

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

Etude de la miscibilité d'un mélange polymère à matrice biodégradable Poly(3-hydroxybutyrate -co-3 hydroxyvalerate)

Présenté par :

Negrichi Sabrina

Djaballah Setti Nihed

Encadré par :

Bouakaz Boubkeur Seddik

Rouba Nabila

Haddad Ahmed

USDB

UAMB

CRTI

Année universitaire 2019/2020

قال تعالى: (فَتَعَالَى اللَّهُ الْمَلِكُ الْحَقُّ وَلَا تَعْجَلْ بِالْقُرْآنِ مِنْ قَبْلِ أَنْ يُقْضَى إِلَيْكَ وَحْيُهُ وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا)

سورة طه 114

*« Si vous mettez votre cœur
dans la réalisation de vos projets,
si la passion vous dévore
et que rien ne vous arrête
Succès il y aura. »*

Mathieu Thomas

« Once You Stop Learning, You Start Dying. »

Albert Einste

Dédicace

A ma chère mère

A mon cher père

*Qui n'ont jamais cessé de formuler des
prières à mon égard, de me soutenir,
et de m'épauler pour que je puisse atteindre
mes objectifs.*

A mes sœurs

A mon frère

A toute ma famille

*Pour leur soutien moral et leurs conseils
précieux*

A mon cher binôme

Pour son entente et sa sympathie

A mes chères amies

*Pour leur aide et support dans les moments
difficiles.*

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

NIHAD

Dédicace

A mes chers parents...

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs, à mes chers frères ...

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A toute ma famille...

Pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire,

A mon cher binôme...

Qui a été toujours comme une sœur pour moi,

Enfin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Sabrina

RESUME

تتكون هذه الدراسة من تحضير مزيج المبلورات المنصهرة على أساس بوليمر قابل للتحلل البيولوجي باستخدام آلة بثق صغيرة ثنائية اللولب، وخلال هذه الدراسة سيتم دمج موافق مع المزيج البوليمري سيتم دراسة بولي هيدروكسي بويتيجاتكوفاليغات/ والبولي ايثيلين منخفض الكثافة وتأثيرها على الامتزاج وعلى خصائص مختلفة وينقسم العمل إلى ثلاثة أجزاء. الجزء الأول مخصص للدراسة العامة للبوليمرات القابلة للتحلل الحيوي والتي تعتمد على خليط بولي هيدروكسي بويتيجاتكوفاليغات/ والبولي ايثيلين منخفض الكثافة من حيث التشكل والخصائص والتطبيقات. الجزء الثاني مخصص للمواد المستخدمة أثناء صياغة هذه الخلائط البوليمرية مع شرح التقنيات المستخدمة. الجزء الثالث مخصص لمناقشة ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من الصيغ المختلفة التي تم تحليلها بتحويل الأشعة تحت الحمراء الطيفي فورييه (IRTF) مع النتائج النظرية.

كلمات البحث: البوليمرات القابلة للتحلل، مزيج البوليمرات، امتزاج، موافق.

Ce travail consiste à préparer à l'état fondu les mélanges de polymères à base d'une matrice biodégradable à l'aide d'une mini-extrudeuse bi-vis. Dans cette étude un compatibilisant (PEEAMA) sera incorporé dans un mélange immiscible composé de poly(3-hydroxybutyrate-co3-hydroxyvalerate) (PHBV) et de polyéthylène basse densité (PEBD). La miscibilité des mélanges PHBV/PEBD, sans et en présence de compatibilisant sur les différentes propriétés a été recherché.

Mots clés : Polymères Biodégradables, Mélanges de Polymères, Miscibilité, Compatibilisant.

The main objective of this work was to prepare in the molten state mixtures of polymers based on a biodegradable matrix using a twin-screw mini-extruder. During this study, a compatibilizer will be incorporated into a mixture based on poly (3-hydroxybutyrate-co3-hydroxyvalerate) (PHBV) and low density polyethylene (LDPE), and its effect on miscibility investigated.

Keywords: Biodegradable polymers, Polymer blends, Miscibility, Compatibilizer.

REMERCIEMENT

Ce travail est le fruit d'une recherche faite au niveau de laboratoire des matériaux organique (LMO) à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie Industrielle (CRTI) de Chéraga.

Nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant et miséricordieux de nous avoir guidé à réaliser ce discret travail.

Ce travail a été encadré par le Dr Boubkeur Seddik BOUAKAZ et Dr Nabila ROUBA. Nous tenons à adresser nos plus sincères remerciements et notre plus grande reconnaissance pour leur encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité malgré leurs nombreuses autres responsabilités.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à monsieur Dr Ahmed HADDAD de nous avoir reçu et suivi au niveau du CRTI malgré la crise sanitaire du Covid-19.

Notre chef d'options le monsieur Dr Mohammed FETTAKA pour ses conseils et son encouragement durant cette année universitaire.

Notre chef département Dr Khalida BOUTEMAK pour sa compréhension, sa gentillesse et son écoute.

L'enseignement de qualité dispensé par le département de Génie des Procédés a également su nourrir nos réflexions et a représenté une profonde satisfaction intellectuelle, merci donc aux enseignants-chercheurs qui nous ont enseignés et qui par leur compétence, nous ont soutenus dans la poursuite de nos études, ainsi tout le cadre administratif.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, Pr Saad MOULAY pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, et Dr CHARFA pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'exécution de ce modeste travail.

TABLE DES MATIERES

Dédicace	
Résumé	
Remerciement	
Liste des illustrations, graphique et tableaux	
Introduction	01
CHAPITRE I	
GENERALITE SUR LES POLYMERES BIODEGRADABLES	
I.1. Les polymères biodégradables	03
I.2. Les poly(hydroxyalcanoates)	07
I.3. Généralité sur les polyéthylènes	10
MELANGE ET MISCIBILITE DES POLYMERES	
I.4. Mélanges des polymères	18
I.5. Techniques de caractérisation	24
I.6. Compatibilité et Miscibilité des Mélanges	27
I.7. Conclusion	35
CHAPITRE II	
MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
II.1. Matériaux	36
II.2. Formulation et mise en forme des matériaux	39
II.3. Technique de caractérisation	41
CHAPITRE III	
RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. Caractérisation structurale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR)	43
III.2. Conclusion	47
Conclusion générale	48
Référence Bibliographique	

LISTE D'ILLUSTRATION, GRAPHIQUE ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Taux de production mondiale par type de matériaux	04
Figure I.2 : la capacité globale de la production des bioplastiques	04
Figure I.3 : Classification des polymères biodégradable selon leurs gammes de production	05
Figure I.4 : L'application des polymères biodégradables dans des différents domaines	07
Figure I.5 : structure de PHBV	08
Figure I.6: Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV	09
Figure I.7 : formes de PE	11
Figure I.8 : réacteur tubulaire pour procédé haut pression (mono injection)	13
Figure I.9 : Procédé Basse Pression : catalyse de Ziegler Natta	14
Figure I.10 : presse de moulage par injection à piston	15
Figure I.12 : Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée (a), les phases A et B sont co-continues (b) ou la phase A est continue (c)	24
Figure I.13: Principe de la loi de Bragg	25
Figure I.14 : Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange	28
Figure I.15: Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène.	29
Figure I.16: Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface	30
Figure I.17: Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence	33
Figure II.1 : Aspect physique de PHBV	36
Figure II.2 : Structure chimique du PHBV	37
Figure II.3 : Aspect physique de Lotrene ® FE8000	37
Figure II.4 : La structure chimique de le PEEAMA	38
Figure II.5 : Mini-extrudeuse de marque Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005	39

FigureII.6 : les extrudas élaborées par voie fondu	40
Figure II.7: Appareillage du spectromètre < FT-IR-ATR > associé au microordinateur	42
FigureIII.1 : Spectre IR-ATR du PHBV vierge(100%)	43
FigureIII.2: Spectre IR-ATR du mélange PHBV ₅₀ /PEBD ₅₀	45
FigureIII.3: SpectreIR-ATR du mélangePHBV ₇₀ /PEBD ₃₀	45
Figure III.4 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV ₅₀ /PEBD ₅₀ /PEEAMA	46
FigureIII.5: Spectre IR-ATR du mélange PHBV ₇₀ /PEBD ₃₀ / PEEAMA	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 repères historiques des polyéthylènes	12
Tableau I.2 : comparaison entre PEBD et PEHD	17
Tableau I.3 : Comparaison des deux méthodes de compatibilisation	34
Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P	37
Tableau II.2 : Principales caractéristiques de lotrene ® FE8000(PEBD)	38
Tableau II.3 : Principales caractéristiques du compatibilisant	38
Tableau II.4: Code et Composition des différents mélanges	40

LISTE D'ABRIVIATION

PHAs : poly (hydroxyalcanoates)

PHBV : poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)

PE : polyéthylène

PEBD : polyéthylène basse-densité

PEEMA: Poly (ethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic-anhydride)

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

CO₂ : Dioxyde de carbone

H₂O : l'eau

CH₄ : Méthane

PHB : Polyhydroxybutyrate

PLA : Acide polylactique

PCL : Polycaprolactone

PBAT : Polybutylèneadipateterephthalate

PC : polycarbonate.

PS : Polystyrène.

PVME : Polyvinylmethylether

PBT : Le polybutylène téréphtalate

PVC : Polychlorure de vinyle.

SAN : Poly(styrène acrylonitrile).

PP : poly propylène

ΔG_m : l'enthalpie libre de mélange.

ΔH_m : l'enthalpie de mélange.

ΔS_m : l'entropie de mélange.

T : température.

P : pression

T_g : Température de transition vitreuse.

ε : epsilon.

etc : exetera.

g : gramme.

min : minute.

°C : degré Celsius.

C : concentration

L : longueur

Kg : kilogramme.

MPa : méga pascal

m² : mètre carré.

m³ : mètre cube.

d : distance

λ : longueur d'onde

INTRODUCTION

Les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne, mais généralement les polymères disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de plusieurs secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre. Ce choix repose sur le fait que les plastiques présentent des avantages décisifs par rapport à d'autres matériaux classiques tels que les métaux, la plupart de ces domaines d'applications (emballages, électroniques, hydrauliques, bâtiment, automobile, aérospatial, biomédical, textiles, etc...) requièrent des matériaux qui combinent plusieurs propriétés. Le développement d'un nouveau matériau polymère peut se faire selon deux stratégies : d'une part, imaginer et synthétiser une nouvelle molécule dotée des performances recherchées ; d'autre part associer les avantages de polymères existants pour concevoir un matériau présentant une synergie de propriétés [1].

La première voie n'est pas nécessairement la plus suivie, de ce fait, beaucoup de polymères de commodité ou techniques que nous utilisons ont été synthétisés avant les années 1980.

Le développement d'un nouveau polymère, sa synthèse à l'échelle industrielle, la mise au point des procédés de transformation adéquats sont des étapes longues et difficiles. La seconde voie consiste à mélanger ou à associer des polymères connus pour en combiner les propriétés, à l'instar des métallurgistes qui obtiennent des alliages dotés des nouvelles propriétés en mélangeant des différents polymères, un exemple typique de tels produits, est le système PHBV/PEBD.

Malheureusement, il ne suffit pas de mélanger deux polymères pour obtenir un matériau intéressant doté de propriétés inédites. En effet à quelques exceptions près, il n'est pas possible de mélanger à l'échelle moléculaire deux polymères A et B. Ces derniers se séparent inéluctablement en domaines de taille macroscopique, séparés par des interfaces faibles. Le matériau obtenu est en général plus mauvais que les polymères de départ pris séparément. Ces situations fortes désagréables sont souvent surmontées si le processus de préparation d'un mélange faisait appel à l'une des méthodes de compatibilisation. L'addition de l'agent compatibilisant aux mélanges joue un grand rôle dans la diminution de la tension interfaciale, dans l'amélioration de l'adhésion entre les

deux phases des polymères individuelles et dans la stabilisation de la morphologie du mélange, mais la manière d'introduire cet agent dans la matrice, ou d'une autre façon, la procédure du mélangeage des polymères avec le compatibilisant présent un effet considérable sur la morphologie et les différentes propriétés du mélange. L'étude des systèmes polymérique binaires avec l'utilisation des agents compatibilisants, surtout pour les mélanges PHBV/PEBD est une étude récente et très peu utilisée à cause de la complexité de ce système, qui demande des techniques de caractérisation spécifique pour mieux éclaircir le comportement des phases de ces mélanges.

Dans ce travail, Il s'agira d'étudier les propriétés thermiques et la miscibilité des mélanges immiscibles PHBV/PEBD en présence d'un compatibilisant (PEEAMA).

Notre mémoire se divise en deux principales parties :

La première partie qui représente la partie théorique :

- Le Premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Subdivisé en deux parties, la première présente la généralité sur les polymères biodégradables tandis que la deuxième partie donne un aperçu sur les mélanges, la miscibilité des polymères et les techniques de caractérisation (MEB, ATG, DRX, DSC, IR-TF).

La deuxième partie est divisée aussi en deux chapitres :

- Le deuxième chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents matériaux ainsi qu'une présentation de la méthode de caractérisation utilisée (IRTF)
- Le troisième chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale rappellera les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude.

PARTIE

THEORIQUE

CHAPITRE I
GENERALITE SUR LES
POLYMERES
BIODEGRADABLES

CHAPITRE I : GENEGALITES SUR LES POLYMERES BIODEGRADABLE

La production ou l'utilisation des polymères biodégradable est considérée comme une activité souhaitée en comparaison avec la production de plastique à partir du pétrole (pétro plastiques), car elle repose moins sur des combustibles fossiles comme source de carbone et induit également moins d'effet de serre lors de la dégradation. De plus, ces polymères (biodégradables) réduisent considérablement le volume des déchets dans la nature, donc on peut dire qu'ils s'inscrivent dans le cadre du développement durable. Cependant, ces matériaux alternatifs aux polymères traditionnels doivent être modifiés pour élargir leurs domaines d'applications et pour qu'ils soient plus performants.

Dans ce chapitre nous allons établir les généralités sur les biopolymères et leurs domaines d'application.

I.1.Les polymères biodégradables :

Les polymères biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement la convertir en CO_2 , H_2O et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse. Différentes sources peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. La source peut être végétale ou animale. Le terme polymère biodégradable s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, polyhydroxyalcanoates (PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère (PLA). La figure I.1 montre la production mondiale par type de polymère qu'il soit biodégradable ou non biodégradable (mais bio-sourcé).

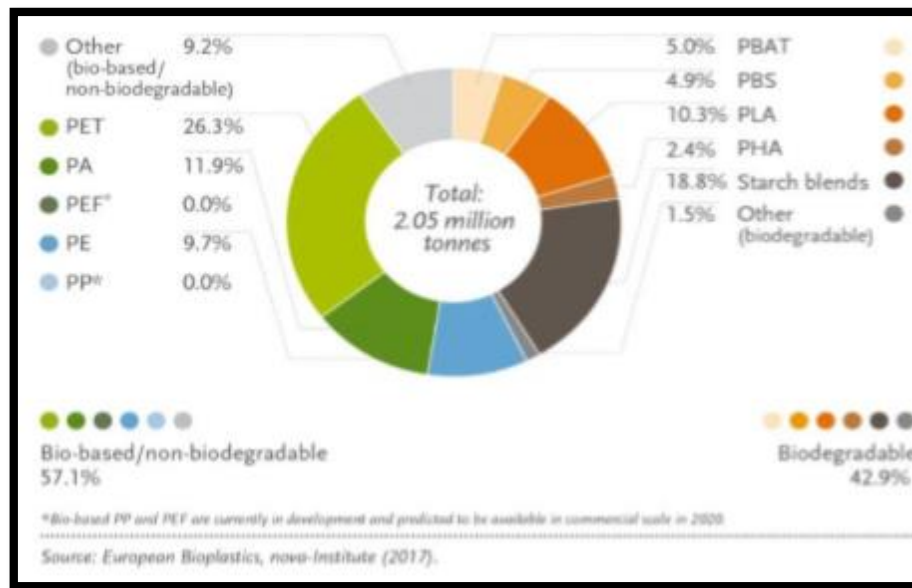


Figure. I.1 : Taux de production mondiale par type de matériaux. [2]

Le marché mondial des biopolymères est en croissance, même si la production de ces matériaux ne représente que 0,10 % du total des plastiques produits dans le monde. Leur production annuelle devrait passer d'environ 2 millions de tonnes en 2017 à environ 2.4 millions de tonnes en 2022 (Figure I.2). Au vu des prévisions énoncées, il est évident que ces bioplastiques biodégradables ne pourront à court et moyen terme remplacer l'ensemble des polymères utilisés au quotidien.

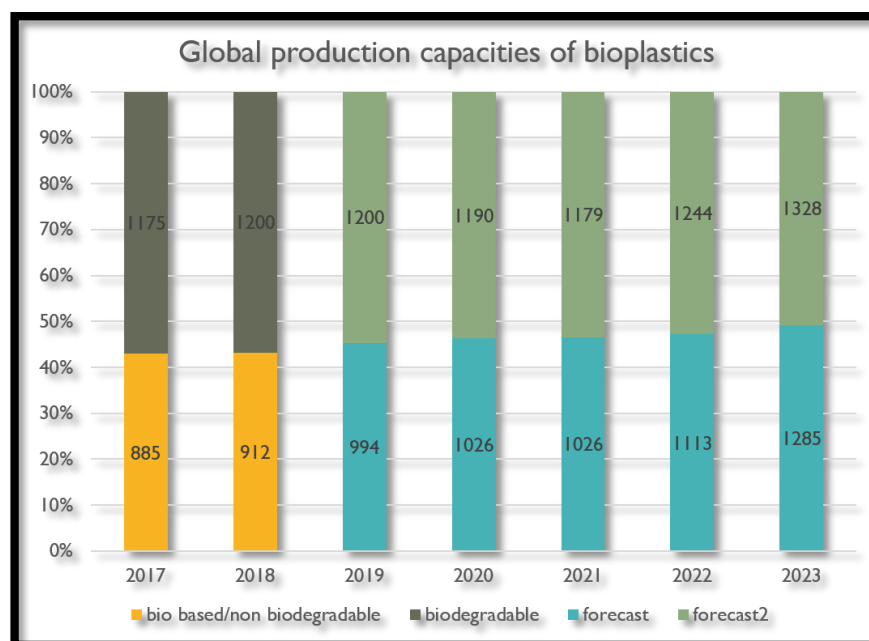


Figure I.2 : la capacité globale de la production des bioplastiques. [2]

I.1.1. Classification des polymères biodégradables :

Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile ou issus de ressources renouvelables.

I.1.1.1. Biopolymères provenant de ressources renouvelables :

Ces biopolymères sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables. Cette classe comprend l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, PLA, PHA, PHB [3]

I.1.1.2 Biopolymères issus de ressources fossiles :

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la PCL, PBAT [3]

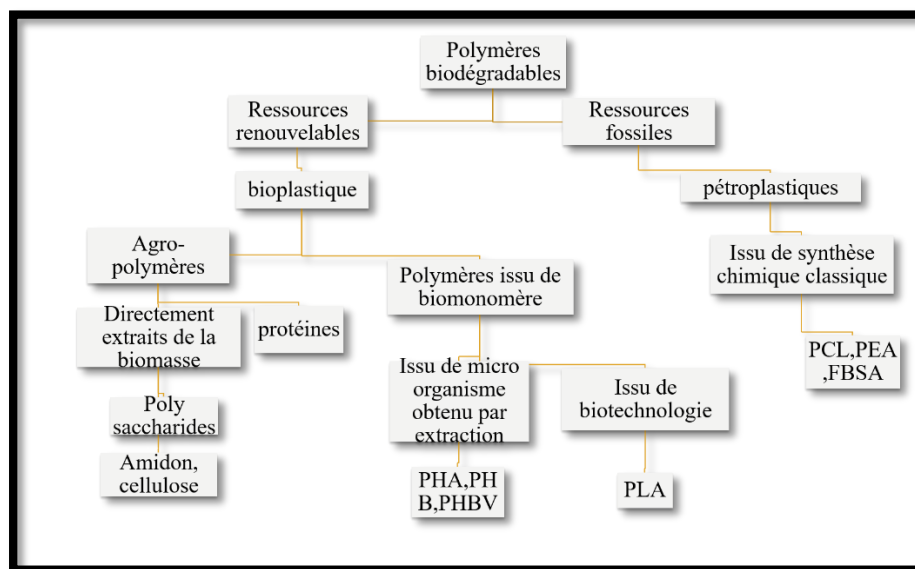


Figure I.3 : Classification des polymères biodégradable selon leurs gammes de production. [3]

I.1.2. Application des polymères biodégradables :

Les plastiques biodégradables ou compostables confèrent des propriétés particulières à certaines applications et peuvent présenter des avantages spécifiques en termes d'utilisation ou de gestion des déchets. Ils sont déjà utilisés dans certaines applications, notamment dans les secteurs du médical, de l'emballage, l'automobile, l'électronique, le textile et de l'agriculture pour lesquels la dégradabilité peut être une qualité souhaitée.

Exemples :

- ✓ Emballage alimentaire : l'idée ici est de pouvoir éliminer l'emballage en même temps que le produit lorsque ce dernier est périmé ou gâté.
- ✓ Agriculture : l'idée, dans ce deuxième secteur d'application par ordre d'importance, est de pouvoir enfouir par labourage des paillis et des films semenciers biodégradables.
- ✓ Médical : les plastiques biodégradables sont utilisés pour les sutures résorbables ou pour l'enrobage d'agents pharmaceutiques, (implants vasculaires, vis et broches, ligaments artificiels...).

Les emballages en plastique biodégradable sont quelquefois proposés comme solution au problème des déchets sauvages. Toutefois, des raisons écologiques et techniques s'opposent à la généralisation d'une telle solution pour ce type de problème. En l'absence des conditions adéquates (micro-organismes, température et humidité), la dégradation biologique peut être très lente et demander plusieurs années.

Les plastiques biodégradables ou compostables pourraient même aggraver le problème des déchets sauvages si les consommateurs étaient amenés à croire que ce type de plastique s'élimine rapidement de l'environnement. Les déchets sauvages sont un problème de comportement. Leur prévention suppose une combinaison de prise de conscience, de pédagogie, d'application effective de lois adéquates et de pratiques valides de gestion des déchets. [4]

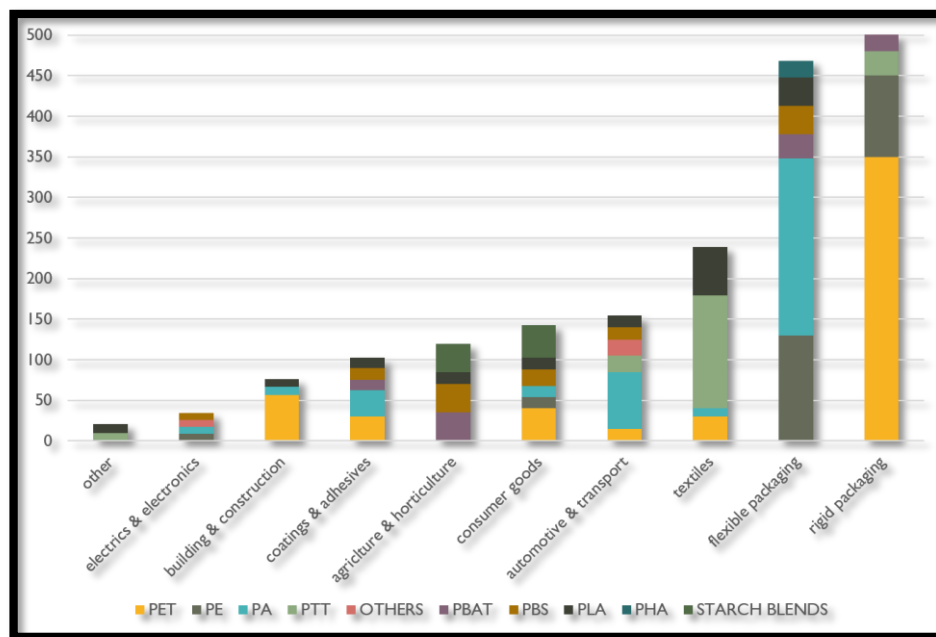


Figure I.4 : application des polymères biodégradables dans des différents domaines [2]

I.2 Les poly(hydroxyalcanoates) :

Les poly(hydroxyalcanoates) produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire [5], ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces polymères, qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoigne, sont sensibles à la dégradation par les microbes : les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHA. Le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que polyester thermoplastique biodégradable. Ce polyester fut commercialisé au début des années 1980. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à une plus grande échelle. Ces polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de biosynthèse [6]. Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en

remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

I.2.1. Le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) :

Le PHBV, fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa thermoplasticité [7]. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ses deux monomères. L'acide 3-hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation de la cristallinité qui se traduit par : une augmentation de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, et de la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite, [8]

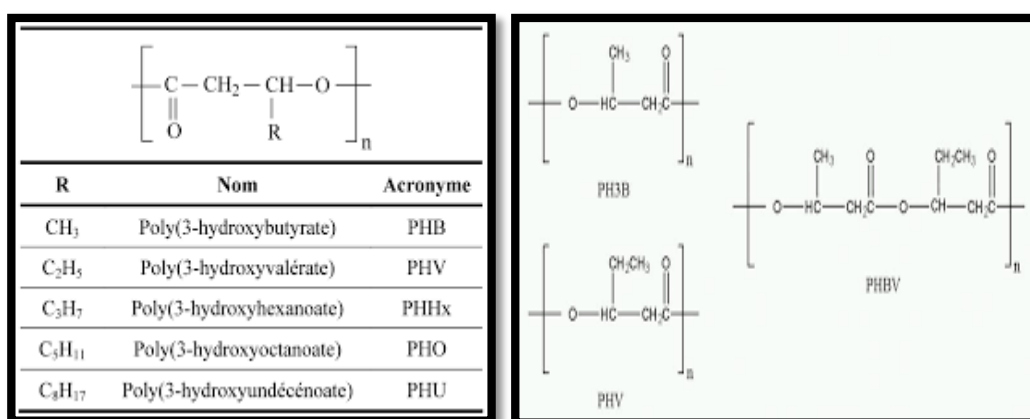


Figure I.5 : structure de PHBV

Ces diverses propriétés rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur. Le prix du PHBV est de 10-12 €/kg [9], soit 6 fois supérieur à celui du PP qui est d'environ de 1,9 €/kg [9]. Le PHBV peut être produit par fermentation bactérienne de bioproduits tels que le glucose contenant de l'acide propionique ou valérique, suivie d'une étape d'extraction et de purification du polymère.

Le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant [10]. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés

particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et / ou le temps de séjour [11].

I.2.1.1 Mécanisme de coupure de chaîne sur le PHBV :

De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester) [12]. Ces auteurs ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours de la mise en œuvre est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes produite exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes (Figure I.4), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position β par rapport à la liaison ester. En revanche, Sin et al. [13] ont montré que la dégradation thermique des PHA à chaînes latérales moyennes semble impliquer plutôt une scission de chaînes α par hydrolyse des liaisons esters.

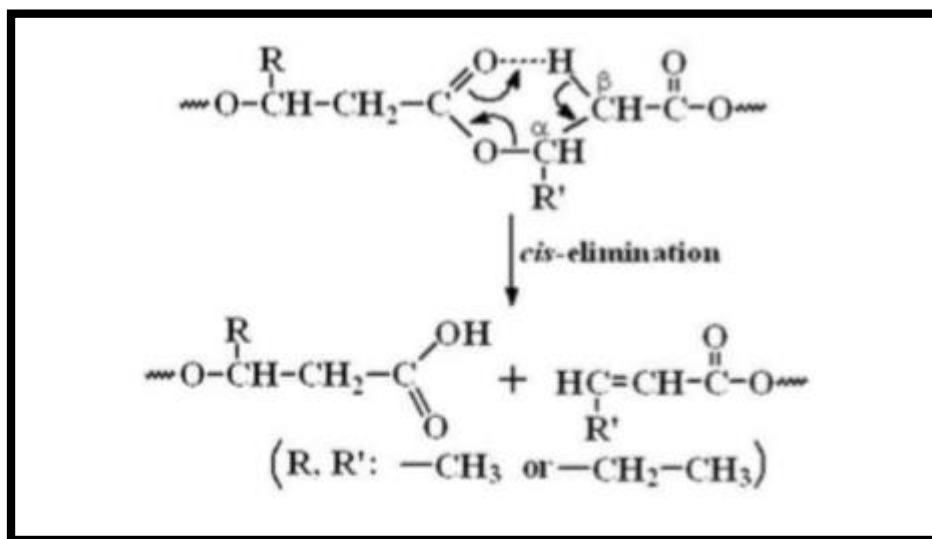


Figure I.6: Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV [12].

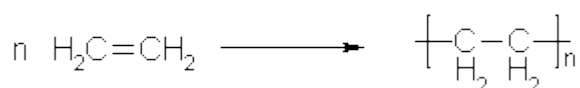
I.2.1.2. Application de PHBV :

Les applications industrielles du PHBV sont très diversifiées mettant en valeur la polyvalence du matériau, telles que : emballages alimentaires (sacs de stockage, sacs à provisions, etc.), films, pièces automobiles, carton enduit, bouteilles d'eau, etc...

Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant sa fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques.

I.3. Généralité sur les polyéthylènes :

Les polyéthylènes sont des polymères (macromolécules) qui font partie de la famille des polyoléfines. Ils sont issus de la polymérisation de l'éthylène gazeux :



Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques parmi toutes les matières plastiques. C'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation :

- à partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié (voir schéma plus loin) appelé le polyéthylène basse-densité PEbd
- à l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEhd (linéaire donc plus compact que le précédent d'où son nom).

Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEmd (moyenne densité), mais c'est en réalité un intermédiaire entre les 2 formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante qui mérite d'être développée. Il semble juste convenable de voir la répartition entre ces différentes formes sur le document suivant : [14]

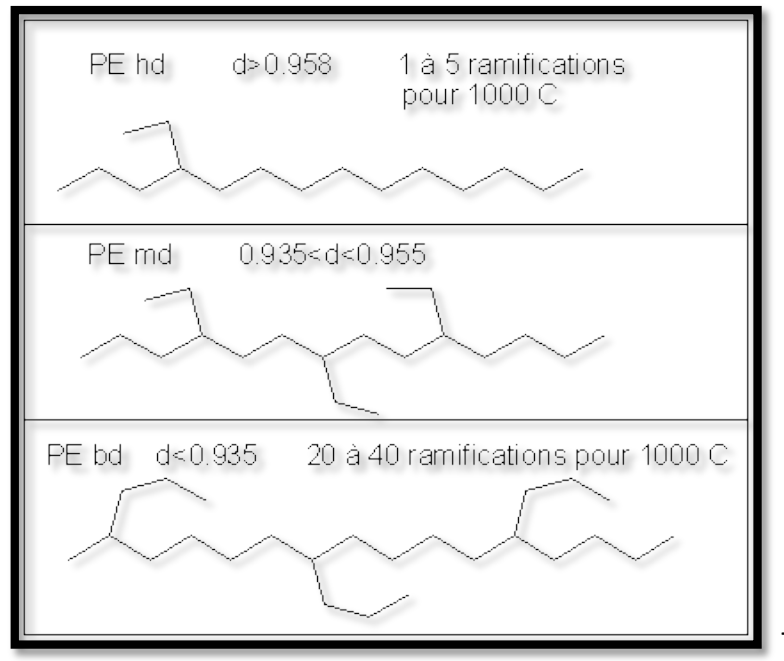


Figure I.7 : formes de PE [14]

D'un point de vue industriel, les PE utilisés sont surtout des homopolymères de l'éthylène (avec un seul motif unitaire). De même pour ce qui est de sa caractérisation, le PE doit répondre à 2 exigences :

- ✓ Être apte à subir des conditions industrielles qui le fait passer de granules à l'objet fini (film, bouteille)
- ✓ Conférer à l'objet fini les propriétés nécessaires à son usage : transparence pour un film, stabilité dimensionnelle pour une pièce injectée, absence de "neck-in" pour une enduction. [14]

I.3.1. Historique de polyéthylène :

Le PE est le polymère thermoplastique d'oléfine le plus anciennement préparé industriellement. Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; cependant, avant cette date, les chimistes d'I.G. FARBEN avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et bien plus tôt, en 1890, BAMBERGER et TSCHIRNER du polyéthylène linéaire à partir du diazométhane dissout dans de l'éther. [14]

PEBD	PEHD
1932 : lancement d'un programme de recherche sur les réactions de chimie organique effectuées à 3000 bars par le Hollandais MICHEL. 1933 : FAWCETT et GIBSON observent traces de cire blanche sur parois réacteur grâce à l'association : Éthylène+benzaldéhyde+1400bars+170°C. 1935 : ils obtiennent 8 grammes de PE dans un réacteur de 80 ml grâce à une pollution à l'oxygène. 1939 : ICI met en service une usine de 100t/an 1944 : Le procédé d'ICI fait l'objet d'une variante, la polymérisation est réalisée par BASF dans un réacteur tubulaire (4000 bars). 1946 : 24 usines fonctionnent déjà aux USA et en Grande-Bretagne.	Les études faites sur ce type de polymère se basent essentiellement sur le précédent, les travaux, qui auront pris environ 2 décennies, étant complétés par la découverte de la polymérisation par catalyse ionique de l'éthylène. 1951 : apparaissent les premiers brevets sur le PE linéaire de haute densité ; le 28 avril, dépôt par la société Standard Oil avec un catalyseur à base d'oxyde de molybdène ; le 2 août, dépôt par la société DUPONT. 1953 : brevet PHILLIPS (catalyseur à oxyde de chrome) et brevet ZIEGLER (catalyseur Ziegler-Natta). 1955 : production industrielle de PE haute densité par catalyse Ziegler. 1956 : production industrielle par PHILLIPS. 1937 : premier pilote et démarrage des études sur les procédés autoclaves et tubulaires.

Tableau I.1 repères historiques des polyéthylènes [14]

I.3.2. Les différents procédés d'obtention industrielle :

- Le procédé haute pression :

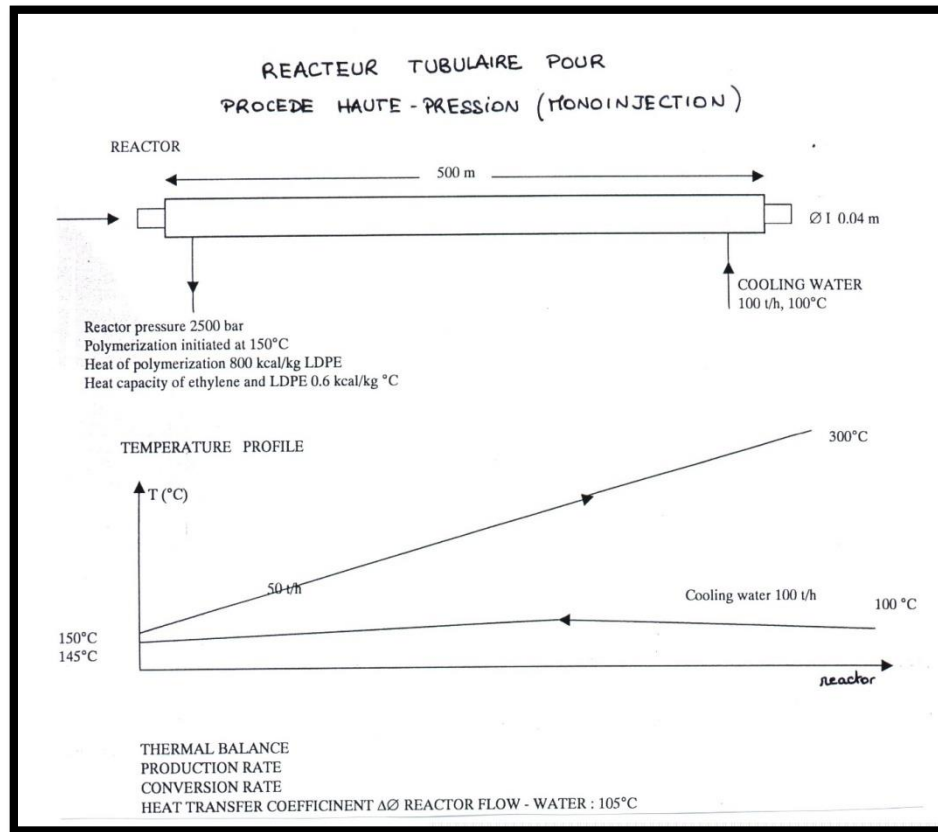


Figure I.8 : réacteur tubulaire pour procédé haut pression (mono injection). [14]

Comme il a été dit préalablement, il s'agit là du plus ancien des PE qui ait été synthétisé à des fins commerciaux.

Dans la plupart des cas, il s'agit de faire réagir l'éthylène sous une pression d'au moins 1000 bars (soit 1000 fois la pression atmosphérique) dans un réacteur tubulaire tout en maintenant la réaction dans un domaine viable de température par circulation à contre-courant d'eau.

- Le procédé basse pression :

Il ne faut pas se méprendre, le milieu de polymérisation est tout de même soumis à une pression avoisinant les 50 bars ! C'est uniquement pour le différentiel du précédent procédé que celui-ci a été baptisé " basse pression ".

C'est grâce à la présence d'un catalyseur organométallique Ziegler-Natta que va se faire la polymérisation. Le catalyseur permet d'associer autour d'un centre métallique, monomère et site actif de la molécule en croissance.

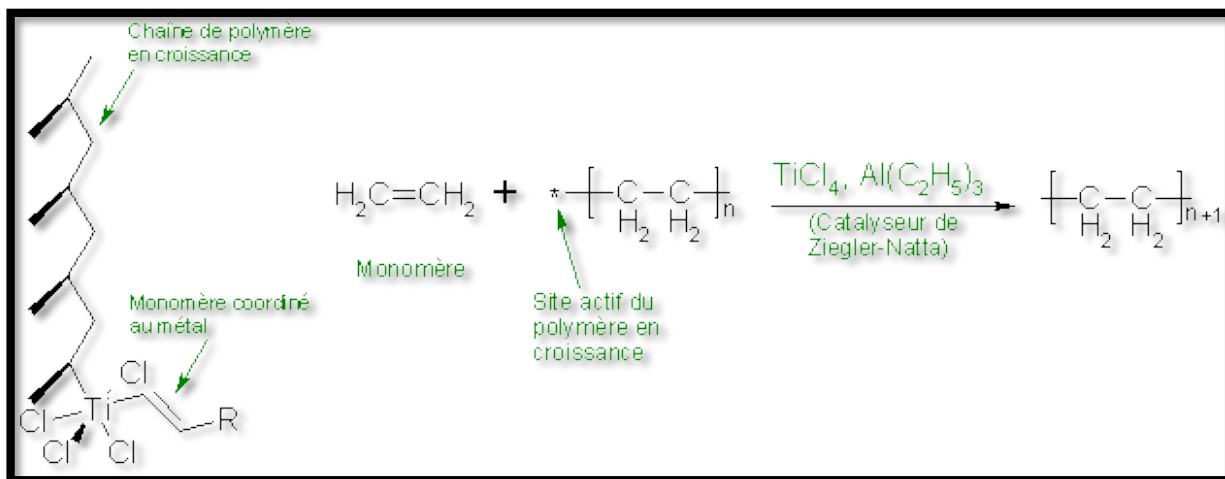


Figure I.9 : Procédé Basse Pression : catalyse de Ziegler Natta [14]

De plus, les carbones asymétriques (s'ils sont associés à différents groupements) auront la même configuration absolue. Ce qui permet d'avoir des polyéthylènes isotactiques.

Industriellement, le procédé le plus couramment employé est celui qui consiste à faire réagir catalyseur et monomère quand ils sont en suspension pour obtenir la plus grande surface de contact disponible en employant des réacteurs plus classiques. [14]

I.3.4. Les problèmes de sécurité engendrés :

Ces problèmes sont à peu près communs aux deux PE. Principalement, ils sont dus à la haute pression :

- ✓ Risques de fuites
- ✓ Risques de réactions de décomposition (coke, méthane, dihydrogène) si cette pression est associée à une haute température.

Mais il y a aussi un risque d'explosion dû au caractère très inflammable du polyéthylène.

Les mesures correctives qui sont à appliquer sont regroupées dans un strict cahier des charges. La maintenance concerne par exemple :

- ✓ La construction du réacteur dans une enceinte en béton pour le PEBD
- ✓ L'équipement du réacteur de soupapes et de joints d'explosion (PEHD)
- ✓ L'utilisation de killers (CO, CO₂...) pour contrecarrer les réactions de décomposition [14].

I.3.5. La mise en forme du PE :

Au départ, son aspect est caractérisé par une couleur blanc-laiteux, il a un toucher cireux agréable. De plus, si le PE obtenu est épais, il sera opaque, tandis que s'il est fin, il sera transparent. Bien sûr, libre à chaque producteur de procéder à une coloration par marquage, par impression, par peinture, voire même par métallation sous vide. Il faut juste signaler que les polyoléfines ont une surface difficilement adhérente.

Mais une fois obtenu, le PE va servir à fabriquer des objets de formes diverses, chacune de ses formes sera déterminée par un moule adapté dont on aura choisi dimensions et angles en fonction de l'objet à obtenir :

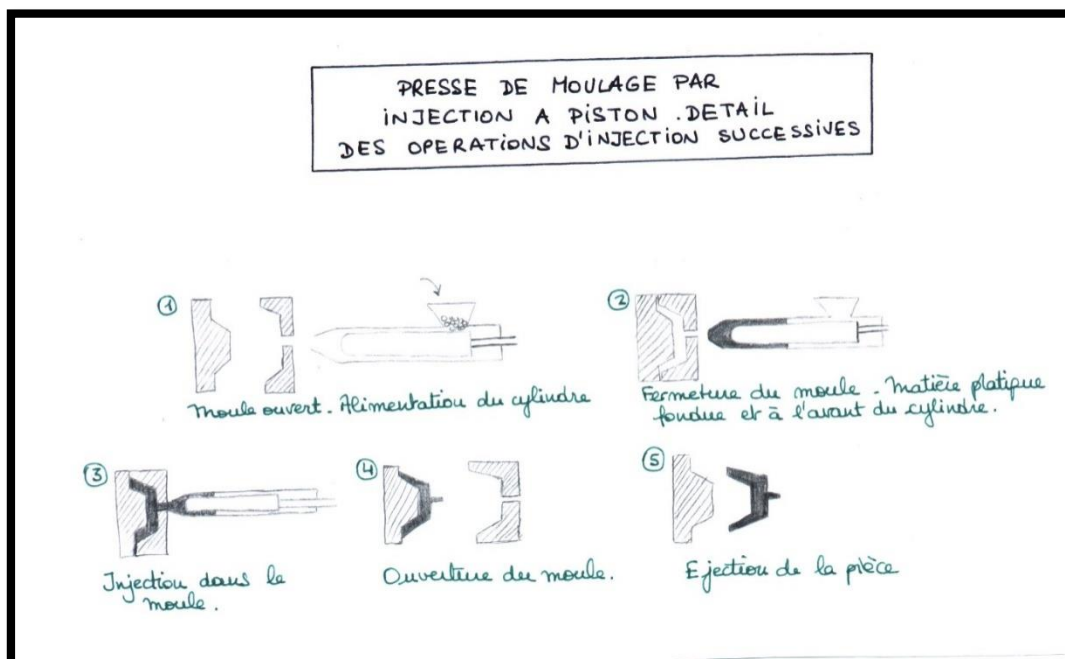


Figure I.10 : presse de moulage par injection à piston [14]

En outre, il existe des procédés de jonction afin d'assembler les différentes pièces d'un même objet entre elles :

- ✓ Pour ce qui est du collage, il est logique que, d'après ce que l'on a dit préalablement sur l'adhésion, il soit de même difficile. Il s'agit alors de préparer la surface par légère oxydation (flamage) ou par attaque chimique (acide acrylique ou anhydride maléique)
- ✓ Pour ce qui est à présent des modes de jonction par sondage, les plus courants sont ceux qui utilisent les IR (rayonnements infrarouges), les ultrasons, l'air chaud ou tout simplement par contact.

Inconvénients :

- ✓ Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.
- ✓ Sensibilité aux UV en présence d'oxygène
- ✓ Sensibilité à la fissure sous contrainte
- ✓ Mauvaise tenue à la chaleur
- ✓ Collage difficile
- ✓ Retrait important

Avantage :

- ✓ Mise en œuvre aisée
- ✓ Excellentes propriétés d'isolation électrique
- ✓ Résistance aux chocs
- ✓ Grande inertie chimique
- ✓ Qualité alimentaire [14]

I.3.6. Comparaison entre PEBD et PEHD :

Dénomination des différentes propriétés	PEBD	PEHD
Physiques et chimiques		
Masse volumique	0.915-0.935	0.945-0.960
Taux de cristallinité	65-70%	65-80%
Masse molaire moyenne	10000 g/mol	Jusqu'à 8 million de g /mol
Indice de polymolécularité	Faible	Faible
Mécaniques		
Structure	Branchée	Linéaire
Caractéristiques principales	Souplesse, transparence, soudabilité	Rigidité, résistance mécanique, résistance chimique
Contrainte au seuil (rupture)	10-13 Mpa	24-30 MPa
Module de traction	200-300 MPa	800-1200 MPa
Module de flexion	60-400 MPa	1150-1500 MPa
Thermiques		
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	Environ -110°C	Environ -110°C
Plage de t° de résistance	De -70 à +60°C	De -70 à +90°C
Retrait au moulage	1.5/3.5%	1.3/3%
Conductivité thermique	Faible	faible
(remarque : ils ont une grande résistivité électrique)		
Applications traditionnelles		
		Bouteille de lait
	Emballage industriel	Bidon d'huile
	adhésives	Flacons détergents
	Emballage alimentaire	Solides et liquides
	Emballage produits hygiéniques	Bidons produits sanitaires
	Isolation câbles téléphoniques	Bidons produits chimiques
	De télécommunication	Réservoirs à essence
	Gainage câbles téléphonique	Futs/cuves/réservoirs
	Articles ménagers	Casiers bouteilles
	Bouchons couvercles	Sacs/poubelles/palettes
	Pognées	Sachet fin
	Sacs cabas	Seaux, ménager
	Transport de l'eau	jouets
	Emballage du lait	Planches à voile
	Revêtement de pipe-line	Transport de gaz
		Doublage papier boucherie

Tableau I.2 : comparaison entre PEBD et PEHD. [14]

MELANGE
ET MISCIBILITE DES
POLYMERES

MELANGES ET MISCIBILITES DES POLYMERES

L'exploitation des biopolymères comme le PHBV a un grand intérêt dans le domaine industriel et environnemental en général car ils sont biodégradables, mais leur utilisation seule a beaucoup d'inconvénients (limites), et pour cette raison, il est nécessaire d'effectuer quelques modifications sur ces polymères ; le renforcement par des nanocharges ou la voie mélange ou par incorporation d'un compatibilisant peuvent être la solution aux limitations que connaissent les biopolymères.

Dans cette partie nous allons donner quelques aspects sur les mélanges des polymères et l'effet de l'ajout d'un compatibilisant sur la miscibilité du mélange.

I.4. Mélanges des polymères :

Le mélange de polymères est un concept qui implique le mélange de deux polymères ou plus pour obtenir des propriétés désirées ou optimisées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de nouveaux modes de polymérisation [15]. Les propriétés des mélanges dépendent de plusieurs paramètres. Souvent la miscibilité des constituants n'est pas forcément recherchée car la plupart des polymères sont non miscibles. Dans ce-cas-là, le terme adéquat est compatibilité et beaucoup de travaux de recherche sont consacrés pour améliorer la compatibilité entre les constituants du mélange.

I.4.1. Définition des Mélanges Polymériques :

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [16]. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de Préparation [17].

I.4.2. L'importance des mélanges de polymères :

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermique, offrent également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Il offre aussi des bénéfices économiques ; (c'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc).

Les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liées soit aux produits soit aux producteurs [17].

Les raisons liées à la préparation d'un mélange bien déterminé consistent en :

- ✓ Développement d'un matériau répondant à des exigences précises
- ✓ Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher
- ✓ L'amélioration d'une propriété spécifique
- ✓ Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client
- ✓ Recyclage des rebuts industriels.

Par ailleurs, les raisons reliées aux producteurs se résument essentiellement en :

- ✓ Une meilleure transformation et uniformité du produit,
- ✓ La réduction du nombre de grades devant être stockés ou produits et de ce fait, des économies énormes peuvent être faites sur l'espace et le capital investi [15].

I.4.3. Utilisations des mélanges dans l'industrie :

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux).

La réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût, la diminution du nombre de grades à produire et des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique).

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les mélanges de polymères peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères.

De nos jours, les mélanges représentent quelques 30% de la consommation mondiale de matières plastiques. Cette part est en constante augmentation de près de 10% depuis plus de 10 ans [18].

I.4.4. Comment concevoir un mélange de polymère ?

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération :

Etape 1 : Définir les propriétés physiques et chimiques que le mélange idéal doit avoir.

Etape 2 : Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés.

Etape 3 : Tabuler les avantages et les inconvénients des polymères sélectionnés.

Etape 4 : De la liste des polymères candidats, sélectionner ceux qui assurent le plus la complémentarité des propriétés.

Etape 5 : Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou utiliser la méthode de les rendre compatibles.

Etape 6 : Examiner l'aspect économique, le prix des polymères, le coût de compatibilisation de maintenance...etc. Si le coût est élevé, se revenir à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères.

Etape 7 : Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini.

Etape 8 : Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, concentration d'ingrédients, quantité de compatibilisants.

Etape 9 : Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie, par exemple celle de cristallisation, réaction chimique...etc.

Etape 10 : Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si la morphologie ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8 [19].

I.4.5. Types des mélanges de polymères :

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères :

Les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscible et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles.

Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [20].

On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en quatre groupes :

I.4.5.1. Mélanges miscible :

C'est un mélange de polymère qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles. Le PS avec le PVME (polystyrène/polyvinylmethylether) et le PVC avec le PBT [21].

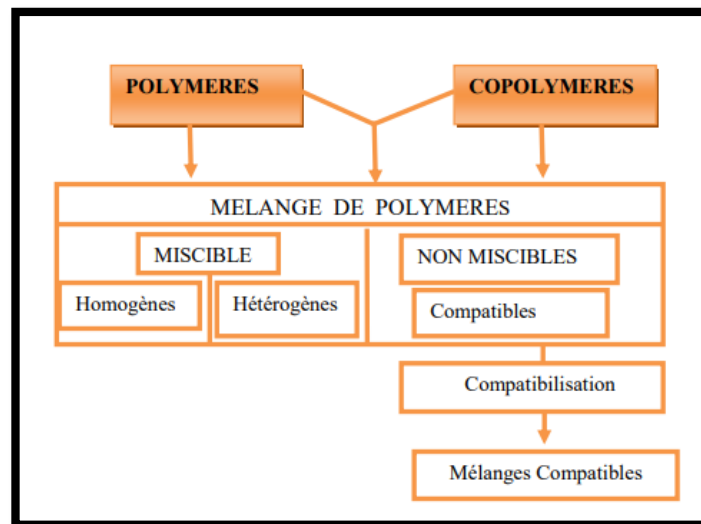


Figure I.11 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [21].

I.4.5.2. Mélange de polymères partiellement miscibles :

Ce sont les mélanges dont la miscibilité mutuelle correspond seulement à certains rapports. On peut citer à titre d'exemple le mélange (PC/SAN) et le polystyrène avec le Polycarbonate (PS/PC) [22].

I.4.5.3. Mélanges de polymères totalement incompatibles :

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange PVC/PE, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [23].

I.4.5.4. Mélange de polymères compatibles :

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont

la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciale [24].

I.4.6. Morphologie des mélanges polymères

De par leur nature macromoléculaire, la plupart des polymères sont immiscibles. Ainsi, le mélange de deux polymères donne un système hétérogène avec deux phases distinctes car la miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique gouvernée par l'énergie libre de mélange, ΔG_m qui est définie comme :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m.$$

ΔH_m : étant l'enthalpie de mélange,

T : la température,

ΔS_m : l'entropie de mélange.

Un mélange miscible est un système homogène vérifiant l'inéquation suivante : $\Delta G_m < 0$.

En général, la morphologie de ces mélanges multiphasés dépend fortement de leur composition, des propriétés viscoélastiques de chaque constituant, de la tension interfaciale entre les phases et des conditions de mélange.

Aux faibles concentrations, ces mélanges présentent une morphologie constituée d'inclusions (la phase dispersée) contenues dans une matrice (la phase continue). Selon les conditions de mélangeage de l'ensemble {matrice + inclusions}, les inclusions peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou fibrillaire. Les mélanges binaires de polymères présentent globalement deux types de morphologie : phase dispersée dans matrice ou co-continuité. A mesure que la quantité de phase dispersée augmente au-dessus du seuil de percolation, la continuité de la phase dispersée augmente et atteint une région de co-continuité. La co-continuité dans un système A/B peut-être définie comme une gamme de concentration où chaque phase est continue. Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont résumées sur les illustrations

de la Figure I.12. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères A et B pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- ✓ Une morphologie particulière où le polymère B est dispersé au sein du polymère A
- ✓ Une morphologie co-continue où les deux phases sont interconnectées
- ✓ Une morphologie particulière, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère A dans le polymère B.

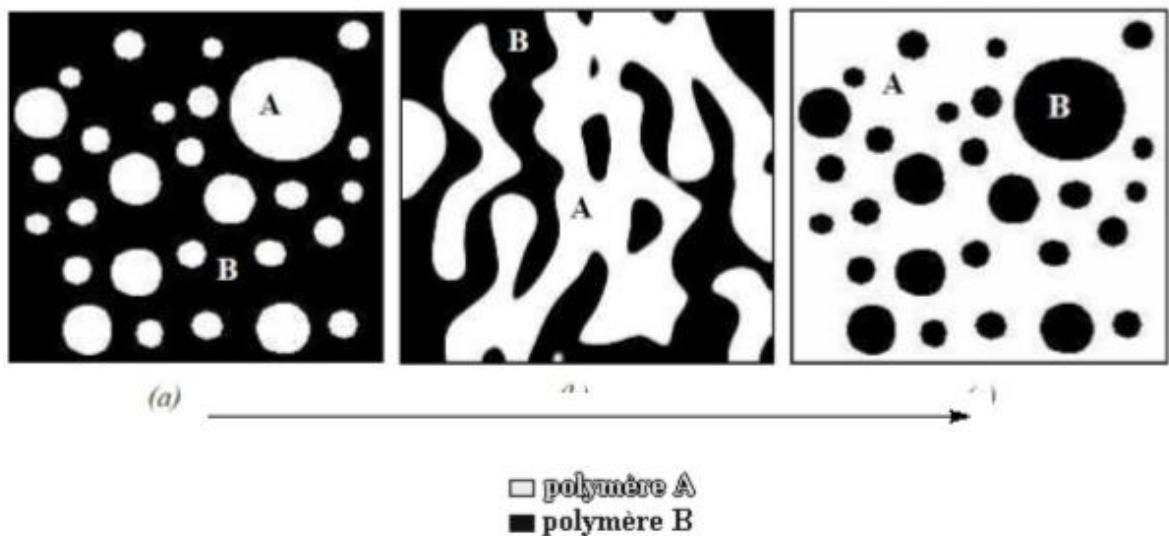


Figure. I.12: Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée (a), les phases A et B sont co-continues (b) ou la phase A est continue (c).

I.5. Techniques de caractérisation :

L'étude des systèmes polymérique binaires, surtout pour les mélanges est une étude récente mais la complexité de ce système demande des techniques de caractérisation spécifique pour mieux éclaircir le comportement des phases de ces mélanges, telle que :

I.5.1. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR-TF) :

La spectroscopie infrarouge utilise un interféromètre pour l'acquisition de données et une transformation de Fourier numérique pour le traitement des données.

L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituant la molécule. Cette dernière, initialement à l'état quantique E, peut passer à un état excité, si la condition de résonance est respectée.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

L'intensité de l'absorption est déterminée par la probabilité de transition entre le niveau fondamental et le niveau excité. Ces transitions ne sont permises que si elles associent à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire.

I.5.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg. Ce dernier peut être directement déduit par le biais de l'équation (loi de Bragg)[25] ci-dessous :

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

d est la distance interréticulaire.

θ est l'angle d'incidence des rayons X.

n est un entier.

λ est longueur d'onde des rayons X. [26].

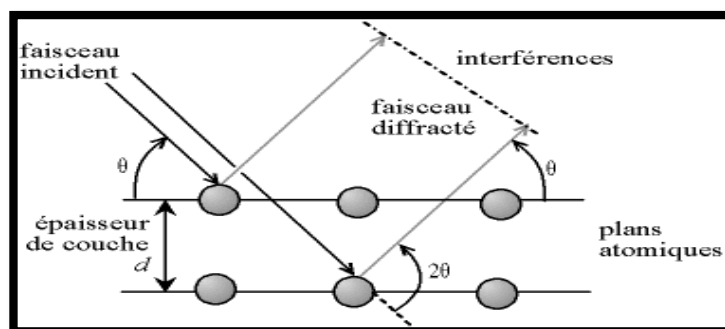


Figure I.13: Principe de la loi de Bragg.

II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie. Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » et donne une information topographique de l'échantillon.

II.5.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc...)

I.5.5. Caractérisation par Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Cette technique est utilisée pour étudier les différentes transitions thermiques des polymères lorsqu'ils subissent une variation de température. Son principe de fonctionnement est de mesurer la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température. Lorsqu'une différence de température est générée entre l'échantillon et la référence, le calorimètre ajuste la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence.

La DSC permet de détecter :

- ✓ La transition vitreuse (T_g) caractérisée par un changement de pente endothermique.
- ✓ Le pic de fusion (phénomène endothermique).
- ✓ Le pic de cristallisation (phénomène exothermique).

I.6. Compatibilité des Mélanges :

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, et la compatibilisation d'un mélange de polymères immiscibles est de loin la méthode la plus appropriée pour la conversion d'un système hétérophasique en un alliage hautement performant, caractérisé par des propriétés stables et reproductibles. Aussi, puisque les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses constituants et de leurs concentrations mais, aussi de la morphologie différents auteurs ont fait le point à un instant donné sur les méthodes utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères [27-28]. L'étude de ces articles permet de se faire une idée de l'origine des voies de compatibilisation et de leur développement dans le temps.

I.6.1. Objectifs de la Compatibilisations :

Les fonctions essentielles que doit remplir une compatibilisation sont généralement les suivantes :

- 1) La réduction de la tension interfaciale qui constitue le principal obstacle à l'obtention d'un degré de dispersion idéal et conduit à des systèmes instables. La compatibilisation a donc pour rôle d'engendrer une dispersion fine de la phase dispersée dans la matrice polymérique,

- 2) Garantir que la morphologie générée ne soit pas détruite durant les procédés ultérieurs de transformation,
- 3) Augmenter l'adhésion entre les différentes phases pour un transfert de contraintes très efficace entre elles. Ceci permet de prévenir la rupture catastrophique des défauts initiés au niveau de l'interface [29-30].

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs cités ci-dessus peut être plus ou moins bien atteint [31].

I.6.2. Les méthodes de compatibilisation :

Pour parvenir à une bonne compatibilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules, pour cela les stratégies de compatibilisation des mélanges de polymères sont différentes et leur choix est intimement lié à la structure des matériaux mélangés et à l'existence de l'équipement adéquat pour la réalisation du mélange désiré. De façon globale, la compatibilisation d'un système de polymères peut être achevée par deux voies essentielles :

- 1) l'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptée, susceptible d'interagir avec chacune des phases en présence ;
- 2) la formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les phases au cours de la préparation du mélange.

Ces deux techniques sont décrites plus en détails dans les paragraphes suivants :

I.6.2.1. La compatibilisation non réactive (Utilisation d'un copolymère préformé) :

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide (figure I.13).

Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases

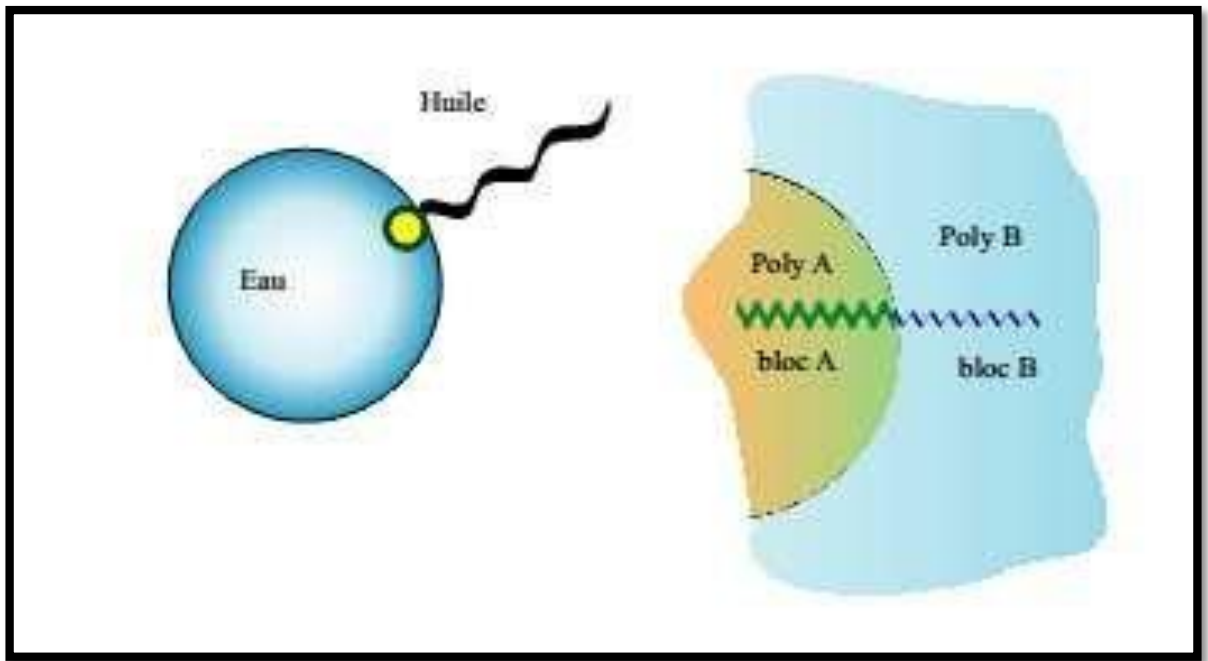


Figure I.14 : Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange [31].

Par analogie, un copolymère pourra être utilisé comme compatibilisant, s'il peut présenter des interactions avec chacune des phases en présence. De fait, la nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère jouent un rôle sur son effet émulsifiant, et (La figure I.14), montre que le compatibilisant doit migrer vers l'interface

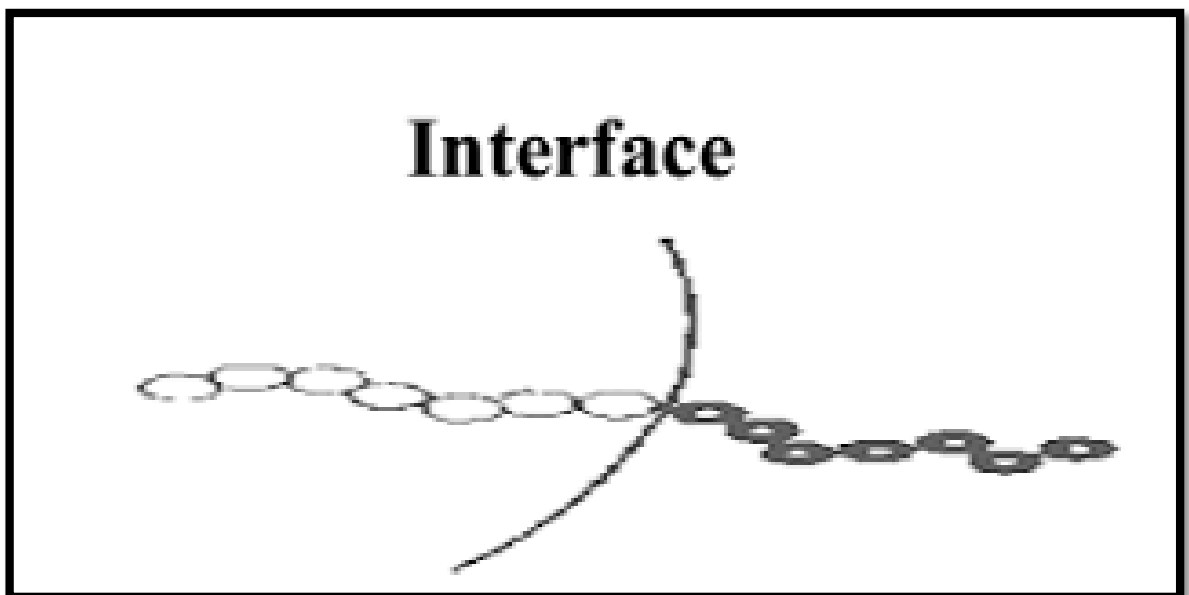


Figure I.15: Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène. [32].

Ce copolymère doit être synthétisé de façon à :

- ✓ Maximiser la miscibilité de ses segments avec les constituants du mélange,
- ✓ Minimiser son poids moléculaire de façon à avoir une valeur juste suffisante pour permettre de créer des interactions,
- ✓ Incorporer une quantité suffisante pour compatibiliser le système et réduire au maximum la possibilité de formation de micelles.

I.6.2.2. La compatibilisation réactive (in-situ) :

Le principe de cette méthode de compatibilisation est la formation in-situ de l'agent émulsifiant à l'interface entre les phases par réaction de couplage entre des chaînes macromoléculaires réactive.

I.6.3. Effet du taux de copolymère :

Théoriquement, quelques pourcents de copolymère dibloc symétrique suffisent pour compatibiliser un mélange de polymères immiscibles [33].

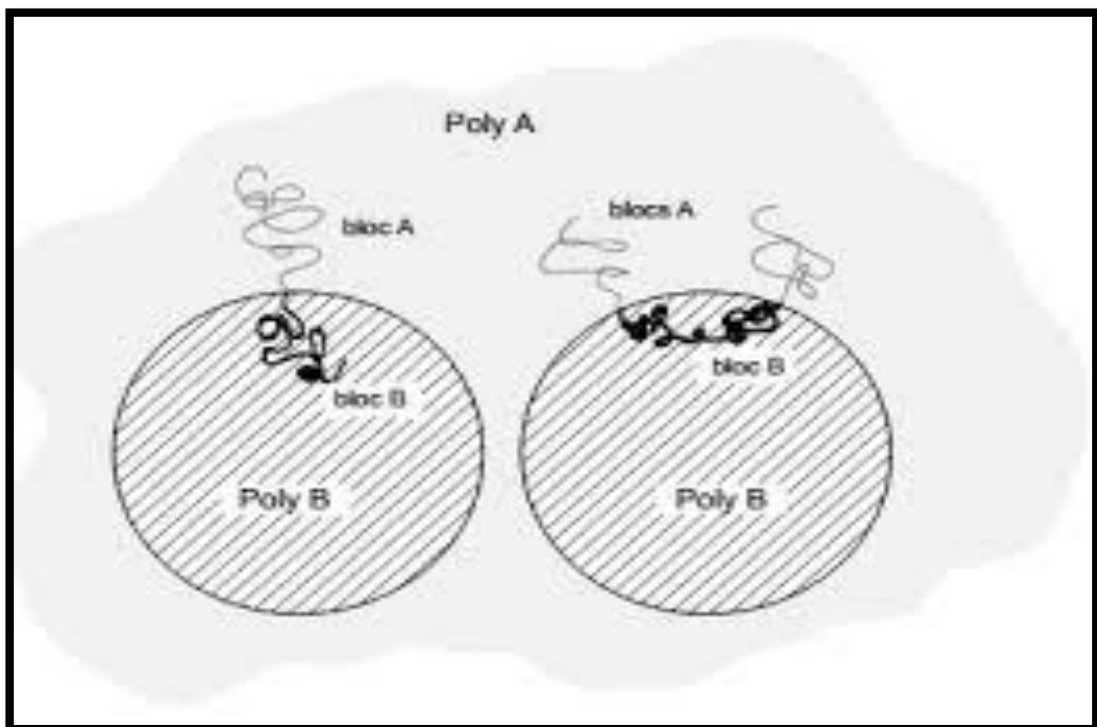


Figure I.16: Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface [33].

Expérimentalement, la taille des particules de phase dispersée a tendance à diminuer quand le taux de copolymère ajouté dans le milieu augmente, puis se stabilise ou augmente en fonction de la nature du copolymère [34]. Cependant, quelques pourcents en poids de copolymère dibloc symétrique sont suffisants pour diminuer fortement la taille moyenne des domaines de phase dispersée [35], ceci a également été montré théoriquement [36]. Cette quantité n'est pas forcément suffisante pour stabiliser le mélange. Il a été estimé que 5% et 20% de la surface des particules doivent être recouverts pour supprimer respectivement la coalescence en dynamique et la coalescence en statique. Parfois, un taux de copolymère plus important est nécessaire. Les écarts observés entre théorie et expérience résultent de deux phénomènes superposés :

- ✓ Les chaînes de copolymère doivent diffuser vers l'interface. La cinétique de diffusion dépend de la viscosité du milieu mais aussi de la longueur des chaînes de copolymère.
- ✓ Il est possible que des micelles de copolymère se forment dans l'une ou l'autre des phases.

I.6.4. L'agent de compatibilisant :

La résistance d'une interface ou l'adhésion interfaciale entre deux phases non miscibles peut être améliorée par l'ajout d'un tiers corps se localisant à l'interface et augmentant le degré d'enchevêtrement entre les deux phases. Ce polymère assure le contrôle de la morphologie et la stabilité du système biphasique en créant, de part et d'autre, des interactions avec les phases en présence. Ce tiers corps peut prendre différents noms : agent de couplage, promoteur d'adhésion, compatibilisants ou agent interfaciale [37]. Ils peuvent être distingués, par leur caractérisation physico-chimique et classés dans deux catégories différentes.

I.6.4.1 Les agents inter-faciaux :

Les polymères greffés ou en blocs peuvent agir comme des émulsifiants en réduisant la tension superficielle des deux polymères et en augmentant leur adhésion inter-faciale.

I.6.4.2 Les copolymères statistiques :

Ils montrent des propriétés intermédiaires entre les homopolymères du mélange, ils peuvent agir comme compatibilisant vu qu'ils modifient l'adhésion et la structure [38].

I.6.5. Mode d'addition du compatibilisant :

Le mode d'addition du compatibilisant influence sensiblement les propriétés finales du mélange, dans la mesure où il agit sur la capacité du compatibilisant à migrer, vers l'interface. Cimmino et al [39]. Ont analysé deux types de mélanges compatibilisants savoir :

I.6.5.1. Le mélange en une seule étape :

Qui consiste à introduire les trois composants simultanément dans le mélangeur dans le mélangeur, il présente une morphologie assez grossière et une faible résistance au choc.

I.6.5.2. Le mélange en deux étapes :

Dans lequel le compatibilisant qui forme la phase dispersée est mélangé séparément avant le mélange final, la morphologie dans ce cas est beaucoup plus fine, sa résistance à l'impact est nettement meilleure [40].

I.6.6. Illustrations de l'effet de la compatibilisation :

Les compatibilisants tels que les copolymères en bloc ou greffés sont ajoutés au système pour de nombreuses raisons [40,41].

I.6.6.1. Diminution de la tension interfaciale :

En se positionnant à l'interface, le copolymère compatibilisant joue le rôle de surfactant et de fait provoque une diminution de la tension interfaciale.

Ceci a été vérifié expérimentalement par des mesures de tension interfaciale entre le polymère constituant la phase dispersée et un mélange matrice/compatibilisant [42].

La diminution de tension interfaciale mesurée dépend de la nature et de la structure du copolymère compatibilisant.

I.6.6.2. Stabilisation de la morphologie :

La suppression de la coalescence est expliquée par [43, 44] (figure I.16) :

La diminution de mobilité interfaciale, Le gêne stérique provoqué par la présence des chaînes de copolymère compatibilisant à l'interface.

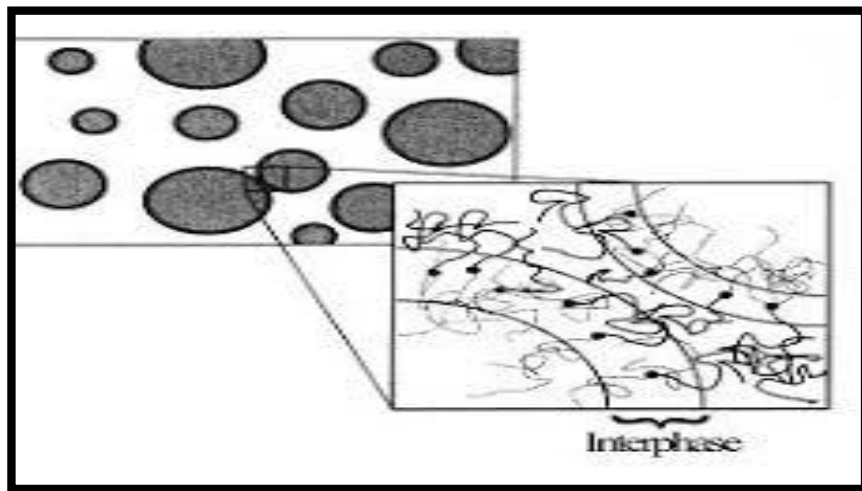


Figure I.17: Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence [45]

I.6.6.3 Diminution de la taille de la phase dispersée :

La diminution de la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée ne résulte pas uniquement de la diminution de la tension interfaciale entre les phases en présence du compatibilisant. Son effet est superposé à la suppression de la coalescence.

Certains auteurs ont cherché à séparer l'effet de la diminution de tension interfaciale et l'effet de la suppression de la coalescence, dans le cas particulier de mélange PP/PET compatibilisés par différents copolymères [46]. L'effet de la suppression de la coalescence est au moins égal à celui lié à la diminution de la tension interfaciale.

I.6.7. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation :

Les avantages et les inconvénients des deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrés sont résumés dans le tableau I [45,39].

Méthode	Ajout d'un copolymère Préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	- Contrôle du taux ajouté dans le milieu. - Maîtrise de la structure du copolymère.	- Formation du copolymère à l'interface. - Nombreuses structures possibles. - Une seule étape de mise en œuvre.
Inconvénient	- Diffusion du copolymère vers l'interface. - Formation de micelles de copolymère. - Préparation du copolymère	- Diffusion des espèces réactives vers l'interface. - Taux de réaction faible. - Présence d'un excès de réactifs.

Tableau I.3 : Comparaison des deux méthodes de compatibilisation.

De fait, différentes constatations ont pu être faites dans les études comparant ces deux méthodes [39] :

- ✓ Le taux de copolymère nécessaire pour atteindre la même taille moyenne de phase dispersée est plus important dans le cas de l'ajout d'un copolymère préformé.
- ✓ La distribution des tailles des domaines de phases dispersée est plus large dans les mélanges compatibilisés par un copolymère préformé, peut-être du fait de l'existence de micelles.
- ✓ Le temps nécessaire à l'établissement d'une morphologie à l'équilibre, dans les mêmes conditions de mélange, est plus court dans le cas de la compatibilisation réactive.

Pour ces deux méthodes de compatibilisation, l'aspect mise en œuvre du mélange est important. Pour obtenir une bonne dispersion et une compatibilisation efficace, il faut un bon mélange pendant la préparation du matériau.

PARTIE

PRATIQUE

CHAPITRE II

MATERIAUX ET

METHODES DE

CARACTERISATION

CHAPITRE II

MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

Ce chapitre est consacré aux matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les différents procédés de formulation et de mise en forme employés pour la réalisation des mélanges. Enfin, nous détaillerons la technique de caractérisations utilisés au cours de l'étude.

II.1. Matériaux :

Les constituants des mélanges utilisés sont le PHBV et le PEBD (sans/avec le PEEAMA) tout en variant le taux massique.

II.1.1. Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) :

La matrice utilisée est le copolymère Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) commercialisé par la société TiananBiologicMaterial (Chine) sous le nom Enmat® Y1000P, est une résine thermoplastique qui peut être utilisée dans le moulage par injection, le thermoformage et l'extrusion. Le PHBV est fabriqué par fermentation et est 100% biosourcé et 100% biodégradable.



Figure II.1 : Aspect physique de PHBV Enmat® Y1000P

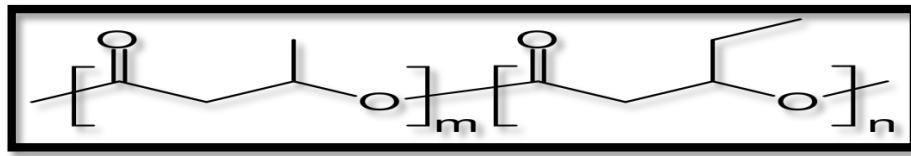


Figure II.2 : Structure chimique du PHBV

Ce matériau résiste à la chaleur jusqu'à 160 ° C, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le **tableau II.1**.

Propriétés	Valeurs
Densité	1,25
Température de fusion(°C)	165-175
Température de transition vitreuse (°C)	5
Température de dégradation (°C)	200
Indice de fluidité(g/10 min)	15 à 30

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P[47,48].

II.1.2. Poly éthylène base densité (PEBD) :

Le poly éthylène base densité utilisé dans notre travail est le lotrene ® FE8000, ce dernier est une nuance sans additif principalement recommandée pour les applications légères et moyennes application de film avec de bonnes propriétés optiques et une rigidité moyenne.



Figure II.3 : Aspect physique de Lotrene ® FE8000.

Les principales caractéristiques du PEBD utilisé sont regroupées dans le **tableau II.2**

Propriétés	Valeurs
Indice de fluidité	0.8 g/10min
Densité à 23°C	0.923 g/cm ³
Point de fusion cristalline	112°C
Point de ramollissement Vicat	95 °C
Résistance à la traction à élasticité	16/12 MPa
Résistance à la traction à la rupture	24/22 MPa

Tableau II.2 : Principales caractéristiques de lotrene ® FE8000(PEBD).

II.1.3. Poly (ethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic-anhydride):

Le compatibilisant utilisé est le PEEAMA commercialisée par la société Aldrich. Il contient une fonctionnalité anhydride disponible pour la dérivatisation ou la réticulation.

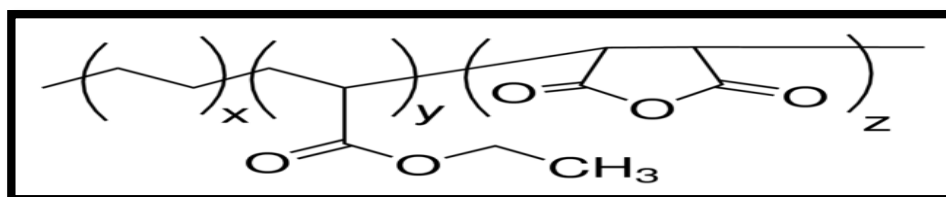


Figure II.4 : La structure chimique de le PEEAMA [49]

Les caractéristiques de PEEAMA sont résumées dans le **tableau II.3**[49].

Forme	Granules
Indice de fusion(190°C ;2.16Kg)	7g/ 10min
Température de transition vitreuse (°C)	≤ 40
Densitéà 25°C(g/ml)	0.94
Composition	Acrylate d'éthyle 32% / anhydride (1.2/2.5)%

Tableau II.3 : Principales caractéristiques du compatibilisant (PEEAMA).

II.2. Formulation et mise en forme des matériaux :

✓ Appareillage

La préparation des mélanges a été réalisée à l'aide d'une mini-extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005 au sein de Laboratoire des Matériaux Organique (LMO) de l'université de Bejaia.

Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et de deux vis co-rotatives. Un levier dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal pour retourner par le haut dans l'extrudeuse.

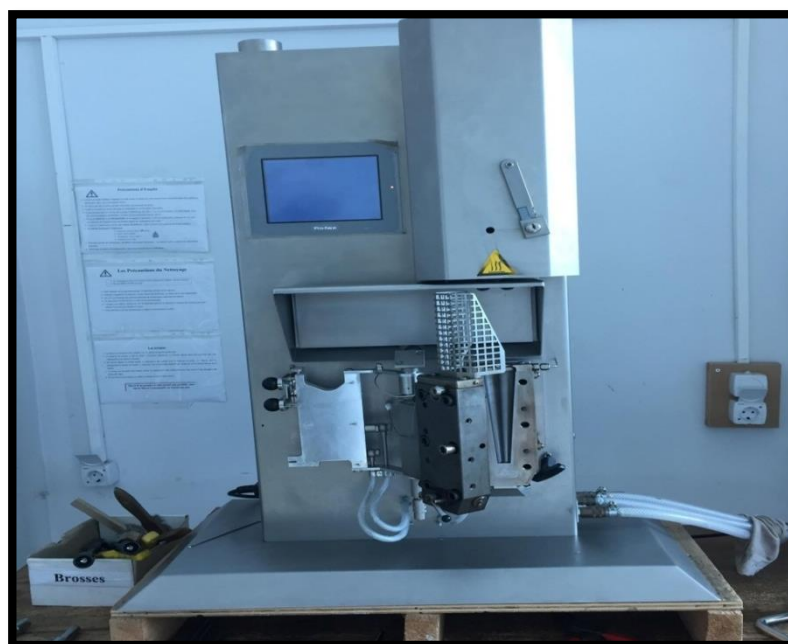


Figure II.5 : Mini-extrudeuse de marque Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005.

✓ Mode opératoire

Les granules de PHBV et PEBD sont préalablement étuvés pendant 24h à 60°C et 40°C afin de diminuer au maximum le taux d'humidité, les deux polymères sont ensuite pesés selon les compositions massiques présentées en **tableau II.4**. Puis les mélanges sont manuellement incorporés dans une mini extrudeuse bis vis de marque (5&15

Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005) (**Figure II.5**) dont les vis tournent à une vitesse de 80 tr/min pendant 7 min.

La température de fusion (malaxage) a été fixée à 180°C pour la matrice ainsi que leurs mélanges avec ou sans compatibilisant. La fraction massique du compatibilisant utilisée est fixée à 5%.

For mulation	PHBV/PEBD/PEEAMA (%)	PHBV(g)	PEBD(g)	PEEMA (g)
PHBV	100/0/0	13	-	-
PHBV₇₀/PEBD₃₀	70/30/0	9,1	3,9	-
PHBV₅₀/PEBD₅₀	50/50/0	6,5	6,5	-
PHBV₇₀/PEBD₃₀/PEEAM A₅	67,5/27,5/5	8,775	3,575	0,65
PHBV₅₀/PEBD₅₀/PEEAM A₅	47,5/47,5/5	6,175	6,175	0,65

Tableau II.4:Code et Composition des différents mélanges

Les formes des extrudats obtenus lors de la formulation des mélanges PHBV/PEBD sans/avec PEEAMA à des différents fractions massiques sont représentés dans la figure II.6

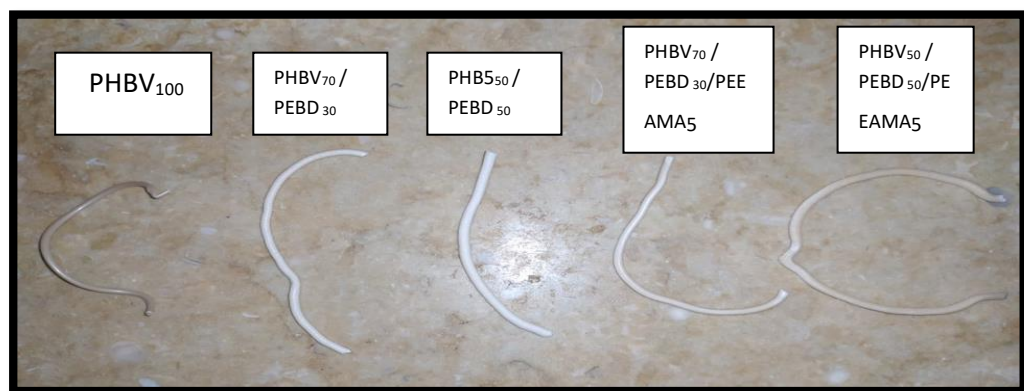


Figure II.6 :les extrudats élaborées par voie fondu.

II.3. Technique de caractérisation :

La connaissance détaillée et l'étude de tous les systèmes PHBV/PEBD élaborés nécessite l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses telle que :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

✓ Principe

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les molécules organiques soumises à ce rayonnement absorbent ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration. Suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon ou de sa surface analysée est obtenu

L'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert [50] :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

C (mol.m⁻³) : concentration de l'espèce absorbante

L (m) : longueur du trajet optique

ϵ (mol⁻¹ .m²) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

✓ Appareillage

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « Agilent Cary 630 FTIR Spectromètre », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 600 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des films de quelques micromètres d'épaisseur.



Figure II.7: Appareillage du spectromètre < FT-IR-ATR > associé au microordinateur.

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à la caractérisation par IR-TF des mélanges PHBV/PEBD (élaborés par voie fondue) sans et avec compatibilisant en prenant en considération la variation de taux massique.

III.1. Caractérisation structurale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR) :

III.1.1. Analyse du spectre IR-ATR du PHBV 100% :

Le spectre IR de la Figure III.1 est relatif au PHBV vierge. Les différents pics vont permettre de caractériser tous les groupements fonctionnels ayant une bande de transmittance située entre 600 à 3500 cm^{-1} .

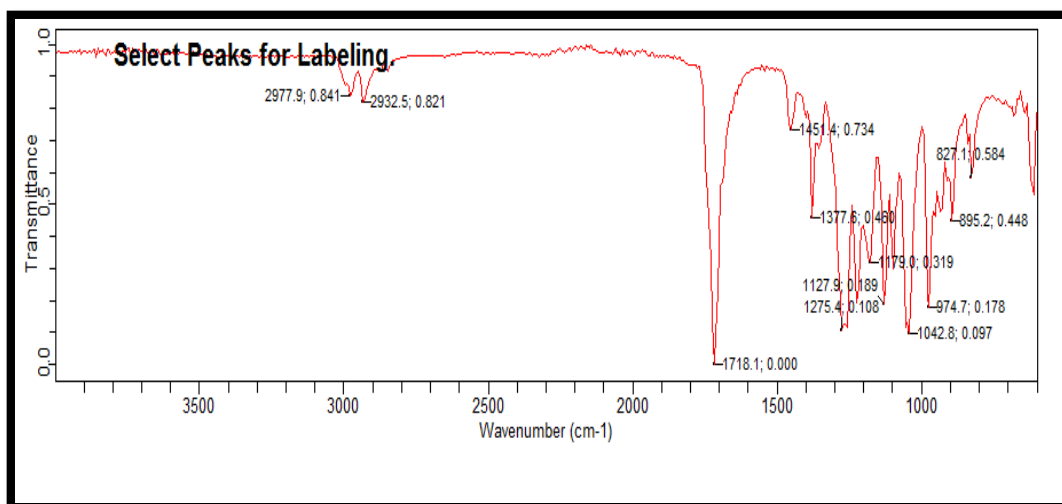


Figure III.1 : Spectre IR-ATR du PHBV vierge (100%).

- ✓ Les bandes observées à 2977.9 et 2932.5 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du PHBV (figure III.1) sont attribuées respectivement à l'élongation asymétrique et symétrique des C-H dans le groupe méthyle CH_3 .
- ✓ La déformation asymétrique et symétrique du groupe CH_3 provoque une absorption pour des nombres d'onde respectifs de 1451.4 et 1377.5 cm^{-1} .
- ✓ La bande intense et nette à 1718.1 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$ des parties cristallines dans le PHBV [51].
- ✓ Les bandes d'absorption d'élongation C-O-C sont situées à 1179 et 1042.8 cm^{-1} .
- ✓ La bande à 1275.4 cm^{-1} est affectée à la vibration du groupe méthylène (CH_2).
- ✓ Un pic assez faible situé à 3425 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison $-\text{OH}$.
- ✓ Une série de pics entre 600 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C.

III.1.2. Analyse des spectres IR-ATR des matériaux hybrides :

L'influence de l'ajout d'un compatibilisant (PEEAMA) aux différentes matrices a été étudiée par spectroscopie IR-ATR afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire, les figures ci-dessous sont reliées aux mélanges :

PHBV₅₀/PEBD₅₀,

PHBV₇₀/PEBD₃₀,

PHBV₅₀/PEBD₅₀/PEEAMA,

PHBV₇₀/PEBD₃₀/PEEAMA respectivement.

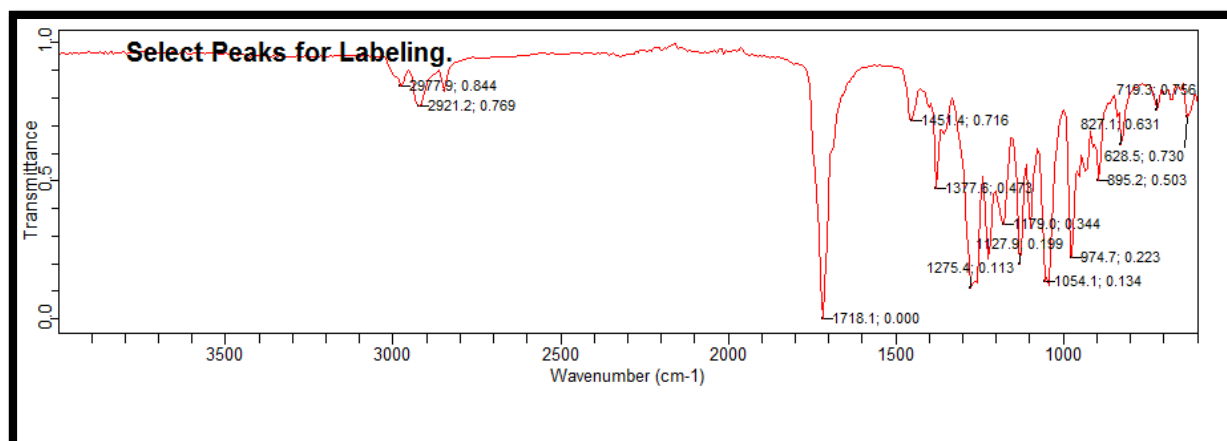


Figure III.2: Spectre IR-ATR du mélange PHBV₅₀/PEBD₅₀

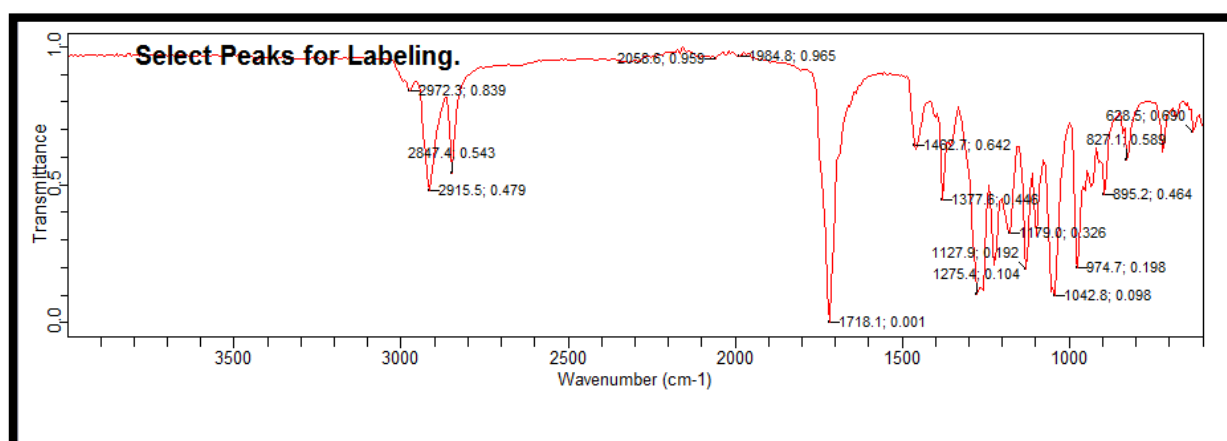


Figure III.3: Spectre IR-ATR du mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀

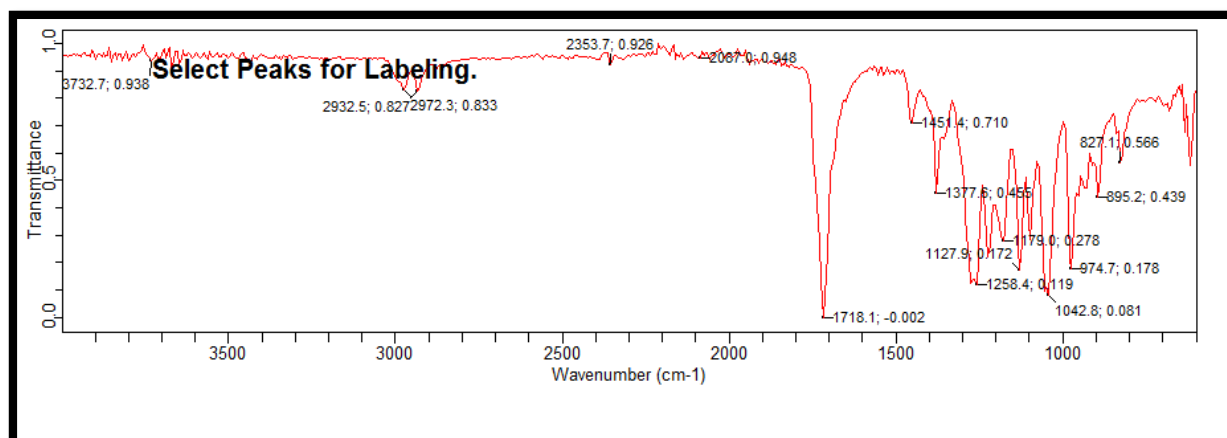


Figure III.4 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV₅₀/PEBD₅₀/PEEAMA

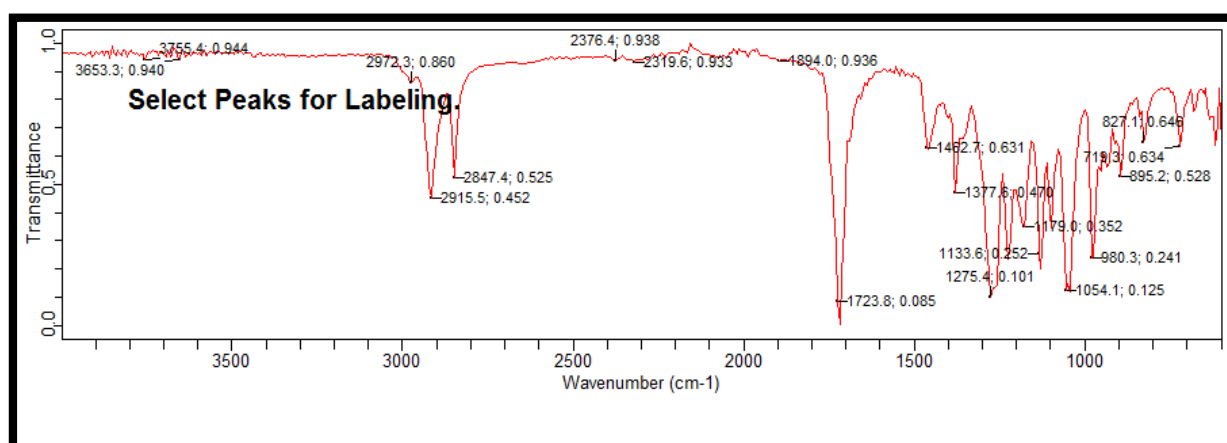


Figure III.5 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀/PEEAMA.

Le déplacement du pic de transmittance des carbonyles pour les mélanges PHBV/PEBD dans la région de 1800 à 1650 cm^{-1} sont intéressants à étudier car les interactions peuvent influencer la position de ces bandes caractéristiques dans les mélanges. Notons d'abord que tous les changements observés avec l'incorporation du compatibilisant sont relativement analogues quel que soit le type de mélanges (c'est-à-dire 50/50 ou 70/30). Les Figures (III.2, III.3, III.4, III.5) révèlent que le pic de transmittance, attribué à la transmittance du groupe carbonyle, reste à la même longueur d'onde pour les

matériaux PHBV₅₀/PEBD₅₀, PHBV₇₀/PEBD₃₀, PHBV₇₀/PEBD₃₀ et PHBV₅₀/PEBD₅₀/PEEAMA mais l'intensité des bandes augmente régulièrement avec l'incorporation du compatibilisant.

Le mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀/PEEAMA montre un pic nettement décalé et une intensité plus élevée par rapport au mélange vierge à une longueur d'onde de 1723 cm⁻¹. Ce résultat serait dû à la présence des interactions favorables entre les phases immiscibles du PHBV et PEBD en présence de l'agent d'interface.

De plus, cette intensité plus prononcée peut-être interprétée comme un résultat du changement de l'environnement moléculaire local au cours de la cristallisation [51].

D'après les Figures (III.2, III.3, III.4, III.5), on observe que le spectre IR-TF des échantillons présente plusieurs bandes de transmittance entre 1400 à 600 cm⁻¹ pour lesquelles les intensités augmentent avec la compatibilisation. Cette augmentation est liée à la vibration des groupements fonctionnels présents sur le compatibilisant et les deux polymères.

III.2. Conclusion :

D'après la caractérisation par IRTF-ATR faite sur les mélanges PHBV/PEBD avec/sans compatibilisant, on note que l'allure générale des spectres récoltés ne change pas d'un échantillon à l'autre. L'intensité des différents pics est conditionnée par la masse du PHBV mais aussi par la présence du compatibilisant.

En général, l'ajout de compatibilisant influence le comportement des mélanges immiscibles à base de PHBV/PEBD qui se manifeste par l'augmentation des intensités et décalage des bandes de transmittance.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce mémoire s'intéresse à l'étude de la miscibilité d'un mélange polymérique à base d'une matrice biodégradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) (PHBV) associée au poly éthylène à base densité (PEBD), en absence et en présence du compatibilisant commercial nommé poly (ethylene-co-ethyl acrylate-co-maleic-anhydride) (PEEAMA).

- Nous avons réalisé un mélange de deux polymères PHBV et PEBD, dans le but de développement d'un nouveau matériau qui présente des propriétés spécifiques et exceptionnelles, avec des avantages sur l'échelle économique, industriel et environnementale mais ce mélange ne suffit pas à atteindre le but donc nous avons incorporé un agent compatibilisant (PEEAMA) qui a joué un grand rôle dans la diminution de la tension interfaciale, ce dernier a un effet majeur sur la morphologie et les différentes propriétés de mélange, l'ajout de compatibilisant PEEAMA assure la stabilité de la morphologie et la miscibilité de mélange et pour éclaircir le comportement des phases de ce mélange on a utilisé une technique de caractérisation (IR-TF).
- Les mélanges PHBV/PEBD ont été élaborés par voie fondue à différentes compositions.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier qui a été réalisée dans la deuxième partie nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du PHBV. En plus d'augmentation d'intensité des composants de mélange en présence de PEEAMA, elle confirme aussi la présence d'interactions entre le PHBV/PEBD/PEEAMA ce qui a été traduit par une bonne dispersion du compatibilisant au sein du mélange.

Recommandation : à cause de la crise sanitaire de covid19 nous n'avons pas pu de finaliser cette recherche malheureusement, pour bien étudier ce intéressant mélange il suffit de :

- ✓ Réaliser les caractérisations suivantes : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).
- ✓ Faire une comparaison entre les résultats obtenus en présence et en absence du compatibilisant.

- [1] Elbaz Mikael. Master nanotechnologie, « les nanocomposites à matrice organique ». France, 2005, P.
- [2] Bioplastics market data, European-bioplastics, <Http://www.europeanbioplastics.Org/market/>. (2017).
- [3] M.R.Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, Progress in Polymer Science, 38,1653, 2013.
- [4] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/polymeres-biodegradables-bio4150/applications>.
- [5] P. Lemechko, A. Chikh, I. Zembouai, L.F. Magali, A. Elain, M. Kaci, S. Bruzard, Les polyhydroxyalcanoates : De la biomasse au matériau, GFP. (2017).
- [6] P.Lemechko, A. Elain, M. Le Fellic, S. Bruzard, Biosynthèse de polyhydroxyalcanoates à partir d'effluents industriels et de bactéries marines, GFP. (2016).
- [7] A. Elain, A. Le Grand, Y.-M. Corre, M. Le Fellic, N. Hachet, S. Bruzard V.Le Tilly, et al., Valorisation of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates (PHA) production, Ind. Crops Prod. 80 (2016) 1–5.
- [8] K.Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates : biological polyesters, 25 (2000) 1503–1555.
- [9] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01809028/document>
- [10] L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 42 (2011) 1601–1608.
- [11] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, J. Mater. Sci. 35 (2000) 523–545.
- [12] Q.S. Liu, M.F. Zhu, W.H. Wu, Z.Y. Qin, Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability, Polym. Degrad. Stab. 94 (2009) 18–24.
- [13] M.C. Sin, S.N. Gan, M.S.M. Annuar, I.K.P. Tan, Thermodegradation of mediumchain-length poly(3-hydroxyalkanoates) produced by *Pseudomonas putida* from oleic acid, Polym. Degrad. Stab. (2010).
- [14] <https://www.mon-emballage.com/conseils/differences-entre-plastique-basse-densite-et-haute-densite>.
- [15] - V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli and M. Fiorini, Polymer, Vol. 38, 201, (1997).

- [16]- L. A. UTRACKI, « Melt flow of polymer blends»; Polym. Eng. and Sci., Vol. 123, N° 11, (1983), pp: 602.
- [17]- M. M. Coleman, J.F.Graf, P.Painter.” Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends”. Paris: Technomic, 1991, p20-46.
- [18]- V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M Toselli and M. Fiorini, Polymer, Vol. 38, 201, (1997).
- [19]- Callaghan, T.A., et al., Polycarbonate-SAN copolymer interaction. Polymer 1993, 34(18): p. 3796-3808.
- [20]- L. Utracki, Commercial Polymer Blends, London: Chapman & Hall, 1998, 658p.
- [21]-Tasmin Kossentini Kallel, “étude de mélange PE/PS contribution au recyclage”. Thèse INSA de lyon, 2003, p.14-28.
- [22]- D. R. PAUL et J. W. BARLOW, « Polymer blendsor alloys », international plastics Exposition Conference, Chicago, (1979).
- [23]- W. J. WORK, K. HORIE, et al., « Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials », Pure Appl. chem., Vol. 76, N° 11, (2004), pp: 1985-2007.
- [24]- S. Datta and D. J. Lohse, ‘‘ polymeric compatibilizers ‘’. Uses and Benefits in polymer Blends. New York, 1996, P. 531 – 586.
- [25] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. Macromol Mater Eng 2000; 279:1–9.
- [26] Kaci M, Sadoun T, Cimmino S. Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALSstabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering by FT-IR, DSC and WAXS Analyses. Int J Polym Anal Charact 2001; 6:455–464
- [27]- C. Z. CHAUI, K. ALMADAL et I. JOHANNSEN, « Miscibility evolution of polycarbonate/ polystyrene blends during compounding», Poly. Eng. Sci. Vol. 42, N°5, (2002), pp: 961-968.
- [28]- O. OLABISI, L. M. ROBESON et M. T. SHAW, « Polymer-Polymer miscibility »,

Academic Press, New York, (1979).

[29]- J. E. MCGRATH, L. M. ROBENSON et M. MATZNER, « Recent advanced in polymer blends, block and grafts», Plenum Press, New York, (1975).

[30]- M. Xanthos, Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances, Polymer Engineering and Science, 1988, vol. 28, no. 21, p. 1392 – 1400

[31]- R. Fayt, R. Jerome et P. Teyssié, Interface Modification in Polymer Blends In Multiphase Polymer: Blends and Alloys. Edited by L.A. Utracki et R.A. Weiss, Washington: ACS Symposium Series, 1989 pp. 38–66

[32]- M. Xanthos et S. Dagli, « compatibilization of polymer blends by reactive processing ». Polymer engineering and science. Vol. 31, n°13, 1991, P. 929-935.

[33]- C. Koning, V. Van Duin, C. Pagnouille and R. Jérôme, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 707, (1998).

[34]- G. Wei, H. Sue J. Chu et al., Toughening and Strengthening of Polypropylene Using the Rigid-Rigid Polymer Toughening Concept Part I. Morphology and Mechanical Properties Investigations, Polymer, 2000, vol. 41, p. 2947–2960 vol.34, p. 1691–1700

[35]- C. Macosko, P. Guégan, A. Khandpur et al., Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers, Macromolecules, 1996, vol. 29, p. 5590–5598

[36]- R. Fayt, R. Jérôme et P. Teyssié, Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems, 13. Control of the Morphology of Polyethylene/Polystyrene Blends by Block Copolymers, Macromolecular Chemistry, 1986, vol. 187, p. 837–852

[37]- G. Hu et I. Kadri, Modeling Reactive Blending: An Experimental Approach, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1998, vol. 36, p. 2153–2163

[38]- H. Potente, M. Bastian, A. Gehring et al., Experimental Investigation of the Morphology Development of Polyblends in Corotating Twin-Screw Extruders, Journal of Applied Polymer Science , 2000, vol. 76, p. 708–721

[39]- H. KAUSH H, N. HEYMANS, C. PLUMMER J, P. DECROLY Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques, Principe de mise en oeuvre. Traité des

matériaux, Vol. 14, pp. 317 et 461, 2001.

[40]- S. CIMMINO, F. COPOLCA, et al, Polymer Vol. 27, (1986), pp: 1874.

[41]- M. Saleem, W. Backer, « In situ reactive compatibilization in polymer blend: Effect of functional group concentration ». Journal of Applied Polymer science, Vol.39, 1990, P. 655-678

[42]- M. Xanthos, and Dagli, S.S. (1988) Polym. Eng. Sci., Vol. 28, 1392-1401

[43]- J. Lepers, B. Favis et C. Lacroix, The Influence of Partial Emulsification on coalescence Suppression and Interfacial Tension Reduction in PP/PET Blends, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics , 1999, vol. 37, p. 939–951

[44]- S. Milner et H. Xi, How Copolymers Promote Mixing in Immiscible Homopolymers, Journal of Rheology , 1996, vol. 40, no. 4, p. 663–687 31

[46] S. Boufelgha, Memoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, 2012.

[47] Yu, Z., Yin, J., Yan, S., Xie, Y., Ma, J., Chen, X., 2007. Biodegradable poly(Llactide)/ poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. Polymer 48, 6439-6447.

[48] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2009. Characterization of the Mechanical and Thermal Properties and Morphological Behavior of Biodegradable Poly(L-lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(L-lactide)/Poly(butylenes succinate-co Llactate) Polymeric Blends. J. Appl. Polym. Sci. 114, 1784-1792.

[49] YUCEF Maria, CHERIFI Amina, « Etude du vieillissement naturel de nanobiocomposite à base de Polyhydroxyalcanoate (PHA) et d'Halloysite algérienne. » Mémoire de master en génie des polymères, sous la direction de Dr. ZEMBOUAI Idris, Blida, Université de Saad Dahleb, 2018, 57 p.

[50] Frédéric SERNA, Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER, "La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques" Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS info@bcrc.be

- [51]. I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, A study o morphological, thermal, rheological and barrierproperties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co3-Hydroxyvalerate)/polylactideblendsprepared by meltmixing, Polym. Test. 32 (2013) 842-851