

Élaboration et Caractérisation des Membranes Nano-bio-composites

FERHAT Djawad

Département De Sciences Des Matériaux
Laboratoire de technologie des Matériaux, Faculté de Génie
Mécanique et Génie des Procédés –USTHB
BP32 – 16111 El Alia, Bab Ezzouar Alger Algérie.
Ferhat_djawed@hotmail.fr

BACHOUCHI Massinissa

Département De Sciences Des Matériaux
Laboratoire de technologies des Matériaux, Faculté de Génie
Mécanique et Génie des Procédés –USTHB
BP32 – 16111 El Alia, Bab Ezzouar Alger Algérie.
bachouchi_massinissa@hotmail.fr

MOUFFOK Samir

Laboratoire de Traitement et mise en Forme des Polymères,
Université M'Hamed Bougara, Boumerdès, Algérie.

AMRI NEDJLA

Laboratoire de Traitement et mise en Forme des Polymères,
Université M'Hamed Bougara, Boumerdès, Algérie
angela_poly@yahoo.fr

Résumé : L'évolution des matériaux polymères est passée principalement sur le développement des matériaux nano-composites [1], l'augmentation continue et l'utilisation de ces matériaux causent des dégâts irréversibles qui nuisent à l'environnement de façon inquiétante. Pour cela, ces dernières années les industriels s'intéressent aux nano-bio-composites pour remédier à certaines complications nuisibles. En dépit, des éléments naturels et biodégradables sont utilisés pour leur applications variables dans différents secteurs (biomédical, alimentaire, agricole)[2].

Nous nous intéressons dans ce travail, aux nano-bio-composites Chitosane/PVA/Na-MMT. Les résultats de la DRX ont montré la réussite du traitement de l'argile fig.1. Le test mécanique en traction et d'absorption d'eau, ont montré que l'argile traitée Na-MMT améliore le module de Young des mélange polymère CH/PVA, et le taux d'absorption, respectivement. L'analyse MEB/EDS a bien montrée la bonne dispersion des particules d'argile dans les phases polymériques.

Mots clés: nano-bio-composite, Na-MMT, Chitosane, PVA.

I. INTRODUCTION

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement des matériaux composites aux matériaux nano-composites, l'intérêt croissant de la recherche pour les nano-composites rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuel évolution, cette branche est très active dans le domaine industriel et cela est dû aux propriétés intéressantes et exclusives.

Par contre, l'augmentation continue de l'utilisation de ces matériaux cause des dégâts irréversibles qui nuisent à l'environnement de façon inquiétante. Pour cela, ces dernières années les industriels s'intéressent aux nano-bio-composites

pour remédier à certaines complications nuisibles. En dépit, des éléments naturels et biodégradables sont utilisés pour leur applications variables dans différents secteurs (biomédical, alimentaire, agricole,...).

Des travaux ont été effectués sur les nano-bio composites, parmi ces travaux on peut citer quelques exemples : Amidon/Polyvinylalcool/Argile, Amidon/Polyvinylalcool/Bambou.

Les résultats obtenus ont montrés une amélioration des propriétés, comparées à celles de composites conventionnels, telles que les propriétés mécaniques, de barrière ou encore de tenue au feu. Dans le domaine des polymères nano-composites, la charge minérale doit être organophile pour permettre sa dispersion dans le polymère. [1], PLA/PBS/BAMBOU les analyses des caractérisations effectuées pour ce nano-bio-composite démontre nombreuses améliorations

D'un point de vue mécanique rhéologique et physico-chimique, cela se traduit par la contribution du renfort (BAMBOU) à l'amélioration notée [2]. Néanmoins, peu de travaux ont été réalisés concernant les nano-bio-composites PVA/CH/Na-MMT d'où l'importance de notre étude.

Préalablement à l'étude sur la mise en œuvre des nano-bio-composites par solution, nous nous intéressons à l'élaboration, qui démontre les différents étapes pour l'obtention des films nano-bio-composites avec différentes concentrations du Na-MMT.

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

A. Matériaux et Matériels utilisés

Le polyvinyle alcool (PVA) utilisé dans ce travail est délivré par la société « LABOSI (France) » de référence « A4719351 ». Le chitosane utilisé est fourni par la société « fluka biochimika », de référence 50494.

Le renfort argileux utilisé est une montmorillonite issue du gisement de Maghnia, Algérie.

Une pompe à vide est un outil permettant de faire le vide, c'est-à-dire d'extraire l'air ou tout autre gaz contenu dans une enceinte close, afin d'en diminuer la pression.

N° formulation	Designation formulation	CH %	PVA%	Argile%
F1	CH	100	0	0
F2	CH/PVA	0	100	0
F3	CH/PVA	20	80	0
F4	CH/PVA/Argile	20	78	2
F5	CH/PVA/Argile	20	76	4
F6	CH/PVA/Argile	20	74	6

La plaque sur lequel repose le récipient est en aluminium car celui-ci présente l'avantage d'être robuste et offre une bonne résistance aux chocs thermiques et mécaniques. La vitesse d'agitation s'élève à 400 tour/min.

L'étuve utilisée dans ce travail est de marque MEMMERT.

B. Préparation des formulations (films)

TABLEAU I. les différentes formulations élaborées.

C. Élaboration des formulations

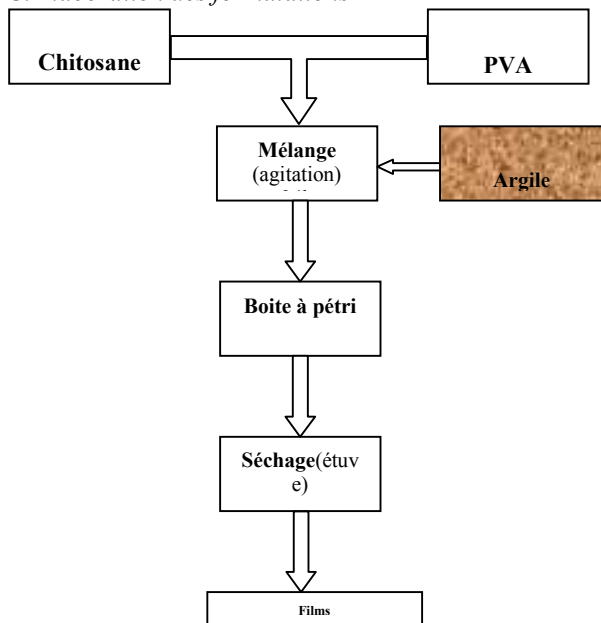


Fig. 1. Les étapes d'élaboration des films[1].

La réalisation des films par voie Solution nous a permis d'obtenir les différentes formulations (Fig.2.)

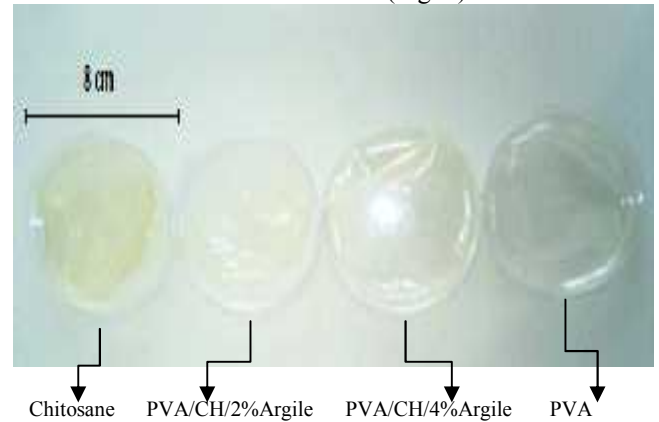


Fig. 2. Préparation des films.

D. Caractérisation

Sur le diffractogramme, on obtient une succession de pics correspondant à des angles précis, chacun de ces pics correspond à une distance interréticulaire mesurée à partir de la loi de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

λ = longueur d'onde de l'anti cathode en Cu dans notre cas ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la conversion de la chitosane /PVA/Argile. Nous peut ainsi mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significative au cours des ces étapes de synthèse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-ATR Alpha bruker spectromètre et dans la plage de $400-4000\text{cm}^{-1}$. En utilisant les membranes de CH/PVA/Argile sur des disques bromure de potassium (KBr).

L'absorption d'eau et la biodégradabilité, qui sont des propriétés importantes pour les nano-composites à base d'argile, ont été étudiées dans ce travail, les expériences d'absorption d'eau sont réalisées selon les conditions de la littérature.

On découpe les échantillons à traiter $10\text{mm} \times 10\text{mm}$, Les échantillons sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 2 h, puis sont refroidis à la température du laboratoire et pesés immédiatement.

Les échantillons sont ensuite immergés d'eau dans des boites à pétri. Après 10,20, 30, 40, min, l'échantillon est pesé. L'eau excessive sur l'échantillon doit être séchée par un papier filtre, Le taux d'absorption d'eau est calculé par l'équation suivante :

$$\text{S\%} = \text{Taux d'absorption} = \left| \frac{m_f - m_0}{m_0} \right| \times 100$$

S% : pourcentage de gonflement.

m_f: masse de la membrane au temps **t**.

m₀: masse de la membrane sécher au temps **t= 0**.

L'essai de traction permet de déterminer le comportement des matériaux élaborés lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de traction. Il nous renseigne sur la rigidité du matériau par le calcul du module de Young, ainsi que la déformation et la résistance à la rupture de l'éprouvette.

L'essai de traction a été effectué en utilisant une machine de traction de type ZWICK de référence de 9052.100b Scrub-Spk 500N/1KN mont. Selon la norme ISO 527-3 avec une vitesse de traction de 50 mm /min à 25 °C.

- Calcul du module de Young

Le module de Young des différentes éprouvettes pour chaque formulation est trouvé grâce au calcul de la pente de la tangente, les points pour de cette pente doivent impérativement être dans la zone élastique et entre 0 et 0.2% de déformation. On aura:

$$E = \tan \alpha = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Une caractérisation morphologique a été effectuée sur les zones de rupture des membranes avant et après ajout du renfort (Argile). Ce type de caractérisation permet d'avoir des images en haute définition et avec une très bonne précision des zones de rupture et d'obtenir ainsi des informations sur la composition chimique des membranes. Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque JEOL 6360.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Analyse DRX

Pour bien vérifier la réussite du traitement de l'argile MMT, et par conséquent, la formation des nanocomposites CH/PVA/Na-MMT, il faudra prouver l'obtention d'écartement des feuillets de MMT, C.-à-d. : L'augmentation de la distance interfoliaire des feuillets, car l'insertion du mélange polymère CH/PVA dans l'argile (Na-MMT) nécessite une distance interfoliaire initiale plus grande que celle de l'argile elle-même avant traitement.

La Fig.3. Montre les diffractogrammes X de l'argile avant et après traitement (2 thêta compris entre 2° et 30 °).

Pour l'argile non traitée, Plusieurs pics ont été observés correspondants aux angles 2 thêta égale à 6,86° ; 21° ; 27° et 28°. Pour l'argile traitée, les mêmes pics ont été observés sauf que le pic correspondant à 6,86, il a été décalé à gauche vers une valeur de 2 thêta égal 6,05.

L'équation 1 a été utilisée pour calculer la distance interfoliaire d₁ (avant traitement) et d₂(après traitement) est : $n\lambda = 2d \sin\theta$. Equation 1 (Loi de Bragg)

Après calcul : d₁ = 12,8 Å°.

A = 10⁻¹⁰ m.

d₂ = 14,5 Å°, n=1.

λ=1.54 Å°

Donc, on a eu une augmentation de la distance interfoliaire des feuillets de l'argile MMT après son traitement, ce qui permet l'insertion des mélanges polymères chitosane/ PVA dans les feuillets.

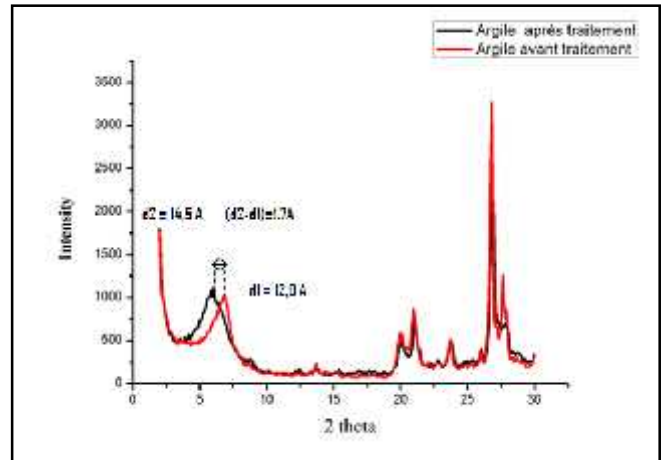


Fig. 3. Les diffractogrammes X d'argile avant et après traitement (2 thêtas comprises entre 2° et 30 °).

La Fig.4. Montre les diffractogramme X des mélanges polymères CH/PVA avant et après ajout de Na-MMT avec 2 thêtas compris entre 10 et 30 °. Dans la littérature, le diffractogramme du PVA présente une bande assez large avec un pic à 19,9° tandis que le Chitosane présente une bande encore plus large centrée également 19,3° [3] (Généralement, les bandes correspondent à une phase amorphe et les pics correspondent à une phase cristalline). Il est donc difficile de séparer le signal dû au PVA de celui dû à Chitosane. Dans nos composites, le pic de diffraction situé vers environ 20° correspond à la phase cristalline du PVA et du chitosane, il est superposé à une bande qui correspond à de la phase amorphe (PVA et chitosane). Ceci coïncide bien avec la littérature [mettre la référence]. l'apparition d'un pic plus fin à environ 27° correspond à l'argile. L'intensité de ce pic augmente en augmentant le taux du renfort, ce qui signifie une amélioration des interactions entre l'argile Na-MMT et les mélanges polymères CH/PVA.

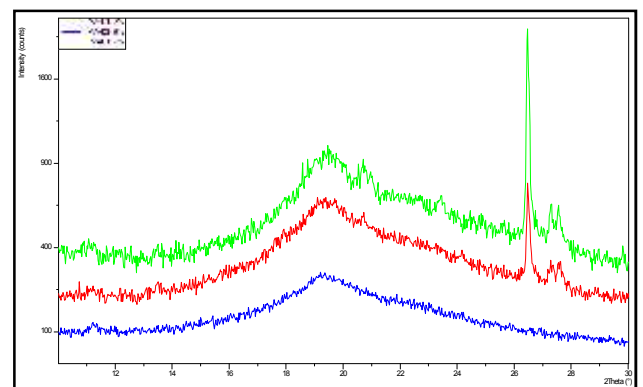


Fig. 4. Les diffractogrammes X des mélanges polymères CH/PVA avant et après ajout de Na-MMT avec 2 θ compris entre 10 et 30 °.

B. Analyse IR

La Fig.5 Montre le spectre IR du mélange CH/PVA /0% Na-MMT, enregistré dans les régions 4000-400 cm^{-1} . Les bandes observées aux environs de 3301 et 2938 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation de -OH- (du PVA) et l'élongation de -CH- (du chitosane et PVA) respectivement, les pics à 1734 et 1510 cm^{-1} à la vibration de C-N et -N-H (du chitosane) respectivement. En plus de ça, un pic de moyenne intensité est observé à 1086 cm^{-1} correspondant au groupe -C-O.

Pour le Nanocomposite CH/PVA/4% Na-MMT (Fig.6), presque le même spectre a été observé, sauf avec l'apparition des pics à 458 et 511 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons Al-O et Si-O de l'argile Na-MMT respectivement.

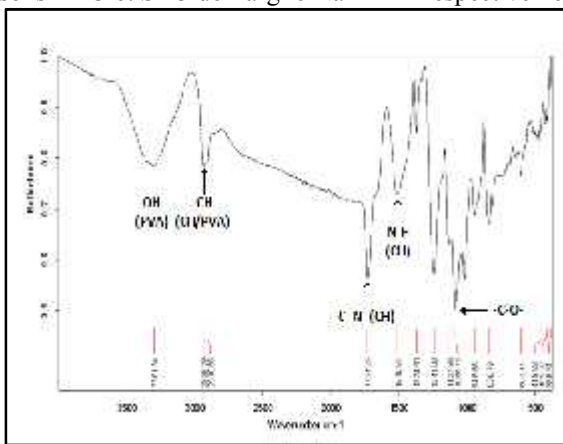


Fig. 5. Spectre FTIR du mélange PVA/CH/0% Na-MMT.

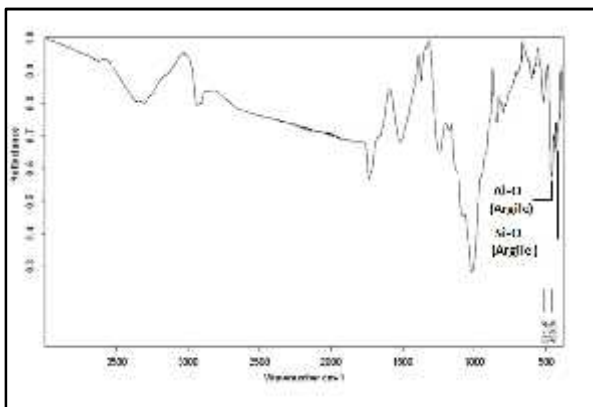


Fig. 6. Spectre FTIR du mélange PVA/CH/4% Na-MMT.

C. Essai de traction

Les graphes obtenus montrent un comportement caractérisé par une déformation élastique de toutes les formulations correspondante à l'allongement de la zone amorphe, suivie par une déformation plastique correspondante

à l'allongement de la zone cristalline qui se termine par une rupture. Les résultats du test de traction des différentes formulations sont illustrés dans la Fig.7.

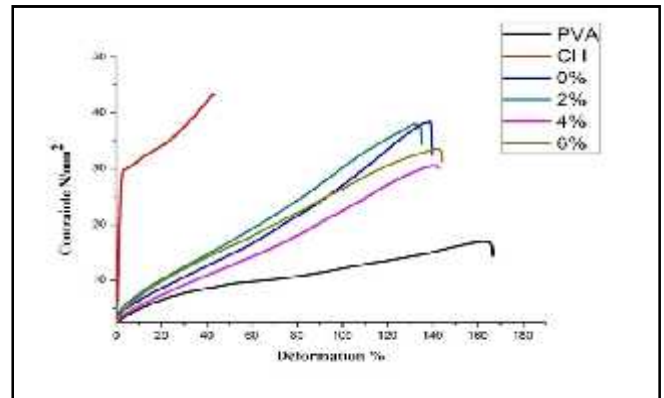


Fig. 7. Courbes contrainte-déformation des différentes formulations.

La Fig.8.Montre l'effet du renfort Na-MMT sur le module de Young des mélanges polymères CH/PVA. On constate que l'ajout d'argile améliore le module des mélanges. En effet, le module augmente de 23.63 %,40% et 55.55% après ajout de, 2%, 4% et 6% du renfort respectivement. Ceci est dû à l'effet considérable qu'apporte l'argile.

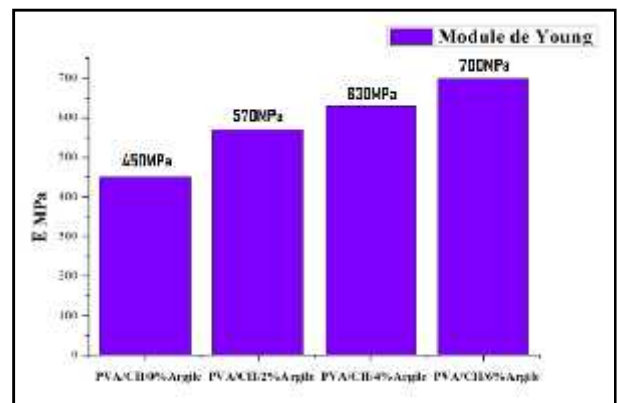


Fig. 8. Module de Young en traction des échantillons.

D. Test de gonflement

La Fig.9.Montre que le comportement des membranes au milieu d'émersion (eau distillée), et donne le taux d'absorption en fonction du temps.

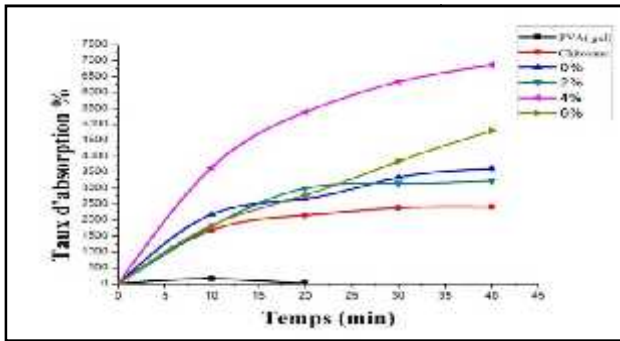


Fig. 9. Influence du pourcentage d'argile sur le taux de gonflement.

Les courbes obtenus montrent que l'ajout d'argile améliore la capacité de gonflement jusqu'à atteindre le seuil d'absorption correspondant un taux de gonflement 6864,44% pour la formulation PVA/CH/4%Argile, en suite une baisse du taux d'absorption à 4801.31% pour la formulation 6 (PVA/CHI/6%Argile).

TABLEAU II. TAUX DE GONFLEMENT POUR CHAQUE FORMULATION A (T=40MIN)

Membrane	PVA	CH	0%	2%	4%	6%
Taux gonflement (%)	GEL	2416,8	3604,34	3228,9	6864,44	4801,31

E. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A LA BALAYAGE (M.E.B)

1. Morphologie

Les micrographes MEB des nano-composites PVA/CH/Na-MMT sont illustrées dans Fig.10. (A), (B), (C) Ces images permettent d'analyser l'état de surface des formulations, avant et après ajout d'argile.

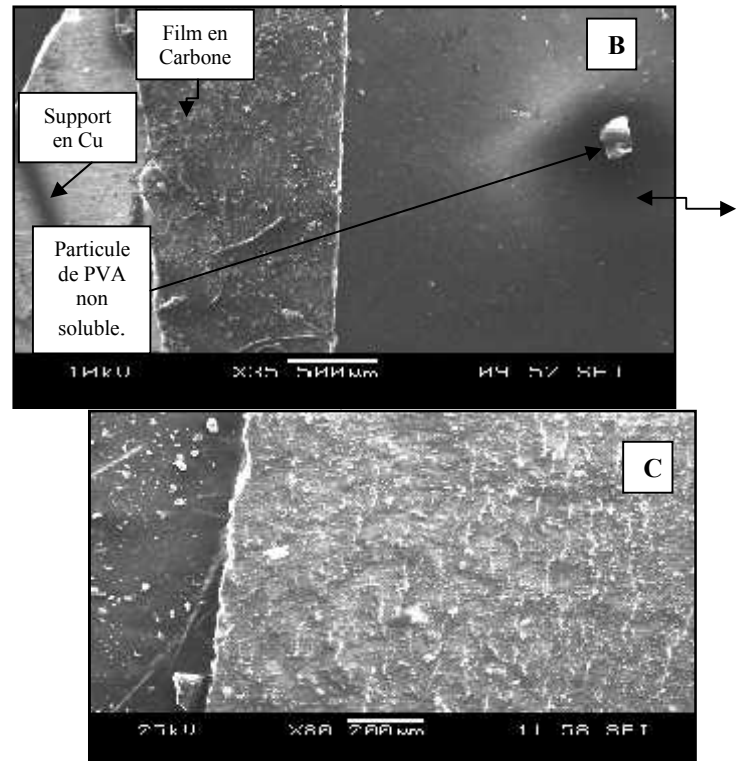
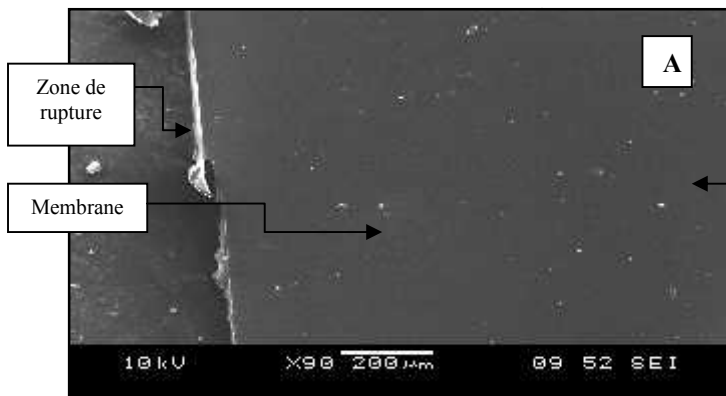


Fig. 10. Les photos de topographie des membranes (MEB) ;(A) PVA/CH/0%Argile; (B) PVA/CH/4%Argile;(C) PVA/CH/6%Argile.

En comparant les micrographes des membranes PVA/CH/0%, PVA/CH/4%et PVA/CH/6%Argile sont visiblement homogène.

2. La composition chimique

La composition chimique des différentes formulations renforcées par l'argile traitée (Na-MMT) est montrée dans Fig.11, 12 et 13.

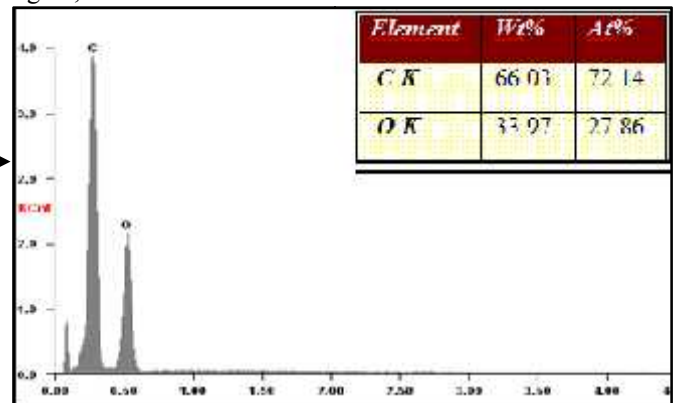


Fig. 11. L'analyse chimique du mélange PVA / CH/ 0% Argile.

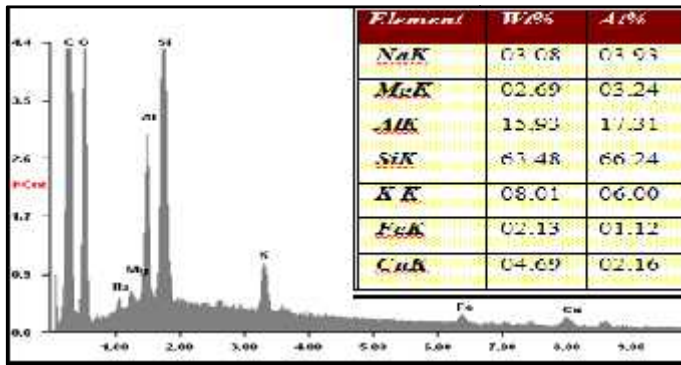


Fig. 12. La composition chimique du mélange PVA/ CH/ 4% Argile.

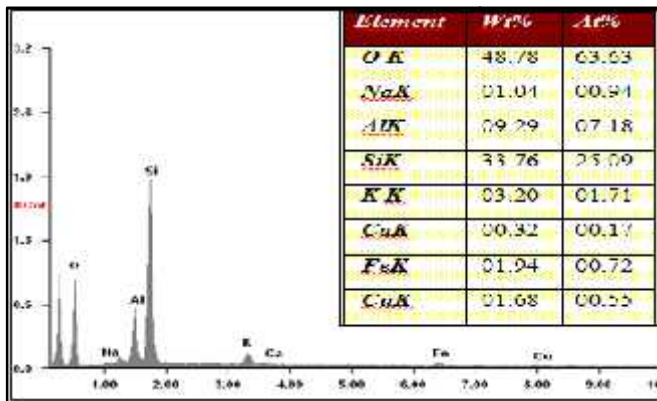


Fig. 13. La composition chimique du mélange PVA/CH/6%Argile.

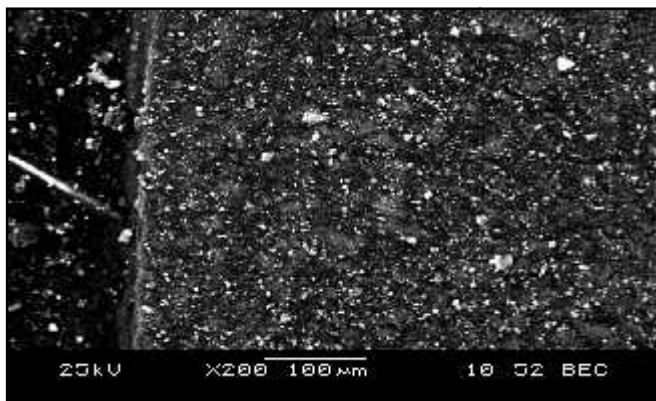


Fig. 14. Distribution d'argile dans la matrice .PVA/CH/4% Argile.

La membrane sans renfort (PVA/CH) se compose principalement d'oxygène et de carbone, les principaux composants chimiques du polymère organique, (Fig.11.)

Les membranes avec renfort (PVA/CH/4%,6%) se composent de différents éléments chimiques, principalement l'oxygène et le carbone (matrice), on trouve aussi (Na, Si) ce sont des éléments principaux du renfort Na-MMT. (Fig.12.) et (Fig.13).

IV. CONCLUSION

Le présent travail est une contribution à une meilleure compréhension des nano-bio-composites PVA/CH/Argile. A partir des résultats obtenus, Les différentes conclusions peuvent être établies :

- L'analyse DRX a révélé que le traitement d'argile a bien été effectué puisque la distance interfoliaire des feuillets augmente après traitement.
- L'analyse IFTR(ATR) a montré l'apparition des pics correspondants à l'argile Na-MMT pour les nano-composites.
- L'analyse mécanique (essai de traction) a montré que l'argile augmente le module d'Young des mélanges.
- L'analyse du test du gonflement révèle que l'argile améliore le taux d'absorption d'eau des formulations PVA/CH/4% Na-MMT.
- L'analyse morphologique MEB a bien montrée l'état de surface du film et la composition chimique des différentes formulations.

REMERCIEMENTS

Nous remercions dieu tout puissant qui nous a donné la volonté et la courage pour faire ce modeste travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre profonde reconnaissance et notre éternelle gratitude à notre promoteur Mr MOUFFOK Samir et Pr NIBOU Djamel pour ces conseils, ainsi que l'équipe LTM et LSGM du département science des matériaux de l'institut de génie mécanique et génie des procédés,u.s.t.h.b.

REFERENCES

- [1] DO THI Vi Vi, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou nonThèse, Doctorat de l'université de Grenoble et de l'université des sciences de hochiminh ville, 7 août 2006.
- [2] Innovia Films (2012c). Renewability. In Innovia Films. Site de Innovia Films, [En ligne]. <http://www.innoviafilms.com/bopp-film-packaging-filmenvironmental/Renewability.aspx> (Page consultée le 5 septembre 2012).
- [3] Safaa G. AbdAlla, Horia M. Nizam El-Din, Abdel Wahab M. El-Naggar, 2006; Electron Beam Synthesis and Characterization of Poly(vinylalcohol)/Montmorillonite Nanocomposites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 1129-1138.