a) Injection

- Articles de manutention : bacs à ordures, caisses, casiers à bouteilles.
- Articles ménagers : concurrencés par le PP, choix selon prix et rigidité.
- Bouchons : pour bouteilles en PET, PVC, grâce à leur bonne résistance et étanchéité.

b) Extrusion-soufflage

- Récipients: flacons, bidons, fûts, cuves, réservoirs à carburant.
- Emballage alimentaire : bouteilles pour lait pasteurisé, stérilisé ou UHT ; coextrudées avec barrière à la lumière pour protéger le goût.
- Accessoires divers : jouets, composants automobiles soufflés.

c) Extrusion en continu

- Tubes: pour gaz, eau potable, irrigation, gainage de câbles. Le PEHD est préféré pour sa résistance à la pression et sa conformité aux normes.
- Films: produits par extrusion-gonflage, utilisés seuls ou en mélange.
- Câblerie: isolation de câbles téléphoniques.
- Textiles: bandelettes pour toiles, filets, cordages.

d) Autres procédés

- Moulage par rotation: production de pièces creuses volumineuses (cuves, fosses septiques, poubelles, articles de signalisation, bateaux...).
- Enduction : tissus techniques (cols de chemise...), utilisant des poudres de PEHD de haute fluidité.

I.3 L'amidon

L'amidon est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs et constitue la principale source d'énergie pour la vie animale. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme

les céréales (30 % à 70 %), les tubercules (60 % à 90 %) et les légumineuses (25 % à 50 %)[17].

Selon l'association européenne de l'industrie de l'amidon, en **2022**, la production d'amidon en Europe (EU27) était de 10,5 millions de tonnes contre 8,7 millions enregistrés en **2004**. Cette production se répartit pour 32 % en amidon natif , 19 % en amidon modifié et 49 % dans les dérivés d'amidon. Répartition des applications : 55 % de l'amidon est utilisé dans l'industrie alimentaire, 31 % dans l'industrie du papier, 6 % dans l'industrie pharmaceutique et chimique, 3 % pour l'alimentation animale et 5 % par d'autres industries non alimentaires[18].

I.3.1 Les Paramètres structuraux de l'amidon

I.3.1.1 Structure chimique de l'amidon

L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucosyl (conformation chaise) sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1,4) (95 – 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type α 1,6 (4 – 5 %). Des composants mineurs (lipides, protéines, minéraux) sont présents en quantités variables en fonction de l'origine botanique et de la technologie d'extraction[17].

L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose et l'amylopectine (34). La teneur en amylose varie généralement entre 20 et 30 % contre 70 a` 80 % d'amylopectine. Mais certaines plantes mutantes ont des compositions spécifiques, on trouve de l'amidon riche en amylose chez le maïs amylomaïs (jusqu'à 80 %) et de l'amidon très riche en amylopectine chez le maïs cireux (> 99 %) (33).

Amylose : C'est une macromolécule principalement linéaire, constituée de résidus de glucopyranose reliés par des liaisons α (1→4), avec une faible proportion de liaisons α (1→6) (35).

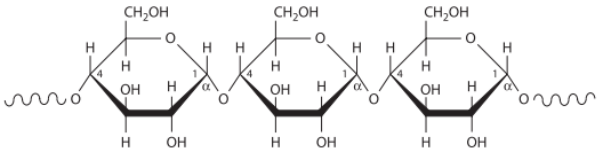


Figure I. 5 :Structure chimique de l'Amylose[21].

Amylopectine : Contrairement à la structure linéaire de l'amylose, l'amylopectine est une macromolécule ramifiée, formée exclusivement de résidus de D-glucose. Ces unités sont principalement liées par des liaisons α(1→4), avec environ 5 à 6 % de liaisons α(1→6) responsables des ramifications, ce qui confère à l'amylopectine sa structure tridimensionnelle complexe (34).

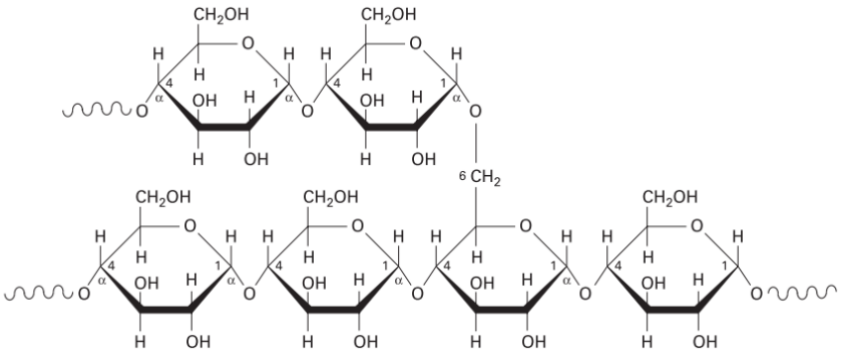


Figure I. 6 :Structure chimique de Amylopectine [21]

I.3.2 Structure morphologique et organisation granulaire de l'amidon

L'amidon a une organisation en grains concentriques, à partir d'un point central. L'amylose et les zones de ramification de l'amylopectine constituent principalement les zones amorphes (**Figure I.7**). L'amylopectine est le composant dominant des zones cristallines de l'amidon natif, avec des organisations en double hélice sur les chaînes latérales (ramifications**)** (33).

La taille des grains d'amidon varie considérablement selon la plante d'origine, allant du micron à plusieurs centaines de microns, avec une grande diversité de formes[17].

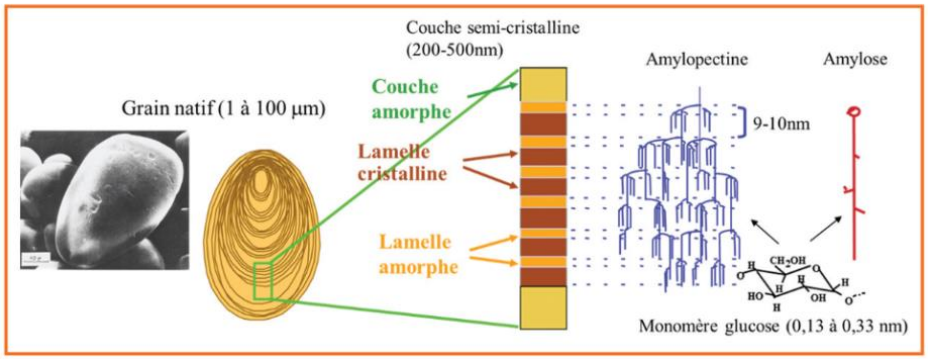


Figure I. 7 : principaux niveaux de structure de l'amidon.[22]

I.3.2 Comportement thermomécanique et transformation de l'amidon

L'amylose est hydrosoluble dans l'eau bouillante, contrairement à l'amylopectine qui ne l'est pas. Lorsqu'il est conditionné sous forme de film, l'amidon présente principalement une faible perméabilité ainsi qu'une dégradation facile en présence de microorganismes. Un traitement chimique permet d'améliorer sa résistance au cisaillement thermomécanique, car ce polymère montre une faible stabilité sous

contrainte. À partir de 150 °C, les liaisons glucosidiques commencent à se rompre, et vers 250 °C, les grains d'amidon s'effondrent de manière endothermique. À basse température, un phénomène appelé rétrogradation peut survenir, conduisant à une précipitation en dessous de 10 °C. Ce sont ces caractéristiques qui sont exploitées dans la fabrication de films à base d'amidon[21].

Lorsque l'amidon est extrudé, c'est-à-dire soumis à une énergie thermique et mécanique, le matériau est transformé en thermoplastique. L'utilisation de plastifiants est recommandée afin de réduire les liaisons hydrogène intermoléculaires et de stabiliser les propriétés du produit final. En raison du caractère hydrophile de l'amidon, les performances des matériaux extrudés varient pendant et après la transformation, en fonction de la teneur en eau. Pour limiter ces fluctuations, divers dérivés de l'amidon ont été synthétisés. Par ailleurs, les mélanges avec des polymères hydrophobes permettent d'obtenir des formulations adaptées à la mise en œuvre de pièces, par moulage ou sous forme de films. Des additifs sont également ajoutés pour faciliter les mélanges ou les opérations de laminag[21].

I.3.3 Plastification de l'amidon

Les amidons natifs présentent des limitations pour certaines applications. Afin d'améliorer leurs propriétés (solubilité, stabilité, fluidité…), des amidons modifiés ont été développés dès le XIXe siècle. Ces modifications, qu'elles soient physiques, chimiques ou enzymatiques, visent notamment à limiter la rétrogradation naturelle de l'amidon . En effet, à l'état natif, l'amidon possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, un phénomène attribué à la forte densité des liaisons hydrogène intermoléculaires. Il est donc nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique (**TPS),** en utilisant des procédés classiques de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant (souvent de l'eau, du glycérol, du sorbitol, etc.) et à des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon. Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous.

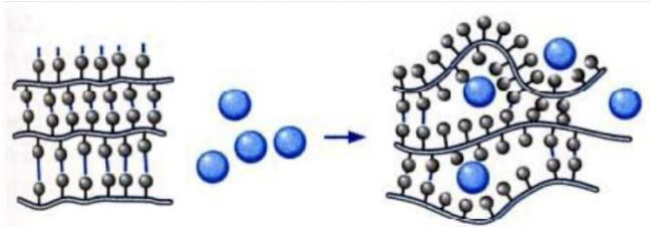


Figure I. 8 : Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Le plastifiant (représenté ici par les molécules bleues) s'insère par diffusion entre les chaînes d'amidon, rompant ainsi les liaisons hydrogène interchaînes et établissant de nouvelles liaisons hydrogène entre l'amidon et le plastifiant. Cette interaction augmente considérablement la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse (Tg) ainsi qu'une baisse de la température de fusion (Tf). Ainsi, en présence d'un plastifiant et sous l'effet d'un

chauffage adéquat, le granule d'amidon subit un gonflement (sorption), une gélatinisation (fusion des lamelles cristallines), puis une solubilisation (36).

Afin de mieux mettre en évidence les différences fonctionnelles entre l'amidon natif et l'amidon plastifié, le tableau suivant présente une comparaison détaillée de leurs propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques ainsi que de leurs principales applications.

Tableau I. 4 : Comparaison des propriétés de l'amidon natif et de l'amidon plastifié [15]

Propriété	Amidon natif	Amidon plastifié
Comportement thermique	Pas de fusion ; dégradation thermique vers 250 °C	Thermoplastique ; fusion entre 90 et 180 °C selon le plastifiant
Transition vitreuse (Tg)	Élevée (> 100 °C)	Diminuée grâce aux plastifiants (souvent < 50 °C)
Résistance mécanique	Faible résistance ; cassant à sec	Modérément flexible mais reste fragile
Déformabilité	Très limitée	Bonne déformabilité sous chaleur et plastifiant
Affinité avec l'eau	Hydrophile ; absorbe fortement l'humidité	Toujours hydrophile, mais plus sensible aux variations d'humidité
Stabilité dimensionnelle	Sensible à l'humidité et à la température	Améliorée si mélangé avec des polymères hydrophobes
Perméabilité à la vapeur d'eau	Faible à modérée	Élevée ; sensible aux environnements humides
Biodégradabilité	Oui ; très biodégradable	Oui ; rapidité de biodégradation facilitée
Aspect optique	Opaque ou blanc selon origine	Translucide à transparent sous forme de film
Applications	- Industrie alimentaire (agent épaississant, enrobage) - Cosmétique (poudres, absorbants) - Produits pharmaceutiques (excipients) - Papier/carton (apprêts)	- Films biodégradables pour emballage - Agriculture (mulch film) - Biomédical (composés biodégradables) - Objets moulés ou injectés (vaisselle jetable, sachets)

I.4 Gaialene (Amidon- greffé- polyethylene haute densité)

I.4.1 Généralités sur la Gaialène

Ces dernières années, l'utilisation de polymères partiellement biodégradables, obtenus par mélange de polymères biodégradables et non biodégradables, s'est révélée efficace pour réduire la quantité de déchets plastiques grâce à une dégradation partielle.

Dans ce contexte, une entreprise française du nom de "**Roquette**", spécialisée dans les produits à base d'amidon, a mis au point un procédé industriel assez nouveau. Ce

procédé permet de fabriquer à grande échelle une sorte de "plastique" biosourcé, composé d'amidon greffé sur du polyéthylène haute densité (PEHD) nommé commercialement **Gaialene** [15].

I.4.2 Techniques de greffage de l'amidon

Depuis quelques temps, la modification des polymères suscite un intérêt croissant. Parmi les différentes techniques utilisées, le greffage se distingue comme l'une des plus prometteuses.

Le greffage de l'amidon consiste à venir greffer directement des polymères ou des copolymères sur les fonctions alcool de l'amidon. Des polymères peuvent être greffés par différentes techniques telles que le greffage photochimique, par rayonnement plasma, enzymatique et chimique (43).

I.4.2.1 Greffage induit par rayonnement plasma

La polymérisation au plasma est utilisée pour modifier la surface des polymères sans en altérer la structure globale. Elle repose sur des électrons énergétiques générés par une décharge lente, capables de rompre les liaisons chimiques et de former des radicaux libres. Ces radicaux initient une copolymérisation par greffage. Ce procédé reste toutefois limité au traitement de surface [25].

I.4.2.2 Greffage enzymatique

La méthode de greffage enzymatique est une approche relativement récente. Elle repose sur l'utilisation d'enzymes pour initier une réaction de greffage chimique ou électrochimique. Par exemple, la tyrosinase catalyse l'oxydation du phénol en o-quinone, un composé hautement réactif capable de former des liaisons covalentes avec des groupes fonctionnels de l'amidon. Cette seconde étape se fait alors de manière non enzymatique [25].

I.4.2.3 Greffage photochimique

Le greffage photochimique repose sur l'activation d'un chromophore par la lumière, générant des radicaux libres capables d'initier une polymérisation. Cette activation peut se produire directement ou être facilitée par un photosensibilisateur comme le benzoïne-éther. Les radicaux ainsi formés réagissent avec des monomères pour former un polymère greffé. Ce procédé permet une modification ciblée des surfaces ou matrices polymères (37).

I.4.2.4 Greffage chimique

Le greffage de polymères par voie chimiques sur des surfaces organiques et inorganiques peut se faire selon deux méthodes : le « grafting to » et le « grafting from ».

a) Grafting to

Le principe de la méthode « grafting to » consiste à réaliser un couplage entre des chaînes de polymères et le support à l'aide de fonctions antagonistes (**Figure I.9**). Dans ce cas, le support doit porter des fonctions susceptibles de réagir avec d'autres chaînes. Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas d'un polymère vivant doté d'un site actif anionique ou cationique à l'extrémité de sa chaîne [26].

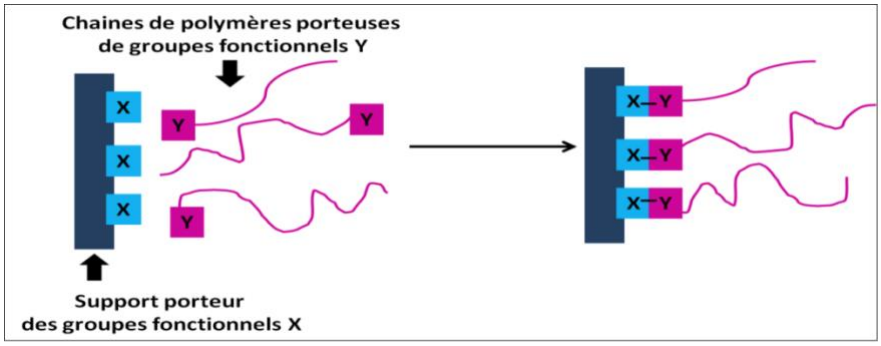


Figure I. 9 : Principe de greffage (grafting to)

b) La copolymérisation greffante « grafting from »

Dans le cas de la méthode « grafting from », des sites actifs, de nature ionique ou radicalaire, sont d'abord générés à la surface du substrat polymère, puis utilisés pour amorcer la polymérisation d'un monomère fonctionnel de nature différente (**Figure I.10**). Cependant, le contrôle de l'architecture (taille et nombre des greffons) reste limité, notamment en raison de l'accessibilité variable des sites. Cela peut entraîner une hétérogénéité des greffons formés. Des monomères insaturés comme les composés vinyliques ou acryliques peuvent être greffés après irradiation.[26]

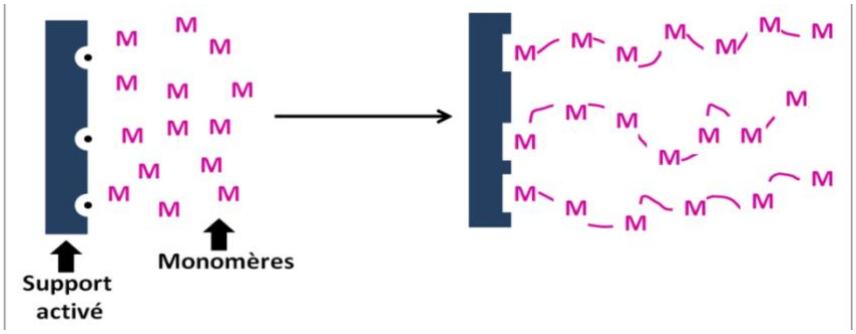


Figure I. 10 : principe de greffage (grafting from)

I.4.3 Application de Gaialene

L'application la plus importante des composites PE / amidon est dans l'emballage, en particulier pour l'emballage alimentaire. Cependant, une utilisation limitée dans des applications biomédicales a également été rapportée.

I.4.3.1 Biomédical

Le polyéthylène est largement utilisé dans le domaine médical en raison de sa grande polyvalence. Il en existe plusieurs types, chacun possédant des propriétés spécifiques adaptées à des applications variées. En modifiant sa masse molaire ou en le **combinant avec d'autres polymères**, on peut ajuster sa rigidité, sa résistance chimique et mécanique, ainsi que sa capacité d'absorption des chocs. Cette adaptabilité en fait un matériau de choix pour de nombreux dispositifs biomédicaux.

I.4.3.2 Emballage

Les applications typiques des résines **Gaialene** incluent l'emballage (contenants, seaux, sacs de transport et sacs-poubelle), les appareils ménagers, ainsi que l'aménagement intérieur. De plus, les résines **Gaialene** sont également compatibles avec les métaux et les réglementations **REACH**, et peuvent être utilisées pour l'emballage alimentaire [15].

I.5 Généralités sur les argiles

I.5.1 Définition des argiles

Les argiles sont des matériaux naturels composés principalement de minéraux phyllosilicatés hydratés, dont les particules ont une taille inférieure à 2 micromètres. Ces minéraux possèdent une structure en feuillets (ou lamellaire), responsable de leurs propriétés caractéristiques : plasticité à l'état humide, capacité de gonflement, échange cationique, rétraction au séchage, et formation de suspensions colloïdales. Les minéraux argileux les plus courants sont la kaolinite, la montmorillonite (smectite), l'illite et la chlorite [27] [28] .

I.5.2 Structure minéralogique des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates hydratés appartenant à la famille des phyllosilicates, terme dérivé du grec phyllon signifiant feuille, en référence à leur structure lamellaire. Ces minéraux présentent une organisation cristalline en feuillets, formés par l'empilement de couches cristallographiques très fines. Chaque feuillet résulte de l'association de couches tétraédriques et de couches octaédriques. L'agencement régulier de ces couches donne naissance à différentes structures de feuillets, selon le type de liaison entre les couches et la nature des cations présents. L'empilement ordonné de ces feuillets forme les cristaux des minéraux argileux, qui présentent des propriétés caractéristiques telles que la plasticité, la capacité d'adsorption ou le gonflement en présence d'eau [29] (4).

La **figure I.11** illustre les deux principaux plans cristallographique des minéraux argileux :

a) **Le plan tétraédrique**, noté « **T** », est constitué de tétraèdres formés par des atomes d'oxygène entourant un atome central, généralement noté **Z** (souvent

Si^{4+}). Chaque groupement ZO_4 partage trois de ses atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents, formant ainsi un réseau bidimensionnel hexagonal [31].

b) Le plan octaédrique, noté « **O** », est constitué de groupements d'oxygène et d'hydroxyles (OH^-) entourant un cation central, généralement noté **M** (souvent Al^{3+}) . Ces octaèdres MO_6 ou $M(OH)_6$ s'agencent pour former un réseau bidimensionnel hexagonal, répété indéfiniment dans le plan du feuillet (6).

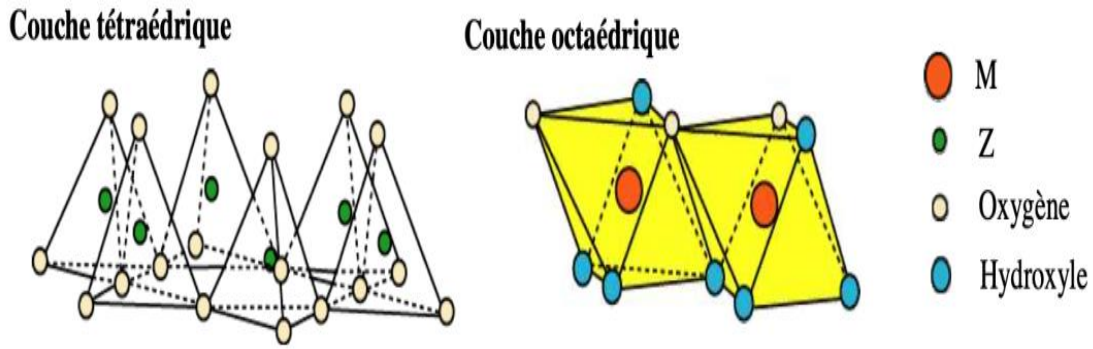


Figure I. 11 : Représentation des structures des minéraux argileux des tétraèdres et des octaèdres [31]

I.5.3 Classification des argiles

La classification des argiles est définie d'après le nombre d'associations de ses couches, la nature et le nombre de cations remplissant ses cavités hexagonales. Ainsi, on peut classer les phyllosilicates en 3 groupes en fonction du type et de l'organisation des feuillets d'argile (7).

I.5.3.1.Minéraux de type 1:1 (T-0)

Le feuillet est formé par la superposition d'une couche tétraédrique de silicium et d'une couche octaédrique d'aluminium. Ces deux couches sont liées entre elles par des liaisons hydrogène établies entre les groupes hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique. L'espace interfoliaire peut contenir des molécules d'eau, dont la quantité dépend du type de minéral. Parmi les exemples représentatifs de ce type de structure, on peut citer la kaolinite, l'halloysite ou encore la perlite [28].

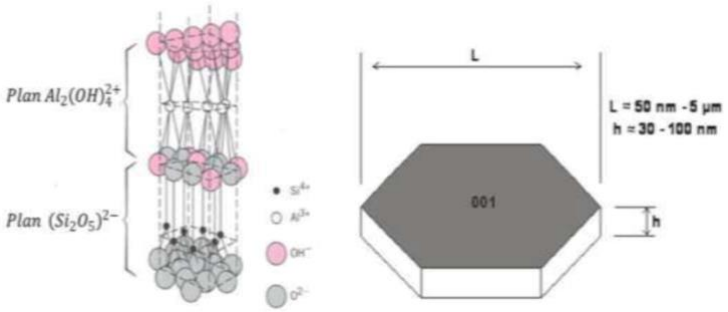


Figure I. 12: Représentation de la structure de kaolinite [5]

I.5.3.2 Minéraux de type 2:1 (T-0-T)

Les feuillets des minéraux de ce type sont constitués d'une couche octaédrique (ALO_6^{9-}) comprise entre deux couches tétraédriques ($Si0_4^{4-}$) liées par des liaisons covalentes [5] (**Figure I.13**). La distance interfoliaire peut être fixe ou variable, selon le type d'argile, et des cations interfoliaires y sont présents pour compenser les charges négatives générées par des substitutions isomorphiques au sein des couches. Ce type de structure est caractéristique des argiles gonflantes telles que les smectites, notamment la montmorillonite [28].

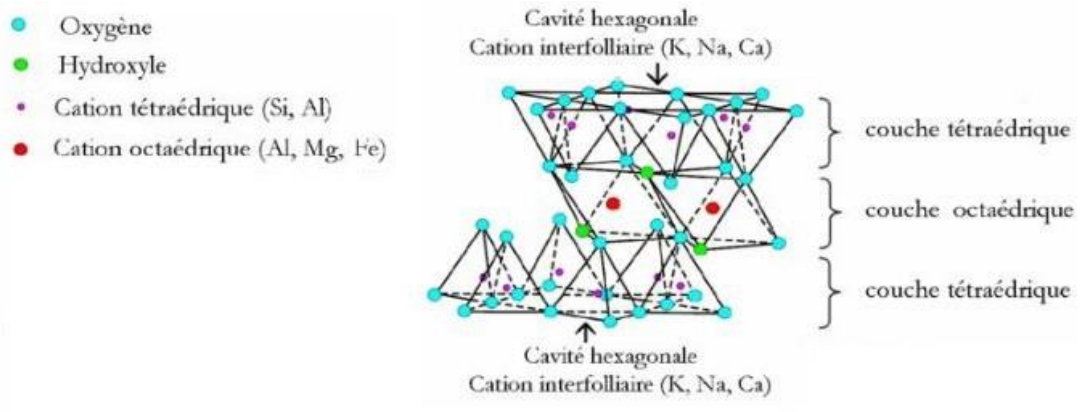


Figure I. 13: structure des phyllosilicate de type 2:1 [5]

I.5.3.3 Minéraux de type 2:1:1 (T-0-T : O)

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, ce qui donne un espace interbasal de 14 Å [32].

I.6 Halloysite

I.6.1 Définition de l'halloysite

L'halloysite est un minéral argileux qui se forme généralement par altération hydrothermale de minéraux aluminosilicatés sur de longues périodes géologiques. Elle se trouve fréquemment associée à d'autres argiles telles que la dickite, la kaolinite ou la montmorillonite. L'halloysite a été décrite pour la première fois comme un minéral distinct par Pierre Berthier en 1826, qui lui a donné ce nom en l'honneur du géologue belge Jean-Baptiste d'Omalius d'Halloy, reconnu pour ses travaux pionniers en géologie.

Bien qu'elle soit chimiquement très proche de la kaolinite, l'halloysite s'en distingue par une teneur en eau plus élevée et par sa morphologie tubulaire, qui a suscité un intérêt croissant à partir des années 1940. Depuis les années 2000, le terme «**Halloysite Nano-Tube (HNT)** » s'est imposé dans la littérature scientifique, reflétant l'importance

croissante de ce matériau dans les domaines des nanosciences et des applications technologiques avancées [33].

I.6.2 Propriétés physico-chimique de l'halloysite

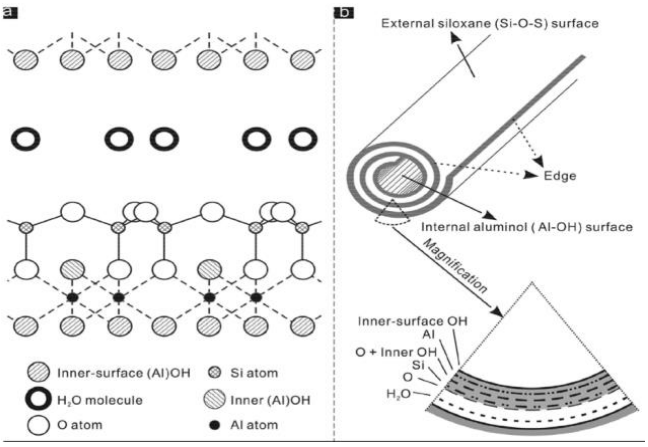
I.6.2.1 Composition chimique

La composition chimique de l'halloysite est très proche de celle de la kaolinite, avec pour formule empirique $AL_2Si_2O_5\,(OH)_4\,.\,2H_2O$, où "n" représente le nombre de molécules d'eau interfoliaire, variable selon le degré d'hydratation. Ce minéral est principalement constitué d'aluminium, de silicium, d'oxygène et d'hydrogène. Les proportions massiques moyennes sont d'environ 20,90 % pour l'aluminium, 21,76 % pour le silicium, et 1,56 % pour l'hydrogène, bien que ces valeurs puissent légèrement varier en fonction de l'origine géologique du matériau (12).

L'halloysite est une argile appartenant au groupe des phyllosilicates de type 1:1, composée d'une couche tétraédrique de silice (Si–O) superposée à une couche octaédrique d'alumine (Al–OH). Cette structure en feuillets est semblable à celle d'autres minéraux argileux tels que la kaolinite, la dickite ou la nacrite. Toutefois, l'halloysite s'en distingue par la présence d'une couche d'eau intercalée entre les feuillets [5] .

I.6.2.2 Structure et morphologie de l'halloysite

L'halloysite peut adopter différentes morphologies (sphères, plaques, tubes) selon sa structure et son degré de déshydratation. La forme tubulaire, appelée HNT (Halloysite Nanotube), est la plus étudiée en raison de ses nombreuses applications, notamment en nanotechnologie, catalyse et vectorisation. Ces nanotubes possèdent un canal central (lumen) représentant jusqu'à 39 % de leur volume. Leurs dimensions varient généralement de 30 à 50 nm de diamètre externe et jusqu'à 200 µm de longueur. Leur architecture tubulaire leur confère une faible densité (2,14–2,59 g/cm³) tout en conservant une bonne stabilité mécaniques [32] .



.[32] Figure I. 14: Représentations schématiques des nanotubes d'Halloysite

I.6.2.3 Autres propriétés

L'halloysite se caractérise par une faible densité, généralement comprise entre 2,14 et 2,59 g/cm³, en raison de sa structure tubulaire creuse. Cette morphologie lui confère également une surface spécifique élevée, pouvant atteindre 60 à 100 m²/g, ce qui en fait un excellent support pour l'adsorption ou la fonctionnalisation de molécules.

Sur le plan chimique, l'halloysite est insoluble dans l'eau, mais peut être sensible à des milieux acides forts, en particulier lorsqu'elle est en forme déshydratée. Sa capacité d'échange cationique (CEC) dépend fortement de son état d'hydratation : elle est relativement faible dans la forme déshydratée (environ 5–10 meq/100 g, similaire à la kaolinite), mais peut atteindre 40–50 meq/100 g dans la forme hydratée, grâce à la présence de molécules d'eau interfoliaires facilitant les échanges ioniques.

I.6.3 Application de l'Halloysite

Les nanotubes d'halloysite (HNT) sont utilisés dans de nombreuses applications :

- Grâce à sa structure tubulaire et à son rapport de forme élevé (10 à 50), l'halloysite présente des propriétés physico-chimiques intéressantes, en particulier dans le domaine des matériaux composites. Elle est utilisée comme nanocharge pour renforcer les polymères, améliorer le module de Young, la stabilité thermique et la résistance au feu. Lors de la combustion, elle agit comme une barrière thermique limitant la propagation de la chaleur. Elle sert aussi de matériau de remplissage dans le caoutchouc, les polymères et les ciments, où elle améliore les performances mécaniques [32,34].

- Les nanotubes d'halloysite (HNT) sont biocompatibles, avec une surface spécifique élevée et une forte porosité, leur permettant de retenir et libérer des substances actives. Ces propriétés en font d'excellents adsorbants naturels, efficaces pour la dépollution, notamment dans l'élimination des polluants organiques et des métaux lourds toxiques comme le plomb (Pb) et le chrome (Cr) [34].

- Par ailleurs, les HNT présentent un fort potentiel comme charges pour microfibres, supports pour la libération contrôlée et prolongée d'agents actifs, notamment dans les revêtements fonctionnels, les systèmes d'administration de médicaments, les revêtements anticorrosion, ainsi que dans des applications avancées comme les nanoréacteurs ou nanotemplates (15).

- Les nanotubes d'halloysite sont utilisés dans des domaines avancés comme la nanotechnologie pour l'encapsulation ciblée, la catalyse et les systèmes anticorrosion, principalement à l'échelle de recherche. Leur usage en cosmétique se développe grâce à leur capacité de libération prolongée. En catalyse, ils agissent comme supports actifs dans certaines réactions spécifiques. Leur application dans les céramiques et emballages intelligents reste encore limitée. Ces usages montrent un fort potentiel malgré un développement industriel encore restreint [36].

I.7 Nanocomposites à renfort d'halloysite

Le terme nanocomposite désigne un matériau biphasé dans lequel la phase de renfort est constituée de particules dispersées dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm [5]. Ce renfort à l'échelle nanométrique confère au matériau des propriétés spécifiques, souvent supérieures à celles des composites conventionnels. Les propriétés exceptionnelles des nanocomposites ont suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs et des industriels, qui envisagent leur utilisation dans de nombreux domaines. L'ajout de nanoparticules dans une matrice polymère, même à faible teneur (généralement entre 0,5 % et 2 % en poids), peut induire une amélioration marquée des propriétés de la matrice. Cette amélioration dépend principalement de la taille des nanoparticules, de leur concentration, ainsi que de leur nature chimique et morphologique [37].

Les nanocomposites à renfort d'halloysite représentent une classe innovante de matériaux hybrides, dans lesquels des nanotubes naturels d'halloysite (HNT, *Halloysite Nanotubes*) sont incorporés dans une matrice polymère, céramique ou autre. Grâce à leur forme creuse, leur surface spécifique élevée et leur biocompatibilité, les nanotubes d'halloysite offrent plusieurs avantages comme charges de renfort : amélioration des propriétés mécaniques (module de Young , résistance), thermiques (conductivité, stabilité), et parfois fonctionnelles (barrières, réactivité chimique, libération contrôlée).

Le développement de nanocomposites à base d'halloysite est ainsi motivé par la combinaison d'une ressource naturelle abondante et d'une nanostructure efficace, offrant une alternative économique et écologique aux charges synthétiques comme les nanotubes de carbone.

I.7.1 Les voies mise en œuvre de nanocomposites a charge HNT

Le choix des méthodes de fabrication s'est principalement orienté vers l'amélioration de la dispersion des nanocharges et le renforcement des interactions interfaciales (14). Trois principales méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des nanocomposites à matrice polymère : la polymérisation in situ, l'intercalation en solution et l'intercalation à l'état fondu [32]

I.7.1.1 Élaboration par polymérisation in situ

La polymérisation in situ est l'une des techniques de fabrication les plus efficaces pour élaborer des polymères qui ne peuvent pas être préparés de manière satisfaisante par mélange en solution (dans le cas des polymères insolubles dans l'eau) ou par mélange à l'état fondu (pour les polymères thermiquement instables (**Figure I.15**) [38]. Elle consiste généralement à introduire l'argile dans un monomère liquide ou en solution. Cette méthode est utilisée à la fois pour le traitement de surface des nanotubes d'halloysite (HNT) et pour la préparation de nanocomposites polymère/HNT [39].

Comparée à la méthode par solution, la polymérisation in situ permet une dispersion plus homogène des nanotubes dans le monomère, ce qui améliore significativement la qualité de la dispersion dans le nanocomposite final [5] . Cette technique a été appliquée avec succès à la fabrication de nanocomposites à base d'halloysite avec diverses matrices polymères telles que le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(hydroxyuréthane) (PHU) ou encore des résines époxydes [32].

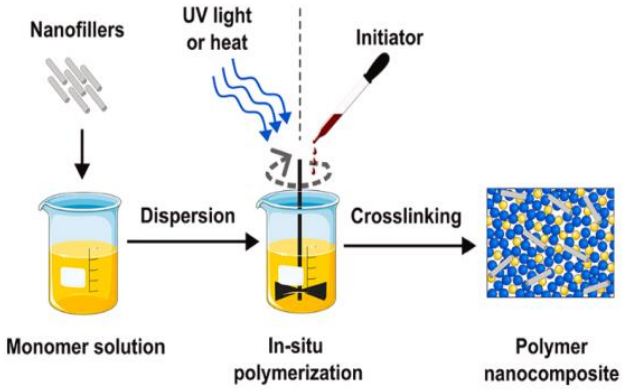


Figure I. 15: Schéma de la polymérisation in situ de nanocomposites [38]

I.7.1.2 Élaboration par voie fondu

Cette voie d'élaboration est largement adoptée en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de sa transposabilité à l'échelle industrielle. Elle devient particulièrement utile lorsque les nanocharges présentent des difficultés de compatibilité avec la matrice polymère, ou lorsque le polymère est insoluble dans les solvants généralement utilisés pour le mélange en solution [5].

Pour surmonter ces limitations, les forces mécaniques appliquées lors du procédé génèrent une chaleur de friction au niveau des interfaces, favorisant ainsi les interactions chimiques entre la matrice polymère et les nanocharges (**Figure I.16**). De ce fait, les équipements de fusion conventionnels, tels que les extrudeuses (monovis, bivis…), sont couramment utilisés pour fournir un cisaillement intensif à haute température, assurant une bonne dispersion des nanocharges dans le polymère fondu [38].

Les nanotubes d'halloysite (HNT) présentent une stabilité thermique allant jusqu'à 400 °C, ce qui les rend compatibles avec les températures typiquement utilisées dans les procédés de traitement à l'état fondu. Toutefois, cette méthode peut présenter des inconvénients, notamment la dégradation thermique et l'oxydation des polymères dus aux températures élevées et aux forces de cisaillement importantes, entraînant une altération de ses propriétés.

La fabrication des nanocomposites polymères à base de HNT nécessite principalement de prendre en compte le point de fusion du polymère, généralement compris entre 75 °C

et 200 °C. Grâce à leur structure tubulaire unique, les HNT peuvent s'aligner efficacement sous l'effet des fortes forces de cisaillement exercées dans le polymère fondu, ce qui améliore la compatibilité interfaciale et confère un effet de renforcement significatif [38].

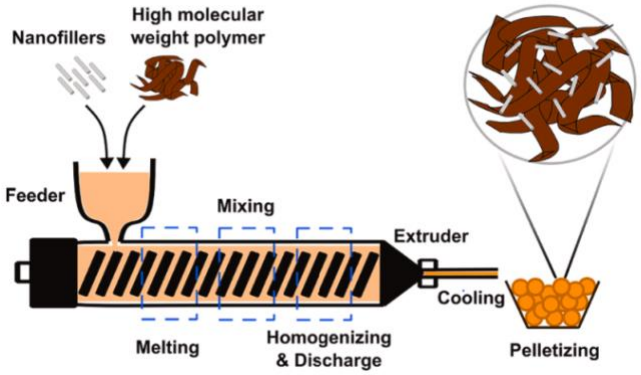


Figure I. 16: Le processus d'extrusion à chaud (18).

Tableau I. 5: Les nanocomposites polymères/HNT élaborés par voie fondue.

Polymère	Équipement de fusion	Propriétés ciblées	Référence
Acide polylactique (PLA)	Broyeur à deux cylindres, mélangeur interne	Thermiques et mécaniques	[5,38]
PP	Extrudeuse à double vis	Thermiques et mécaniques	[5,39]
Polyéthersulfone (PES)	Extrusion assistée par eau	Thermiques et d'inflammabilité	[39]
PA6	Extrudeuse à Double vis	Thermiques, mécaniques et rhéologique	[39]

I.7.1.3 Élaboration en solution

Le mélange en solution est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la fabrication de nanocomposites polymère/HNT, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son adaptabilité aux échantillons de petite taille. Ce procédé consiste à disperser les nanotubes d'halloysite et le polymère dans un solvant approprié (tel que l'eau ou un solvant organique), en utilisant une agitation vigoureuse ou un traitement par ultrasons (**Figure I.17**) [39] . Le nanocomposite polymère/HNT est ensuite obtenu

sous forme de film ou d'hydrogel, à l'issue d'une étape de précipitation et d'évaporation du solvant.

Cette méthode est principalement utilisée pour les polymères apolaires ou faiblement polaires, mais elle présente l'inconvénient majeur d'exiger l'utilisation de grandes quantités de solvants, ce qui peut limiter son application à grande échelle [5].

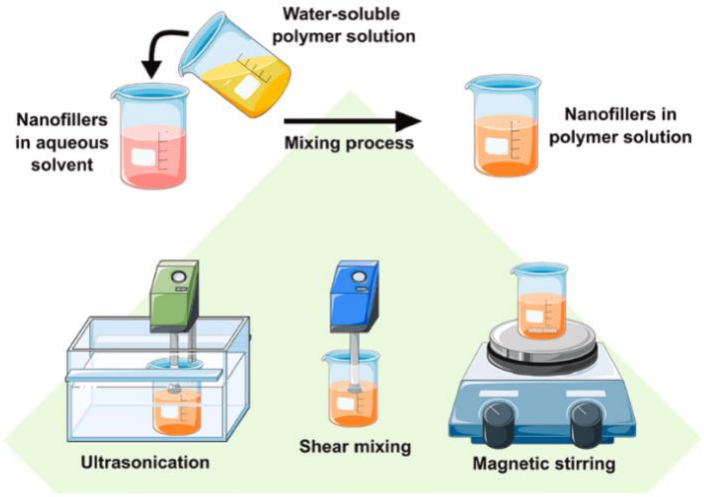


Figure I. 17: Préparation de nanocomposites polymères / HNT en solution[38]

I.7.2 Application des nanocomposites Polymère/ HNT

Application Biomédicales :

Les nanocomposites polymère/HNT présentent de nombreuses applications dans le domaine biomédical. Ils sont utilisés notamment dans les échafaudages pour l'ingénierie tissulaire, la délivrance ciblée de médicaments, les implants osseux et les produits cosmétiques .Grâce à leur bonne hydrophilie, les nanotubes d'halloysite (HNT) contribuent également à la cicatrisation des plaies. En facilitant l'absorption des exsudats au cours du processus de guérison, les nanocomposites polymères à base de HNT offrent un fort potentiel pour la gestion efficace des plaies [38].

Applications catalytiques et en synthèse de nanomatériaux :

Grâce à leur structure tubulaire et leur bonne stabilité, les nanocomposites polymère/HNT peuvent être utilisés comme microréacteurs pour la synthèse contrôlée de nanoparticules, notamment dans des réactions de biominéralisation comme la formation de $CaCO_3$. L'incorporation des HNT dans une matrice polymère permet d'améliorer la dispersion, la manipulation et la stabilité mécanique du système. Ces nanocomposites peuvent également immobiliser des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Fe_3O_4), renforçant leur performance en catalyse. Ils ont démontré leur efficacité comme catalyseurs dans des réactions d'estérification et d'hydrogénation. Leur caractère réutilisable, combiné aux propriétés mécaniques et thermiques du polymère, en fait des

matériaux prometteurs pour les procédés catalytiques et la synthèse de nanomatériaux [40] [41].

I.7.3 Revue des travaux réalisés sur les nanocomposites polymère/HNT

Les nanotubes d'halloysite (HNT) sont largement utilisés comme renforts dans les polymères. Cette revue présente les principales avancées sur les nanocomposites polymère/HNT

M. Murariu et al [42] Dans cette étude, le potentiel des nanotubes d'halloysite (HNT) comme nanocharge pour le polylactide (PLA) a été évalué à travers la fabrication de nanocomposites par mélange à l'état fondu. Les HNT, avec ou sans traitement de surface par silanisation (TMSPM), ont été incorporés au PLA à des taux de 3 à 12 %. Les nanocomposites ont montré une amélioration notable de la rigidité (module de Young) et de la résistance à la traction (jusqu'à 70 MPa à 6 % de HNT), sans altérer l'allongement à la rupture ni la résistance aux chocs. Le traitement de surface a permis une meilleure dispersion des HNT, surtout à forte teneur. Le module de stockage (E') a augmenté, élargissant les possibilités d'application du PLA à plus haute température. En revanche, les analyses thermiques (TGA et DSC) n'ont révélé que peu de changements. Ainsi, les nanocomposites présentent un bon compromis entre stabilité thermique et performances mécaniques.

Kivilcim [43] Cette étude visait à améliorer les propriétés mécaniques du polypropylène (PP) utilisé pour les sutures chirurgicales en y incorporant différentes teneurs de nanotubes d'halloysite (1 %, 3 %, 5 % et 10 %). Les composites PP-halloysite ont été fabriqués par extrusion double vis, puis caractérisés par diverses techniques (FTIR, SEM-EDX, ATD, ATG, DSC). L'analyse thermique a permis d'évaluer leur stabilité et leur température de ramollissement. Les essais mécaniques ont révélé une amélioration progressive de la résistance mécanique avec l'ajout de halloysite. Les structures fibreuses obtenues présentent de meilleures performances que le PP pur. Ces composites sont ainsi prometteurs pour des sutures non fondantes, notamment en chirurgie nécessitant une résistance accrue.

Bao Z et al [44] Cette étude a évalué l'efficacité de la modification des nanotubes d'halloysite avec du silane APTES pour renforcer les nanocomposites polypropylène/halloysite (PP/HNT). Deux méthodes de modification ont été comparées, révélant la supériorité de la méthode humide en solution aqueuse. Cette modification a permis une meilleure dispersion des HNT dans la matrice polymère et une meilleure adhésion interfaciale. Les propriétés mécaniques et thermiques du composite ont été nettement améliorées. L'étude a également montré un effet bénéfique sur la cinétique de cristallisation. Une concentration optimale de 2 % en poids d'HNT modifiés a été identifiée pour maximiser les performances mécaniques.

Aguiar et al [45] Cette étude porte sur des nanocomposites à base de polyuréthane renforcés par des nanotubes d'halloysite naturels. Le comportement mécanique a été analysé en conditions de chargement quasi-statique et dynamique. Le matériau présente

un comportement élastomère à faible vitesse de déformation et vitreux à haute vitesse. Grâce à la bonne dispersion des HNT dans la matrice, leur influence sur la résistance à la fracture a été étudiée. Le renforcement a été confirmé par l'amélioration de la résistance à la traction, de la déformation à la rupture et de la résistance à la fragmentation. L'analyse MEB des échantillons a permis d'observer la dispersion des HNT et les mécanismes de rupture.

Fermas et al [3], Cette étude a examiné l'effet de différentes teneurs en nanotubes d'halloysite non modifiés (1,5 %, 3 % et 5 % en poids) sur les propriétés de nanocomposites à base de polyéthylène greffé à l'amidon (SgP) et de PEHD (70/30). Les résultats ont révélé des interactions chimiques entre les HNTs et la matrice polymère via des liaisons hydroxyles. L'ajout de HNTs a entraîné une augmentation notable de la température de cristallisation, surtout à partir de 3 %. En revanche, la température de fusion est restée stable. Les propriétés mécaniques, notamment la traction et la flexion, ont été améliorées en fonction du taux de charge.

Fermas et al [2] Cette étude a porté sur la caractérisation physico-mécanique de nanocomposites à base de polyéthylène greffé à l'amidon (Starch-g-PE) et de nanotubes d'halloysite algérienne non modifiée, préparés par compoundage à l'état fondu. Les HNT ont été ajoutés à différentes teneurs (1 à 5 % en poids). L'analyse rhéologique a révélé une diminution de l'indice de fluidité (MFI) avec l'augmentation de la charge, traduisant une réduction de la mobilité des chaînes polymères. Parallèlement, les essais de traction ont montré une amélioration de la résistance mécanique des nanocomposites par rapport à la matrice vierge.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés ainsi qu'aux méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail. Dans un premier temps, les principales caractéristiques des différents matériaux employés seront décrites. Dans un second temps, les étapes de préparation des nanocomposites seront détaillées. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des matériaux élaborés seront présentées.

II.1 Matériaux utilisé

II.1.1 Gaialene

Dans le cadre de ce mémoire, la matrice polymérique utilisée est une résine thermoplastique biosourcée : l'amidon greffé par du polyéthylène haute densité (Amidon-g-PEHD). Ce matériau est produit par la société Roquette (France) et commercialisé sous le nom de Gaialene® 270ZE [3]. Ce grade présente un ratio Amidon/PEHD de 55/45 %, respectivement.

II.1.2 Halloysite (HNT)

Dans ce travail, l'**H**alloysite **N**on **T**raitée (HNT) a été utilisée directement comme charge dans la matrice Gaialene®. Cette halloysite est une argile brute d'origine algérienne, extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma), situé dans le nord-est de l'Algérie. Elle est fournie par la société SOALKA (Société Algérienne des Kaolins), implantée à El Milia, dans la wilaya de Jijel.



Figure II. 1: Halloysite Algérienne (HNT).

II.1.3 Polyéthylène-greffé-Anhydride maléique (PE-g-MA)

Une liaison forte entre la charge et la matrice polymérique est essentielle pour améliorer les performances des composites. Toutefois, l'utilisation de l'halloysite comme charge se heurte souvent à un problème d'incompatibilité avec les matrices polymères hydrophobes, telles que le PEHD contenu dans la matrice Gaialene.

Pour surmonter cette limitation, un agent compatibilisant de type PE-g-MA a été ajouté aux formulations élaborées. Ce compatibilisant a été synthétisé au laboratoire par

extrusion réactive à l'aide d'une extrudeuse bivis de marque Leistritz (L/D = 50). La structure chimique du PE-g-MA est présentée ci-dessous.

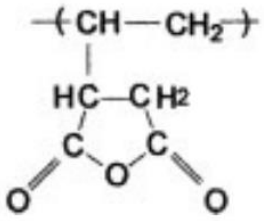


Figure II. 2: Schéma du PE-g-MA [46]

II.2 Préparation de l'halloysite

L'halloysite a été récupérée sous forme de blocs argileux grisâtres, facilement friables. Sa préparation, incluant les étapes de broyage, micronisation et tamisage, s'est donc avérée indispensable. Un premier broyage manuel à sec a été effectué à l'aide d'un mortier. La fraction obtenue a ensuite été broyée à l'aide d'un broyeur de marque FAURE Équipement SA, pendant une heure.

Après broyage, le tamisage a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse de marque Octagon Digital. La fraction granulométrique inférieure à 40 µm (0–40 µm) a été sélectionnée pour les formulations. Il convient de préciser que l'halloysite algérienne a été utilisée sans purification ni traitement préalable.

II.3 Préparation des films

Les films de Gaialene et de nanocomposites (G/HNT, G/HNT/PE-g-MA) ont été préparés par voie fondue. Ce procédé comporte deux étapes principales : l'extrusion des granulés, suivie de l'élaboration des films.

II.3.1 Extrusion des granulés

Des granulés (ou joncs) de Gaialene et de nanocomposites ont été préparés à l'aide d'une extrudeuse bivis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de marque Thermo Haake, équipée de vis d'un diamètre de 16 mm et d'un rapport longueur/diamètre (L/D) de 25 (**Figure II.3**).

Avant l'extrusion, les différents mélanges polymère/charge, sous forme de granulés et de poudres, ont été préparés selon les proportions massiques indiquées dans le **Tableau II.1**. Les matériaux sont ensuite étuvés à 60 °C pendant 12 heures afin de limiter au maximum l'hydrolyse durant l'extrusion. Les conditions d'extrusion sont récapitulées dans le **Tableau II.2**.

Les joncs obtenus à la sortie de la filière sont refroidis à l'air libre sur un tapis roulant, puis découpés à l'aide d'un granulateur afin d'obtenir des granulés (**Figures II.5**), qui seront utilisés ultérieurement pour la fabrication des films.

Tableau II .1: Formulations et codes utilisés.

Formulation	G	HNT	PE-g-MA
Gaialene (G)	100%	0	0
G/HNT	97%	3%	0
G/ HNT/PE-g-MA	92%	3	5



Figure II. 3: Image d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16.

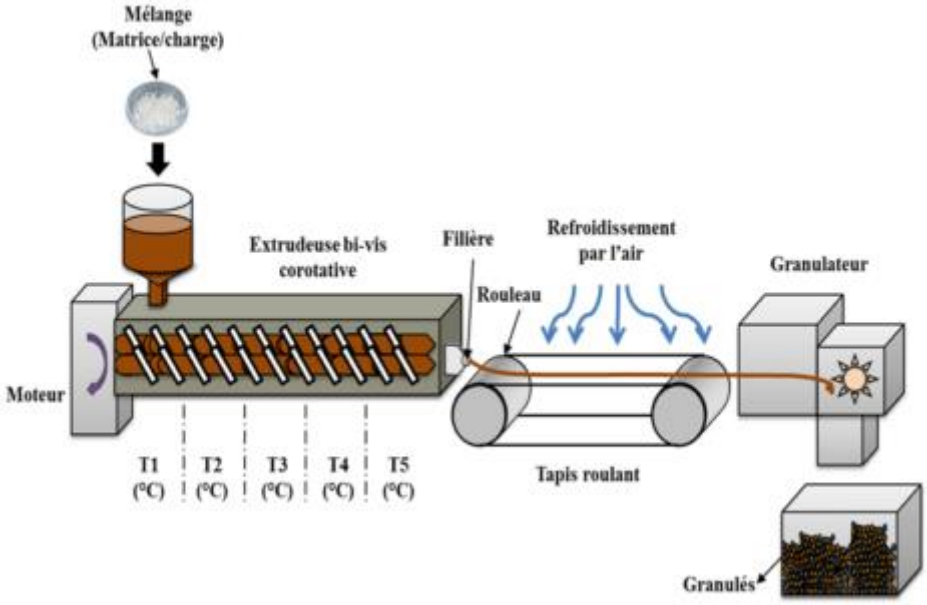


Figure II. 4: Installation complète pour la préparation des granulés.

Tableau II .2: Conditions de l'extrusion des granulés

Vitesse de rotation (t/min)	*Profil de température dans l'extrudeuse (°C)*				
100	*T1*	*T2*	*T3*	*T4*	*T5*
	160	*165*	*170*	*175*	*180*

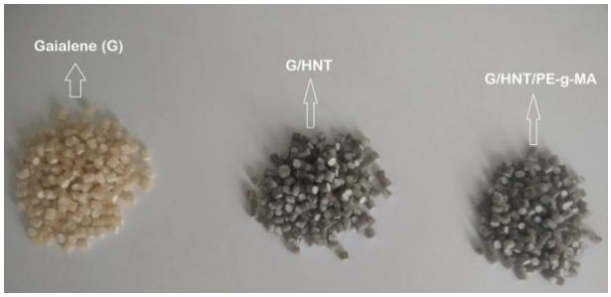


Figure II. 5: Photos des granulés obtenus par l'extrusion

II.3.2 Élaboration des films

La préparation des films des différents échantillons a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux chauffants, de marque CARVER Press, référence AUTO FOUR/30-12NE.

Les granulés, préalablement extrudés, sont étuvés à 60 °C pendant 12 heures. Environ 0,9 g de ces granulés sont ensuite placés entre deux plateaux métalliques carrés (30 × 30 cm), chacun recouvert d'une feuille de téflon afin de faciliter le démoulage du film obtenu. L'ensemble est ensuite introduit dans la presse, après sélection du programme adéquat (**Tableau II.3**). La vitesse de déplacement des deux plateaux de la presse est fixée à 1 mm/min. Les films obtenus présentent une forme discoïdale, avec un diamètre d'environ 9 cm et une épaisseur comprise entre 100 et 150 µm (**Figure II.7**).

Tableau II .3 : Programme de la presse hydraulique.

Cycle	**Température(°C)**	**Force (Tonne)**	**Temps (min)**
Préchauffage	180°C	0.5	8
Dégazage	180°C	0.5	1,5
Compression	180°C	5	3

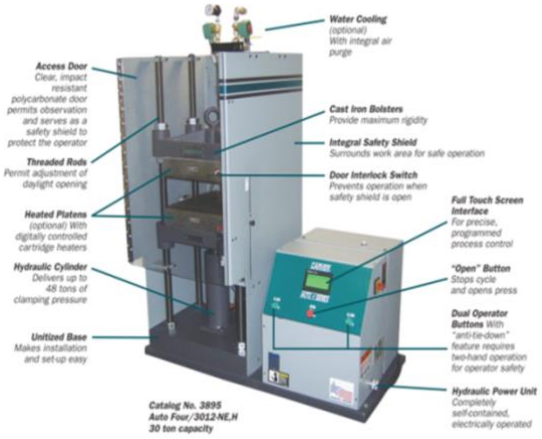


Figure II. 6: Schéma de la presse hydraulique a plateaux chauffants (CARVER press).

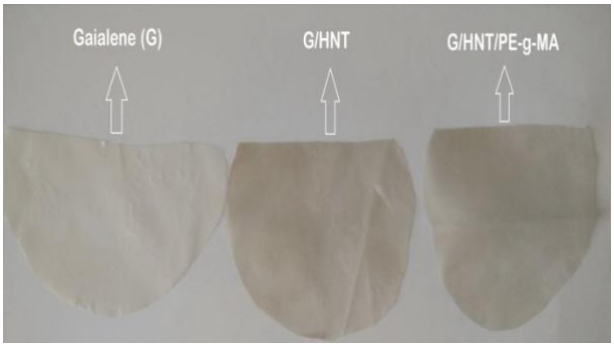


Figure II. 7: Photos des films obtenus.

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, ce qui rend possible l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau — il s'agit de l'aspect qualitatif de l'analyse (4). L'IRTF permet également une analyse quantitative, l'absorption infrarouge obéissant à la loi de Beer-Lambert.

$$\mathbf{A = \varepsilon . L . C}$$

Avec :

- C (en mol/ m^3) : concentration de l'espèce absorbante.
- L (en m) : longueur du trajet optique.
- ε, (en $mol^{-1}.m^2$) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.
-

Dans ce travail, les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IR-TF) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par ordinateur et équipé d'un logiciel de traitement des données. Les mesures ont été réalisées dans un domaine spectral allant de 4000 à 400 cm^{-1}.

L'analyse a été effectuée sur deux types d'échantillons :

- Les films de Gaialene (G), de composites G/HNT et G/HNT/PE-g-MA,
- Les pastilles de KBr contenant de la poudre d'HNT.

II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification de la nature et de la structure des matériaux cristallisés à l'échelle atomique. Elle permet de déterminer l'identité et la proportion des phases cristallines présentes dans un échantillon [47].

Cette méthode repose sur une interaction de type rayonnement-matière : un faisceau monochromatique de rayons X traverse l'échantillon. Une partie de ce faisceau est diffractée par les plans cristallins selon la loi de Bragg, à des angles 2θ, tandis qu'une autre est diffusée par la phase amorphe. Ce principe est illustré à la **figure II.8**

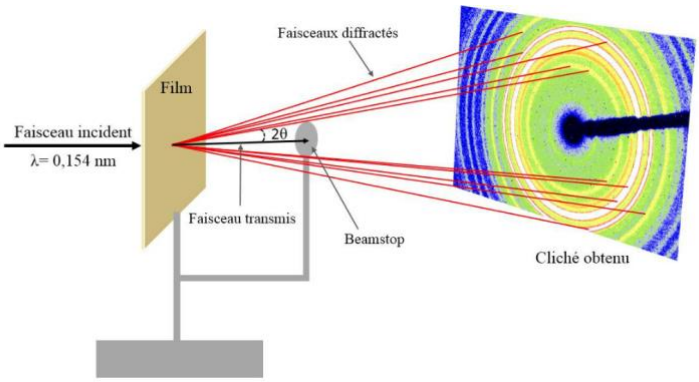


Figure II. 8: Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

Grâce à la loi de Bragg donnée par **l'équation 1**, on peut relier le demi-angle de déviation θ à la distance inter-réticulaire des plans hkl (d_{hkl}).

$$n\lambda = 2\mathrm{d}_{\,dkl}\, sin\theta \ldots\ldots (1)$$

Avec :

- λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés,
- n nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.

Dans la présente étude, les mesures de diffraction des rayons X sont effectuées sur un appareil de type **Malvern Panalytical** en utilisant la raie Kα de longueur d'onde λ=1,5406 A°. La source des rayons X est un tube en céramique muni d'une bande de cuivre et alimentée par un courant de 40 eV et une intensité de 20 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,02° et un temps de mesure de 2 s/pas. La plage d'angle balayée est comprise entre 2° et 80°.



Figure II. 9: Photo de diffractomètre à rayons X Malvern Panalytical.

II.4.3 Microscopie Optique

Le microscope optique est un instrument composé de lentilles permettant d'obtenir une image agrandie d'un échantillon. L'objectif, situé près de l'objet, forme une image réelle, inversée et agrandie appelée image intermédiaire. Cette image se situe dans le tube optique, sans support matériel. L'oculaire, dirigé vers l'œil, agit comme une loupe en grossissant cette image. L'image finale perçue est virtuelle, agrandie et renversée par rapport à l'objet initial [48].

Le microscope optique utilisé dans ce travail est de marque Olympus (CX23), menu d'un système de capture d'image.

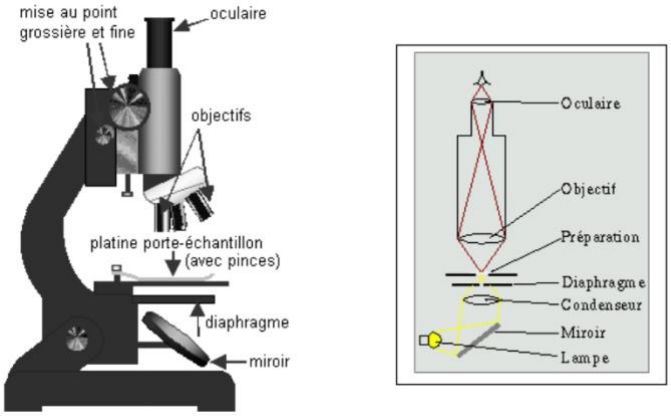


Figure II. 10: Schéma d'un microscope optique (10).

II.4.4 Spectroscopie UV-visible des Solides

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse largement utilisée dans les laboratoires de recherche et les industries, en raison de sa simplicité, de sa rapidité et de la fiabilité des résultats qu'elle fournit.

Le **principe** de la spectrophotométrie UV-Visible consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon, puis à mesurer la quantité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde (**Figure II.11**). L'absorption observée correspond à des transitions électroniques au sein des molécules, principalement des électrons π ou non liants (n) qui sont excités vers des orbitales de plus haute énergie (π* ou σ*). La quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante, selon la loi de Beer-Lambert [50].

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour solides de marque **Agilent Cary 5000**, en mode **transmission** pour les films et en mode **réflexion** pour la poudre d'HNT. Les mesures ont été effectuées dans la plage spectrale de **200 à 800 nm**, avec un pas spectral variant entre **1 et 5 nm** selon les besoins.

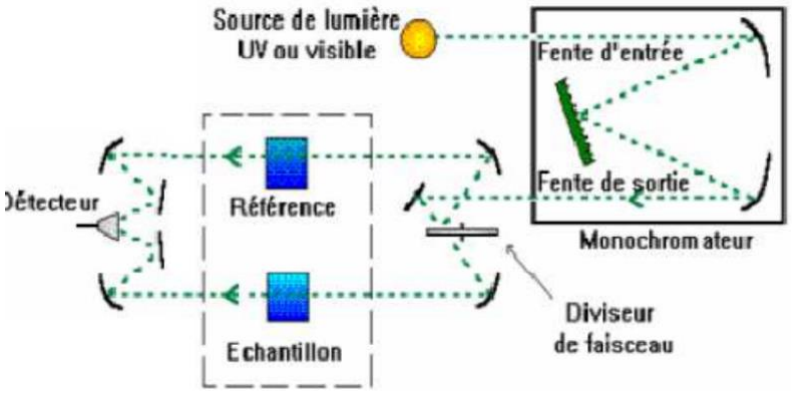


Figure II. 11: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Cette partie expérimentale a pour objectif de décrire les différentes étapes de caractérisation et d'analyse des composites élaborés dans le cadre de ce travail. L'objectif principal est d'évaluer l'effet de l'incorporation de la charge (halloysite) et du compatibilisant (PE-g-MA) sur les propriétés structurales et physico-chimiques de la matrice polymère Gaialene.

Pour cela, les techniques de caractérisation utilisées seront présentées, à savoir : la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique, ainsi que la spectroscopie UV en phase solide. L'ensemble de ces méthodes permet d'identifier les interactions à l'échelle moléculaire et de suivre les modifications structurales induites par ces additifs.

III.1 Caractérisation des échantillons par IR-TF

III. 1. 1. Caractérisation de Halloysite (HNT)

L'halloysite est un matériau argileux de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$. Sa structure moléculaire est caractérisée par le spectre IR-TF présenté en **Figure III.1**.

Ce matériau présente deux bandes caractéristiques d'étirement des groupes OH : la bande à 3695 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des groupes Al–OH externes (faiblement liés ou libres), tandis que celle à 3623 cm^{-1} correspond à l'étirement des groupes Al–OH internes engagés dans des liaisons hydrogène.

La présence d'eau dans l'halloysite est confirmée par l'apparition d'une bande à 3479 cm^{-1}, correspondant aux vibrations d'élongation des groupes **O–H de l'eau interstitielle.** De plus, une bande de faible intensité apparaît à 1635 cm^{-1} ; elle est attribuée aux vibrations de déformations des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets enroulés

L'empreinte spectrale des HNT (halloysite nanotubes) se situe dans la région comprise entre 1000 et 500 cm^{-1}. Deux bandes caractéristiques de l'halloysite sont observées à 1119 cm^{-1} et 1034 cm^{-1}, correspondant respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Si–O et Si–O–Si. Par ailleurs, une série de bandes d'intensité moyenne est également détectée à 910, 679 et 540 cm^{-1}, attribuées respectivement aux déformations des groupes Al–OH, Si–O et Al–O–Si [51]

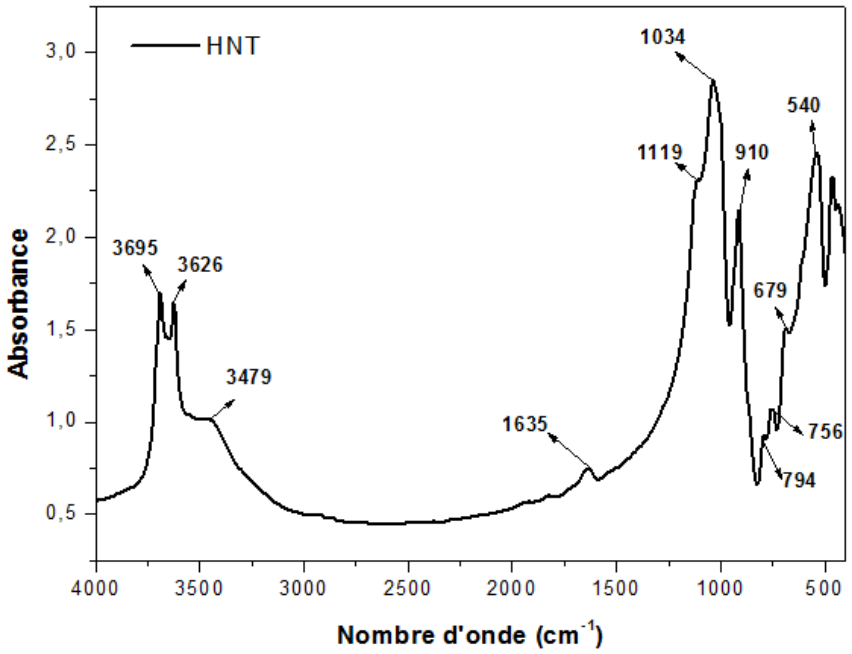


Figure III. 1: Spectre IRTF de l'HNT

III. 1. 2. Caractérisation de la Gaialene

Le spectre IR du film de Gaialene a été enregistré dans la plage 400–4000 cm^{-1}, et la courbe obtenue est présentée à la **figure III.2**. Ce spectre reflète la combinaison des bandes caractéristiques de l'amidon et du PEHD avec une prédominance de celle de l'amidon.

Le PEHD est une polyoléfine saturée composée d'unités répétitives $–CH_2–$. Sa présence se manifeste par une bande large et intense entre 2800 et 3000 cm^{-1}, correspondant aux vibrations d'étirement symétriques et antisymétriques des liaisons C–H aliphatiques [52] [14]. Cette bande est toutefois également observable dans l'amidon, notamment en raison de la présence de groupements méthylène dans les chaînes glucidiques ramifiées de l'amylopectine. Les bandes de déformation dans le plan (scissoring) du groupement $–CH_2–$, attendue à 1470 cm^{-1}, ainsi que celle de balancement (rocking) autour de 720 cm^{-1}, caractéristiques du PEHD, ne sont pas clairement observées dans le spectre en raison de leur recouvrement par les bandes plus intenses de l'amidon.

L'amidon se caractérise par une large bande située entre 3600 et 3000 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'étirement intra et intermoléculaire des groupes hydroxyle (–OH). La bande à 1643 cm^{-1} est liée à la déformation angulaire des molécules d'eau adsorbées (H–O–H) . Une bande large et intense est observée entre 1200 et 1400 cm^{-1}, centrée à 1334 cm^{-1} ; elle est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons C–O et C–C au sein de la structure polysaccharidique de l'amidon. Enfin, deux bandes situées à 1049 et 933 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–O, respectivement dans les groupes C–OH et C–O–C .

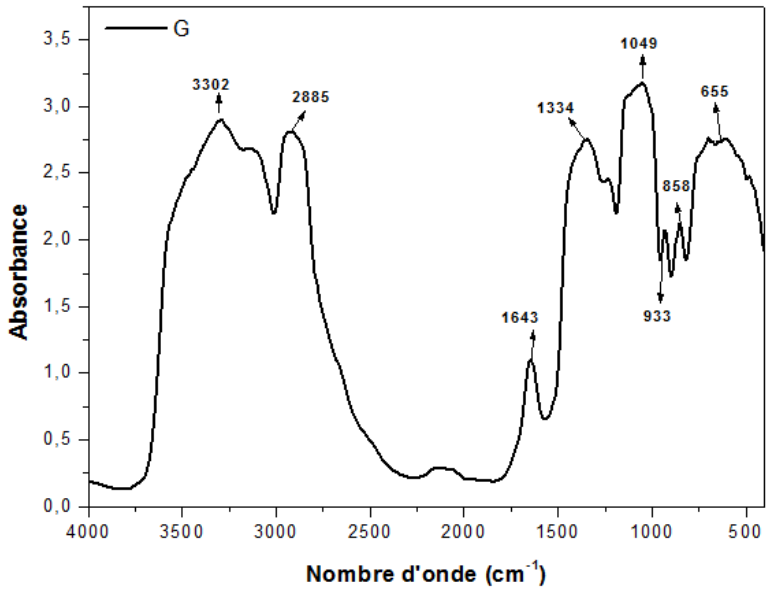


Figure III. 2: Spectre IR-TF de la gaialene.

III. 1. 3. Caractérisation des nanocomposites

Le spectre infrarouge met en évidence l'évolution structurale de la gaialene (G) lors de l'ajout de la charge minérale et du comptabilisant (**Figure III.3**).

Les spectres des deux composites présentent de légères modifications par rapport à celles de la matrice pur (G). Cette faible sensibilité spectrale peut être attribuée aux faibles proportions des additifs utilisés (3 % de HNT et 5 % de PE-g-MA).

En effet, on observe dans la zone comprise entre 3600 et 3000 cm^{-1}, correspondant aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (–OH), un léger élargissement et une augmentation de l'intensité des bandes, accompagnés d'un léger déplacement vers les basses fréquences. Ces modifications suggèrent la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de l'amidon et ceux des HNT (Si–OH, Al–OH), ainsi que du PE-g-MA.

En plus, on remarque une légère diminution de l'intensité de la bande associée aux vibrations du groupement C–O (déformation et élongation), par rapport à celle de la matrice Gaialene. Cette atténuation peut être attribuée à une réduction du moment dipolaire associé à cette vibration, conséquence de l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de l'amidon et ceux de l'halloysite ainsi que du PE-g-MA. En autre, on constate que les modifications spectrales (-OH et C-O) sont plus prononcées dans le cas du composite G/HNT/PE-g-MA, ce qui met en évidence le rôle du PE-g-MA en tant qu'agent compatibilisant efficace dans ce système.

Par ailleurs, on note sur la **figure III.4** l'apparition d'un pic à 1735 cm^{-1}, observé uniquement dans le spectre du mélange G/HNT/PE-g-MA. Ce pic peut être attribué à la vibration C=O d'un ester, formé par réaction entre les groupes anhydrides du PE-g-

MA et les groupes hydroxyles de l'amidon ou des HNT. On observe également la disparition des bandes caractéristiques de l'anhydride maléique, habituellement situées vers 1780 et 1850 cm^{-1}, ce qui indique une transformation chimique de cette fonction. Cette transformation pourrait notamment résulter d'une hydrolyse de l'anhydride en acide carboxylique ; toutefois, l'absence de bande O–H large entre 2500 et 3300 cm^{-1} suggère que la présence d'acide libre reste limitée. L'ensemble de ces éléments confirme ainsi la formation probable de liaisons ester et une réaction de compatibilisation chimique entre les phases.

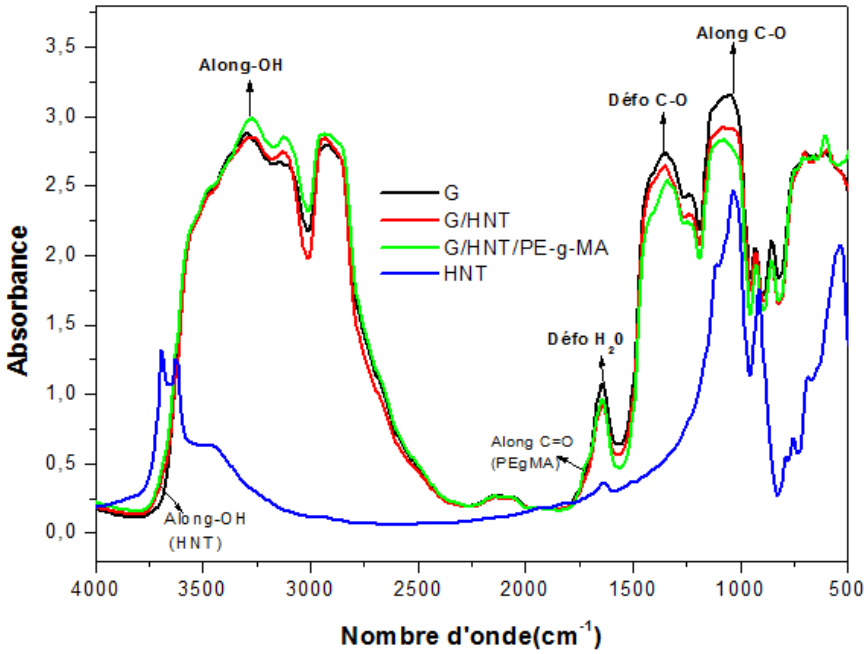


Figure III. 3: Spectre IR-TF des nonocomposites

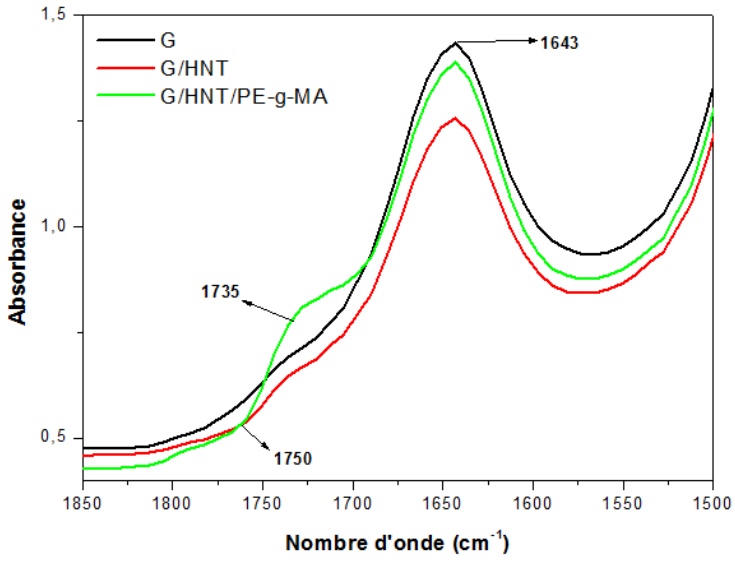


Figure III. 4: Spectre IR-TF des nonocomposites (1800-1500cm^{-1})

III.2. Caractérisation des échantillons par DRX

III.2.1. Caractérisation d'Halloysite (HNT)

La **Figure III.5** montre le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de l'halloysite. Celui-ci présente des pics de diffraction distincts en raison de la nature cristalline des nanotubes d'halloysite (HNT). Le diagramme révèle des pics correspondant à la métahalloysite, également appelée hydroxyde de silicate d'aluminium. Les pics de diffraction observés à 2θ = 12,5 ; 20,1 ; 25,1 ; 36,1 ; 38,5 ; 55,2 et 62,6° correspondent respectivement aux plans cristallins (001), (100), (002), (110), (003), (210) et (300) [53].

La présence du pic (001) à 2θ = 12,5° correspond à un espacement interfoliaire de 0,71 nm, conformément à la loi de Bragg. Cet espacement est caractéristique de l'halloysite-7 Å (déhydratée) [5,54]. L'halloysite hydratée présente un espacement interfoliaire de 10 Å, mais après déshydratation, un processus irréversible, cet espacement se réduit à 7 Å. Ce comportement est typique de l'halloysite tubulaire.

Par ailleurs, des pics de faible intensité sont présents dans le diffractogramme de l'HNT à 2θ = 26,8° et 30°, correspondant respectivement au quartz et à la calcite, considérés comme des impuretés[5].

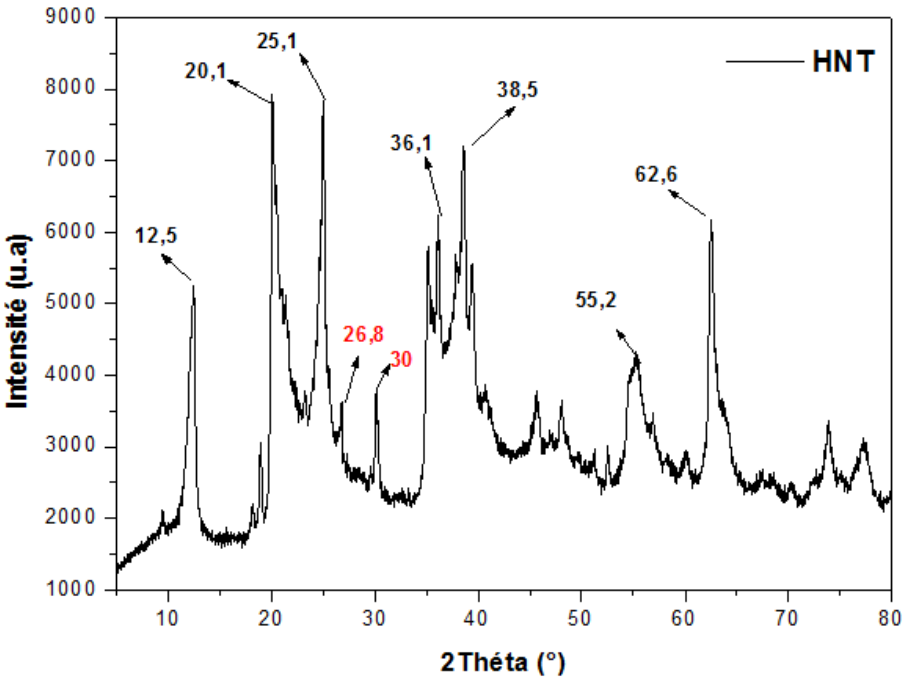


Figure III. 5: Spectre DRX de l'Halloysite

III.2.2. Caractérisation de Gaialene

La DRX a été utilisée afin d'évaluer la structure cristalline des films Gaialene élaborés. Le diagramme obtenu est illustré en **figure III.6.**

Ce diagramme met en évidence la nature hétérophasé du matériau étudié. En effet, la gaialene est principalement constitué d'un mélange d'amidon et de PEHD dans un ratio de 55/45 %. Cette composition se traduit par la présence simultanée des pics caractéristiques de chacun des deux constituants sur le diffractogramme.

D'une part, on note sur cette courbe l'apparition de deux pics nets et forts caractéristiques du PEHD, le premier d'intensité très élevée à 21,3 ° et le deuxième d'intensité modérée à 23,6°. Ces pics correspondent au plan cristallin (110) et (200) du PEHD, respectivement. Ces plans sont attribués au réseau Orthorhombique du PEHD. L'intensité et la netteté de ces pics indiquent un bon degré de cristallinité du PEHD, qui n'a pas été trop perturbé par le mélange avec l'amidon. Un troisième pic très faible est apparu vers $2\theta \approx 36{,}1°$ associé à des empilements secondaires ou à des impuretés, il est souvent observé dans des PEHD de haute cristallinité.

D'autre part, l'analyse des pics met en évidence la présence de l'amidon, identifiable notamment par un pic large et de faible intensité autour de 11,9°, caractéristique d'une structure majoritairement amorphe, typique de l'amidon plastifié [23]. Des pics secondaires observés à 16,8° et 18,2° peuvent être attribués à des résidus de cristallinité de l'amidon de type A, généralement issu de sources céréalières [55] . En effet, l'amidon natif est un matériau semi-cristallin composé de deux polymères : l'amylose, à structure principalement amorphe, et l'amylopectine, partiellement cristalline (7). L'apparition de ces pics d'intensité modérée suggère que la plastification n'a pas complètement détruit la structure cristalline de l'amidon.

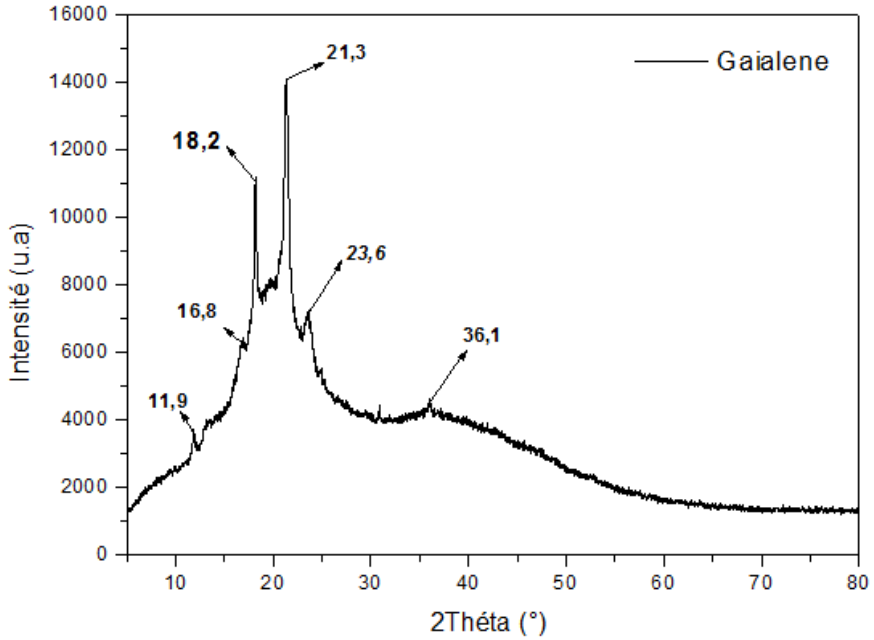


Figure III. 6: Spectre DRX de la Gailene

III.2.3. Caractérisation des nanocomposites

L'analyse des diffractogrammes de rayons X (DRX) présentés sur la **figure III.7** permet de comparer la structure cristalline de la gaialène seule (G) et des deux nanocomposites (G/HNT et G/HNT/PE-G-MA).

Le spectre montre un pic supplémentaire à 12,5° (2θ), présent dans les échantillons G/HNT et G/HNT/PE-g-MA, mais absent dans la Gaialene pure. Ce pic correspond au plan basal (001) des nanotubes d'halloysite, attestant de leur présence effective dans la matrice polymère [5]. La position stable de ce pic, sans décalage notable dans les films nanocomposites, indique que les HNT conservent leur structure lamellaire d'origine, sans intercalation significative de polymère entre les couches.

En outre, on constate que les diffractogrammes de G/HNT et G/HNT/PE-g-MA sont quasiment superposables. Cela indique que l'ajout de 5 % de PE-g-MA n'entraîne aucune modification cristalline détectable dans la matrice polymère. Ces résultats suggèrent que le PE-g-MA interagit principalement en surface avec les nanotubes, sans perturber la structure cristalline globale du polymère.

Par ailleurs, on observe que l'intensité globale des pics, notamment ceux situés à 21°, 23° et 24°, a légèrement augmenté dans les échantillons G/HNT et G/HNT/PE-g-MA par rapport à la matrice G, ce qui suggère une augmentation du taux de cristallinité dans les matériaux chargés. Cette amélioration peut être attribuée à un effet de nucléation induit par les nanotubes d'halloysite, qui favorisent l'organisation des chaînes polymères autour de leur surface, conduisant ainsi à une structure plus cristalline du composite.

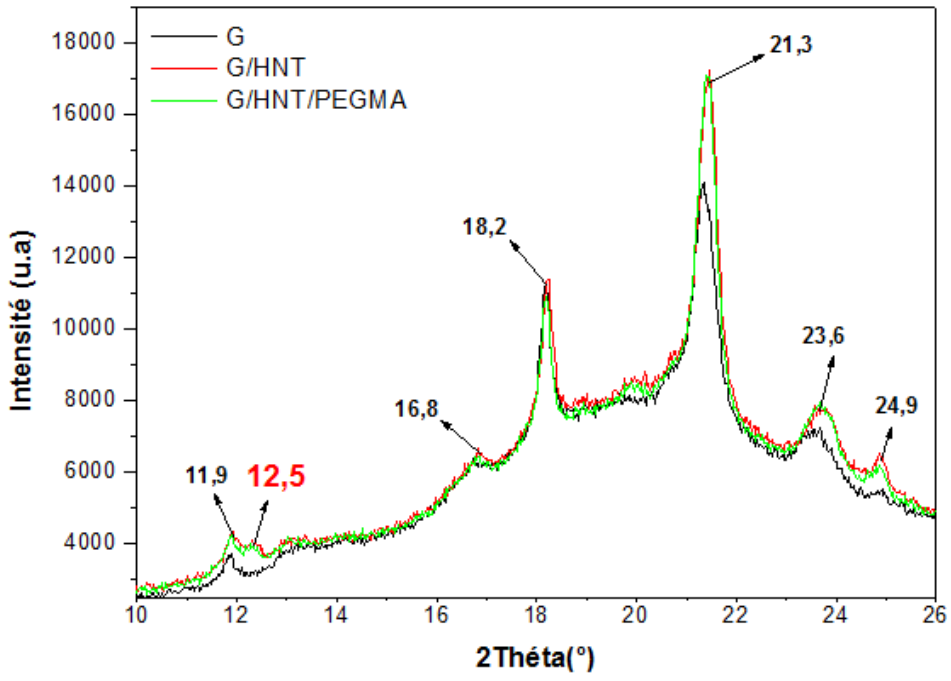


Figure III. 7: Spectre DRX des nonocomposites

III.3. Caractérisation des échantillons par microscope optique

III.3.1. Caractérisation d'Halloysite (HNT)

L'observation au microscope optique des nanotubes d'halloysite naturelle (HNT) (**figure III.8**) révèle que ces particules présentent une forme primaire nodulaire, avec des dimensions de l'ordre de 0,8 à 100 µm. La morphologie tubulaire caractéristique des HNT n'est pas clairement visible à cette échelle, leur diamètre réel étant inférieur à la limite de résolution de la microscopie optique (D ≈ 2,94 µm ; L ≈ 20–100 nm). L'agglomération systématiquement observée résulte de leurs propriétés nanométriques, qui favorisent les forces attractives de Van der Waals. De plus, la présence de groupes hydroxyle (-OH) en surface facilite la formation de liaisons hydrogène interparticulaires [57].

Par ailleurs, contrairement à d'autres types d'halloysite, l'HNT d'origine algérienne se distingue par une couleur gris sombre. Cette coloration intrinsèque est due à un effet d'absorption, lié à sa forte teneur en MnO (1,88 %)[5].

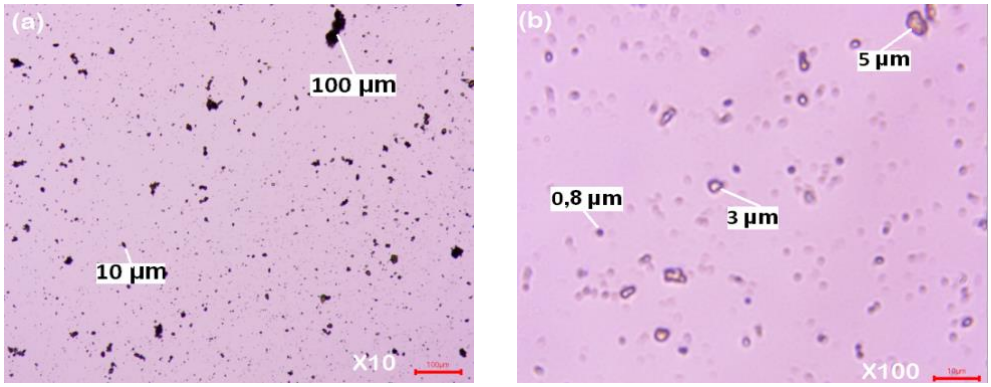


Figure III. 8: Image au microscope optique de l'Halloysite

III.3.2. Caractérisation de Gaialene

Afin d'évaluer la morphologie du Gaialene le film obtenu a été caractérisé par microscope optique. Les clichés obtenues sont illustrés en **figure III.9.**

L'image au microscope optique du mélange amidon/PEHD révèle une microstructure hétérogène. En effet, on observe une matrice continue et claire correspondant au polyéthylène haute densité (PEHD), ainsi que des inclusions dispersées d'amidon plastifié [58] .Ces inclusions traduisent une faible compatibilité entre les deux polymères, due à leur nature chimique opposée (hydrophile pour l'amidon et hydrophobe pour le PEHD) [59] .Les grains d'amidon présentent une forme majoritairement circulaire, avec des dimensions micrométriques comprises (2 et 100 µm)[60].

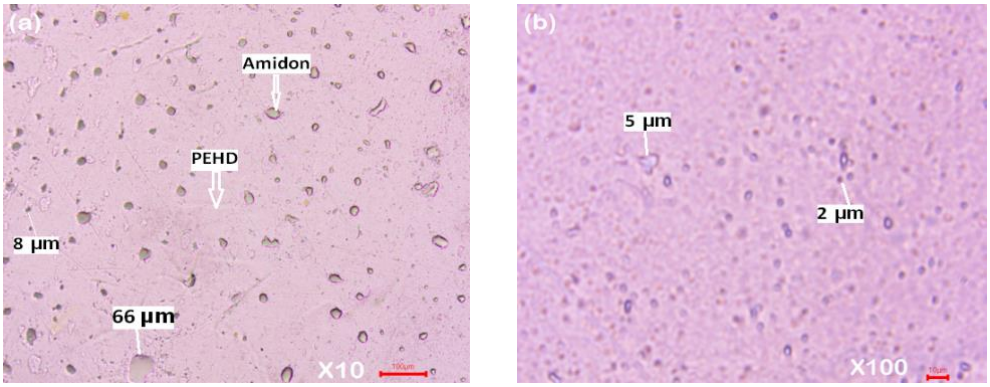


Figure III. 9: Image au microscope optique de la Gaialene

III.3.3. Caractérisation des films G/HNT

L'image au microscope optique du composite Gaialene/3 % HNT (**Figure III.10**) révèle une structure relativement homogène. On constate une bonne dispersion des particules de HNT (points noirs) dans la matrice de Gaialene, ainsi qu'un rapprochement entre certains agglomérats de HNT et les particules d'amidon. Ces observations peuvent être attribuées à une meilleure interaction interfaciale entre les HNT et la matrice, en particulier avec la phase amidon. En effet, le caractère hydrophile des HNT et de l'amidon favorise l'établissement de liaisons hydrogène entre leurs groupes hydroxyle (–OH) en surface.

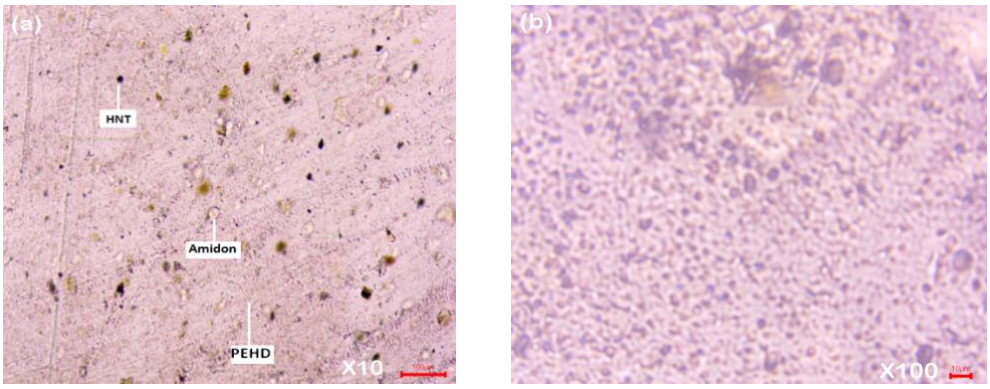


Figure III. 10: Image au microscope optique de G/HNT

III.3.4. Caractérisation des films G/HNT/PE-g-MA

Les clichés pris au microscope optique des films de nanocomposites G/HNT/PE-g-MA sont présentés en **Figure III.11**.

On remarque que l'image du composite G/HNT/PE-g-MA (**Figure III.11.b**) est moins encombrée que celle du composite G/HNT (**Figure III.10.b**), en termes de concentration en agglomérats de HNT. De plus, la **Figure III.11** révèle la présence de structures tubulaires ou fibrillaires de dimensions micrométriques (L ≈ 100 µm, D ≈ 4 µm), bien dispersées dans la matrice, qui pourraient correspondre aux nanotubes d'HNT. Ces résultats suggèrent une déagglomération des amas de HNT et une libération partielle des nanotubes d'halloysite en présence de PE-g-MA [61].

En effet, lors du mélange réactif, les groupes anhydride maléique du PE-g-MA peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyle présents à la surface des HNT. Parallèlement, le segment polyéthylène (PE) du PE-g-MA est compatible avec la matrice de PEHD, ce qui facilite son intégration. Ce processus favorise l'individualisation des nanotubes d'halloysite (HNT), améliorant ainsi leur dispersion et leur compatibilité au sein de la matrice Gaialene.

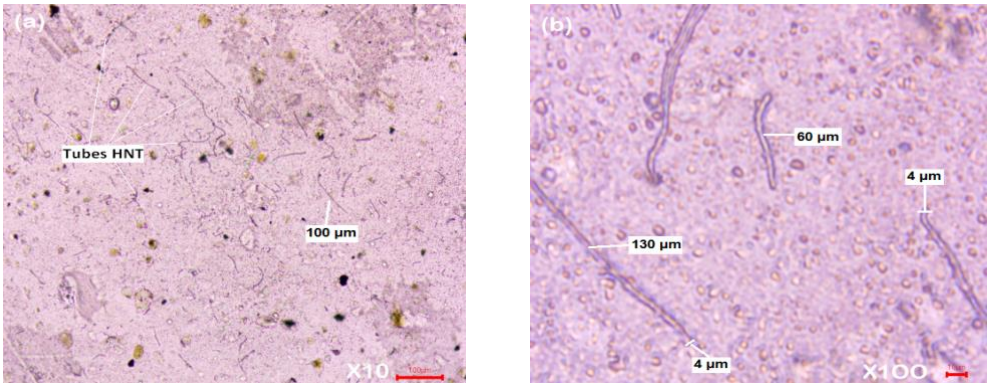


Figure III. 11: Image au microscope optique de G/HNT/PE-g-MA.

III.4. Caractérisation des échantillons par UV-visible des solides

La caractérisation de l'HNT et des nanocomposites par UV-Visible permet d'identifier et de caractériser les propriétés optiques de ces matériaux, notamment leur absorption et leur réflexion dans le domaine UV et visible. Cette méthode est utile pour étudier la structure et la composition des échantillons, ainsi que pour suivre leurs transformations.

III.4.1. Caractérisation d'Halloysite (HNT)

Le spectre d'absorption de halloysite enrgistrée dans le domain UV-Visible est representé sur la **Figure III.12**.

Cette courbe présente une bande intense autour de 260 nm. Ce pic est caractéristique d'une transition LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer), indiquant un transfert d'électron depuis les ligands oxygénés (groupes hydroxyles ou O^{2-}) vers des orbitaux

vides de centres métalliques. Cela peut impliquer des éléments structurels comme Al^{3+} ou Si^{4+}, mais plus vraisemblablement des impuretés métalliques à haut état d'oxydation (Fe^{3+}, Ti^{4+}, etc.) naturellement présentes dans les argiles. Cette transition est typique des matériaux oxydes ou silico-alumineux (19).

On observe également une autre bande plus large vers 410nm. Cette bande d'absorption peut être attribuée à la présence d'impuretés métalliques telles que Fe^{3+} ou Ti^{4+}, responsables de transitions électroniques de type *d–d* ou $n \rightarrow d$ (TiO_2) (17).

Cette courbe met en évidence la présence, dans l'halloysite, d'une variété de métaux de transition, notamment à l'état oxydé (Fe_2O_3, TiO_2, CuO, etc.). En effet, une analyse par fluorescence X (XRF) de l'halloysite d'origine algérienne a révélé une teneur massique en impuretés métalliques atteignant 20 %, réparties sur plus de 16 espèces minérales différentes[5]..

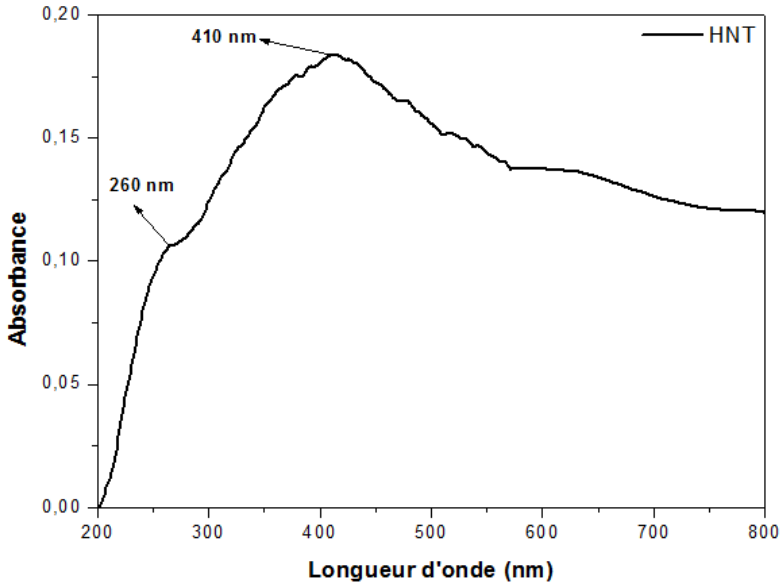


Figure III. 12: Spectre UV-visible de l'halloysite

III.4.2. Caractérisation de Gaialene

La courbe UV-Visible de la gaialene est présentée dans la **figure III.13** ci-dessous.

On y observe une absorption relativement importante entre 200 et 250 nm. Cette absorption peut être attribuée principalement à des transitions électroniques de type σ → σ*, caractéristiques des liaisons saturées C–C et C–H du PEHD, ainsi que des liaisons C–O de l'amidon. À cela s'ajoutent des transitions n → σ*, liées aux doublets non liants des atomes d'oxygène présents dans les groupes hydroxyles (C–O) et éthers (C–O–C) de l'amidon.

Par ailleurs, un pic d'absorption moins intense apparaît autour de 280 nm. Il peut être attribué à de faibles transitions électroniques de type n → π*, associées à des groupes carbonyles (C=O). Ce pic est probablement dû à la présence d'espèces minoritaires

dans la gaialene, telles que des plastifiants, des impuretés ou des produits de dégradation thermique de l'amidon ou du PEHD [63].

Au-delà de 300 nm, l'absorbance diminue progressivement et reste faible, ce qui confirme l'absence de chromophores actifs dans le visible, expliquant ainsi l'aspect blanc ou translucide du matériau.

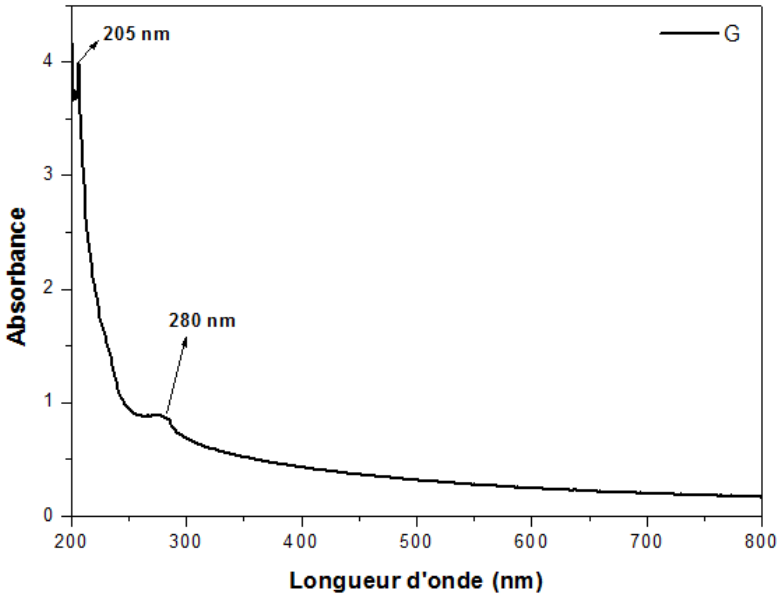


Figure III. 13: Spectre UV-visible de la gaialene.

III.4.3. Caractérisation des nanocomposites

Le spectre UV-visible présenté en **figure III.14** compare les films de Gaialene pur par rapport aux deux composites G/HNT et G/HNT/PE-g-MA .

Ce spectre montre que le signal d'absorbance du composite G/HNT est légèrement plus intense que celui de la matrice Gaialene sur l'ensemble du spectre. Cette augmentation peut être attribuée à la contribution optique des constituants minéraux présents dans les nanotubes d'halloysite (HNT), comme illustré sur la **figure III.12**. En outre, elle peut également être liée à l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de l'amidon et la surface des HNT, susceptibles d'induire des modifications de l'environnement électronique, favorisant ainsi l'apparition de nouvelles transitions électroniques ou l'amplification de celles déjà existantes.

Toutefois, on remarque la superposition quasi parfaite des courbes G/HNT et G/HNT/PE-g-MA. Ces résultats suggèrent que l'addition du compatibilisant (PE-g-MA) n'a pas d'effet notable sur les propriétés optiques du composite dans le domaine UV-visible, bien qu'il puisse jouer un rôle important à d'autres niveaux (adhésion, dispersion, mécanique).

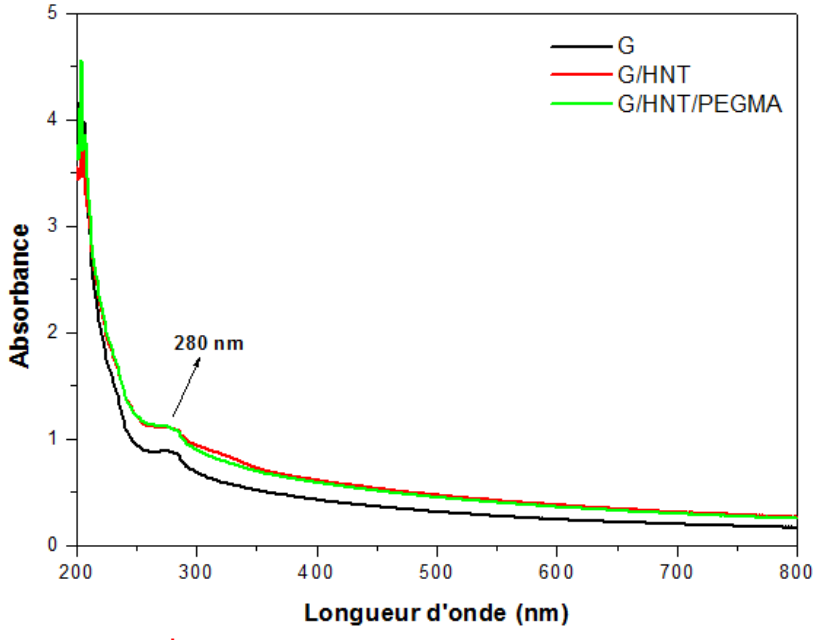


Figure III. 14: Spectre UV-visible de la gaialene et de deux nanocomposites.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a permis de mettre au point, par voie fondue, des films de nanocomposites Gaialène/Halloysite (G/HNT) contenant 3 % de charge en HNT, ainsi que des nanocomposites G/HNT/PE-g-MA en présence de 5 % de compatibilisant PE-g-MA.

Le manuscrit est structuré en deux parties principales : l'élaboration des nanocomposites, suivie de leur caractérisation. Sur la base des résultats obtenus, les principales conclusions suivantes ont été dégagées :

Les différentes techniques de caractérisation ont révélé de légères modifications des propriétés des nanocomposites par rapport à celles de la matrice pure (Gaialène). Cette faible sensibilité a été attribuée aux faibles teneurs en additifs utilisées (3 % de HNT et 5 % de PE-g-MA).

L'analyse des films par spectroscopie IRTF a mis en évidence des interactions physiques et/ou chimiques entre l'HNT et la Gaialène. D'une part, l'intensification de la bande caractéristique des groupes –OH et l'atténuation de la bande C–O témoignent de la formation de liaisons hydrogène avec l'amidon présent dans la matrice des nanocomposites. D'autre part, pour les films G/HNT/PE-g-MA, l'apparition d'un pic à 1735 cm^{-1}, accompagnée de la disparition des bandes caractéristiques de l'anhydride maléique (1780 et 1850 cm^{-1}), confirme la formation de liaisons ester entre les groupes hydroxyles de l'HNT et les fonctions anhydrides du PE-g-MA.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que les nanotubes d'halloysite conservent leur organisation lamellaire sans intercalation au sein de la matrice Gaialene, comme l'indique le maintien du pic caractéristique à $2\theta = 12,5°$. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité des pics dans les nanocomposites témoigne d'une hausse du taux de cristallinité, imputable à l'effet nucléant des HNT qui favorise l'arrangement des chaînes polymères.

L'analyse en microscopie optique a permis de visualiser la morphologie hétérogène de la Gaialene ainsi que la dispersion des HNT dans la matrice. Les composites G/HNT montrent une dispersion relativement homogène, bien que marquée par quelques agglomérats. L'introduction du PE-g-MA améliore nettement la dispersion des HNT, favorisant l'individualisation de structures tubulaires visibles et réduisant les agglomérats. Ces observations confirment le rôle compatibilisant du PE-g-MA dans les nanocomposites à base de Gaialene.

L'étude UV-Visible a permis de mettre en évidence la présence d'impuretés métalliques dans l'HNT, principalement à l'état oxydé (Fe_2O_3, TiO_2, CuO, etc.). La Gaialene présente un comportement optique typique des polymères saturés, avec une possible contribution d'impuretés de type plastifiants, suggérée par une bande autour de 280nm. L'incorporation de HNT entraîne une légère augmentation de l'absorbance des

nanocomposites, tandis que l'ajout de PE-g-MA n'engendre pas de modification optique significative dans le domaine UV-Visible.

À la fin de cette étude, et à la lumière des résultats obtenus, les perspectives suivantes peuvent être envisagées :

- L'approfondissement de la caractérisation morphologique à l'échelle nanométrique (MET, AFM), ainsi que l'étude des propriétés mécaniques et thermiques (DSC et ATG).
- La modification chimique de la charge d'halloysite (HNT) dans le but d'améliorer son interaction et son adhésion avec la matrice Gaialene.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

[1] ZEMBOUAI IDRIS, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), 'UNIVERSITE A.MIRA BEJAIA (ALGERIE), 2014.

[2] W. Fermas, R.M. Meri, M. Kaci, J. Zicans, Effect of Algerian halloysite on the mechanical and thermal properties of starch-grafted-polyethylene nanocomposites, Key Eng Mater 762 (2018) 192–196.

[3] W. Fermas, M. Kaci, R.M. Meri, J. Zicans, Mechanical and thermal properties of ternary system based on starch-grafted-polyethylene/high density polyethylene/halloysite nanocomposites, Key Eng Mater 800 KEM (2019) 210–215.

[4] T. Aouat, M. Kaci, E. Devaux, C. Campagne, A. Cayla, L. Dumazert, J.M. Lopez-Cuesta, Morphological, Mechanical, and Thermal Characterization of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Multifilament Fibers Prepared by Melt Spinning, UNIVERSITÉ A. MIRA BEJAIA, 2018.

[5] S. Kennouche, Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances, Université de Monteplier, 2016.

[6] V. Brunella, L. Trossarelli, Polyethylene: discovery and growth, 2003.

[7] A. Al-Kawaz, Petrochemical Industry Synthetic Petroleum-Based Polymers, n.d.

[8] A. Shrivastava, Introduction to Plastics Engineering, in: Introduction to Plastics Engineering, Elsevier, 2018: pp. 1–16.

[9] E. Bioplastics, Global production capacities of bioplastics 2016-2021, 2021.

[10] Dr. Radja MEGHERBI, POLYCOPIE DE COURS SUR LES BIOPOLYMERES, Oran, 2021.

[11] MAZOUZ Smail SAID Khelaf, Elaboration de Nanobiocomposite PLA/HNT et étude des effets de lhydrolyse sur leur structure /masse molaire , Bejaia, 2017.

[12] B. Levresse, Polyéthylène basse densité, n.d.

[13] R. Dossogne, POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ PE-HD, Techniques de l'Ingénieur. A 3 315 (n.d.).

[14] Ludovic Douminge, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, 2010.

[15] FARES Sofia FERDJALLAH Lydia, Biocomposites Amidon-Greffé-Polyéthylène Renforcés de Cellulose Microcristalline:Etude Bibliographique, 2020.

[16] E. Atochem, Polyéthylènes linéaires par Jean-Pierre QUET, 2025.

[17] B. Boursier, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, n.d.

[18] Sébastien ROUSTEL, Amidon, Technique de l'ingénieur (n.d.).

[19] S. Amir Bahrani, Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse, 2013.

[20] Sara RONASI, Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation., l'Université De Lorraine, 2012.

[21] Nathalie JARROUX, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, 2020.

[22] L. Avérous, Recherche et développement Les polymères biodégradables et biosourcés Des matériaux pour un futur durable, (2013) 1–8.

[23] T. Fabien, Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2012.

[24] Adélina DAVID, Etude de dérivés d'amidon : relation entre la structure et le comportement thermomécanique, Université de Lille – Sciences et Technologies, 2017.

[25] A. Bhattacharya, B.N. Misra, Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications, Progress in Polymer Science (Oxford) 29 (2004) 767–814.

[26] Imen KACEM, Textilesà activité biologique via le greffage par plasma et l'immobilisation de molécules bioactives, 2012.

[27] A.A. Abdulabbas, A.A. Al-Saeedi, Clay basics and their physical and chemical properties: Review Paper, 10 (2022).

[28] DUC Myriam, Les argiles dans le génie civil : pathologies et propriétés remarquables, Université Paris Est, 2020.

[29] TABOUNI Hadjer Mimouna HAOUACHINE Anfal Remaissa, Étude des propriétés physico-chimiques des argiles modifiées par de nouveaux liquides ioniques, pour utilisation dans l'élimination des polluants inorganiques., 2020.

[30] MATARI Hadjer BOUGUERRA Sabrina, Valorisation de l'Halloysite Algérienne dans le cadre de la dépollution d'un colorant textile, Bouira, 2022.

[31] M. Gautier, Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes., UNIVERSITÉ

D'ORLÉANS ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES LABORATOIRE ISTO, 2008.

[32] M. Sahnoune, Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de polyamide-11/halloysite, 2018.

[33] G.J. Churchman, R.M. Carr, The definition and nomenclature of halloysites, Clays Clay Miner 23 (1975) 382–388.

[34] Euphrasie Jasinski, Matériaux ignifugés à base de polyéthylène/éthylène acétate de vinyle et de Nanotubes d'Halloysite : mise en œuvre et propriétés, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, 2023.

[35] Y.F. Shi, Z. Tian, Y. Zhang, H.B. Shen, N.Q. Jia, Functionalized halloysite nanotube-based carrier for intracellular delivery of antisense oligonucleotides, Nanoscale Res Lett 6 (2011) 1–7.

[36] E. Durgut, M. Çınar, O. Özdemir, An overview of halloysite mineral, Bilimsel Madencilik Dergisi 62 (2024) 175–182.

[37] B. Singh Ghuman, B. Singh, S. Chauhan, G. Verma, Nanocomposites-A Review, Journal of Chemistery and Chemical Sciences (2020) 1–7.

[38] L.W. Wong, J.B.L. Tan, Halloysite nanotube-polymer nanocomposites: A review on fabrication and biomedical applications, J Manuf Process 118 (2024) 76–88.

[39] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, Prog Polym Sci 39 (2014) 1498–1525.

[40] M. Liu, X. Cao, H. Liu, X. Yang, C. Zhou, Halloysite-based polymer nanocomposites, in: Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials, Elsevier, 2019: pp. 589–626.

[41] L. Zatta, J.E.F. da C. Gardolinski, F. Wypych, Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid, Appl Clay Sci 51 (2011) 165–169.

[42] M. Murariu, A.L. Dechief, Y. Paint, S. Peeterbroeck, L. Bonnaud, P. Dubois, Polylactide (PLA)-Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties, J Polym Environ 20 (2012) 932–943.

[43] F.N. KIVILCIM, Development of Halloysite Loaded Polypropylene Sutures with Enhanced Mechanical and Thermal Properties, Cumhuriyet Science Journal 44 (2023) 106–111.

[44] Z. Bao, Y. Yan, W. Han, Investigation of γ-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)-Modified Halloysite Nanotubes on the Reinforcement of Halloysite/Polypropylene (PP) Nanocomposites, Polymers (Basel) 16 (2024).

[45] R. Aguiar, A. Lebar, A. Oddy, R.E. Miller, O.E. Petel, Synthesis and mechanical characterization of polyurethane reinforced with halloysite nanotubes, AIP Conf Proc 2272 (2020).

[46] J.R. Araújo, M.R. Vallim, M.A.S. Spinacé, M.A. De Paoli, Use of postconsumer polyethylene in blends with polyamide 6: Effects of the extrusion method and the compatibilizer, J Appl Polym Sci 110 (2008) 1310–1317.

[47] S.Bounoua, CHAPITRE I DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LA POUDRE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES, 2007.

[48] A. Diaspro, C. Usai, Optical Microscopy, in: Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering, Wiley, 2006.

[49] EZGİ BENGÜ DURAK •MİRAÇ DAŞKIN •SEMİRAMİS OĞUZ •ELİF ŞENYUVA, Optical Microscopy, 2018.

[50] D. DI BENEDETTO, P. BREUIL, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Techniques d'analyse (2007). https://doi.org/10.51257/a-v2-p2795.

[51] H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, J. Zhang, R.L. Frost, Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation compound, Thermochim Acta 511 (2010) 124–128.

[52] A. Ramírez-Hernández, C.E. Hernández-Mota, D.E. Páramo-Calderón, G. González-García, E. Báez-García, G. Rangel-Porras, A. Vargas-Torres, A. Aparicio-Saguilán, Thermal, morphological and structural characterization of a copolymer of starch and polyethylene, Carbohydr Res 488 (2020).

[53] T. Le Ba, A.Q. Alkurdi, I.E. Lukács, J. Molnár, S. Wongwises, G. Gróf, I.M. Szilágyi, A novel experimental study on the rheological properties and thermal conductivity of halloysite nanofluids, Nanomaterials 10 (2020) 1–14.

[54] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, Water Res 44 (2010) 1489–1497.

[55] O. Hadjir, D. Malika, U.M. Khider De Biskra, R. Résumé, Synthèse et caractérisation d'un nanobiocomposite à base d'amidon thermoplastique et d'un renfort hydrophile et organophile., 2019.

[56] C. Pozo, S. Rodríguez-Llamazares, R. Bouza, L. Barral, J. Castaño, N. Müller, I. Restrepo, Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis, Journal of Polymer Research 25 (2018).

[57] G. Jock Churchman, P. Pasbakhsh, D.J. Lowe, B.K.G. Theng, Unique but diverse: some observations on the formation, structure and morphology of halloysite, Clay Miner 51 (2016) 395–416.

[58] A. Hejna, P. Kosmela, M. Barczewski, O. Mysiukiewicz, A. Piascki, Copper slag as a potential waste filler for polyethylene-based composites manufacturing, Tanzania Journal of Science 47 (2021) 405–420.

[59] S. Hoppe, G.-H. Hu, J.L. Six, S. Ronasi, Développement de procédés d'élaboration de biopolymères, 2023.

[60] J.A. Mbey, Films composites amidon de manioc-kaolinite : influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, 2018.

[61] A.W.M. Kahar, H. Ismail, N. Othman, Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride as a compatibilizer on the morphology and tensile properties of (thermoplastic tapioca starch)/ (high-density polyethylene)/(natural rubber) blends, Journal of Vinyl and Additive Technology 18 (2012) 65–70.

[62] P. Quantin, A.J. Herbillon, C. Janot, G. Siefferman, L''halloysite' blanche riche en fer de vate (vanuatu)—hypothese d'un edifice interstratifie halloysite-hisingerit, Clay Miner 19 (1984) 629–643.

[63] M.M. Quispe, O. V. López, M.A. Villar, Oxidative degradation of thermoplastic starch induced by UV radiation, J Renew Mater 7 (2019) 383–391.