

YRÉPUBLIQUE 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 : GENIE DES POLYMERES

Intitulé du mémoire

**Élaboration et caractérisation des films à base
de polyvinyle alcool incorporés avec l'huile
d'armoïse blanche et renforcés par les oxydes
métalliques ZnO/MgO**

Présenté par :

- MANSOURI Ghada Abir
- DJELLATO Amina

Encadré par :

✓ *M^{me}* BOUTEMAK Khalida

Année universitaire 2020/202

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout d'abord **Dieu**, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la foi, la force et la patience d'accomplir ce modeste travail, ainsi que la volonté et le courage, pour atteindre cette étape importante de notre vie.

Nous remercions sincèrement notre promotrice Madame **khalida Boutemak** pour sa disponibilité, pour son aide précieuse, sa patience et le suivi tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Tous nos vifs remerciements vont aux membres du **jury** de nous avoir honoré en acceptant de juger notre travail.

Nous remercions également madame **Karima** Technicien de laboratoire pour sa patience et son aide.

Nous tenons plus particulièrement à remercier :

Nos parents pour leur soutien dans nos plus durs moments.

L'ensemble de **la famille** pour leur accompagnement et leur aide singulière.

Chapitre1 : synthèse bibliographique

| | |
|---|----|
| I.1. les biopolymeres | 4 |
| I.1.1. définition..... | 4 |
| I.1.2. classification des biopolymeres..... | 4 |
| I.1.3. domaine d'application..... | 5 |
| I.2. les polymères biodégradables | 7 |
| I.2.1. historique..... | 7 |
| I.2.2. définition des polymères biodégradables..... | 7 |
| I.2.3. classification des polymères biodégradables..... | 8 |
| I.5.3.1. issus des ressources renouvelables..... | 8 |
| I.5.3.2. issus de la pétrochimie..... | 9 |
| I.3. le polyvinyle alcool PVA | 9 |
| I.3.1. synthèse du PVA..... | 10 |
| I.3.2. propriétés et applications du polyvinyle alcool..... | 12 |
| I.3.3. Applications de l'alcool polyvinylique..... | 13 |
| I.4. matériaux composites | 14 |
| I.4.1. les composites..... | 14 |
| I.4.2. Les nanocomposites..... | 14 |
| I.4.2.1. La matrice..... | 15 |
| I.4.2.2. Les nanocharges..... | 15 |
| I.4.3. les oxydes métalliques..... | 17 |

| | |
|--|----|
| I.4.3.1. oxyde de zinc..... | 17 |
| a. Caractéristiques d'oxyde de zinc..... | 18 |
| b. Intérêts des nanoparticules de type ZnO..... | 18 |
| I.4.3.2. oxyde de magnésium..... | 19 |
| a. Caractéristiques du MgO..... | 19 |
| b. Intérêts des nanoparticules de type mgO | 20 |
| I.4.4. Différents méthodes d'une dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère | 21 |

Chapitre2 : matériels et méthodes

| | |
|---|-----------|
| II.1. Matériels..... | 22 |
| II.2. Méthodes | 23 |
| II.2.1. Préparation des films | 23 |
| II.2.2. caractérisations et méthodes analytique..... | 24 |
| II.2.2.1. Propriétés organoleptiques..... | 24 |
| II.2.2.2. Temps de séchage..... | 24 |
| II.2.2.3. Perméabilité à la vapeur d'eau..... | 25 |
| II.2.2.4. Test de la biodégradabilité..... | 26 |
| II.2.2.5. Mesure de taux de gonflement | 26 |
| II.2.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR..... | 26 |
| II.2.2.7. Etude des propriétés mécaniques..... | 27 |
| II.2.2.8. Microscopie électronique à balayage MEB..... | 29 |

| | |
|---------------------------------|----|
| II.2.2.9. test rhéologique..... | 30 |
|---------------------------------|----|

Chapitre3 : Résultats et discussions

| | |
|---|-----------|
| III.1. Obtention des films..... | 32 |
| III.2. Caractérisation des films obtenus..... | 32 |
| III.2.1 Test de Perméabilité à la vapeur d'eau | 32 |
| III.2.2. Test de biodégradabilité..... | 34 |
| III.2.3. Taux de gonflement..... | 37 |
| III.2.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR... | 39 |
| III.2.4.1 Caractérisations de polyvinyle alcool..... | 39 |
| III.2.4.2 Caractérisations de films formulés..... | 40 |
| III.2.5. Etude des propriétés mécaniques..... | 42 |
| III.2.6. Morphologie électronique à balayage..... | 45 |
| III.2.7. Comportement rhéologique..... | 46 |
| Conclusion générale..... | 48 |

Liste des figures

Figure 1.1 : Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde.

Figure 1.2 : Préparation du polyvinyle alcool par transestérification / saponification.

Figure 1.3 : Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.

Figure 1.4 : Préparation du polyvinyle alcool par aminolyse.

Figure 1.5 : Structure chimique du polyvinyle alcool (PVA).

Figure 1.6 : Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques (NPs) et de polymère (L-M-L, précurseur métallique).

Figure 2.1 : schéma représentant les différentes formulations réalisées pour la préparation des films en PVA renforcé par les oxydes et les huiles essentiels.

Figure 2.2 : dessiccateur.

Figure 2.3 : Spectromètre FTIR /8900 SHIMADZU.

Figure 2.4 : Machine de L'essai de traction INSTRON.

Figure 2.5 : L'essai de traction INSTRON sur l'un des films testé.

Figure 2.6: MEB FEI Quanta 650.

Figure 2.7 : Type PhysicaRheolab MC1.

Figure 3.1 : les films, a) PVA/ huile, b) PVA/MgO, c) PVA/ZnO.

Figure 3.2 : perméabilité a vapeur d'eau des films PVA.

Figure 3.3 : test de compostage de différent films.

Figure 3.4 : les différents films formulés après le compostage.

Figure 3.5 : les différents films formulé en fonction de perte de masse (TG%).

Figure 3.6 : photographie d'un film avant et après gonflement.

Figure 3.7 : Spectre Infrarouge de Polyvinyle Alcool (PVA).

Figure 3.8: Spectres infrarouge des films formulés avec pourcentage de 0.5% des oxydes métalliques (ZnO/MgO).

Figure 3.9 : spectre infrarouge de film PVA.

Figure 3.10 : Spectres infrarouge des films formulés, film en PVA+HE, films en PVA +MgO 0.5%+HE, film en PVA+ZnO 0.5% +HE

Figure 3.11 : essais de traction sur le film vierge et les films chargés en ZnO et MgO et les films chargés en ZnO et MgO +HE.

Figure 3.12 : image MEB montrant la morphologie des films : (A) film vierge, (B) film de PVA/MgO, (C) film PVA/ZnO/HE.

Figure 3.13 : courbe de viscoélasticité rhéologique du PVA/HE.

Figure 3.14 : courbe de viscoélasticité rhéologique du PVA.

Figure 3.15 : courbe de viscoélasticité rhéologique du PVA/MgO 0.5%.

Figure 3.16 : courbe de viscoélasticité rhéologique du PVA/ZnO 0.5%.

Figure 3.17 : courbe de viscoélasticité du PVA/MgO 0.5%/HE.

Figure 3.18 : courbe de viscoélasticité du PVA/ZnO 0.5%/HE.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : les différents biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

Tableau 1.2 : propriétés des biopolymères et leurs rôles dans l'emballage.

Tableau 1.3 : classification de PVA selon le poids moléculaire.

Tableau 1.4 : effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du PVA.

Tableau 1.5 : les différents types des nanocharges.

Tableau2.1 : différents types de réactifs utilisés et leur rôle.

Tableau 3.1 : perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par MgO.

Tableau 3.2 perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par ZnO.

Tableau3.3 : perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par ZnO+HE.

Tableau3.4 : perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par MgO+HE.

Tableau3.5 : la perte de masse des films PVA renforcé par MgO.

Tableau3.6: la perte de masse des films PVA renforcé par ZnO.

Tableau3.7 : la perte de masse des films PVA renforcé par ZnO avec l'huile d'armoïse blanche.

Tableau 3.8 : la perte de masse des films PVA renforcé par MgO avec l'huile d'armoïse blanche.

Tableau3.9 : taux de gonflement (TG%)des films PVA chargé avec l'oxyde (ZnO).

Tableau3.10 :taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (MgO)

Tableau3.11 : taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (ZnO) et huile.

Tableau3.12 : taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (ZnO) et huile.

Tableau3.13 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargé par ZnO.

Tableau3.14 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargé par MgO

Tableau3.15 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargé par ZnO/HE.

Tableau3.16 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargé par MgO/HE

Liste d'abréviations et symboles

Ev : électronvolt.

G' : le module de conservation.

G'' : le module de perte.

HE : huile essentielle.

MgO : oxyde de magnésium.

MeV : mégaélectronvolt.

NPs : nanoparticules.

PLA : acide poly lactique.

PHB : poly- β -hydroxybutyrate.

PVA : polyalcool de vinyle.

PVEst : polyvinyle ester.

SiO₂ : dioxyde de silicium.

TiO₂ : dioxyde de titane.

TG % : Taux de gonflement.

UV : le rayonnement ultraviolet

WVP : water vapor permeabilite (perméabilité à la vapeur d'eau).

ZnO : oxyde de zinc.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير اغشية تعتمد على كحول متعدد الفينيل، مدمجة بزيت الشيح الأبيض ومعززة باكاسيد معدنية. أظهرت نفاذية بخار الماء و امتصاص الماء ان هناك التصاق بين الدعامة و مصفوفة البوليمار. و اكد الفحص المجهرى الالكتروني هذا الالتصاق. اظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فوربييه تعديلا في البولي فينيل عن طريق إضافة أكسيد المغنيزيوم و زيت الشيح الأبيض، ولم يلاحظ أي تعديل بإضافة أكسيد الزنك. أظهرت الاختبارات الميكانيكية ان إضافة الاكاسيد المعدنية و الزيت الأساسي تحسن الخواص الميكانيكية للمصفوفة. اما دراسة قابلية التحلل البيولوجي توضح ان الاغشية المدمجة مع الزيت و المدعومة بالاكاسيد كانت اسرع تحللا مقارنة مع الغشاء البكر.

الكلمات المفتاحية : البوليميرات القابلة للتحلل، كحول البولي فينيل، المركبات النانوية، اكاسيد المعادن، الأفلام.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'élaboration et la caractérisation des films à base de polyvinyle alcool (PVA) incorporés de l'huile d'armoise blanche et renforcés par les oxydes métalliques. La perméabilité à la vapeur d'eau et l'absorption de l'eau ont montrés l'adhésion entre le renfort et la matrice polymère et la microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé cette adhésion. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a mis en évidence une modification du polyvinyle alcool (PVA) par l'ajout d'oxyde de magnésium et l'huile d'armoise et aucune modification n'été observé par l'ajout d'oxyde de zinc (ZnO). Les essais mécaniques, ont montré que l'ajout des oxydes présidents et huile essentielle améliorent les propriétés mécaniques de la matrice (PVA). l'étude de la biodégradabilité à montrer que les films incorporé avec l'huile et renforcés par les oxydes ont été plus rapide par rapport à la matière vierge.

Mots clés : polymères biodégradables, polyvinyle alcool, nanocomposites, oxydes métalliques, films.

Abstract

The objective of this study is the development and characterization of films based on polyvinyl alcohol (PVA) incorporated with white mugwort oil and reinforced with metal oxides. Water vapor permeability and water absorption demonstrated the adhesion between the backing and the polymer matrix and scanning electron microscopy (SEM) confirmed this adhesion. Spectroscopy infrared Fourier transform (FT-IR) showed a modification of the polyvinyl alcohol (PVA) by the addition of magnesium oxide and

mugwort oil and no modification was observed by the addition of zinc oxide (ZnO). The mechanical tests, showed that the addition of the presiding oxides and essential oil improve the mechanical properties of the matrix (PVA). The study of the biodegradability shows that the films incorporated with the oil and reinforced by the oxides were faster compared to virgin material.

Key words: biodegradable polymers, polyvinyl alcohol,, nanocomposites,, metal oxides, films.

Introduction générale

Introduction générale

Face à l'évolution perpétuelle de notre société, les enjeux technologiques, énergétiques et environnementaux sont continuellement redéfinis. Les entreprises recherchent des matériaux toujours plus performants permettant de répondre à la demande du marché. La miniaturisation, la résistance, la légèreté et même la flexibilité, sont autant de nouveaux paramètres qu'il faut maintenant prendre en compte lors de la conception de produits manufacturés de haute qualité. Ces nouvelles variables ont alors montré les limites des matériaux.

Le polyvinyle alcool (PVA) occupe une place de choix dans le domaine des polymères biodégradables en raison de ses nombreuses applications dans l'industrie tel que le domaine pharmaceutique et alimentaire. Cette diversité d'application, est due essentiellement au bon potentiel de ce polymère du point de vue propriétés physiques, chimiques et mécaniques offrant ainsi la possibilité de l'utiliser comme matrice dans les matériaux composite.

Cependant, l'incorporation des nanoparticules dans des structures polymères peut paraître comme une solution car elle modifie profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou barrières, ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications. Les nanocharges comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les oxydes métalliques ont été largement utilisés comme renforts pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances.

Les nanoparticules à base d'oxydes métalliques peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques intéressantes en raison de leur très faible taille et du grand rapport surface/volume qui en découle. De nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur la dispersion des nanoparticules d'oxydes métalliques dans des matrices polymères, car les nanocomposites hybrides héritent non seulement des fonctionnalités des nanoparticules semi conductrices mais aussi des avantages des polymères tels que la flexibilité et la conformité.

Dans ce contexte notre travail a pour objectif de élaboré une matrice à base d'un polymère biodégradable polyvinyl alcool, en incorporant l'huile d'armoise blanche et renforcés par les l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres

- Le premier chapitre présente la synthèse d'une recherche bibliographique, traitent en premier lieu les biopolymères et les polymères biodégradables. Nous détaillerons par la suite le polyvinyle alcool (PVA) du point de vue structure, propriétés et mode d'obtention, des généralités sur les nanocomposites et les oxydes métalliques.
- Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du matériel et les méthodes utilisées dans cette étude. Les méthodes de caractérisation des différentes matrices préparées et les protocoles expérimentaux utilisés seront elles aussi, présentées.
- Le troisième chapitre illustre et présenté les différents résultats obtenus avec une discussion et interprétation.

Enfin, nous achevons notre étude par une conclusion faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1 Définition

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés [1].

I.1.3. Classification des biopolymères

Le mot « bio polymères » est un terme générique qui regroupe trois grandes catégories sur la base des matières premières d'origine et des caractéristiques de dégradation biologique. On différencie ainsi :

- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables et biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables non biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

Chacune de ces catégories se divise elle-même en plusieurs classes. La catégorie la plus intéressante et par conséquent la plus importante, est celle des plastiques biodégradables provenant de matières premières renouvelables. Du fait qu'ils ne présentent aucune réaction impliquant le CO₂ et qu'ils peuvent être compostés, les produits de cette catégorie sont des « plastiques biologiques » authentiques. On distingue plusieurs groupes à l'intérieur de cette catégorie .

Tableau 1.1 : les différents biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

| Type des biopolymères | Exemple | Mise en forme |
|---|--|-------------------------------------|
| provenant de matières premières synthétisées par les micro-organismes | Les autres polyhydroxydes d'acides gras (PHF). | moulage par injection. |
| | Acide poly lactique (PLA). | Extrusion Polyhydroxyalcanoate. |
| | (PHB). | moulage par injection. |
| biodégradables provenant de matières végétales | Dérivés de l'amidon. | extrusion et moulage par injection. |
| | Mélanges de cellulose (CA). | moulage par injection. |
| | Base lignine. | moulage par injection. |
| biodégradables d'origine animale | Chitine et chitosane. | procédés de moulage à sec. |
| biodégradables d'origine fossile | PVA. | extrusion. |

I.1.4. Domaines d'application

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

1) En médecine et pharmacie

Les premières applications des bio polymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [2]. Plusieurs types de bio polymères sont actuellement employés dans le domaine médical.

Les polyesters de synthèse tels que les polyacides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces bio polymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [3]. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [4].

2) En agriculture

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [5]. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [6].

3) En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [7-9]. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques (**Tableau 1.2**). On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [10].

Tableau 1.2 : propriétés des biopolymères et leurs rôles dans l'emballage.

| Propriétés | Applications |
|-----------------------------------|--|
| Transparence et brillance | Attrait pour les emballages de confiseries et de produits de valeur. |
| Mémoire de plis | Facilité de fermeture des emballages. |
| Perméabilité à la vapeur d'eau | Empêche la condensation dans les emballages. |
| Anti-condensation | Allonge la durée de conservation des aliments. |
| Barrière aux odeurs et aux arômes | Bonne conservation des aliments. |
| Résistance aux graisses | Intéressent pour emballer des aliments riches en graisse, il n'y a pas de solubilisation de molécules. |
| Faible coefficient de friction | Imprimabilité. |

I.2. Les polymères biodégradables

I.2.1. Historique

Le concept de plastiques et de polymères synthétiques biodégradables a été introduit pour la première fois dans les années .En 1992, une réunion internationale a été convoquée au cours de laquelle les leaders des polymères biodégradables se sont réunis pour discuter d'une définition, d'une norme et d'un protocole d'essai pour les polymères biodégradables. En outre, des organisations de surveillance telles que l'American Society for Testing of Materials (ASTM) et l'Organisation internationale de normalisation (ISO) ont été créés.

De grandes chaînes de vêtements et d'épiceries ont poussé à utiliser des sacs biodégradables à la fin des années 2010. Les polymères biodégradables ont également reçu un avis de divers domaines en 2012 lorsque le professeur Geoffrey Coates de l'Université Cornell a reçu le Presidential Green Chemistry Challenge Award. En 2013, 5 à 10% du marché du plastique se concentrait sur les plastiques dérivés de polymères biodégradables.

Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité pour certains, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. De par leur structure chimique, les polymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Le plus souvent, la biodégradabilité est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères [11].

I.2.2. La définition des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont une classe spéciale de polymères qui se décompose après son utilisation prévue par un processus de décomposition bactérienne pour donner des sous-produits naturels tels que les gaz (CO_2 , N_2), l'eau, la biomasse et les sels inorganiques. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors comme la capacité intrinsèque du matériau d'être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO_2 , H_2O et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse [11,13]. Ces polymères se trouvent à la fois naturels et synthétiques et consistent en grande partie en groupes fonctionnels ester, amide et éther. Leurs propriétés et leur mécanisme de décomposition sont déterminés par leur structure exacte. Ces polymères sont souvent synthétisés par des réactions de condensation, une polymérisation par ouverture de cycle et

des catalyseurs métalliques. Il existe de nombreux exemples et applications de polymères biodégradables.

La Comité Européen de Normalisation a proposé qu'un matériau polymère d'emballage soit considéré comme biodégradable par compostage, s'il se transforme en au moins 90 % de gaz carbonique et de biomasse en une période de six mois d'enfouissement [14].

I.2.3. Classification des polymères biodégradables

Le développement des bioplastiques est encore à son début, il représente approximativement 5 à 10 % du marché du plastique qui est de 200 millions de tonnes par an [15]. Les matières plastiques ou matériaux biodégradables peuvent avoir deux origines : l'industrie pétrochimique ou les ressources renouvelables.

I.2.3.a. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont généralement classés en trois sous-groupes :

- Les polymères naturels.
- Les polymères d'origine bactérienne.
- les polymères synthétiques.

- **Les polymères naturels ou biopolymères**

Les biopolymères sont synthétisés par les végétaux, les animaux ou les microorganismes et sont souvent divisés en trois sous-groupes : les polysaccharides, les protéines et les élastomères hydrocarbonés.

- Les polysaccharides : Ils constituent les biopolymères les plus utilisés et les plus répandus. Parmi ces polymères, on cite l'amidon de maïs, la cellulose et le chitosane.
- Les protéines : elles peuvent être extraites des plantes (caféine, gluten de blé) ou des tissus animaux (collagène, gélatine) et produits animaux (caséine).
- Les élastomères hydrocarbonés : comme le caoutchouc naturel.

- **Les polymères d'origine bactérienne**

Ces polymères sont synthétisés à l'intérieur des bactéries lors de la fermentation et sont accumulés dans le cytoplasme. La fermentation a souvent comme matière première les sucres et l'amidon et donne des polymères tels le PHV (Poly hydroxy valérate et le PHB (Poly hydroxy butyrate).

- **Les polymères synthétiques**

Les monomères dans ce cas sont obtenus par fermentation bactérienne et sont ensuite polymérisés par polycondensation (par chauffage). L'un des exemples les plus connus de ces polymères est l'acide polylactique (PLA).

I.2.3.b. Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Ces polymères peuvent être divisés en quatre sous-groupes :

- Les polyesters aliphatiques, comme l'acide polyglycolique, le polybutylène succinate et le polycaprolactone.
- Les polyesters aromatiques ou mélanges de polyesters aliphatiques et aromatiques, tel que le butylène succinate téréphtalate.
- Les polyoléfines (comme le polyéthylène ou le polypropylène) modifiés avec des agents spécifiques sensibles à la température ou à la lumière.
- Les alcools polyvinyliques.

I.3. Le polyvinyle alcool (PVA)

Le polyvinyle alcool (PVA) a été découvert en 1924 par les scientifiques allemands Hermann Haehmel également connu sous le nom de PVA, PVOH ou PVA. C'est un polymère semi cristallin, synthétique biodégradable d'origine pétrolière. Il est soluble dans certains solvants tels que l'eau [16], le N, N diméthylformamide (DMF) [17], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [18,19] et dans le système de solvants DMSO/DMF [20]. Sa linéarité permet aux molécules polyvinyliques alcool de s'aligner par des liaisons hydrogènes ce qui lui confère des propriétés filmogènes et adhésives excellentes [21]. Cependant, les propriétés physiques du PVA dépendent généralement de la méthode de préparation comme les autres polymères [22]. Il est largement utilisé pour l'emballage de produits chimiques

- Hydrolyse :

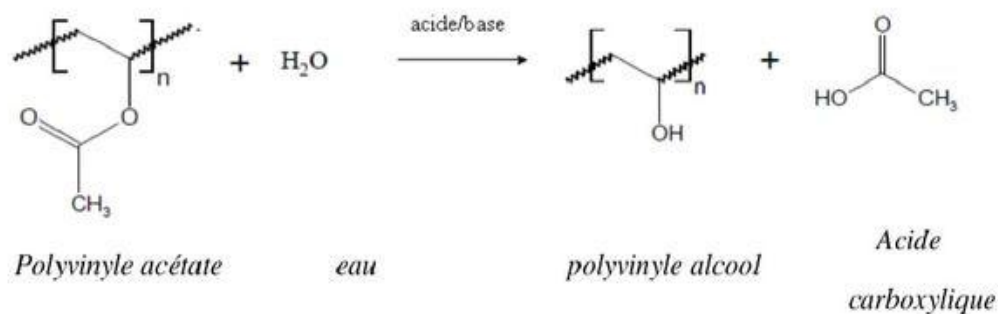


Figure 1.3 : Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse [23].

- Aminolyse :

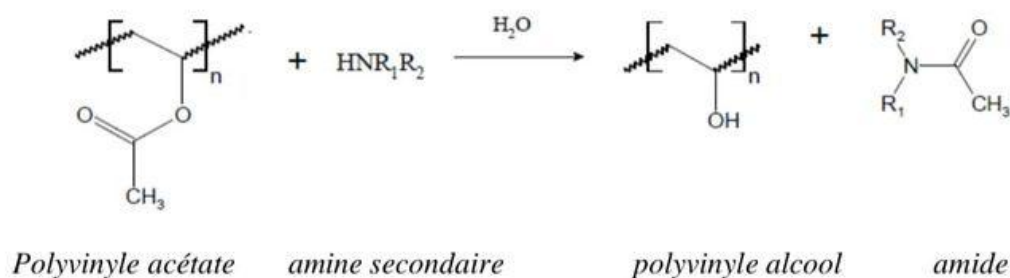


Figure 1.4 : Préparation du polyvinyle alcool par aminolyse [23].

Industriellement, le polyvinylique alcool est obtenu par l'hydrolyse du PVAc synthétisé par polymérisation radicalaire en masse, en solution ou en suspension [24-27]. Comme la majorité des polymères synthétisés par un mécanisme de polymérisation radicalaire, le PVA présente une structure atactique (les groupements hydroxyles ont une orientation aléatoire).

En fonction du degré d'hydrolyse une certaine quantité du groupement acétate peut rester liée à la chaîne du polymère (**Figure 1.5**).

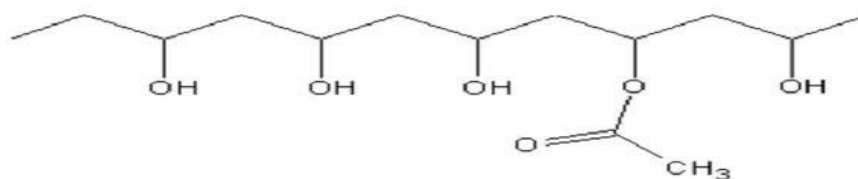


Figure 1.5 : Structure chimique du polyvinylique alcool (PVA)

Les propriétés du PVA varient avec la méthode de préparation du polyvinyle acétate (PVAc) par polymérisation en masse, en solution ou bien en émulsion/suspension. Le type du monomère utilisé influe aussi sur les propriétés du PVA. Le mélange divinyle, éthers et esters du vinyle ont été utilisés dans la synthèse du PVA. Comme les esters du vinyle sont moins coûteux et leur polymérisation est relativement économique comparé aux composés du divinyle et les éthers du vinyle, ils sont les plus utilisés [23].

I.3.2. Propriétés et applications du polyvinyle alcool

L'application du polymère est en rapport avec sa structure. Le PVA est un polymère de poly hydroxyle (avec une structure 1,3 glycol) capable de faire des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires [23]. Il possède également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz comme à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Malgré son origine pétrolière, la présence des groupements hydroxyles rend le polyvinyle alcool biodégradable [28-31].

L'alcool polyvinylique est classé selon son poids moléculaire (viscosité) en trois grades. [32].

Tableau 1.3 : classification de PVA selon le poids moléculaire.

| Viscosité élevée | Viscosité moyenne | Viscosité faible |
|--|--|--|
| PVA à poids moléculaire variant entre 170000 et 220000 | PVA à poids moléculaire variant entre 120000 et 135000 | PVA à poids moléculaire variant entre 30000 et 35000 |

Selon son taux d'hydrolyse (ou taux d'ester résiduel), on considère deux grades de PVA :

- Un PVA partiellement hydrolysé : il représente les produits hydrolysés à 87-89 %.
- Un PVA complètement hydrolysé : il est hydrolysé à >99%.
- La variation du taux d'hydrolyse (% Hy) influe sur les propriétés du PVA.

Tableau 1.4 : effet du degré d'hydrolyse et de la masse molaire sur les propriétés du PVA [33].

| Caractéristiques | Masse moléculaire (MM) | Degré d'hydrolyse |
|------------------|--|---|
| Propriété | <p>Viscosité élevée ; Résistance beaucoup Plus élevée ; meilleur porteur fluorochimique.</p> <p>Faible viscosité ; application plus importante de solides ; meilleure rhéologie du couchage ; légère augmentation de la sensibilité à l'eau.</p> | <p>Degré d'hydrolyse élevé ; liaisons hydrogènes plus nombreuses ; augmentation de la résistance à l'eau ; adhésion à la cellulose plus importante ; forte résistance cohésive ; faible effet moussant</p> <p>Degré d'hydrolyse faible ; peu de liaisons hydrogène ; films solubles dans l'eau froide ; meilleure adhésion aux hydrophobes ; faible résistance cohésive ; fortes propriétés moussantes.</p> |

I.3.3. Applications de l'alcool polyvinylique

Grâce à ses propriétés spécifiques, le PVA jouit de plusieurs applications. On peut en citer les suivantes : [34]

- ❖ Colle : l'alcool polyvinylique est utilisé pour préparer les colles à papier. L'ajout de faibles proportions de PVA permet d'augmenter la puissance et la résistance à l'eau des colles à base d'amidon et de dextrine. Lorsqu'une résistance maximale à l'eau est nécessaire, on utilise les grades complètement hydrolysés de PVA.
- ❖ Liant : le PVA est un liant très efficace pour une large variété de matériaux incluant les fibres textiles. Il est utilisé comme liant pour plateaux catalyseurs, liège, plâtre, et céramiques.
- ❖ Agent émulsifiant : le PVA se comporte comme un émulsifiant non-ionique. C'est un protecteur de colloïdes qui tolère une forte concentration d'électrolytes. Le PVA

peut être utilisé pour émulsifier diverses substances incluant les huiles végétales, les huiles minérales, les solvants, les plastifiants, la cire, et les résines.

- ❖ Film : les films de PVA sont utilisés comme emballage hydrosoluble pour les savons, sels de douche, insecticides, et désinfectants. Actuellement, il est utilisé pour la fabrication d'emballages imperméables à l'oxygène.
- ❖ Revêtements de protection : le PVA est utilisé comme revêtement de protection temporaire pour certains substrats, afin d'éviter les égratignures des métaux, après leur polissage. Il est aussi utilisé pour la protection des métaux contre le ternissement dû aux gaz.
- ❖ Cosmétiques : des émulsions très stables d'huiles naturelles et de matières grasses peuvent être préparées en utilisant un PVA partiellement hydrolysé.

I.4. Matériaux composites :

I.4.1. Les composites

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison d'au moins deux matériaux différents à l'échelle macroscopique ou plusieurs matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion), l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs, On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, les renforts qui sont noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces.

I.4.2. Les nano composites :

On appelle nanocomposite un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est de dimension nanométrique, dont la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [35], on distingue plusieurs types des nanocomposites :

- Nanocomposite à argile polymère dont la matrice polymère contient une phase argileuse nanostructurée.
- Nanocomposite à matrice métallique contenant au moins une phase métallique majoritaire.
- Nanocomposite à matrice céramique contenant au moins une phase céramique majoritaire.

I.4.2.1. La matrice :

La matrice joue le rôle de liant. Elle permet de répartir les efforts et de transférer les contraintes mécaniques au renfort et joue sur sa plasticité pour éviter la propagation des fissures. La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres généralement, c'est un polymère ou une résine organique.

I.4.2.2. Les nanocharges

On désigne sous le nom général de nanocharge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermique [36].

Tableau 1.5 : les différents types des nanocharges [37].

| | |
|--|---|
| <p>Les nanocharges organiques</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité. <ul style="list-style-type: none"> - Farines de bois - Farines d'écorces de fruit et de noyaux <ul style="list-style-type: none"> - Fibres végétales - Pâtes de cellulose - Amidons |
| <p>Les nanocharges minérales</p> | <ul style="list-style-type: none"> - La silice(SiO_2), à l'état pur ou combinée avec des oxydes métalliques, est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules. |

| | |
|---------------------------------------|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> - Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage |
| Le verre | <ul style="list-style-type: none"> - Une nouvelle variété de poudre de verre de granulométrie 13 µm est apparue sur le marché et son incorporation confère aux thermodurcissables de meilleures résistances à l'abrasion et à la compression ; elle permet par ailleurs d'obtenir un retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées. - Les billes de verre creuses, de densité comprise entre 0,1 et 0,5, sont obtenues par chauffage de billes de verre contenant un agent gonflant. |
| Le carbone | <ul style="list-style-type: none"> - Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant. Le noir de carbone améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation. La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules |
| Oxydes et hydrates métalliques | <ul style="list-style-type: none"> - L'alumine, les oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont utilisés sous |

| | |
|--|---|
| | forme de poudres fines comme charges du polypropylène, des compositions polyvinyliques, des résines époxydes, des polyesters insaturés. |
|--|---|

I.4.3. Les oxydes métalliques

Les nanocristaux d'oxydes métalliques sont d'un grand intérêt car leurs propriétés s'écartent de celles du matériau massif. Ils ont un grand rapport surface/volume, une réactivité chimique accrue, des propriétés électroniques spéciales et des propriétés optiques exceptionnelles [37]. Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont d'un point de vue scientifique et technologique des matériaux fonctionnels intéressants ayant une variété de structures et des propriétés couvrant presque tous les aspects de la science des matériaux et de la physique. Ils sont présents dans de nombreux domaines technologiques comme la détection de gaz, la science médicale, l'électronique, la céramique, la conversion et le stockage de l'énergie ainsi que les revêtements de surface [38]. Parmi les oxydes métalliques connus-en a l'oxyde de zinc et de magnésium.

I.4.3.1. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est composé inorganique de formule ZnO. C'est une poudre blanche Insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits tels que les caoutchoucs, plastiques, céramiques, verre, ciment, peintures et batteries. On retrouve l'oxyde de zinc naturellement sous forme de zincite minérale (coloration jaune à rouge) comportant souvent du manganèse, mais il est en grande partie produit synthétiquement. Il est également largement utilisé pour traiter une variété d'autres affections cutanées dans des produits tels que le talc pour bébé et les crèmes protectrices pour traiter les éruptions cutanées, la crème de calamine, les shampooings antipelliculaires et les onguents antiseptiques.

a. Caractéristiques d'oxyde de zinc :

Premièrement, c'est un semi-conducteur, avec une large bande interdite directe de 3,37eV (avec de nombreuses propriétés prometteuses pour l'optoélectronique bleu / UV, électronique transparente, dispositifs de spintronique et les applications de capteurs), et une liaison à grande énergie d'excitation (60 MeV) (par rapport au GaN=25MeV; l'énergie de liaison des excitons plus élevée améliore l'efficacité de luminescence d'émission de lumière). C'est un oxyde fonctionnel important, présentant une émission proche à l'ultraviolet et une conductivité transparente.

Deuxièmement, en raison de sa symétrie non centrale, le ZnO est un piézoélectrique, qui est une propriété clé dans la construction électromécaniques couplées de capteurs et transducteurs.

Finalement, le ZnO est stérile et biocompatible, et peut être utilisé pour des applications biomédicales sans revêtement. Avec ces trois caractéristiques uniques, le ZnO pourrait être l'un des nanomatériaux les plus importants dans la recherche et les applications futures. Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de Zinc interstitiel. Ses propriétés peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de Zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire ceci modifie également les propriétés électriques et optiques du matériau .

b. Intérêts des nanoparticules de type ZnO

Parmi les nanoparticules contenant des métaux, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) constituent le troisième volume de production annuelle mondiale le plus élevé, après les SiO₂ et les TiO₂ [39]. En effet, les ZnO-NPs sont produites et incorporées dans une large gamme de produits pour leurs propriétés :

Electriques : le ZnO est un semi-conducteur piézoélectrique; La piézoélectricité étant la capacité que possèdent certains corps à se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement à se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. De nos jours les ZnO-NPs sont utilisées pour le développement de nano-générateurs piézoélectriques ou de composants pour l'optoélectronique. Les propriétés

électromagnétiques des ZnO-NPs font d'elles des bonnes candidates dans les panneaux photovoltaïques.

Absorbeurs des UV : La capacité des ZnO-NP à absorber les UV est la propriété la plus exploitée en industrie. Comme pour les TiO₂-NPs, les ZnO-NPs agissent comme filtre vis-à-vis des rayons UV et permet une protection solaire dans les crèmes solaires [40].

Photocatalytiques et photo-oxydantes : Ces deux propriétés sont largement exploitées dans la dégradation et la minéralisation de polluants environnementaux [41].

Antibactériens et antifongiques : Les ZnO-NPs sont utilisées pour la fabrication de textiles, d'emballages alimentaires et de matériels médicaux pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques [42].

Mécaniques : Les ZnO-NP sont utilisées pour la fabrication de polymères (plastique et caoutchouc) ou de ciments en raison de la stabilité et de la résistance qu'elles leur confèrent.

I.4.3.2. L'oxyde de magnésium (MgO) :

C'est un oxyde polyvalent selon ses larges applications, telles que : lacatalyse, traitement des déchets dangereux, matériaux anti-microbiens, matériaux réfractaires, matériaux super conducteurs. La méthode la plus classique pour la synthèse de MgO est celle de la décomposition thermique de plusieurs sels de magnésium 40, 41; cependant, les particules de MgO résultants possèdent inévitablement des tailles de particules relativement grandes et non uniformes et une faible surface spécifique, ce qui n'est pas préférable pour les applications catalytiques.

Jusqu'à présent, des efforts considérables ont été consacrés pour développer de nouveaux matériaux d'oxyde méso poreux possédants des structures uniformes. Le MgO nanostructuré est également d'un grand intérêt en raison de ses diverses propriétés, qui proviennent de sa structure spécifique.

a. Caractéristiques du MgO

Les caractéristiques de matériau MgO comprend:

- ✓ Haute température capacité.
- ✓ Bas conductivité électrique.
- ✓ conductivité thermique élevée.
- ✓ Bonne résistance à la corrosion.

- ✓ infrarouge transparent.

MgO est considéré comme un forte, léger oxyde réfractaire, légèrement de base dans les propriétés chimiques. À propos de 84% de celui-ci trouve une utilisation dans thermique et électriques insulating matériaux, y compris les briques réfractaires, tandis que l'autre 16% est utilisé comme un agent neutralisant dans le produit chimique et l'industrie pharmaceutique. Il conclut également une petite utilisation en tant que le liant en ciment et comme un adsorbant pour le traitement des eaux.

b. Intérêts des nanoparticules de type mgO

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium peuvent être appliquées dans l'électronique, la catalyse, la céramique, les produits pétrochimiques, les revêtements et bien d'autres domaines. Les nanoparticules d'oxyde de magnésium peuvent être utilisées avec des copeaux et des copeaux de bois pour fabriquer des matériaux tels que des panneaux de fibres insonorisés, légers, calorifuges et réfractaires et des céramiques métalliques.

Les applications potentielles des nanoparticules d'oxyde de magnésium sont les suivantes :

- Agent déshydratant à haute température utilisé pour la production de tôle d'acier au silicium, de matériau céramique de haute qualité, de matériau de l'industrie électronique, d'adhésif et d'additif dans la matière première chimique.
- Matériau isolant électrique pour la fabrication de creuset, de fonderie, de conduit isolé, de barre d'électrode et de feuille d'électrode Antenne à tige magnétique à haute fréquence, remplissage de dispositif magnétique, remplissage de matériau isolant et divers supports utilisés dans l'industrie radio.
- En tant qu'ignifuge utilisé pour les métiers des fibres chimiques et des plastiques
- En fibre réfractaire et matériau réfractaire, brique magnésite-chrome, charge pour revêtement réfractaire, instrument réfractaire et isolant, électricité, câble, matériau optique, matériau pour four de fusion d'acier et autres fours à haute température, matériau chauffant et plaque de base en céramique.
- Additif pour carburant, nettoyant, agent antistatique et inhibiteur de corrosion.

I.4.4. Différents Méthodes d'une dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère

Trois méthodes sont en général utilisées pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère [43] (**Figure 1.6**):

Mélange direct du polymère et des nanoparticules métalliques (**Figure 1.6 (1)**). Mélange du polymère et des nanoparticules métalliques en solution, soit avec une solution de polymère, soit avec une solution de monomère puis polymérisation (**Figure 1.6 (2)**). Formation des nanoparticules directement au sein du polymère.

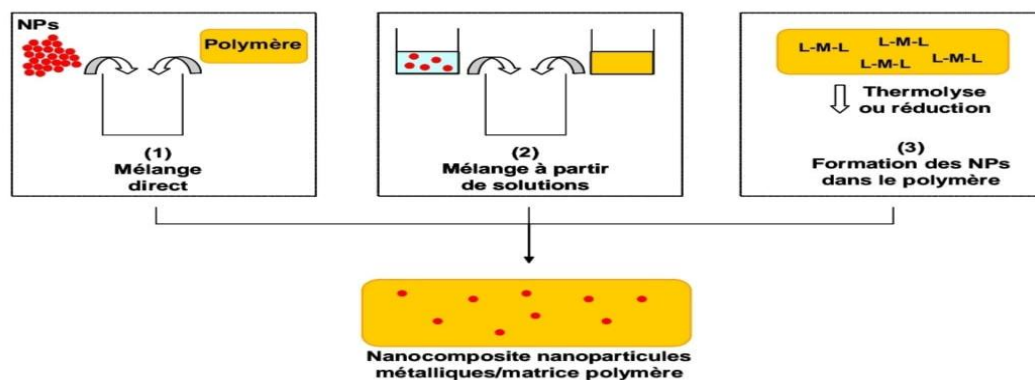


Figure 1.6 : Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques (NPs) et de polymère (L-M-L, précurseur métallique).

Chapitre 02 :
Matériels et méthodes

Introduction

Notre démarche consiste à l'élaboration des films à base de PVA en étudiant le comportement du film lors de l'ajout d'une huile essentielle (huile d'armoise /ARTEMISIA herba alba) et des oxydes zinc et de magnésium, ainsi que la détermination de leurs propriétés physico-chimique, mécanique et leurs comportements rhéologiques.

II.1. Réactifs

Les réactifs utilisés dans les différentes étapes de la préparation des films sont représentés dans le tableau avec leur rôle (**Tableau 2.1**).

Tableau 2.1 : différents types de réactifs utilisés et leur rôle.

| Réactifs | Fournisseur | Rôle |
|--|---|---|
| PVA | Biochem chemopharma, France. | Agent filmogène |
| Glycérol (CH₃H₈O₃) | Panreac Espagne | Plastifiant, Il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre, permet de diminuer le chauffage, il rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique au niveau d'applications. Un film constitué ainsi est totalement biodégradable et non toxique. |
| Oxyde de zinc | Bamsco_Hospithera Bruxelles- Belgique. | Renfort. |
| Oxyde de magnésium | Leuven belgium. | Renfort. |

II.2. Méthodes :**• Préparation des films :**

La méthode d'élaboration des films a été adaptée avec le protocole suivant :

Etape 1 : élaboration de la matrice polymérique PVA

Une quantité de 3% en pourcentage massique du Polyvinyle alcool (PVA) a été trempé dans de l'eau chaude (70°C) jusqu'à dissolution total du polymère, puis on ajoute 20% De glycérol sous agitation pendant 2h.

Etape 2 : Préparation du matériau composite

Dans cette étape la préparation de matériau composite est basée sur le mélange précédant de la matrice polymérique de PVA renforcée par différents pourcentages de la poudre d'oxyde de Zinc, Oxyde de magnésium et l'huile essentielle de l'armoise ; Les pourcentages des oxydes sont de : 0%, 0.1%, 0.3%,0.5%, 0.7%, 1%, 5% et 15%. Les différents mélanges obtenus ont été versés sur des boites de Pétri avec des quantités identiques, ensuite les échantillons sont placés dans une étuve à température 80 °C pendant 2h

Les différentes formulations réalisées dans ce travail sont représentées dans ce schéma.

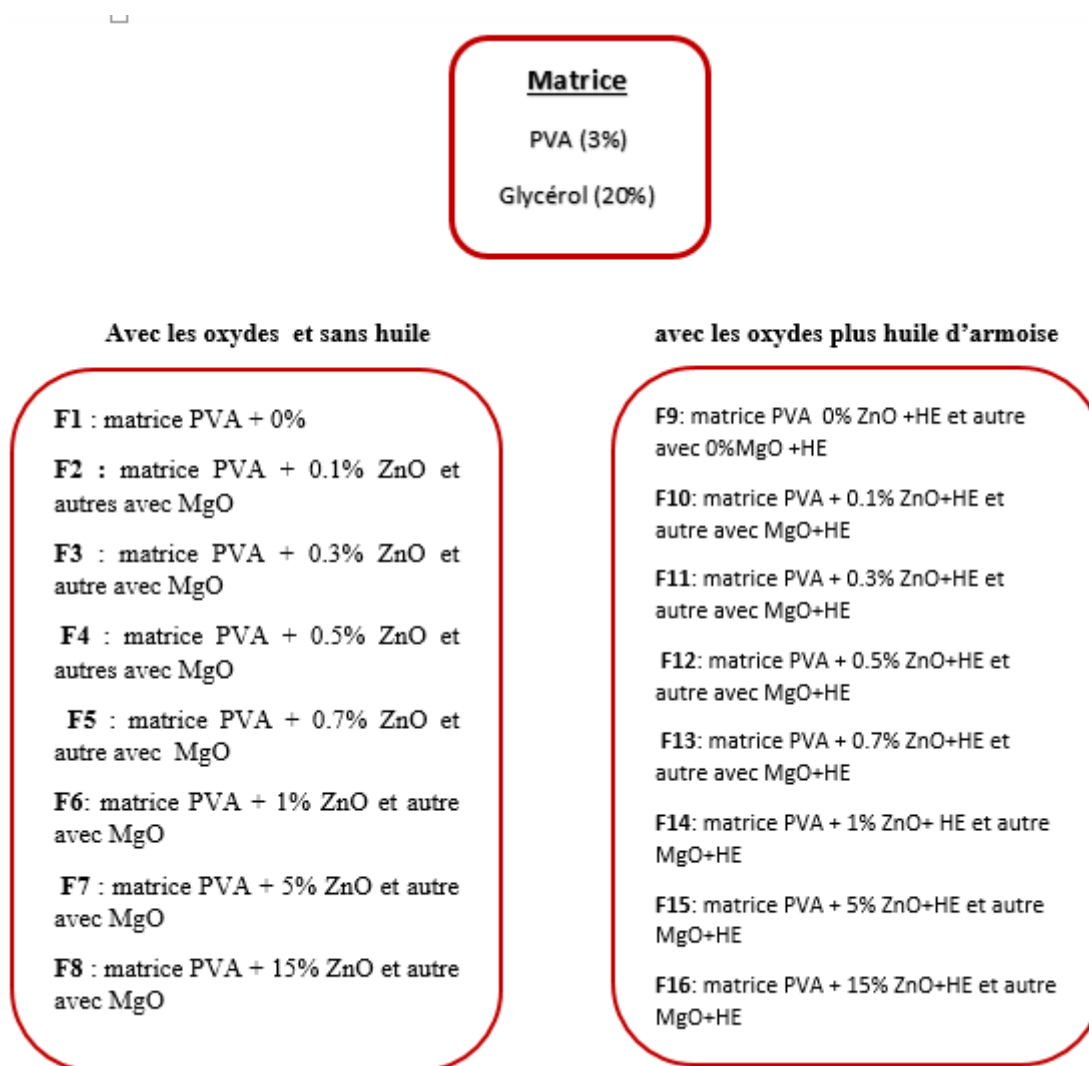


Figure 2.1 : schéma représentant les différentes formulations réalisées pour la préparation des films en PVA renforcé par les oxydes et les huiles essentielles.

II.2.2. Caractérisations et méthode analytique

II.2.2.1. Propriétés organoleptiques

Les films ont été évalués visuellement pour déterminer les propriétés organoleptiques telles que : la surface lisse, la transparence, la couleur.

II.2.2.2. Temps de séchage

Le temps de séchage est défini par le temps nécessaire pour que le gel/ solution se transforme en film.

II.2.2.3. Perméabilité à la vapeur d'eau [44]

La perméabilité à la vapeur d'eau est déterminée par la quantité d'eau transmise dans une unité de minute. Cette donnée est importante pour déterminer les caractéristiques de perméabilité du film car elle a une influence sur les propriétés.

✓ **Protocole :**

Les films sont préparés avec une technique d'évaporation du solvant sur des boîtes pétries et séchés pendant 1 h à température 80°C.

Pour la préparation des échantillons, les flacons en verre avec une ouverture sont remplis d'eau distillée, recouverts des échantillons de film circulaire découpés à un diamètre de bécher (1,75cm) et d'une bague élastique, ces films sont placés dans un dessiccateur. Au préalable une quantité suffisante de dessiccant (gel de silice) souvent bleu (présence d'indicateur coloré), est disposée au fond. Ils sont maintenus à une température ambiante pendant 3 h et pesés après des intervalles prédéterminés (chaque 30min).



Figure 2.2 : dessiccateur.

A partir de la perte de poids des béchers W (g), la perméabilité à la vapeur d'eau est calculée.

$$WVP = \frac{w}{tA} \quad (2.1)$$

La quantité d'eau qui traverse le film en relation avec la surface A (cm²) et le temps t (min).

- W (g):les poids des béchers.
- A (cm²):la surface des béchers.
- Le temps t (min)

II.2.2.4. Test de la biodégradation

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des composites en fonction du temps dans un environnement de compost. Des échantillons ont été pesés ensuite placés dans des boîtes de compost à une profondeur de 12 à 15 cm. Laissés pendant 8 jours. [45]

L'évaluation de la perte de masse a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{La perte de masse \%} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec :

- M_f : La masse finale de l'échantillon testé.
- M_i : La masse initiale de l'échantillon testé.

II.2.2.5. Mesure de la résistance à l'eau

La résistance à l'eau a été mesurée à la température ambiante. Des échantillons de masse initiale (m_0) pris des différentes formulations sont placés dans des petits béchers contenant de l'eau distillée, puis pesés à des intervalles de temps définie (m_t). Ainsi, on définit le taux de gonflement TG selon la relation suivante:

$$TG\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Avec :

TG(%) : Augmentation en pourcentage du poids pendant l'immersion.

M_t : Masse humide mesurée à un temps définie.

m_0 : Masse initiale.

II.2.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

On utilise l'analyse par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) qui est une technique sensible aux énergies de vibration de liaisons moléculaires.

Elle constitue aussi une méthode d'analyse des environnements locaux sur n'importe quel état physique du système étudié.

Les spectres d'adsorption des poudres sont obtenus dans le domaine du moyen infrarouge aux nombres d'onde ($V=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

Quant aux films, ils ont été soumis à une infrarouge dans un spectromètre FTIR /8900 SHIMADZU.

II.2.2.7. Etude des propriétés mécaniques

❖ L'essai en traction

Essai de traction: réalisé à température ambiante, sur des éprouvettes rectangulaire (longueur=7 cm largeur= 3 cm) à l'aide d'une machine de marque (INSTRON) de capacité qui peut atteindre les 600 kN (Figure 2.4) [46].

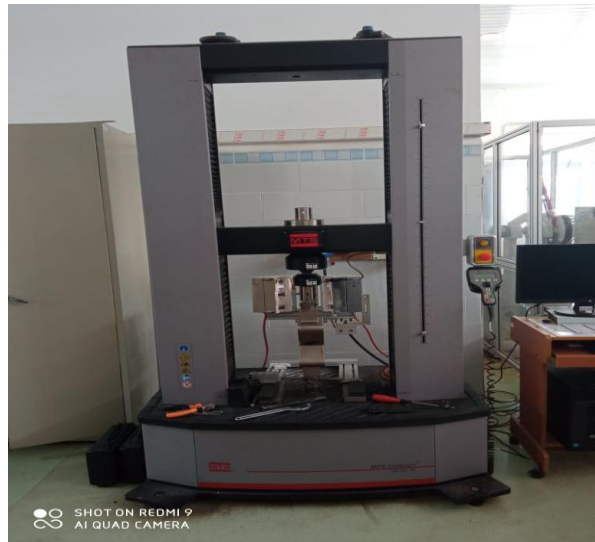


Figure 2.4 : Machine de L'essai de traction INSTRON [46].

L'essai de traction consiste à appliquer deux forces opposées sur un échantillon. Les extrémités d'un échantillon de film ont été serrées entre les mâchoires de la machine d'essai en tension, l'une fixe et l'autre mobile. L'échantillon a été ensuite soumis à un étirement uni axial à vitesse imposée et constante. Les forces ont été enregistrées par le capteur de force situé sur la partie fixe de la machine. Chaque matériau est caractérisé par un diagramme contrainte déformation.



Figure 2.5 : L'essai de traction INSTRON sur l'un des films testé.

La **Figure II.1** représente le Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique. On y distingue trois zones [46]:

- ✓ la zone 1 de la courbe contrainte élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique (déformation réversible). Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue.

Le coefficient de proportionnalité est appelé module de Young ou module d'élasticité.

- ✓ La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation (contrainte déformation) n'est plus linéaire. Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible. A l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente.
- ✓ Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture. On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture. Si un matériau se casse dans son domaine élastique, c'est à dire sans subir de déformation plastique avant sa rupture, il est considéré comme fragile. Par contre, il sera considéré comme ductile s'il peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture.

Les propriétés mécaniques de différents films ont été évaluées à l'aide d'une machine de traction.

Les échantillons préconditionnés ont été soumis à un essai de traction uniaxiale (capteur de force de 300 N) à une vitesse constante de 1 mm/min jusqu'à rupture.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante ($25\pm 2^\circ\text{C}$), différents films ont été testés. À partir des courbes contrainte déformation enregistrées automatiquement (Force (F) en N en fonction de l'allongement (ΔL) en millimètre), nous avons calculé [46] :

La contrainte maximale à la rupture δ (MPa) :

$$\delta = \frac{F_{max}}{S} \quad (2.4)$$

Avec : S est la section initiale de l'éprouvette (m^2) et égale au produit de l'épaisseur par sa largeur, et F_{max} , la force maximale à la rupture (N).

Le module d'élasticité ou module de Young E (MPa) correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe (contrainte déformation) aux faibles déformations :

$$E = \frac{\delta}{\varepsilon} \quad (2.5)$$

Avec :

δ : la contrainte (N/m² ou MPa) ; ε : la déformation (%).

Le pourcentage de déformation nominale (allongement) du film au point de rupture % II correspond au rapport entre l'allongement et la longueur de référence (initiale) :

$$\varepsilon = \left(\frac{\Delta L}{\ell_0}\right) \times 100 \quad (2.6)$$

Avec :

$\Delta L = \ell - \ell_0$: Allongement à la rupture (mm).

ℓ_0 : longueur initiale de l'éprouvette.

ℓ : longueur finale de l'éprouvette.

II.2.2.8. Microscopie électronique à balayage MEB :

La Microscopie électronique à balayage MEB ou (scanning Electron Microscopy) SEM, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée.

Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ, les différentes parties de l'instrument sont : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs.

.Nous avons travaillé avec des tensions allant de 10 à 15Kv pour obtenir des gravissements allant jusqu'à 30000 fois. Le microscope utilisé est de type **Philips XL30** ayant un canon à émission de champ.

Dans le cas des films, chaque échantillon est placé au MEB de type **FEI Quanta 650** sur un support spécifique au MEB (plot métallique) à l'aide d'une colle conductrice ou simplement d'un ruban adhésif double face. , des photos des échantillons sont prises par le logiciel **XT microscope control**, ces dernières sont traitées en forme de pics à l'aide du logiciel Quantax 2000 pic.



Figure 2.6:MEB FEI Quanta 650.

II.2.2.9. Etude rhéologique

Le rhéomètre utilisé est de type PhysicaRheolab MC1 (figure II.7), relié à un thermostat où la température est fixée à 20 °C. Le viscosimètre est piloté à l'aide d'un microordinateur doté d'un logiciel Software Rhéosolve US 200.



Figure 2.7 : Type PhysicaRheolab MC1

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des gels dans le domaine linéaire. Pour ce faire un test a été effectué :

• **Le test de viscoélasticité :**

Les propriétés viscoélastiques des films ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,1 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 5points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique.

G' : le module de conservation, il représente le caractère élastique du film, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

G'' : le module de perte, qui représente le caractère visqueux du film et correspond à l'énergie dissipée.

Chapitre 03 :
Résultats et discussions

III.1 Obtention des films

Les films obtenus ont été facilement démoulé la **figure3.1**, représente un film avec ZnO, un autre avec MgO, et l'un avec l'huile essentiel.

Les films de PVA/MgO (5% et 15%) sont éliminés car au cours de la préparation des solutions on a observé une séparation de phase. Donc on a éliminé les films de PVA/ZnO (5% et 15%) pour la comparaison des résultats qu'on a obtenus.

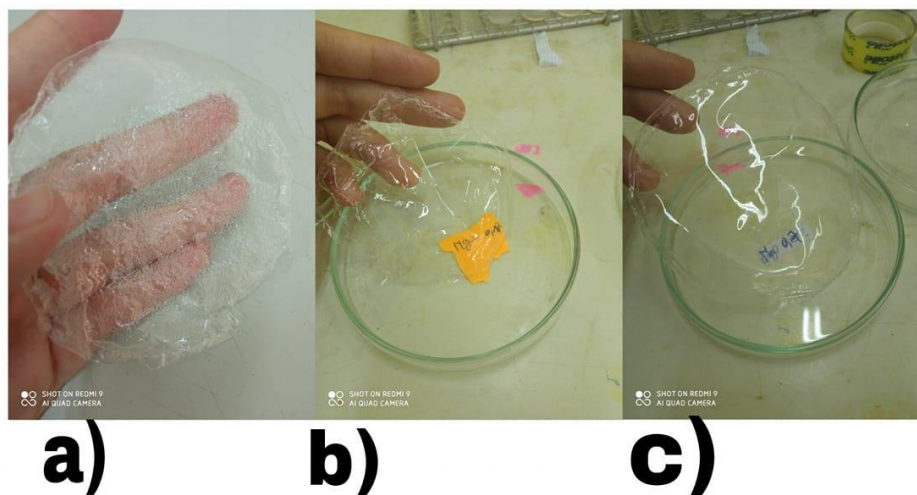


Figure3.1 : les films, a) PVA/ huile, b) PVA/MgO, c) PVA/ZnO.

III.2 caractérisation des films obtenus

III.2.1 Test de Perméabilité à la vapeur d'eau des films

Les films PVA sont souvent utilisés dans le domaine de l'emballage, et ainsi, le WVP du film PVA est important pour l'utilité de film. L'effet des oxydes métalliques (MgO/ ZnO) et l'huile d'aromaise sur la WVP des films PVA ont été étudiés. Le WVP des films PVA a été calculé selon (l'Equation II.1) et les résultats sont affichés dans les tableaux suivants.

Tableau 3.1 : perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par MgO.

| MgO% | 30 min | 60 min | 90 min | 120 min | 150 min | 180 min |
|------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 0 | 0,1228 | 0,0614 | 0,0409 | 0,0306 | 0,0243 | 0,0202 |
| 0,1 | 0,1215 | 0,0607 | 0,0405 | 0,0303 | 0,024 | 0,02 |
| 0,3 | 0,12 | 0,06 | 0,04 | 0,0299 | 0,0235 | 0,0196 |
| 0,5 | 0,1224 | 0,0612 | 0,0407 | 0,0305 | 0,0242 | 0,0202 |
| 0,7 | 0,1233 | 0,0616 | 0,041 | 0,0308 | 0,0244 | 0,0203 |
| 1 | 0,1194 | 0,0596 | 0,0397 | 0,0297 | 0,0236 | 0,0196 |

Tableau 3.2 perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par ZnO.

| ZnO % | 30 min | 60 min | 90 min | 120 min | 150 min | 180min |
|-------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 0 | 0,1228 | 0,0614 | 0,0409 | 0,0306 | 0,0243 | 0,0202 |
| 0,1 | 0,1156 | 0,0578 | 0,0385 | 0,0238 | 0,023 | 0,0192 |
| 0,3 | 0,1226 | 0,0612 | 0,0408 | 0,0306 | 0,0244 | 0,0244 |
| 0,5 | 0,1171 | 0,0558 | 0,039 | 0,0292 | 0,0233 | 0,0194 |
| 0,7 | 0,119 | 0,0595 | 0,0396 | 0,0297 | 0,0237 | 0,0198 |
| 1 | 0,1232 | 0,0615 | 0,041 | 0,0307 | 0,0246 | 0,0205 |

Tableau3.3 : perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par ZnO+HE.

| ZnO +HE% | 30min | 60 min | 90 min | 120 min | 150 min | 180 min |
|----------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 0 | 0,1157 | 0,0578 | 0,0385 | 0,0288 | 0,0231 | 0,0192 |
| 0,1 | 0,1241 | 0,062 | 0,0413 | 0,031 | 0,0248 | 0,0206 |
| 0,3 | 0,1199 | 0,0599 | 0,0398 | 0,0298 | 0,0237 | 0,0197 |
| 0,5 | 0,1201 | 0,0599 | 0,0399 | 0,0299 | 0,0239 | 0,0199 |
| 0,7 | 0,1212 | 0,0606 | 0,0403 | 0,0302 | 0,0242 | 0,0201 |
| 1 | 0,1225 | 0,0612 | 0,0408 | 0,0305 | 0,0224 | 0,0203 |

Tableau3.4 : perméabilité a la vapeur d'eau des films PVA renforcé par MgO+HE.

| MgO+HE% | 30 min | 60 min | 90 min | 120 min | 150 min | 180 min |
|---------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 0 | 0,1157 | 0,0578 | 0,0385 | 0,0288 | 0,0231 | 0,0192 |
| 0,1 | 0,1188 | 0,0593 | 0,0395 | 0,0296 | 0,0223 | 0,0197 |
| 0,3 | 0,1231 | 0,0614 | 0,041 | 0,0307 | 0,0245 | 0,0204 |
| 0,5 | 0,1195 | 0,0597 | 0,0398 | 0,0298 | 0,0239 | 0,0199 |
| 0,7 | 0,1211 | 0,0605 | 0,0403 | 0,0302 | 0,0242 | 0,0201 |
| 1 | 0,1212 | 0,0605 | 0,0403 | 0,033 | 0,0242 | 0,0201 |

L'analyse des résultats des tableaux 1, 2,3 et 4 montrent que leurs résultats est visiblement proches, donc on peut les comparer seulement lorsque on change la charge (ZnO,MgO).

La perméabilité est diminuée avec la présence des charges (ZnO)/ (MgO) par rapport à la matrice PVA seulement.

En ce basent sur l'analyse MEB on remarque que les particules ZnO sont plus grandes que celle du MgO se qui signifie que ZnO est moins perméable que MgO

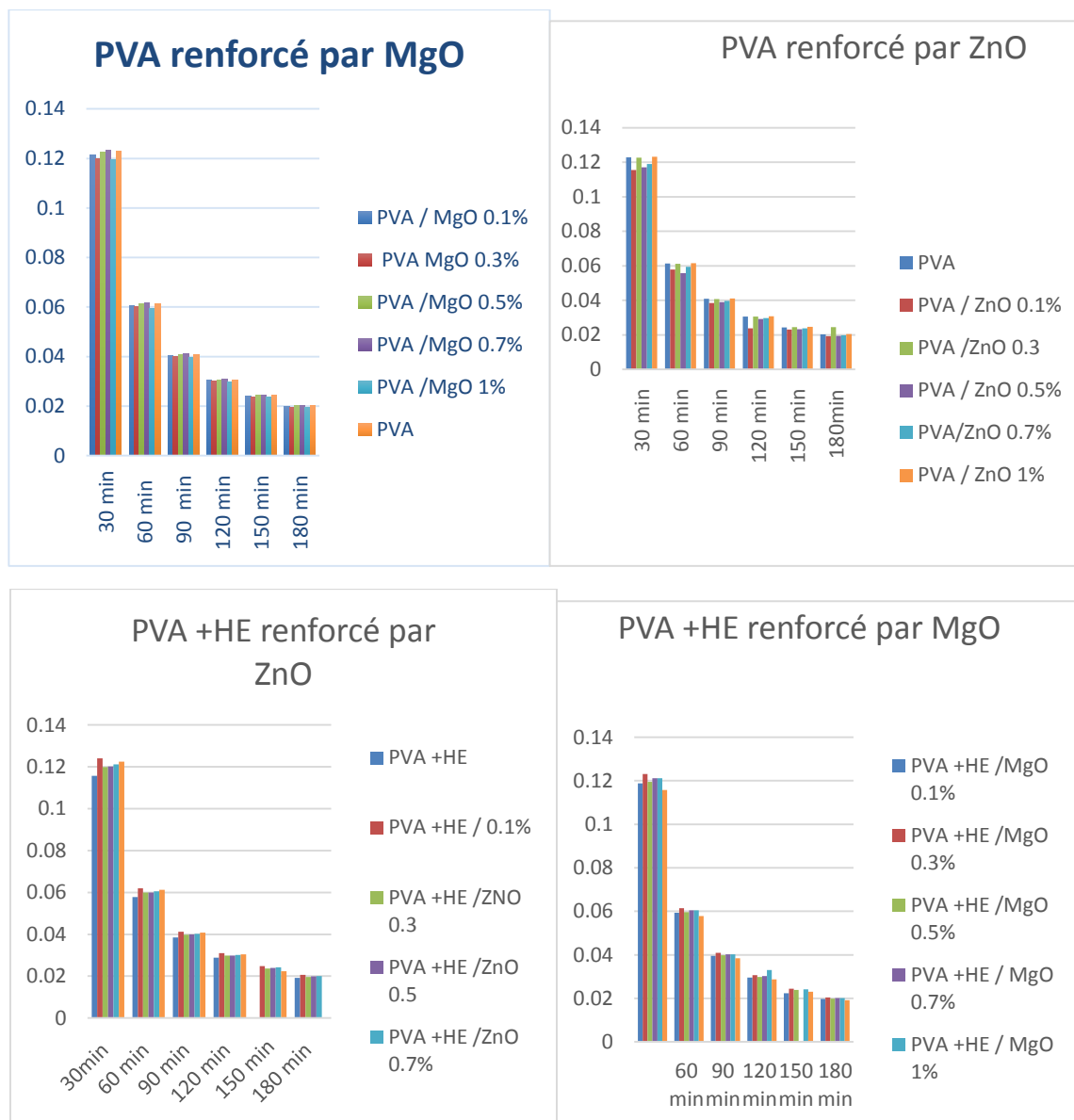


Figure 3.2 : Perméabilité à la vapeur d’eau des films PVA.

III.2.2. Test de biodégradabilité

La biodégradabilité est devenue une qualité importante lorsque l'effet environnemental de polymère est pris en compte dans des applications telles que l'emballage.

Les activités de biodégradation de l'échantillon témoin, PVA/ZnO, PVA/MgO, PVA/ZnO/HE, PVA/MgO/HE ont été étudiés par la méthode d'enfouissement. La biodégradation a été étudiée en fonction du poids perdu avec le temps d'enfouissement dans un compost, bien que la dégradation complète n'ait pas été remarquée dans le temps étudié, mais les résultats obtenus exprimés dans les tableaux (3.5, 3.6, 3.7, 3.8) et illustré dans les figures (3.3, 3.4).



Figure 3.3 : test de compostage de différents films.



Figure 3.4 : les différents films formulés après le compostage.

Les résultats montrent que l'échantillon témoin s'est dégradé moins rapidement que les autres échantillons. L'examen des tableaux de MgO et MgO +HE montrent que le film avec 0.5 % présente la perte de masse la plus élevée par rapport au film PVA vierge et l'autre pourcentage restent.

Les deux autres tableaux de ZnO et ZnO+HE montrent que le film avec 0.3 % présente la perte de masse la plus élevée par rapport au film PVA vierge et l'autre pourcentage restants.

Lorsqu'on compare selon la charge utilisée on remarque que les films chargés avec ZnO présente une perte de masse un peu plus élevée par rapport aux films chargés avec MgO, les mêmes résultats avec l'ajoute d'huile.

Tableau3.5 : la perte de masse des films PVA renforcé par MgO.

| Films avec PVA/MgO | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| La perte de masse (%) | 0.84 | 5.45 | 2.10 | 5.61 | 0.18 | 4.25 |

Tableau 3.6: la perte de masse des films PVA renforcé par ZnO.

| Films avec pva/ZnO | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| La perte de masse (%) | 0.84 | 5.6 | 7.57 | 5.6 | 6.35 | 7.18 |

TableauIII.7 : la perte de masse des films PVA renforcé par ZnO avec l'huile d'armoïse. Blanche.

| Films avec PVA/ZnO/HE | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|-----------------------|------|------|-------|------|------|------|
| La perte de masse (%) | 2.94 | 4.76 | 10.66 | 5.83 | 8 | 5.66 |

Tableau 3.8 : la perte de masse des films PVA renforcé par MgO avec l'huile d'armoïse blanche.

| Films avec PVA/MgO/HE | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| La perte de masse (%) | 2.94 | 2.08 | 4.70 | 8.14 | 7.14 | 1.01 |

L'histogramme (**figure 3.5**), montre que la perte de masse des films renforcé par les oxydes et plus élevé que le film vierge, et les films renforcé par les oxydes plus l'huile sont perte de masse et plus élevé à celle des oxydes seulement .

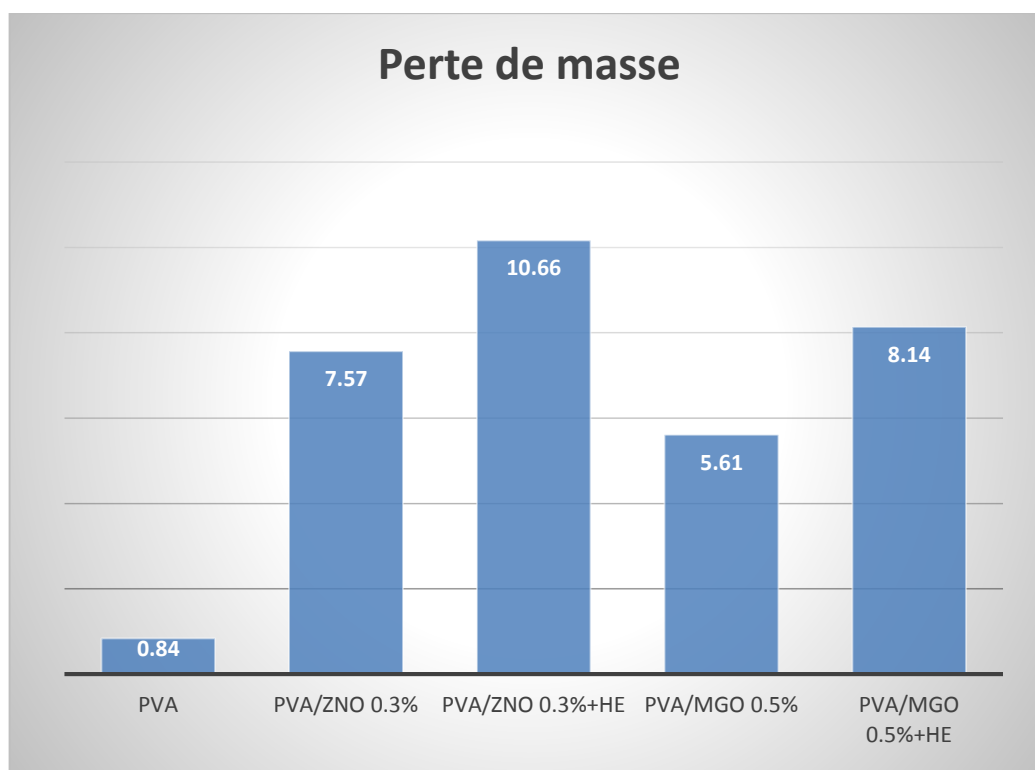


Figure3..5 : les différents films formulé en fonction de perte de masse (TG%)

III.2.3. Taux de gonflement

Les matériaux hydrophiles absorbent les molécules d'eau soit par contact avec l'eau, soit par l'environnement. Le PVA, est un matériau hautement hydrophile et c'est l'un de ces principaux inconvénients dans l'emballage. Cependant, cet inconvénient est d'une grande importance de faciliter la dégradation des matériaux dans le respect de l'environnement. Cette hydrophilie est due à de nombreux groupes hydroxyles qui les rendent très polaires et donc sensibles aux molécules d'eau. Le processus par lequel les molécules d'eau sont progressivement mélangées avec des matériaux par adsorption chimique, adsorption physique et condensation multicouche est connu comme l'absorption d'eau (Popescu et al. 2017). L'absorption d'eau des films polymères est une propriété vitale pour évaluer leur performance. L'absorption d'eau résulte du film de PVA non renforcé et des films de PVA renforcés avec les oxydes métalliques et l'huile essentielle ont été étudiées et sont représentées dans la figure et les tableaux suivants.

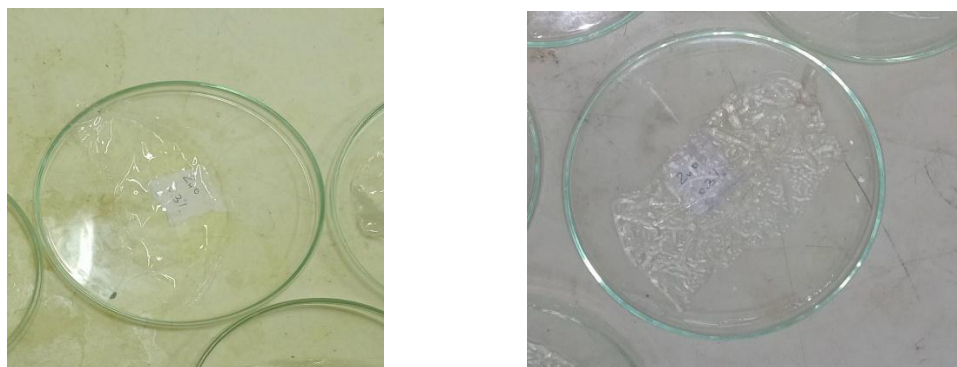


Figure III.6 : film avant et après gonflement.

Tableau 3.9 : taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (ZnO).

| Films avec PVA/MgO | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TG(%) | 607.40 | 556.69 | 588.19 | 421.93 | 504.68 | 607.40 |

Tableau 3.10 : taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (MgO).

| Films avec PVA/ZnO | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|------|--------|
| TG(%) | 607.40 | 888.49 | 537.43 | 234.41 | 425 | 307.84 |

Tableau 3.11 : taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (ZnO) et huile.

| Films avec PVA/MgO/HE | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|-----------------------|--------|------|--------|--------|--------|-------|
| TG(%) | 278.31 | 400 | 262.83 | 158.33 | 193.56 | 172.1 |

Tableau 3.12 : taux de gonflement (TG%) des films PVA chargé avec l'oxyde (ZnO) et huile.

| Films avec PVA/ZnO/HE | 0% | 0.1% | 0.3% | 0.5% | 0.7% | 1% |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TG(%) | 278.31 | 378.63 | 236.17 | 128.79 | 156.92 | 177.08 |

. L'examen des tableaux de MgO et MgO +HE montrent que le film avec 0.5 % présente un TG% minimal par rapport aux films vierges et les autres films.

L'examen des tableaux de ZnO(0.5%) et ZnO(0.5%) +HE aussi montrent les mêmes résultats précédents.

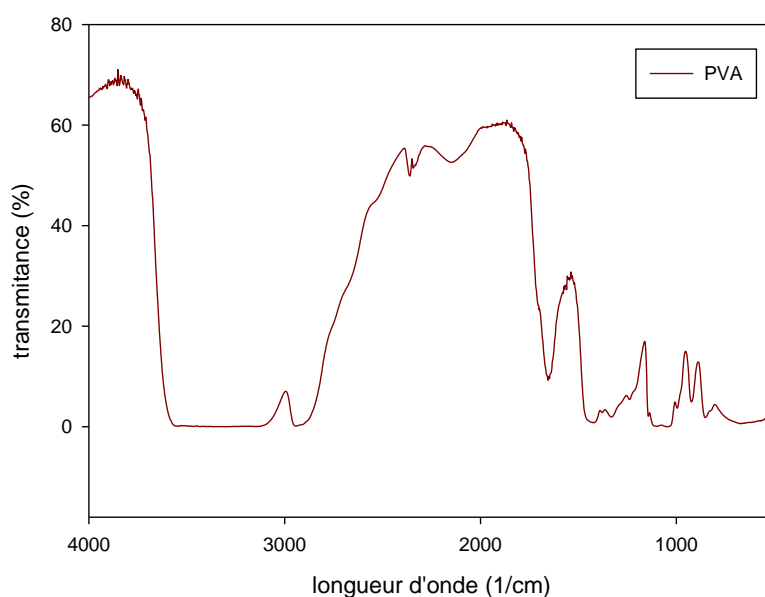
Les résultats obtenus ont souligné que le caractère hydrophobe des huiles essentielles pouvant affecter l'hydrophilie ou l'hydrophobie du film .la raison peut être que l'huile d'aromaise à un groupe hydrophobe et le composant d'huile essentielle interagit avec les groupes hydroxyles du film de mélange pour réduire les molécules d'hydroxyde et d'eau [47].

Lorsqu'on compare selon la charge utilisé on remarque que les films chargé avec MgO présente un taux de gonflement un peu plus élevé par rapport aux films chargé avec ZnO , les mêmes résultats avec l'ajoute de huile.

III.2.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

III.2.4.1 Caractérisations de polyvinyle alcool :

Le spectre infrarouge (FigureIII.7) représente des différentes bandes caractéristiques des groupements constituant le polyvinyle alcool pur (PVA), telles que les bandes à 3427 cm^{-1} (groupements hydroxyles (-OH)) et 1735 cm^{-1} (groupements esters).



Spectre FT-IR de PVA

Figure 3.7 : Spectre Infrarouge de Polyvinyle Alcool (PVA).

III.2.4.2. Caractérisations des films formulés :

❖ Films formulés avec les oxydes et sans huile

• Les films chargés avec ZnO

Le spectre de la (**figure3.8**) représenté le spectre infrarouge des films, l'interprétation du spectre se fait à base du spectre celui du PVA seule, les spectres de l'analyse FT-IR représentent une conservation structural car il n'y a pas d'apparitions ou disparitions de nouvelle bandes spectrales, les bandes caractéristiques du Polyvinyle alcool (PVA) et sont toujours présents ; le plateau former entre la vibration 3040 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} est dus au fusion des deux pic du groupements à cause du concentration élevé des films. la conservation des autres bandes spectrales caractéristiques implique qu'il y a que des interactions physiques et non pas des interaction chimique entre la matrice PVA et les charges ZnO.

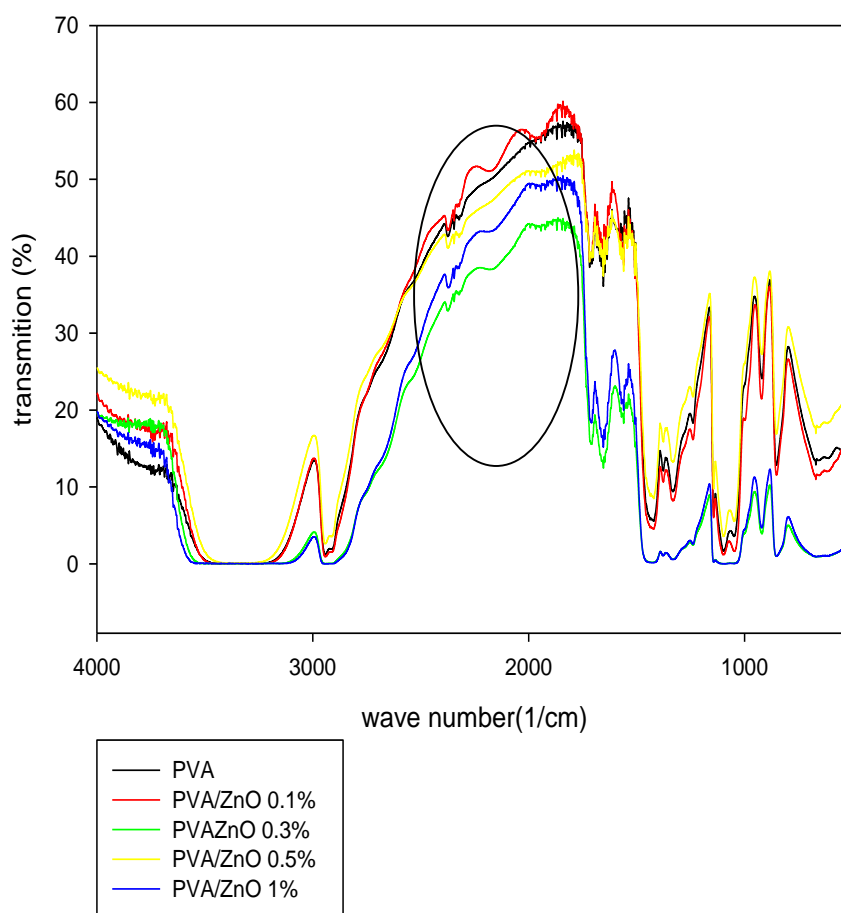


Fig3.8: Spectres infrarouge d'un film vierge et des films chargés par ZnO.

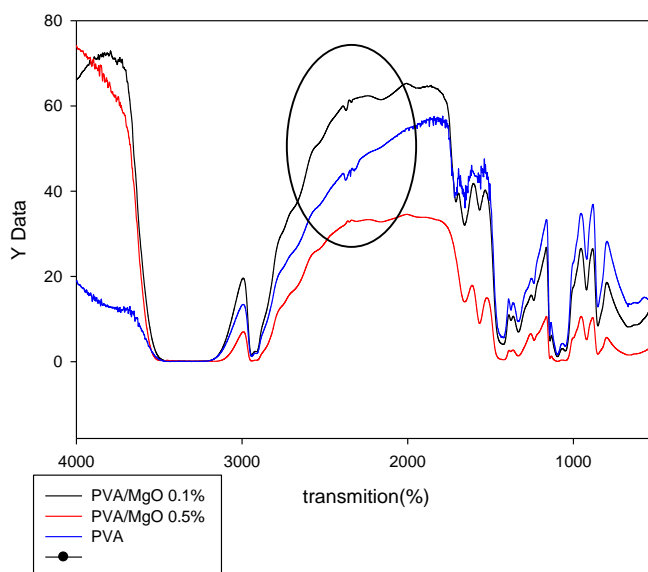


Figure 3.9: Spectres infrarouge d'un film vierge et des films chargés par MgO.

Le spectre de la (figure 3.9) représenté le spectre infrarouge des films, l'interprétation du spectre se fait à base du spectre celui du PVA seule, on remarque l'absence de la bande 2298 (1/cm) implique qu'il y a des interactions chimiques entre la matrice PVA et les charges MgO.

❖ Films formulé avec les oxydes et huile d'armoise blanche

Les Figures (3.9 et 3.10) présente les spectres des différentes formulations du composite, PVA et PVA renforcé avec les oxydes et huile d'armoise blanche

Le spectre de PVA (figure 3.9) représente les bandes caractéristiques suivantes

- 3297 cm^{-1} OH lié intermoléculaire
- 974.03 cm^{-1} alcane
- 1583 cm^{-1} fonction squelette aromatique
- 1163 cm^{-1} fonction ester
- 571 cm^{-1} alcanes.

Les spectres de les figures (3.9 et 3.10) représenté le spectre infrarouge des films, l'interprétation du spectre se fait à base du spectre celui du PVA seule En remarque l'apparition de la bande à 2335 cm^{-1} de C=C, l'apparition de cette bande peut être attribuée à la présence d'huile dans la matrice PVA.

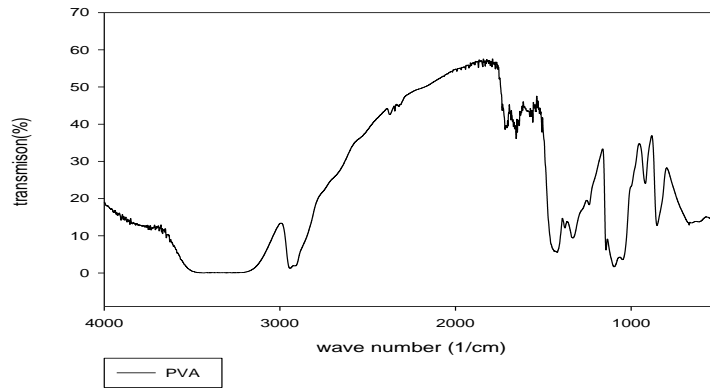


Figure 3.9 : spectre infrarouge de film PVA.

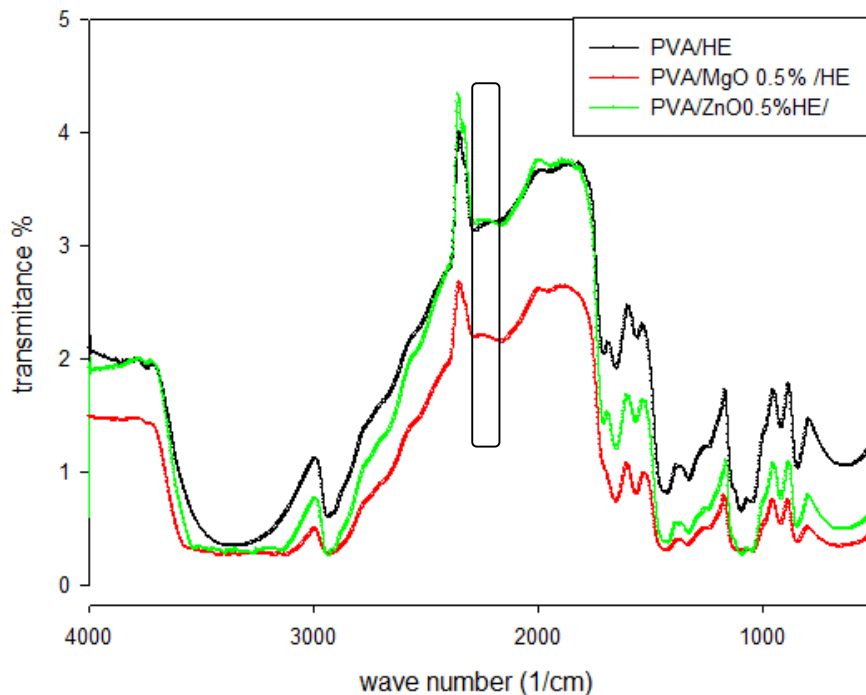


Figure 3.10 : Spectres infrarouge des films formulés, film en PVA+HE, films en PVA +MgO 0.5%+HE, film en PVA+ZnO 0.5% +HE

III.2.5. Etude mécanique

Les essais de traction donnent une indication de la résistance et de l'élasticité du film, reflétées par trois paramètres, contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r) et le module d'élasticité (E).

Un polymère mou et faible est caractérisé par un faible contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r) et le module d'élasticité (E); Un polymère dur et fragile est défini par une contrainte à la rupture (σ_r) moyenne, un module d'élasticité (E) moyen et un allongement à la rupture (ϵ_r) bas; tans disque un polymère tendre et résistant est caractérisé

par une contrainte à la rupture (σ_r) modéré, un faible module d'élasticité (E) et un fort allongement a la rupture (ϵ_r) ; Un polymère dur et résistant se caractérise par des valeurs élevées de ϵ_r , E et σ_r , Le tableau III.4 décrit les propriétés mécaniques de diverses préparations de films .

Les essais de tractions sur les éprouvettes nous ont permis de déterminer le comportement élastique des films.

Une différence significative a été observée dans tous les paramètres évalués au sein du film respectif.

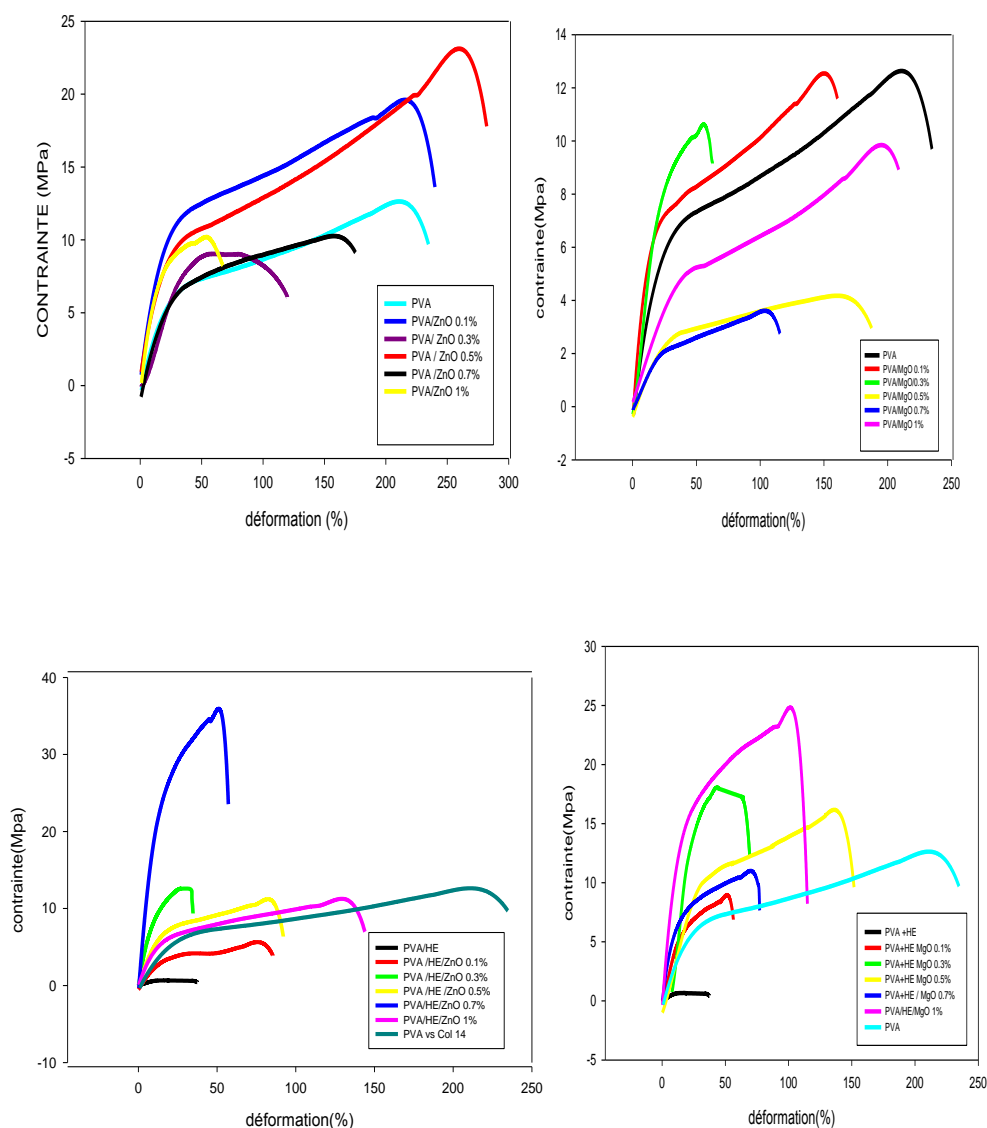


Figure3.11 : essais de traction sur le film vierge et les films chargés en ZnO et MgO et les films chargés en ZnO et MgO +HE.

Tableau3.13 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargé par ZnO.

| Film chargé en ZnO % | 0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1 |
|----------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| Module d'Young | 0.2057 | 0.372 | 0.254 | 0.115 | 0.244 | 0.515 |
| Déformation (%) | 211.33 | 216.04 | 84.18 | 259.60 | 156.04 | 51.54 |
| Contrainte(Mpa) | 12.63 | 19.59 | 8.92 | 23.11 | 10.95 | 10.14 |

Tableau3.14 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargés par MgO.

| Film chargé en MgO % | 0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1 |
|----------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Module d'Young | 0.2057 | 0.368 | 0.435 | 0.0971 | 0.0983 | 0.128 |
| Déformation (%) | 211.33 | 147.85 | 54.23 | 168.70 | 104.04 | 198.25 |
| Contrainte(Mpa) | 12.63 | 12.51 | 10.57 | 11.10 | 3.60 | 9.80 |

Tableau3.15 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargés par ZnO/HE.

| Film chargé en ZnO %+HE | PVA 0% | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1 | PVA+HE |
|-------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Module d'Young | 0.2057 | 0.360 | 0.950 | 0.261 | 1.941 | 0.513 | 0.059 |
| Déformation (%) | 211.33 | 75.42 | 32.63 | 83.81 | 49.18 | 13.09 | 33.97 |
| Contrainte(Mpa) | 12.63 | 5.64 | 12.54 | 11.15 | 35.56 | 11.23 | 0.60 |

Tableau3.16 : module de Y'oung, déformation et contrainte des films chargés par MgO/HE.

| Film chargé en MgO %+HE | PVA 0% | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1 | PVA+HE |
|-------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Module d'Young | 0.2057 | 0.457 | 0.968 | 0.207 | 0.506 | 0.803 | 0.059 |
| Déformation (%) | 211.33 | 48.50 | 38.90 | 133.62 | 67.43 | 97.70 | 33.97 |
| Contrainte(Mpa) | 12.63 | 8.71 | 17.43 | 16.09 | 10.89 | 24.43 | 0.60 |

L'analyse des quatre tableaux et la comparaison selon la matière vierge montrent que les films avec pourcentage 0.5 % présente les meilleures valeurs du module d'Young par

rapport à les autres films aussi il faut prendre en considération la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture des films étudiés.

Donc on peut dire que l'ajout des oxydes métalliques et l'huile essentiels améliorent les propriétés mécaniques des films à base de PVA.

Lorsqu'on compare ces films de pourcentage 0.5% selon la charge utilisée on remarque que les films renforcés avec (MgO) présentent des propriétés mécaniques mieux que les films renforcés avec le (ZnO).

III.2.6. Test de MEB

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de haute résolution de la surface des échantillons. Elle permet de mieux comprendre de la relation entre WVP, les caractéristiques mécaniques et de la structure de film.

La (Figure3.12), montre les images des différents échantillons des films.

Comme on peut voir sur **l'image a)** le film de PVA pur à une surface plane et présente une structure uniforme, il n'y a pas de séparation de phase évidente

Le film chargé en MgO **image b)** représente une surface non homogène avec la dispersions des particules blanches et fines sur la surface sont dues à la présence du MgO

Dans le film chargé en ZnO **image c)** on observe une dispersions des particules blanches sur la surface, la taille de ces particules est plus grande par rapport aux particules de film renforcé par MgO.

Quand on ajout l'huile d'armoise a ces films, on remarque la formation d'une couche d'huile à la surface des films qui sont représentés dans les **images d), e) et f)**.

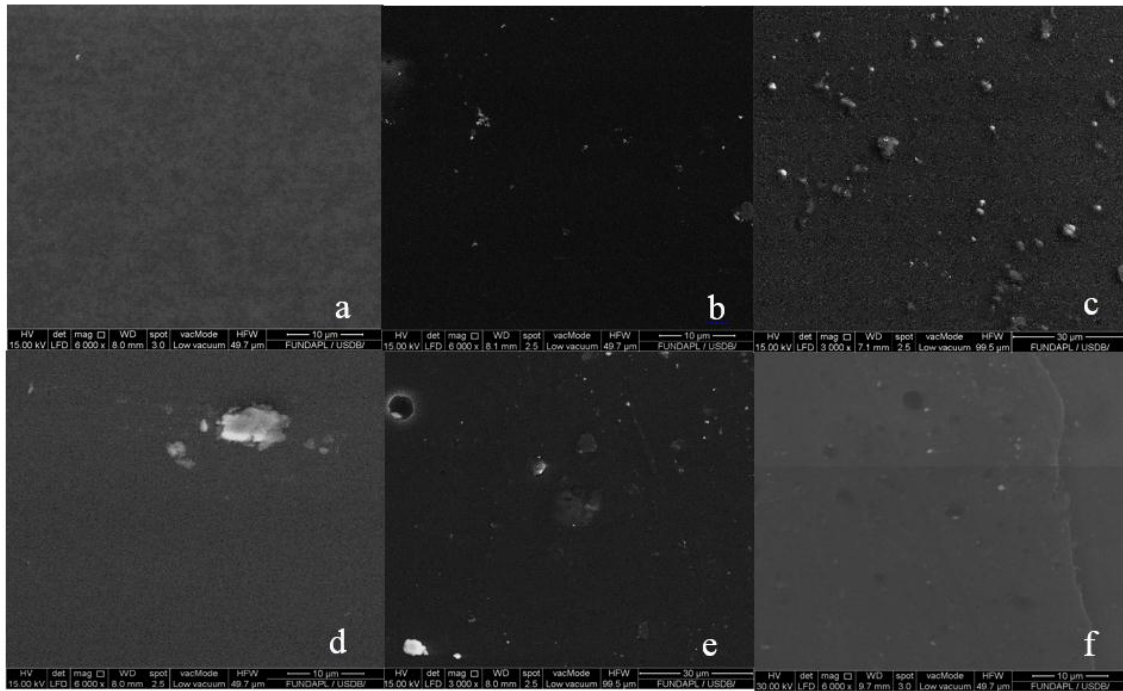


Figure 3.12 : image MEB montrant la morphologie des films : a) film vierge, b) film de renforcé par MgO, c) film renforcé par ZnO, d) film PVA+HE, e) film renforcé par MgO +HE, f) film renforcé par ZnO +HE

III.2.7. Etude rhéologique

Les figures ci-dessous montrent l'évolution des deux modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la déformation de cisaillement. Aux faibles déformations, on observe bien que les deux modules sont constants, ce qui correspond au domaine de la viscoélasticité linéaire, appelé, Linear Visco-Elastic Range, LVE range. Dans ce domaine, le comportement du film est viscoélastique et les déformations enregistrées sont récupérables (réversible). Lorsque la déformation dépasse une certaine valeur, on remarque que G' diminue et intercepte G'' au point de gel. A ce stade le comportement s'inverse et devient celui d'un liquide plastique, auquel cas, les déformations ne sont plus réversibles, autrement dit : si on réalise l'expérience de nouveau on n'obtient pas les mêmes valeurs.

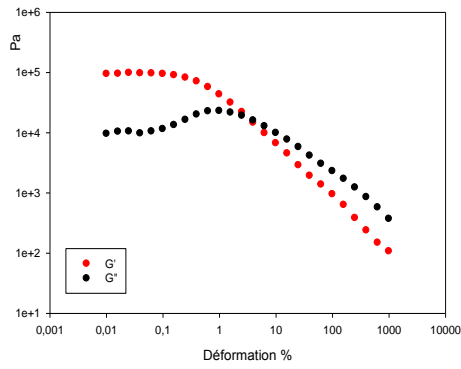


Figure 3.13 : courbe de viscoélasticité Rhéologique du PVA/HE.

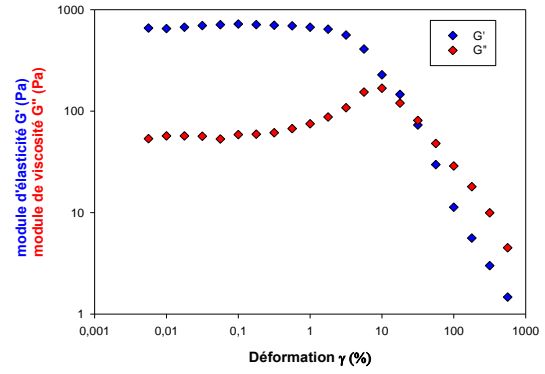


Figure 3.14 : courbe de viscoélasticité Rhéologique du PVA.

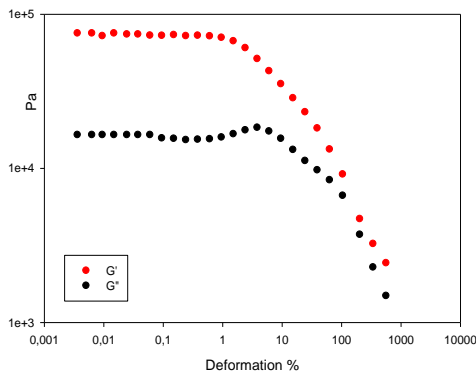


Figure 3.15 : courbe de viscoélasticité rhéologique du PVA/MgO 0.5%.

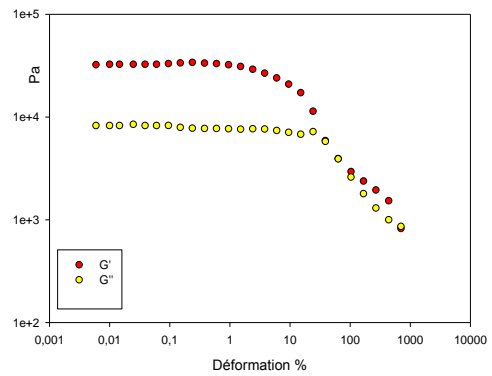


Figure 3.16 : courbe de viscoélasticité rhéologique du PVA/ZnO 0.5%.

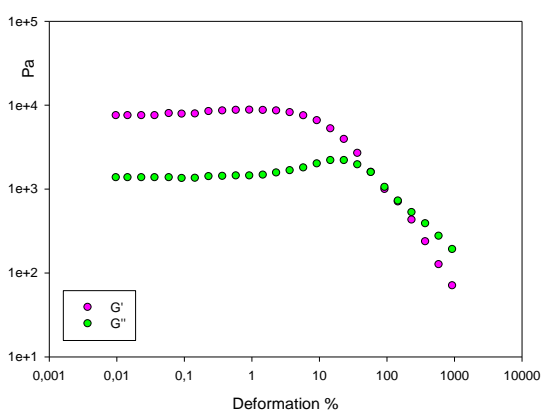


Figure 3.17 : courbe de viscoélasticité du PVA/MgO 0.5%/HE.

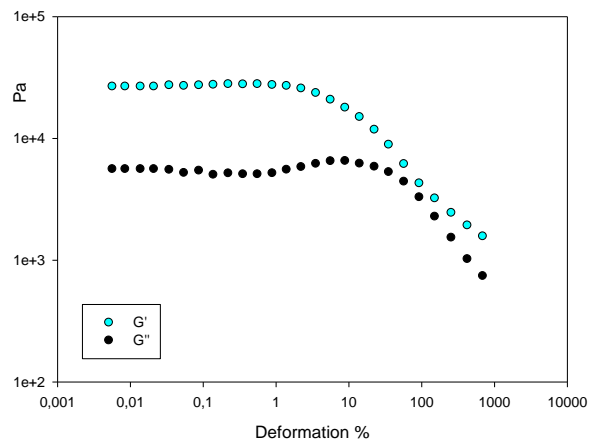


Figure 3.18 : courbe de viscoélasticité du PVA/ZnO 0.5%/HE.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif fixé pour ce travail est de chercher à élaborer et caractériser des mélanges à base de polyvinyle alcool (PVA) chargé par les oxydes métalliques, oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de magnésium (MgO) et huile essentielle d'aromaise blanche.

Pour ce faire, nous avons procédé à l'élaboration des films, le pourcentage des charges utilisées est de 0% 0.1% 0.3% 0.5% 0.7% 1%. L'analyse spectrale nous a permis de confirmer qu'il y'a un impact par l'ajoute d'huile, par contre l'ajoute de ZnO provoque aucune modification.

Une analyse par microscopie électronique à balayage effectuée nous a permis d'observer la distribution et dispersion des charges dans la matrice, d'où une répartition homogène des charges a été confirmée.

Les matériaux élaborés ont fait l'objet des essais mécaniques et ont donné des résultats satisfaisants. En effet, la détermination du module d'Young par essai de traction, à montrer une amélioration de la rigidité des deux composés. Mais ces essais ont montré une diminution plus remarquable des propriétés mécaniques dans le cas de composite renforcé avec l'huile essentielle.

Il y a lieu de noter qu'une étude rhéologique est indispensable et ce, afin de déterminer l'effet du taux de charge sur le comportement rhéologique des composites.

Enfin, les résultats montrent généralement que les films renforcés par les oxydes de pourcentage 0.5% présents les meilleures résultats.

Les références bibliographiques

- [1] Nathalie JARROUX. 10 octobre 2008. les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications.
- [2] Martin DP., Williams SF. (2003). Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial. *Biochem. Eng. J.* 16, p. 97–105.
- [3] Pillai O., Panchagnula (2001). Polymers in drug delivery. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 5, p. 447–451
- [4] Asrar, Gruys KJ. (2002). Biodegradable Polymer (Biopol), In Doi Y., Steinbüchel A. (ed). *Biopolymers. Vol. 4, Polyesters III. Applications and Commercial Products.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p 53–81.
- [5] Mazollier C., Taullet A. (2003). Paillages et fibres biodégradables: une alternative pour le maraîchage bio. *Alter Agri* 59, p. 10–13
- [6] Davis G. (2003). Characterization and characteristics of degradable polymer sacks. *Mater. Charact.* 51, p. 147–157.
- [7] Davis G., Song JH. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management. *Ind. Crop Prod.* 23 (2), p. 147–161.
- [8] Klauss M., Bidlingmaier W. (2004). Pilot scale field test for compostable packaging materials in the city of Kassel, Germany. *Waste Manage.* 24, p. 43–51.
- [9] Petersen K., Vaeggemose Nielsen P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen MB., Nilsson NH., Mortensen G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Sci. Technol.* 10, p. 52–68.
- [10] Vroman, Isabelle; Tighzert, Lan (1 April 2009). "Biodegradable Polymers". *Materials*. 2 (2): 307–344. doi:10.3390/ma2020307. PMC 5445709
- [11] editors, Luc Avérous, Eric Pollet (2012). *Environmental silicate nano-biocomposites.* London: Springer. ISBN 978-1-4471-4108-2
- [12] Bastioli, editor, Catia (2005). *Handbook of biodegradable polymers.* Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: Rapra Technology. ISBN 9781847350442.
- [13] Christophe Doukhi-de-boissoudy, Jean-François Gleizes, Les bioplastique, passion Céréales. Club bio-plastique, février 2012.
- [14] Valentina Siracusa, Pietro Rocculi, Santina Romani et Marco Dalla Rosa. Biodegradable polymers for food packaging : a review, *Trends in Food Science and Technology*, 19, 634-643, 2008
- [15] A. Hasimi, A. Stavropoulou, K.G. Papadokostaki and M. Sanopoulou. "Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking". *European Polymer Journal* 44, (2008), pp.4098- 4107.
- [16] J.R. Dua, S. Peldszus, P.M. Huck and X. Feng. "Modification of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly (vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment". *Science Ltd, water research* 43, (2009), pp. 4559- 4568.

- [17] Goldenberg, Merrill, Mueller and F. Karl. "Polyvinyl alcohol derivatives containing pendant (meth) acryloyl units bound through urethane groups and crosslinked hydrogel contact lenses made therefrom". United States Patent 4670506 Application Number: 06/812651, 1987.
- [18] Y. Han Cho, K. Sik Dan and B. Chul Kim. "Effects of dissolution temperature on the rheological properties of polyvinyl alcohol solutions in dimethyl sulfoxide". Korea-Australia Rheology Journal Vol. 20, No. 2, June 2008, pp. 73-77.
- [19] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos and J.M. Perene. "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)". Polymer 41, (2000), pp. 9265-9272.
- [20] P. Hentzschel. "Pigment coating and surface sizing of paper - Polyvinyl alcohol", Papermaking Science and Technology, Book 11, (2000), pp. 277-287.
- [21] T.P Blomstrom, Vinyl acetal polymers, Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 17 ,In: H.F Mark, N.M Bikales, C.G Overberger and G Menges, Editors Wiley, New York,(1989), pp. 136-167.
- [22] H. Chirowodza. "Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly (vinyl alcohol) microfibrils", University of Stellenbosch, (2009), p6.
- [23] R. Baudry, Sherrington, D. C. Macromolecules, 39, (2006), pp. 5230-5237.
- [24] W. S. Lyoo, S. S.Han, J. H. Choi, H. D Ghim, S. W Yoo, Lee, J.; Hong, S. I.; Ha, W. S. J. Appl. Polym. Sci. 80, (2001), pp.1003 - 1012.
- [25] K. Matyjaszewski, T. P Davis, Handbook of Radical Polymerisation. John Wiley and Sons: New York, 2002.
- [26] W. S .Lyoo, S. G.Lee, J. P. Kim, S. S .Han, C. J. Lee, Colloid Polym. Sci. (1998), 276, 951- 959.
- [27] W. Amass, A. Amass and B. Tighe. "A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies".Polym. Int., 47,(1998), pp. 89-144. Aa
- [28] E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone and R. Solaro. "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials". Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 963-1014.
- [29] N. Tudorachi, R. Lipsa. "Copolymers based on poly(vinyl alcohol) and acrylamide".Journal of Optoelectronics and Advanced Materials .Vol. 8, No. 2, (2006), pp. 659 - 662.
- [30] A. Corti, R. Solaro and E. Chiellini. "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate". Polymer Degradation and Stability, vol 75, Issue 3, (2002), pp 447- 458.
- [31] Argana, C. P., Polyvinyl alcohol, in: «Water-soluble resins», Davidson, R. L., and Sittig, M., Eds. Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall, New York, 1962, p.88-109.
- [32] N.C STINGA. "Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux celluloses barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz ".UNIVERSITE JOSEPH FOURIER, thèse doctorat, 2008, pp.128-129

- [33] Fantanille, M., Gnanou, Y., «Chimie et Physico-Chimie des Polymères», Dunod, Paris, 2002
- [34] BIZET Stéphane, (2004),«Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS_m) avec des monomères méthacrylates», Thèse de Doctorat, Institut National des sciences appliquées, Lyon.
- [35] GLOSSAIRE DES MATERIAUX COMPOSITES," Centre d'animation regional en materiaux avances, 2006.
- [36] H. Zhu, J. Njuguna, Heal. Environ. Saf. Nanomater, 133–146 (2014).
- [37] Tarek Ahmed Al Ammar, thèse Ruhr-Universität Bochum Anorganische Chemie I, Festkörperchemie und Materialien (2011).
- [38] Piccinno, F, Gottschalk, F, Seeger et al. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world J Nanopart Res 14,1109 (2012)
- [39] University. N. Serpone et al/ Inorganica Chimica Acta 360 794-802 795(2007)
- [40] Hoffman, M, R., et al. Environmental applications of semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, 95, 69, 96 (1995)
- [41] Dastjerdi et Montazer 2010; Ma, Williams, et al. 2013
- [42] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim : Wiley-VCH., 2003.
- [43] Kaouther BEN AZOUZ AHMED Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères 2010
- [44] Melle. BOUDJELLA Souad, LAHRECH Nour El Houda, Valorisation du déchet de pomme de terre pour la préparation de films plastiques biodégradables à base d'amidon, Mémoire de MASTER, UNIVERSITÉ de BLIDA 1, 2017, (Chin-San Wu, ‘Preparation, Characterization, and Biodegradability of Renewable Resource Based Composites from Recycled Polylactide Bioplastic and Sisal Fibers’, Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com), (July 2011), p349)
- [45] Poster de Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI) - CHERAGA –
- [46] BENBETTAIEB Nasreddine, Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application, THÈSE de doctorat, l'université de Carthage, 2015
- [47] Hosseini, Razavi, et Mousavi, les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications (2009)

