

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

Elaboration Et Caractérisation Des Mélanges Hybrides A Base Du PHBV

Présenté par :

LAKHAL Hakima

HAMANA Leila

Encadré par :

Bouakaz Boubkeur Seddik USDB

Fettaka Mohamed USDB

Haddad Ahmed CRTI

Année universitaire 2018/2019

{يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ
وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ}

[المجادلة: 11]

« Le succès n'a pas
besoin
d'explication,
l'échec n'admet pas
de justification ».

Luis Fernandez

« Aucun de nous, en
agissant seul, ne
peut atteindre le
succès ».

Nelson Mandela

Dédicaces

Tout d'abord, louange à " Allah " qui m'a guidé sur le chemin droit tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.

A mes parents qui ont sacrifiés pour moi, pour tous leurs soutiens qu'ils m'ont toujours témoigné et leur dévouement pour que je réussisse dans mes études et ma vie, je ne les remercierai jamais assez ;

A mes chères sœurs ; A mes chers frères

A tout mes oncles et tantes ;

A tout mes cousins et cousines ;

A tout mes amies sans exception, trop nombreux pour être cités, pour avoir transformé les mauvais moments en bon souvenir et les bons moments en souvenirs inoubliables ;

A mon amie et binôme Leïla que je remercie pour son soutien et son amitié ;

A tout qui me connaissent et m'aiment.

« Hakima »

Dédicace

Tout d'abord alhamdulillah de m'avoir inspiré pour continuer à un rythme soutenu, un esprit sain et une bonne santé pour achever ce projet de fin d'étude.

Je dédie ce travail :

A mes chers parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Mon petit frère

Mes chères sœurs

Ma famille sans exception et à tout ce qui m'aide souvent de près ou de loin et qui m'aime

Mes amies d'enfance et camarades de génie des polymères

Ma binôme Hakima je tiens à lui remercier infiniment pour leur soutien tout au long de ce travail

Leila

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des matériaux organique (LMO) de l'université Abderahmen Mira de Béjaia, ainsi au niveau de laboratoire de Centre de Recherche en Technologie Industrielle CRTI à Cheraga, Alger.

Nous tenons a remercier en premier lieu le bon dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la santé et la volonté pour mener ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à nos promoteurs :

Notre directeur de travail le Docteur « Boubekeur Seddik BOUAKAZ », d'avoir bien voulu accepté de diriger ce travail et d'avoir proposé ce thème et pour son témoignage et son soutien et de nous avoir guidés et encouragé dans ce travail, pour tous les connaissances scientifiques et les conseils qu'ils nous ont apportés. Grâce à vous nous avons beaucoup appris.

Nous tenons également à remercier vraiment Monsieur le Dr « Mohamed FETTAKA » pour sa gentillesse son accessibilité, son écoute et pour son aide tout au long de cette année.

Notre encadreur au niveau de CRTI le Docteur « Ahmed HADDAD », Il a su nous faire confiance lors de cette aventure dans le monde professionnel et a partagé ses connaissances de manière très pédagogique. Nous le remercier aussi pour sa disponibilité et la qualité de son encadrement au centre.

Nous souhaitons adresser nos remerciements au corps professorale et administratif de département de génie des procédés, pour la qualité de l'enseignement.

Nous tenons a remercier tous les membres de laboratoire de (CRTI) ingénieur et technicien pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur collaboration, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.

الملخص:

في ظل هذه الأطروحة ، كنا مهتمين بإعداد و وصف مزيج المبلمرات بولي هيدروكسي بويتيجات كو فاليجات مع البولي كابرو لاكتون في وجود الطين العضوي. لهذا الغرض ، تم مزج الخلائط المختلفة و التي تمت دراستها (بولي هيدروكسي بويتيجات كو فاليجات / بولي كابرو لاكتون ، بولي هيدروكسي بويتيجات كو فاليجات / حمولة النانوية، بولي كابرو لاكتون / حمولة النانوية، بولي هيدروكسي بويتيجات كو فاليجات / بولي كابرو لاكتون/ حمولة النانوية) و قد تم إعدادها عن طريق الذوبان باستخدام آلة مختصة مع إضافة شحنة قطبية (كلوزيت 30 بي) و التي استخدمت لإعداد المركبات النانوية.

تم فحص المورفولوجيا والمجموعات الوظيفية للمواد الناتجة بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) ، تحويل الأشعة تحت الحمراء الطيفي فورييه (FTIR) ، المسح المجهر الإلكتروني (MEB) .

أظهر حيود الأشعة السينية أنه تم الحصول على هياكل مقشرة مع وجود الكلوزيت 30 بي لجميع المركبات النانوية. أوضح المسح المجهر الإلكتروني أن جميع خلائط البولي هيدروكسي بويتيجات كو فاليجات / البولي كابرو لاكتون كانت غير قابلة للتجانس و أتاح وجود (الكلوزيت 30 بي) تحسين توافق المزيج بولي هيدروكسي بويتيجات كو فاليجات / بولي كابرو لاكتون) ، مما يحسن الخواص الميكانيكية.

كلمات البحث: البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي ، مزيج البوليمر ، الكلوزيت ، مركبات-النانو ، الامتزاج .

Résumé

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'élaboration et caractérisation des mélanges PHBV/PCL en présence d'argile organophile. A cet effet, les différents mélanges étudiés (PHBV/PCL, PHBV/nanocharge, PCL/nanocharge, PHBV/PCL/nanocharge) ont été préparés à l'état fondu par extrusion. Une charge polaire (cloisite 30B) a été utilisée dans la préparation des nanocomposites.

La morphologie et les groupements fonctionnels des matériaux résultants ont été examinés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB). La diffraction des rayons X a montré que des structures exfoliées ont été obtenues avec la cloisite 30B pour tous les nanocomposites. La microscopie électronique à balayage a indiqué que tous les mélanges PHBV/PCL étaient non-miscibles. La présence de nanocharge (cloisite 30B) a permis d'améliorer la compatibilité des mélanges PHBV/PCL provoquant une amélioration des propriétés mécaniques.

Mots clés : Polymères biodégradables, mélanges polymères, cloisites, nanocomposites, miscibilité.

Summary

As part of this report, we focused on the development and characterization of PHBV/PCL mixtures in the presence of organophilic clay. The different mixtures studied (PHBV/PCL, PHBV/nanocharge, PCL/nanocharge, PHBV/PCL/nanocharge) were prepared in the molten state by extrusion. A polar charge (cloisite 30B) was used in the preparation of nanocomposites.

The morphology and functional groups of the resulting materials were examined by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM). X-ray diffraction showed that exfoliated structures were obtained with Cloisite 30B for all nanocomposites. Scanning electron microscopy indicated that all PHBV / PCL mixtures were immiscible. The presence of nanofiller (cloisite 30B) has improved the compatibility of the PHBV / PCL mixtures, which improves the mechanical properties.

Keywords : Biodegradable polymers, polymer blends, partitions, nanocomposites, miscibility .

Liste des figures

1. Partie théorique :

Figure I.1 : Capacités mondiales des plastiques biologiques jusqu'en 2020 en fonction des annonces d'entreprises	4
Figure I.2 : Classification des polymères biodégradables.....	5
Figure I.3 : Structure chimique du PHBV	8
Figure I.4 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l' <i>Alcaligenes eutrophus</i>	8
Figure I.5 : Structure de la ; A) butyrolactone et B) valerolactone	9
Figure I.6 : polymérisation de la polycaprolactone	11
Figure I.7 : Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire	18
Figure I.8 : Structure d'un nanocomposite	21
Figure I.9 : Microstructure de la montmorillonite	22
Figure I.10 : Structure de la montmorillonite	23
Figure I.11 : Structure de nanocomposites à matrice polymère	24
Figure I.12 : Structure d'un microcomposite	24
Figure I.13 : Structure d'un nanocomposite exfolié	25
Figure I.14 : Structure d'un nanocomposite intercalé.....	25
Figure I.15 : Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ	26
Figure I.16 : Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu	27
Figure I.17 : Schéma représentant la méthode de mélange en solution.....	27

2. Partie expérimentale

Figure II.1 : Aspect physique du PHBV	28
Figure II.2 : Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de PHBV	29
Figure II.3 : Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de la matrice polycaprolactone	30
Figure II.4 : Structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B	30
Figure II.5 : Mini-extrudeuse de marque Micro Compounder DSM Xplora Modèle 2005	32
Figure II.6 : Appareillage du spectromètre « FT-IR-ATR » associée par microordinateur	34

Figure II.7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	35
Figure II.8 : Diffractomètre à rayons X de paillasse « BRUKER D2 PHASER 2G »	35
Figure II.9 : Appareillage de microscope électronique à balayage « ZEISS Gemini SEM 300 »	36
Figure III.1 : Diffractogrammes DRX des mélanges PHBV ₅₀ /PCL ₅₀ et PHBV ₈₀ /PCL ₂₀ ...	37
Figure III.2 : Diffractogramme DRX de la Cloisite 30B	38
Figure III.3 : Diffractogramme DRX du nanobiocomposite PHBV/C30B	39
Figure III.4 : Diffractogramme DRX du PHBV ₅₀ /PCL ₅₀ pur et leur nanocomposite PHBV ₅₀ /PCL ₅₀ /C30B	40
Figure III.5 : Diffractogramme DRX du PHBV ₈₀ /PCL ₂₀ pur et leur nanocomposite PHBV ₈₀ /PCL ₂₀ /C30B.....	41
Figure III.6 Diffractogramme DRX des mélanges PHBV/PCL pur et leur nanocomposite PHBV/PCL/C30B	42
Figure III.7 : Spectre IR-ATR du PHBV vierge	42
Figure III.8 : Spectre IR-ATR de la PCL.....	44
Figure III.9 : Spectre IR-ATR du PHBV/C30B	45
Figure III.10 : Spectre IR-ATR de la PCL/C30B.....	45
Figure III.11 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV ₅₀ /PCL ₅₀ /C30B.....	46
Figure III.12 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV ₈₀ /PCL ₂₀ /C30B.....	46
Figure III.13 : Micrographies du MEB des mélanges PHBV/PCL purs :(A) 50/50, (B) 80/20 à 3µm	48
Figure III.14 : Micrographie de PHBV avec la cloisite 30B à 3µm.....	49
Figure III.15 : Micrographie de la polycaprolactone avec la Cloisite 30B à 3µm.....	49
Figure III.16 : Micrographies du MEB, en présence de 3% en masse de C30B, des mélanges PHBV/PCL : (A) 50/50, (B) 80/20 à 10µm	51

Liste des tableaux

1. Partie théorique :

Tableau I.1 : Classement des différents matériaux biodégradables 6

Tableau I.2 : Utilisation industriel de la poly (ϵ -caprolactone) 12

2. Partie expérimentale :

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [76,77] 28

Tableau II.2 : Propriétés physico-mécaniques de la polycaprolactone [79] 29

Tableau II.3 : Principales caractéristiques de la Cloisite 30B [81] 31

Tableau II.4 : Composition des différentes formulations 32

Liste des abréviations

kT : kilo tonne.

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PLA : Polyacidelactique.

PHB: Poly (hydroxybutyrate).

PHBV: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate).

PCL: La polycaprolactone.

PEA : Polyesteramide.

PE : Polyéthylène.

LDPE : Polyéthylène bas densité.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PBT : Le polybutylène téréphtalate.

SAN : Polystyrène acrylonitrile.

PC : polycarbonate.

PS : Polystyrène.

PVME : Polyvinylmethylether.

FBSA : Copolyester aliphatiques.

FTAT : Copolyester aromatique.

NFC : Composites à fibres naturelles.

WPC : Composites bois-polymères.

ICI : Imperial Chemical Industries .

HB : Hydroxybutyrate.

HV : Hydroxyvalérate.

N₂: Azote.

OMMT : Argiles organophiles.

Tg : Température de transition vitreuse.

CNW : La nanowhisker de cellulose.

MET : Microscope électronique à transmission.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

ΔG_m : l'enthalpie libre de mélange.

ΔH_m : l'enthalpie de mélange.

ΔS_m : l'entropie de mélange.

T : température.

P : pression.

χ : paramètre d'interaction.

ϕ_i : la fraction volumique.

K_B : la constante de Boltzman.

$^{\circ}C$: degrés Celsius.

m^2 : mètre carré.

m^3 : mètre cube.

μm : micromètre.

nm : nanomètre.

$^{\circ}A$: angstrum.

g : gramme.

Kg : kilo gramme.

h : heure.

meq : milliéquivalent.

ϵ : epsilon.

etc : exetera.

tr : tour.

min : minute.

kev : kilo électron volte.

Table des matières

Dédicace	
Remerciement	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviations	
Introduction générale.....	1
1. Partie théorique	
Chapitre I	
Généralité sur les polymères biodégradables	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Polymères biodégradables et dits « biodégradables »	5
I.3. Classification des polymères biodégradables	5
I.3.1. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables	6
I.3.2. Polymères biodégradables issus de la pétrochimie	10
I.4. Applications des polymères biodégradables.....	12
I.5. Conclusion	13
Miscibilité et mélanges des polymères	
I.6. Introduction.....	14
I.7. Définition.....	14
I.8. Types des mélanges de polymères	14
I.9. Intérêt des mélanges de polymères	15
I.10. Thermodynamique des mélanges de polymères	16
I.10.1. Théorie du Flory Huggins.....	17
I.11. Morphologie.....	17
I.12. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes	18
I.12.1. Objectifs de la compatibilisation.....	19
I.12.2. Différentes voies de compatibilisation	19
I.12.2.1. Procédé physique.....	19
I.12.2.2. Additifs physiques	20
Les nanocomposites	
I.13. Introduction.....	21

I.14. Nanocomposites à matrice polymère	21
I.15. La montmorillonite.....	22
I.15.1. Caractéristiques physiques des montmorillonites	23
I.16. Structure des nanocomposites.....	24
I.17. Préparation des nanocomposites	25
I.17.1. Polymérisation in-situ.....	26
I.17.2. Mélange à l'état fondu	26
I.17.3. Mélange en solution	27
2. Partie expérimental	

Chapitre II

Matériaux et Techniques de Caractérisation

II.1. Matériaux.....	28
II.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	28
II.1.2. Poly (caprolactone) (PCL)	29
II.1.3. Argiles organophiles (OMMT).....	30
II.2. Formulation et mise œuvre.....	31
II.3. Méthodes de caractérisation	33
II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	37
III.1.1. Etude des mélanges purs	37
III.1.2. Etude de la structure des nanocomposites.....	38
III.2. Caractérisation structurale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR) ..	42
III.2.1. Analyse du spectre IR-ATR du PHBV	42
III.2.2. Analyse du spectre IR-ATR de la PCL.....	43
III.2.3. Analyse des spectres IR-ATR des matériaux hybrides.....	44
III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	47
III.3.1. Etude de la morphologie des mélanges purs	47
III.3.2. Morphologies des nanocomposites binaires et ternaires.....	48
Conclusion générale	53
Référence Bibliographique	

{ Introduction }

Introduction Générale

Pendant les soixante dernières années, les matériaux polymères synthétiques issus essentiellement de la pétrochimie ont été développés progressivement, avec une production mondiale d'environ 140 millions de tonnes par an. Durant cette période, les matériaux polymères ont envahi notre univers quotidien, on les retrouve dans de divers domaines à savoir, l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir...etc. Ce succès est dû principalement à leur faible coût, reproductibilité à grande vitesse, excellentes propriétés mécaniques et leur durabilité (grande résistance au vieillissement et aux attaques biologiques). Cependant, le développement et l'exploitation intense de la matière plastique pour des usages courants, se sont traduits par l'accumulation de déchets non biodégradables, à durée de vie très longue, dans l'environnement. Ceci a provoqué une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des eaux [1-2].

Cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux de l'environnement. Ainsi, de nouveaux plastiques, appelés biodégradables qui sont subdivisés en deux catégories biopolymères issue de ressources naturelle et les petroplastiques issue de ressources pétrochimiques, qui sont actuellement en développement avec pour objectif de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. En effet, une attention considérable a été prêtée à cette classe de polymères, plus spécifiquement aux polyesters aliphatiques, à cause de leur biodégradabilité aussi bien dans le corps humain que dans la nature [3-4].

Parmi ces polymères biodégradables, on retrouve PHBV et PCL qui ont pris ces dernières années de l'ampleur à échelle industrielle mondiale, le copolymère poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons, entre autres, son origine naturelle, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa thermoplasticité. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de son prix de revient, relativement élevé et de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire [5,6]. La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique semi-cristallin avec une faible résistance à la traction, flexible (allongement à

la rupture qui dépasse 400%) [7] et un point de fusion de 60°C trop faible pour de nombreuses applications.

De nombreux travaux de recherche ont été menés pour modifier et améliorer les propriétés des polymères, telles que les mélanges polymères ou l'incorporation de nombreuses charges.

Or, si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas toujours évidente du fait que la plupart des paires de polymères sont thermodynamiquement immiscibles en raison d'une enthalpie de mélange positive et d'une faible entropie résultante d'un poids moléculaire élevé [8].

Afin d'améliorer cette miscibilité, Il existe plusieurs méthodes de compatibilisation des mélanges hétérogènes, parmi ces méthodes on peut citer le procédé le plus utilisé est l'ajout d'un aditif physique (nanocharge d'origine minérale) pour former des nanocomposites à hautes performances.

Les nanocomposites qui sont définis comme une combinaison entre un polymère et une nanocharge représentent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés améliorées et du coût de revient réduit, même incorporée à très faible taux. L'incorporation du nanocharge permet d'améliorer la miscibilité entre polymère /polymère ou polymère / charge d'une part et d'autre part les modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation.....), l'interaction renforts-polymères [9].

Dans cette perspective, notre travail porte essentiellement sur les objectifs suivants :

- Etude de la miscibilité des mélanges à base de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) PHBV et polycaprolactone (PCL) sans et en présence d'argiles organiquement modifiée (C30B) préparés à l'état fondu.
- Effets de nanocharge sur les différentes propriétés des matrices polymériques (PHBV, PCL et PHBV/PCL).

Notre mémoire présente principalement deux grandes parties :

La première partie est relative à la partie théorique, elle-même est divisée en deux parties :

- La 1^{er} partie est consacré à une recherche bibliographique présentant les polymères biodégradable, leurs classifications, propriétés physico-chimiques et leurs diverses d'applications.
- Le chapitre comporte aussi les aspects thermodynamiques et les propriétés des mélanges polymères immiscibles et aussi une vue globale sur les nanocomposites polymère-argile (synthèse, classification, structures et propriétés).

La deuxième partie est relative à la partie expérimentale, elle est divisée aussi en deux chapitres :

- Le 2^{ième} chapitre présente d'une part les différents matériaux utilisés pour l'élaboration de matériau, ainsi que les méthodes utilisées pour le caractériser (MEB, DRX, IRTF).
- Le 3^{ième} chapitre est relatif aux principaux résultats obtenus et leurs interprétations, suivi par une conclusion générale et des perspectives de recherche.

Partie Théorique

Chapitre I
Généralités sur les polymères
biodégradables

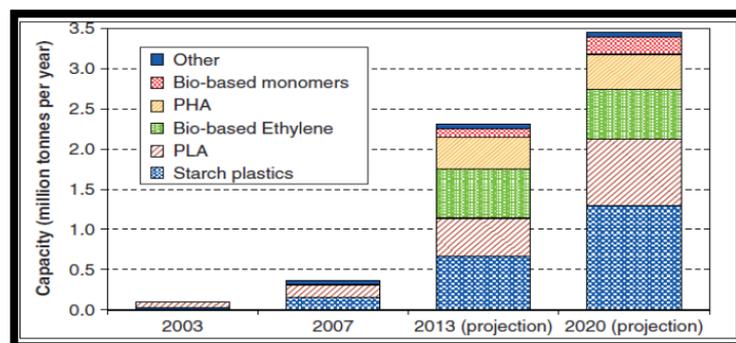
CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES POLYMERES BIODEGRADABLES

I.1.Introduction

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée. Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la compostabilité [10]

La production mondiale des polymères biodégradables est en croissance depuis 1990, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ainsi, la capacité de production a été multipliée par 500 entre 1990 et 2005 : 500 tonnes en 1990 et 250 000 tonnes en 2005 (figure 1). Ces tonnages restent cependant très faibles au regard des quantités de plastiques traditionnels produites annuellement (57 000 kT en 2010 et 80 000 kT en 2020), mais de récentes études, ont annoncé que la capacité globale de production des polymères biodégradables devrait atteindre 1 à 2 millions de tonnes en 2010 et 3 à 5 millions tonnes en 2020 [11].



Autre, Monomères biologiques, PHA, Ethylène basique, PLA, Plastiques d'amidon.

Figure I.1 : Capacités mondiales des plastiques biologiques jusqu'en 2020 en fonction des annonces d'entreprises [12].

I.2. Polymères biodégradables et dits « biodégradables »

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables et dits « biodégradables » que l'on peut essayer de classer, en fonction de leurs origines (ressources fossiles ou renouvelables), de leur nature chimique ou encore de leur processus de biodégradation. Le but ici n'est pas de faire un inventaire exhaustif, mais de donner quelques groupes représentatifs de ce que sont ces matériaux aujourd'hui.

I.3. Classification des polymères biodégradables

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie issue de l'industrie pétrochimique et celle issue de ressources renouvelables. La figure ci-dessus résume classification des polymères biodégradables et Le tableau 1 donne un classement des différents matériaux biodégradables du marché actuel [13].

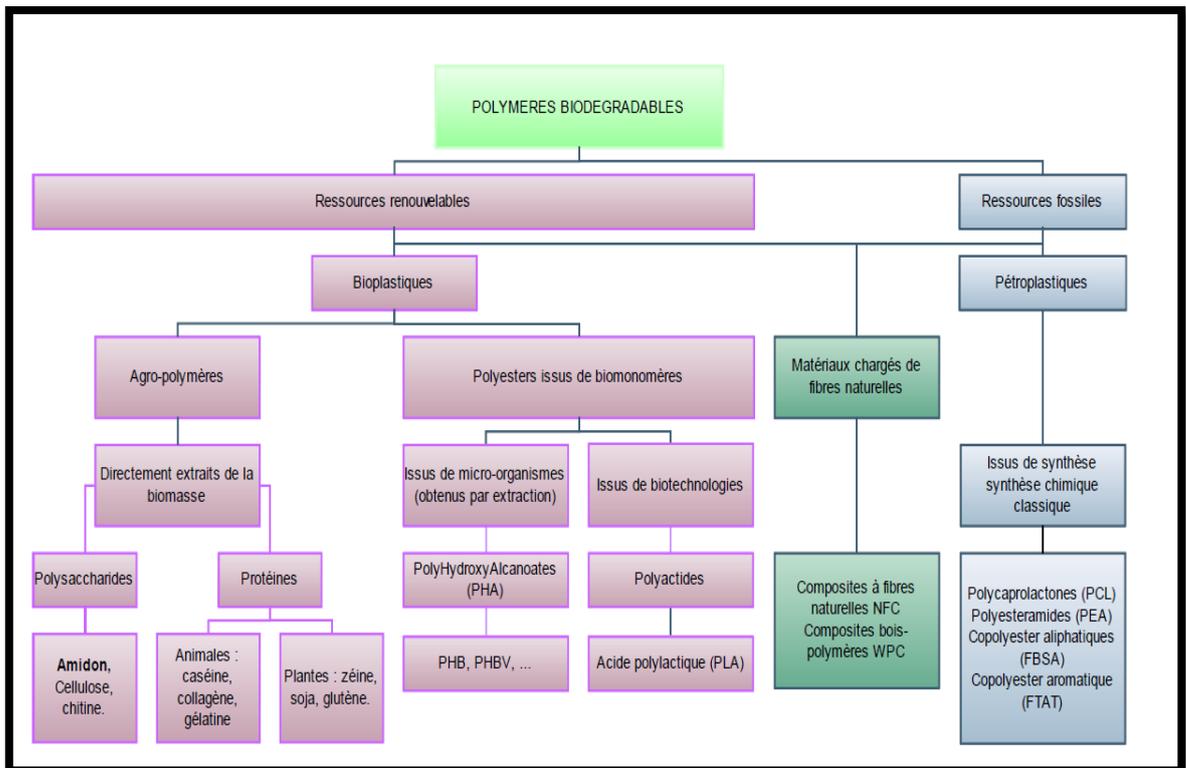


Figure I.2 : Classification des polymères biodégradables.

Classification des différents matériaux biodégradables couramment utilisés**Tableau I.1.** Classement des différents matériaux biodégradables. D'après Davis et al. [13].

Matériaux biodégradables	Fabricants/Fournisseurs	Nom commercial
A partir de matériaux renouvelables :		
Poly(hydroxybutyrate)	Biomer	Biomer
Poly(hydroxylalkanoate)	Metabolix	Biopol
Polymères à base d'amidon	Biotec	Bioplast
	Novamont	Mater-Bi®
Cellophane	UCB	Cellophane
Diacétate de cellulose	Mazzucchelli	Bioceta
Polylactide	Cargill Dow	Eco-PLA
	Mitsui Toatsu Chemical	Lacea
Composites		
Produits à base de bois, de farine de maïs et de résines	IFA	Fasal
A partir de dérivées pétrochimiques :		
Poly(ϵ -caprolactone)	Union Carbide	Tone Polymer
Poly(butylène succinate)	Solvay Interox	CAPA
Polyester Amide	Showa High polymer	Bionolle
Copolyester	Bayer	BAK
	BASF	Ecoflex
	Eastman Chemical	Eastar Bio

I.3.1. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Les ressources renouvelables sont amenées à subir des opérations physiques ou chimiques permettant soit d'isoler des chaînes macromoléculaires, soit de nouveaux monomères, susceptibles d'être polymérisés, pour générer des matériaux présentant à la fois un caractère biodégradable, et des propriétés mécaniques appropriées pour des applications industrielles.

Ces interventions humaines peuvent alors altérer leur biodégradabilité. C'est pour cette raison que les plastiques issus des ressources renouvelables sont soumis, avant leur mise sur le marché, à une procédure de validation rigoureuse.

L'analyse du cycle de vie d'un matériau consiste à considérer toutes les étapes comprises à partir de sa production, en passant par son utilisation et jusqu'à son élimination afin d'obtenir une vision claire des véritables conséquences environnementales [14].

I.3.1.1. Présentation du PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), il a été commercialisé sous le nom commerciale Biopol. Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque, sont reliés par des esters ; l'épine dorsale du polymère est constituée d'atomes de carbone et d'oxygène. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et de l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation : de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, de la température de transition vitreuse (T_g) et de la résistance à la traction.

Cependant, sa résistance au choc est réduite [15]. Le P (3HB-Co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que P (3HB), car il est plus souple, plus fort et plus facile à traiter [16]. La structure chimique du PHBV est montrée sur la Figure I.3.

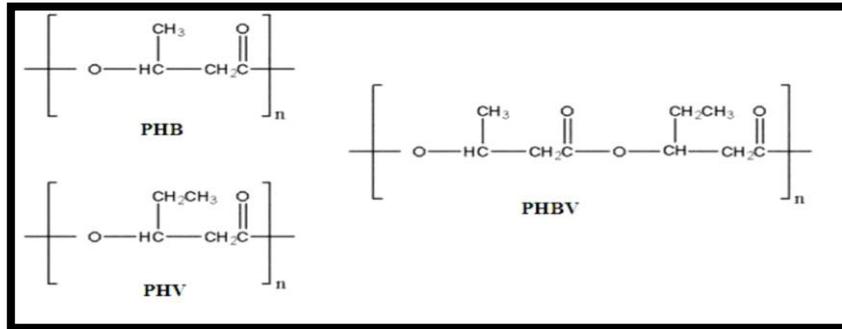


Figure I.3 : Structure chimique du PHBV [17].

Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) (PHBV), est illustrée dans la figure I.4, elle débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétothiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHAsynthase polymérise alors le R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-) - 3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [17].

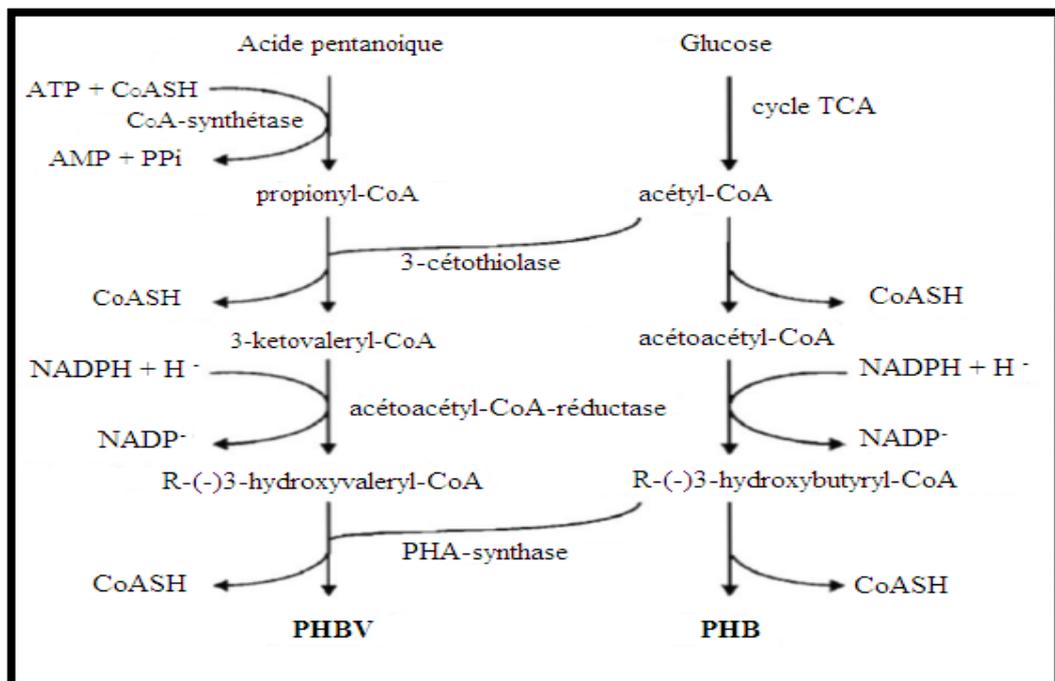


Figure I.4 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligenes eutrophus [17].

Synthèse chimique du PHBV

La majorité de PHA peut être chimiquement synthétisée à partir des lactones substituées appropriées. La polymérisation par ouverture de cycle des lactones est généralement effectuée avec du zinc ou de l'aluminium comme catalyseur avec de l'eau comme Co-catalyseur. Plusieurs itinéraires alternatifs ont été également étudiés, par exemple le PHBV peut être produit par la polymérisation du butyrolactone et du valerolactone favorisée par un catalyseur oligomère d'aluminoxane. Plus récemment, plusieurs études ont démontré la possibilité de produire les PHA par la polymérisation par ouverture de cycle des lactones catalysée par des enzymes comme voie d'élaboration plus environnementale que la précédente. Concernant la stéréochimie, les PHA synthétique peuvent être presque identique aux biopolymères bactériens correspondants et ceci fait que ces matériaux ont un excellent comportement de biodégradation [18].

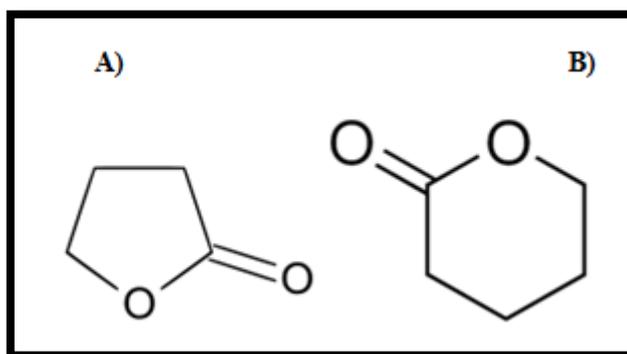


Figure I.5 : Structure de la ; A) butyrolactone et B) valerolactone [19].

Propriétés du PHBV

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante [17].

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme sources de carbone. Ces diverses propriétés telles

que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité (soit une résistance à la chaleur supérieur à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [17].

Applications du PHBV

Les applications industriels du PHBV sont variées telles que : les emballages alimentaires (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions...etc.), films, encre flexographique, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule agricole...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 la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicament) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Parmi ses applications dans le domaine médical on peut citer : les implants osseux (breveté), les attaches de suture, la maille chirurgicale, les dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, et implants de toutes sortes. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire. [20]

I.3.2. Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Il s'agit des matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de la pétrochimie. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes.

I.3.2.1. La polycaprolactone (PCL)

La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique obtenu par polymérisation d'ouverture du cycle du monomère ϵ -caprolactone [21].

Application industriel de PCL

Grace aux bonnes caractéristiques et propriétés biologiques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, sa perméabilité élevée, son utilisation dans les systèmes libération contrôlée est intéressant, la PCL est très largement utilisée dans l'industrie [22].

Le tableau suivant regroupe quelque utilisation de PCL :

Tableau I.2.Utilisation industriel de la poly (ϵ -caprolactone).

Domaines	Application
Chimie industrielle	Un additif pour les résine pour améliorer leurs caractéristiques de traitement et leurs propriétés d'utilisation finale (par exemple : résistance a l'impact). Il peut être mélangé avec de l'amidon pour abaisser son cout et augmenter la biodégradabilité [22].
Biomédicale	La polycaprolactone est valorisée en tant qu'homopolymère comme matrice d'encapsulation du Levogestrel, un contraceptif, sous la marque Capronor® [24].
Microélectronique	Des PCL d'architectures tridimensionnelles peuvent être également utilisées en mélange physique avec des organosilicates comme intercouches isolantes de faible constante diélectrique pour des applications en microélectronique [24].
Agriculture	Films pour emballage agriculture [22].

I.4. Applications des polymères biodégradables

L'utilisation de plastiques biodégradables est encore en pleine expansion et s'intègre maintenant dans de nombreux domaines.

- **En médecine et pharmacie :** Les polymères dégradables ont connu un fort regain d'intérêt depuis le début des années 1990 avec leur utilisation dans le domaine médical [25]. Les applications typiques des biomatériaux en médecine sont destinées à des produits jetables (par exemple une seringue, un sac de sang et un cathéter), des matériaux supportant une opération chirurgicale (par exemple, une suture, Adhésif et scellant), prothèses pour les remplacements de tissus (par

exemple lentille intraoculaire, implant dentaire), et des organes artificiels pour une aide temporaire ou permanente (par exemple rein artificiel, coeur artificiel et greffe vasculaire) [26].

- **Emballages** : Dans le secteur des emballages l'offre des produits biodégradables est réellement aboutie pour de nombreuses applications : emballage alimentaire, capsules de café, particules de calage, sacherie...[27]
- **Sacs** : Le segment du sac présente un fort potentiel de marché : sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, sacs à sapin, sacs à ciment...[27]
- **Applications agricoles** : En agriculture, les bioplastiques sont utilisés par exemple pour la fabrication de liens ou clips horticoles, d'agrafes de vigne, de ficelle ou de films de paillage biodégradables... Ils limitent les opérations de collecte et les coûts de ramassage [27].
- **Produits à usage unique** : Les bioplastiques sont utilisés dans le secteur de la restauration hors domicile : couverts, gobelets, boîtes,...[27].
- **Secteur automobile** : Les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicule ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles. [27].
- **Applications diverses** : Des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des os à mâcher pour les chiens, des coques de téléphone [27].

I.5. Conclusion

L'utilisation des biopolymères comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) et la polycaprolactone ont un grand intérêt 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. Celles-ci peuvent être menées par la voie de mélange ou par incorporation d'une charge argileuse.

**Miscibilité et
Mélange des polymères**

MISCIBILITE ET MELANGES DES POLYMERES

I.6. Introduction

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, La plupart des polymères de nature chimique différente sont incompatibles et leurs mélanges se présentent sous forme biphasique. De point de vue thermodynamique explicité par la loi de Flory-Huggins qui donne l'expression la plus simple de l'énergie libre d'excès, seul les couples de polymères à enthalpie de mélange négative se mélangent [28].

L'intérêt suscité par cette classe de matériaux tient non seulement à la facilité de leurs élaborations, mais aussi au fait qu'il est possible de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément. Toutefois, comme la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, l'ajout d'un comptabilisant est une nécessité [29].

I.7. Définition

Le terme miscibilité est attribué aux mélanges physiques préparés en solution ou à l'état fondu d'au moins deux polymères et/ou copolymères, généralement de nature chimique différente et correspond à la solubilité dans le cas des petites molécules. Cette miscibilité est le résultat des interactions qui existent au sein d'un mélange, généralement de type liaison hydrogène [30]. L'apparition d'une seule phase à l'échelle microscopique à l'issue d'un mélange, est une indication de la miscibilité de ces constituants. Cependant, l'obtention d'une morphologie poly-phasique est une conséquence d'un mélange dit, non miscible. Il convient d'utiliser le terme compatibilité à l'échelle macroscopique pour un mélange, car ce type de mélanges peut être le siège d'une séparation de phase microscopique [31].

I.8. Types des mélanges de polymères

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

- ❖ **Mélange 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 [32].

- ❖ **Mélange non miscible** : Ce type de mélanges est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique [33]. On peut citer à titre d'exemple le mélange polychlorure de vinyle/polyéthylène (PVC/PE), ces mélanges sont caractérisés par 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 [34].
- ❖ **Mélange partiellement miscible** : 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) [35].

I.9. Intérêt des mélanges de polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécanique 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 [36].

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 transformabilité 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 [37].

Malgré les avantages offerts par cette voie, elle reste très délicate à mettre en œuvre et permet d'obtenir des matériaux bi-phasiques à propriétés médiocres. Le phénomène de séparation de phase est mis en évidence grâce à la thermodynamique, par calcul de l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m).

I.10. Thermodynamique des mélanges de polymères

La performance des mélanges de polymères repose sur les propriétés des composants polymères, ainsi que la façon dont ils sont agencés dans l'espace. L'organisation spatiale est contrôlée par la thermodynamique et la morphologie. Le mot «thermodynamique» amène inmanquablement à l'esprit "miscibilité." Toutefois, la thermodynamique a une utilisation plus large pour les praticiens de la science des polymères et des technologies que pour la prévision de la miscibilité.

Le but de cette partie est de décrire la façon à mesurer, interpréter et de prévoir les propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères. La détermination des propriétés thermodynamiques tels que le diagramme de phase de Flory-Huggins ou le paramètre d'interaction binaire, χ_{12} est difficile. Les difficultés proviennent de la viscosité élevée d'espèces macromoléculaires, de diffusion ainsi lente vers l'équilibre, de la production de chaleur lors du mélange et des dangers de dégradation.

➤ **Les relations thermodynamiques :**

L'enthalpie libre de mélange d'un mélange de deux polymères dissemblables (1) et (2) est donnée par la relation suivante:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

Où ΔG_m est l'énergie libre de mélange, ΔH_m est l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange) et ΔS_m est l'entropie de mélange.

La miscibilité se produit pour des valeurs de ΔG_m négatives qui est une condition nécessaire, mais pas suffisante, pour cela, l'expression suivante doit être également satisfaite.

$$\left(\frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T, P} > 0 \quad (2)$$

Avec φ_i est la fraction volumique.

Les valeurs négatives de l'équation (2), (même si $\Delta G_m < 0$) peuvent donner une zone du diagramme de phase où le mélange se sépare en une phase riche en composant 1 et une phase riche en composant 2. Pour les matériaux à faible poids moléculaire, l'augmentation de la température conduit généralement à accroître la miscibilité. Le terme $T\Delta S_m$ augmente, donnant ainsi une impulsion ΔG_m à des valeurs plus négatives. Pour les macromolécules de poids moléculaires plus élevées, le terme $T\Delta S_m$ est petit et d'autres facteurs peuvent dominer et conduire au comportement inverse, à savoir, la miscibilité diminue avec l'augmentation de la température [38].

I.10.1. Théorie du Flory Huggins

La théorie la plus pertinente pour la modélisation de l'énergie libre des mélanges binaires des polymères est la théorie de Flory-Huggins. Cette théorie est obtenue indépendamment par Flory et Huggins [39] et se présente sous la forme :

$$\Delta G_m = k_B T \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (3)$$

Où φ_1 et φ_2 sont respectivement la fraction volumique du polymère 1 et 2 et k_B est la constante de Boltzmann. χ_{12} est le paramètre d'interaction de Flory, un nombre sans dimension qui caractérise l'interaction effective entre une espèce 1 et une espèce 2. T est la température à laquelle se trouve le mélange.

I.11. Morphologie

La majorité des polymères étant non miscibles entre eux, il est important de connaître les différentes morphologies de mélanges et d'étudier leur développement au cours du procédé de mise en œuvre utilisé. En effet, les propriétés finales du matériau obtenu sont étroitement liées à la morphologie.

De nombreuses morphologies peuvent résulter lors de la mise en œuvre d'un mélange non-miscible ; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, leur composition, la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur).

Les morphologies typiques souvent rencontrées, sont de structures nodulaires, lamellaires ou co-continues [39].

Lorsqu'un des deux polymères est fortement majoritaire, une morphologie nodulaire est souvent observée : la phase minoritaire est dispersée sous la forme d'inclusions sphériques dans la matrice constituée du polymère majoritaire (Figure I.7.a). Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on obtient une structure co-continue composée de deux phases interpénétrées (Figure I.7.b). En plus de ces deux grands types de morphologies, on peut parfois rencontrer des structures fibrillaires et lamellaires (Figures I.7.c et d) [40 ,39].

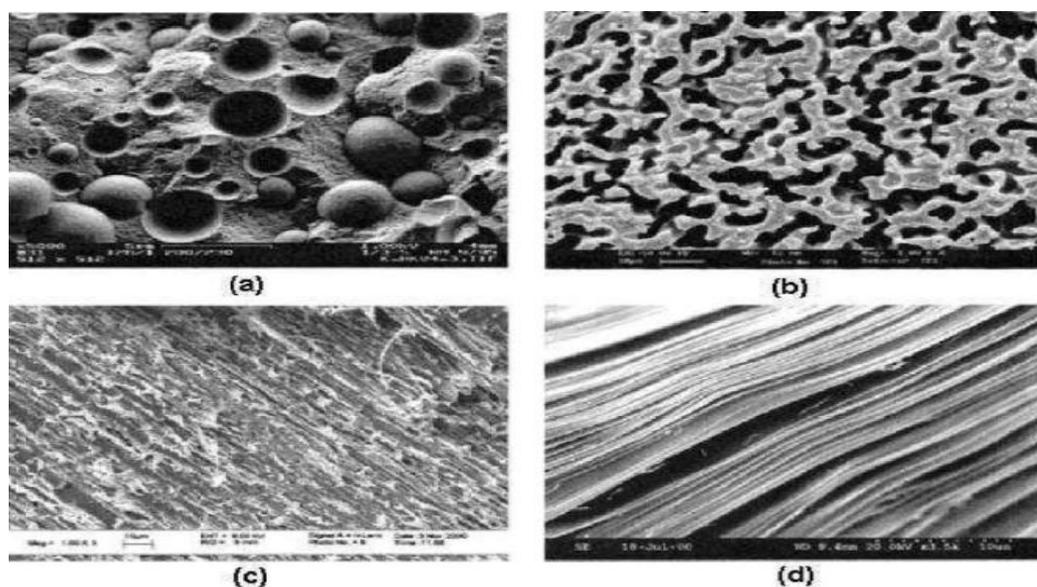


Figure I.7 : Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles :
(a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [40].

I.12. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes

La compatibilité est un processus de modification des propriétés interfaciales dans un mélange de polymères immiscibles qui aboutit à la formation des interphases et à la stabilisation de la morphologie, conduisant à la création d'un mélange de polymères [41].

I.12.1. Objectifs de la compatibilisation

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 [42-43].

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 [44].

I.12.2. Différentes voies de compatibilisation

Les trois stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles sont [45] :

- ❖ Le mélange par cisaillement, appelé aussi procédé physique ;
- ❖ Les additifs physiques ;
- ❖ Les procédés réactifs.

I.12.2.1. Procédé physique

Cette voie est appliquée sur des mélanges de polymères ayant un certain degré de compatibilité. Citons comme exemple, un mélange de deux polyoléfines, leur faible polarité est suffisamment similaire pour que le procédé physique soit suffisant pour permettre une meilleure compatibilité. Cependant, les procédés physiques sont insuffisants pour les mélanges constitués d'un polymère apolaire avec un autre de forte polarité [46].

Le procédé physique le plus fréquemment utilisé dans les mélanges polymères est le cisaillement thermomécanique (extrusion...etc). Cette opération permet une bonne dispersion du polymère mineur dans des domaines de plus en plus petits qui, fréquemment, améliore les propriétés mécaniques [46].

I.12.2.2. Additifs physiques

L'opération de compatibilisation est généralement réalisée par addition d'un troisième corps au sein d'un mélange initialement immiscible. Cet ingrédient contribue par des effets physiques à augmenter la miscibilité, sans qu'il réagisse chimiquement avec les constituants du mélange. Souvent ce mode est mis en œuvre par l'ajout d'un copolymère, présentant des interactions avec chacune des phases en présence.

A cette fin, ce copolymère doit se positionner à l'interface des deux polymères pour qu'il soit efficace. La nature chimique, l'architecture, la composition, la concentration et la masse molaire de ce copolymère jouent un rôle sur son efficacité [47].

D'autres additifs peuvent être utilisés, en effet l'ajout d'une nanoparticule inorganique au sein d'un mélange hétérophasé, peut conduire à la miscibilité de ces différents constituants. De plus, elle permet d'améliorer ces propriétés mécaniques, barrière et thermique [48]. Dans le cas d'une argile organophile, la compatibilisation est assurée par l'action du modificateur organique miscible avec les deux composants de mélange et la migration de cette nanocharge à l'interphase, contribuant ainsi à la minimisation de la tension interfaciale entre les deux phases [49]. Goffin et al (2012) ont montré par différentes techniques de caractérisation que la préparation des mélanges PLA/PCL à l'état fondu en présence de 2% en poids de la nanowhisker de cellulose (CNW) et de celle greffée par le copolymère PLA-b-PCL (CNW-g-P(LA-b-CL)) a apporté une certaine miscibilité, qui se manifeste par l'apparition d'une microstructure homogène. En effet, les images du microscope électronique à transmission (MET) montrent une taille minimale de la phase dispersée (PCL) dans le PLA en présence de la CNW et du CNW-g-P(LA-b-CL). Par conséquent, le module de conservation du mélange immiscible a été considérablement amélioré en présence des nanocharges [50].

LES NANOCOMPOSITE

I.13.Introduction

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. la matrice peut être métallique, céramique ou polymère [51].

Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charge plus rigides que la matrice). Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les matériaux composites à matrice polymère (figure I.8.) [52-53].

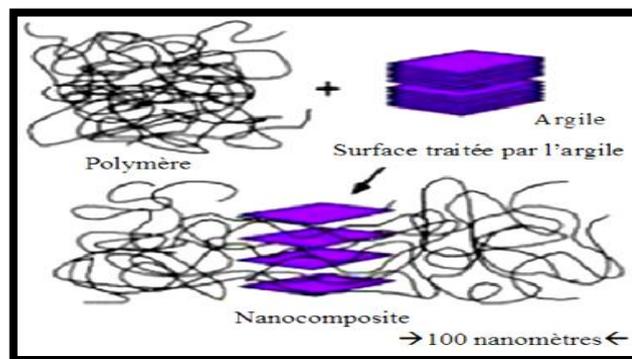


Figure I.8 : Structure d'un nanocomposite.

Leur particularité, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine académique et industriel en raison de leurs propriétés remarquables. Ces propriétés sont affectées considérablement selon les dimensions et la microstructure de la phase dispersée. [54]

I.14. Nanocomposites à matrice polymère

Au cours des 20 dernières années, une attention très particulière a été portée sur la synthèse de nanocomposites à matrice polymère [55-56].

Un nanocomposite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Parmi les nanoparticules inorganiques, les renforts les plus utilisés sont les phyllosilicates à cause de leurs

caractéristiques intrinsèques exceptionnelles : facteur de forme, surface spécifique etc, caractéristiques qui ont une influence capitale sur certaines propriétés des nanocomposites telles que les propriétés thermiques, mécaniques ou électriques [57].

I.15. La montmorillonite

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ce, surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite [58].

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [59].

C'est une argile très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Elle fait partie de la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2 :1. Ce sont des grains formés par agrégation de particules élémentaires (figure.I.9).

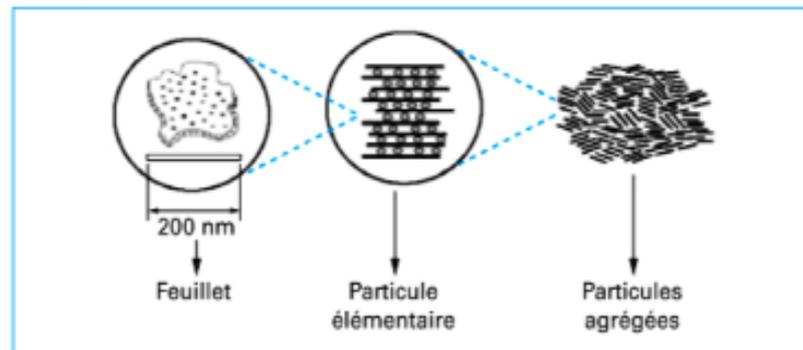


Figure I.9 : Microstructure de la montmorillonite [60].

Les feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Sa structure est donnée dans la Figure I.10 [61].

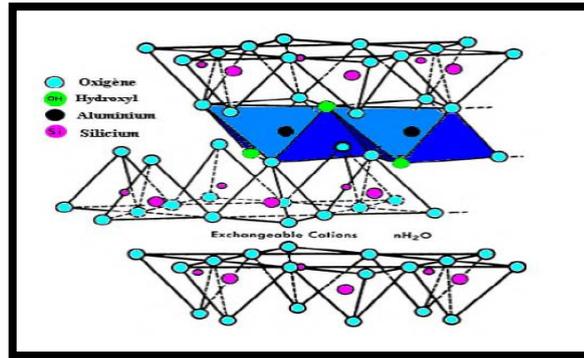


Figure I.10 : Structure de la montmorillonite [61].

I.15.1. Caractéristiques physiques des montmorillonites

a) Capacité d'échange cationique (CEC)

C'est la capacité de l'argile à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber ou s'absorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. Elle est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g) [62].

Il existe plusieurs méthodes de mesure conduisant à la détermination de ce paramètre, globalement, il s'agit d'introduire une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution [63].

Généralement, La capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 70 et 160 meq/100g [64].

b) La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [65].

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante (600 à 800 m²/g) couplée à une très grande anisotropie, ce qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante [66].

c) Gonflement dans l'eau

Le gonflement consiste à une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 10 nanomètres pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau grâce au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de la présence des cations hydratés dans les galeries interfoliaires [67].

I.16. Structure des nanocomposites

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère–argile et la nature des composés utilisés (l'argile organiquement modifiée ou non, cation organique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents (figure I.11) :

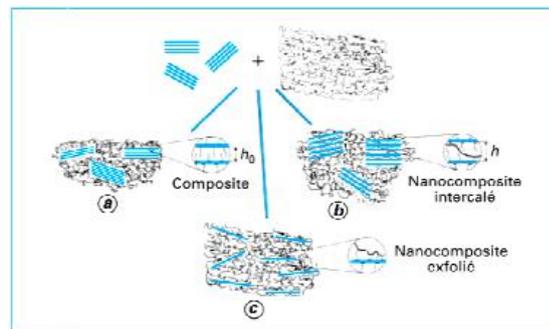


Figure I.11 : Structure de nanocomposites à matrice polymère.

a). Les nanocomposites conventionnels (microcomposites)

Dans lequel les particules d'argile sont mal dispersées dans la matrice. D'autre part, s'il existe des faibles interactions entre la matrice et l'argile [68], les amas d'argile restent agrégés dans la matrice polymère. Ils forment une phase immiscible. Les propriétés mécaniques du système global sont mauvaises (figure I.12).

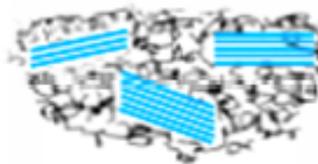


Figure I.12 : Structure d'un microcomposite.

b) .Les nanocomposites intercalés

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Une structure multicouche ordonnée est obtenue avec une alternance ente les couches de polymère et les couches inorganiques. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20-30 °A (figure I.13) [69].



Figure I.13 : Structure d'un nanocomposite intercalé.

c). Les nanocomposites exfoliés ou délaminés

Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. Dans ce cas, le polymère sépare les couches d'argile de plus 80-100 °A. C'est la structure la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée (figure I.14).



Figure I.14 : Structure d'un nanocomposite exfolié.

I.17. Préparation des nanocomposites

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile, principalement, la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu [70].

L'inconvénient des deux premières méthodes est la co-intercalation du solvant dans le cas où la réaction est en solution ce qui ralentit le transport dans l'espace intercalaire. [71] Ces techniques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

I.17.1. Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile (figure I.15). La polymérisation se fait soit par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, via une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère.

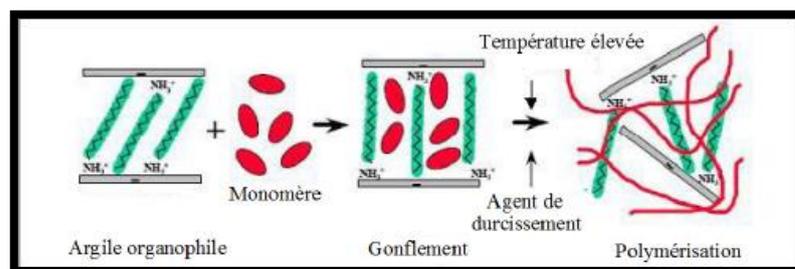


Figure I.15 : Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation in-situ.

I.17.2. Mélange à l'état fondu

L'élaboration des nanocomposites polymère/argile par la voie fondue présente de nombreux avantages car elle ne nécessite pas l'utilisation de réactifs organiques ou de solvants, est très intéressante d'un point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre [72].

Le mélange est fait soit par voie mécanique, soit par extrusion ou malaxage sur équipements de transformation des matières plastiques. L'ensemble polymère fondu-argile est ensuite refroidi à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour obtenir le nanocomposite [73].

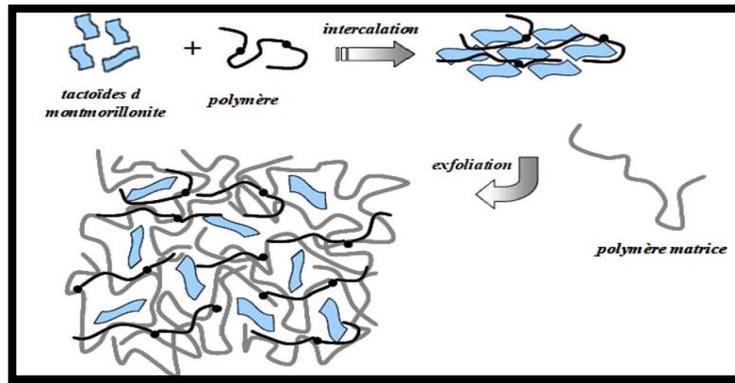


Figure I.16 : Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu [74].

I.17.3. Mélange en solution

Dans la méthode mélange en solution, la charge et le polymère, sont dissous dans un solvant organique polaire dans lequel le polymère est soluble. L'entropie gagnée par la désorption des molécules de solvant permet aux chaînes de polymère de s'intercaler entre les couches d'argile. Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation de solvant [75].

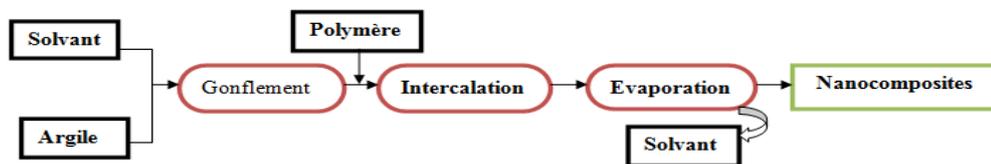


Figure I.17 : Schéma représentant la méthode de mélange en solution.

Partie Expérimentale

Chapitre II

Matériaux et Techniques de Caractérisation

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUE DE CARACTERISATION

Cette partie a pour objectif de présenter les différents matériaux (polymère et nanocharge), la procédure de mélangeage ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Nous avons fait appel à plusieurs techniques pour examiner le niveau de dispersion de renfort dans la matrice biodégradable et d'évaluer les performances de matériau élaboré.

II.1/ Matériaux

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



Figure II.1 : Aspect physique du PHBV.

Le PHBV utilisé dans cette étude est de grade Y1000P produit par Tianan BiologicMaterial (Chine) sous le nom commercial Enmat®. PHBV Y1000P contient 8 % en mol d'unité hydroxyvalérate (HV). Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau I.1.

Tableau II.1. Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [76,77].

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité à 190°C et 2,16 Kg(g/10min).	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse (°C)	1-5
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	200000

Selon le thermogramme ATG présenté en Figure I.2, le processus de dégradation du PHBV sous atmosphère inerte (N_2) débute vers 250°C et se déroule en une seule étape [78].

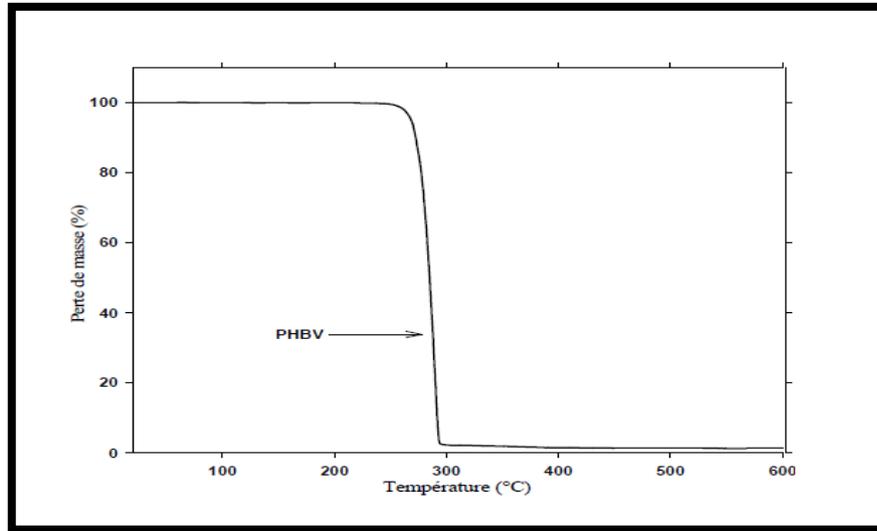


Figure II.2 : Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de PHBV.

II.1.2. Poly (caprolactone) (PCL)

La poly (ϵ -caprolactone) utilisée dans cette étude est obtenue par polymérisation de la ϵ -caprolactone. Elle est commercialisée par la société Solvay Interlox sous le nom commercial de « capa 6800 ». Ces principales caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Propriétés physico-mécaniques de la polycaprolactone [79].

Forme physique	Grains d'environ 3 mm de diamètre
Masse moléculaire moyenne (g/mol)	80000
Point de fusion (°C)	58 – 60
Teneur en eau (%)	< 1
Indice de fluidité (g/10min) (2,16 Kg et T=190°C)	7,3
Densité	1,11-1,46

La **Figure II.3** représente la courbe ATG de la polycaprolactone. Pareil au PHBV, la PCL est stable thermiquement aux températures de préparation des différents matériaux étudiés [80].

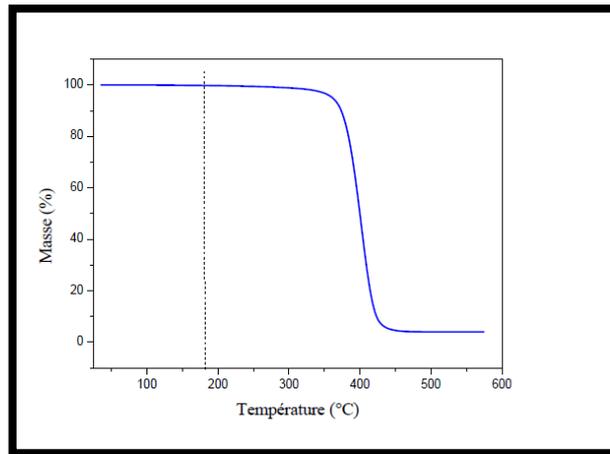


Figure II.3 : Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de la matrice polycaprolactone.

II.1.3. Argiles organophiles (OMMT)

Dans ce travail, nous avons utilisé un type d'argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (Texas, USA) sous le nom de Cloisite®30B (C30B).

- **Cloisite 30B**

La nanocharge Cloisite 30B utilisée est une argile organophile commercialisée par Southern Clay products. Celle-ci est issue de la montmorillonite sodique ou l'ion sodium est remplacé par un ammonium quaternaire possédant aux courts groupements méthyle, hydroxyéthyle et une chaîne aliphatique majoritairement représente une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C18H37, 30% C16H33, 5% C14H29).

Les structures chimiques des ions ammonium présents dans les Cloisites 30B est présentée sur la Figure II.4:

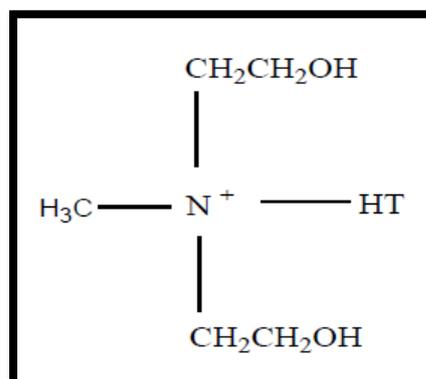


Figure II.4 : Structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B.

L'ensemble des propriétés physico-chimiques de la Cloisite 30B commerciales sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.3 : Principales caractéristiques de la Cloisite 30B [81].

Propriétés	Cloisite 30B
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (nm)	1,81
Granulométrie (μm pour % de volume)	10 % < 2 μm , 50 % < 6 μm , 90 % < 13 μm
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66- 1,98
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique (m ² /g)	750
Fraction organique (% massique)	20,1

II.2. Formulation et mise œuvre

L'élaboration à l'état fondu des nanocomposites polymères/argiles est la technique la plus utilisée car elle assure une bonne dispersion des particules argileuses dans les différentes matrices polymères.

La préparation des nanocomposites à base de matrices biodégradables (PHBV, PCL et leur mélange PHBV/PCL) est réalisée par cette voie par un procédé d'extrusion. Cependant, la présence de l'humidité de l'eau dans les matières premières peut accentuer la dégradation hydrolytique pendant les étapes de transformation. Pour éliminer cette réaction indésirable, les deux polymères (PHBV et PCL) ont été étuvés respectivement à 60 et 40°C sous vide pendant 24h. Le nanocharge (C30B) est subi la même opération pendant 24h à une température de 80°C.

Les matrices polymères ainsi que le nanocharge sont préalablement mélangés à l'état solide puis introduits dans une mini-extrudeuse bis-vis de marque (5&15 Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005) (Figure I.5) dont les vis tournent à une vitesse de 32 tr/min pendant 5 min, puis à 64 tr/min pendant 3 min [82]. Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granules 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.

La température de malaxage a été fixée à 180°C pour le PHBV ainsi que les mélanges PHBV/PCL (avec ou sans renforts) et à 120°C [83] pour la PCL (avec ou sans nanocharges).



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

Tableau II.4: Composition des différentes formulations.

Formulations	PHBV/PCL/C30B(%)	PHBV (g)	PCL (g)	C30B (g)
PHBV	100 / 0 / 0	13	—	—
PCL	0 / 100 / 0	—	13	—
PHBV ₈₀ /PCL ₂₀	80 / 20 / 0	10,4	2,6	—
PHBV ₅₀ /PCL ₅₀	50 / 50 / 0	6,5	6,5	—
PHBV/C30B	100 / 0 / 3% C30B	12,61	—	0,39
PCL/C30B	0 / 100 / 3% C30B	—	12,61	0,39
PHBV ₈₀ /PCL ₂₀ /C30B	80 / 20 / 3% C30B	10,088	2,522	0,39
PHBV ₅₀ /PCL ₅₀ /C30B	50 / 50 / 3% C30B	6,305	6,305	0,39

II.3.Méthodes de caractérisation

La caractérisation de matériau élaboré a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques d'analyses.

- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber [84].

La loi de Beer-Lamber

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

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

L (en m) : longueur de trajet optique.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

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.6 : Appareillage du spectromètre « FT-IR-ATR » associée par microordinateur.

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Principe

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines [10]. Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important: ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda \text{ [85].}$$

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. [85].

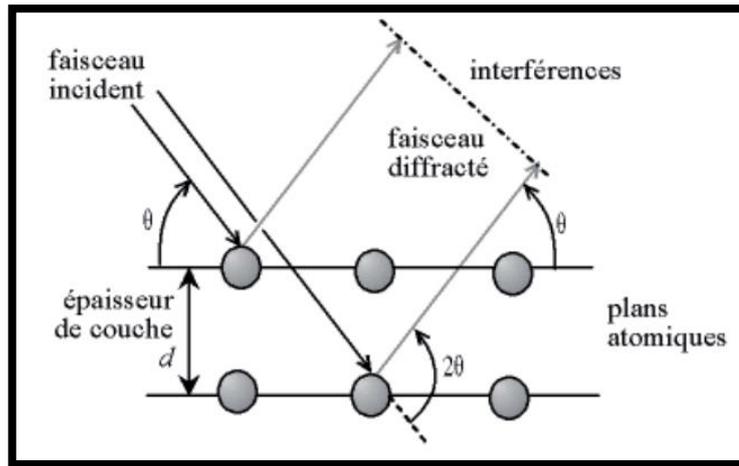


Figure II.7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Appareillage

Les spectres DRX ont été pris de 0 à 40° pour les films préparés. Le diffractomètre à rayons X de paillasse utilisé de la marque « BRUKER D2 PHASER 2G », sert à une analyse des phases sur échantillons : massifs, poudres.



Figure II.8 : Diffractomètre à rayons X de paillasse « BRUKER D2 PHASER 2G ».

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés). Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV est focalisé sur l'échantillon (sous vide). Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflection [86].

Appareillage

Les photos qui caractérisent la morphologie de la surface transversal des différentes mélanges ont été prises à 100, 10 et 3 μm à l'aide d'un MEB de la marque « ZEISS Gemini SEM 300 », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement qui sert à une analyse quantitative et qualitative, une caractérisation microstructurale des matériaux, EBSD et EDS.



Figure II. 9: Appareillage de microscope électronique à balayage « ZEISS Gemini SEM 300 ».

Chapitre III

Résultats et discussions

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des mélanges PHBV/PCL et leurs nanocomposites PHBV/PCL/C30B élaborés par voie fondue.

III.1.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode est utilisée afin de déterminer la nature des nanocomposites et d'évaluer l'état de dispersion de l'argile modifiée C30B dans les polymères (PHBV et PCL) et leurs mélanges (PHBV/PCL).

III.1.1Etude des mélanges purs

La **Figure III.1** représente les spectres de DRX des différents mélanges PHBV/PCL vierges.

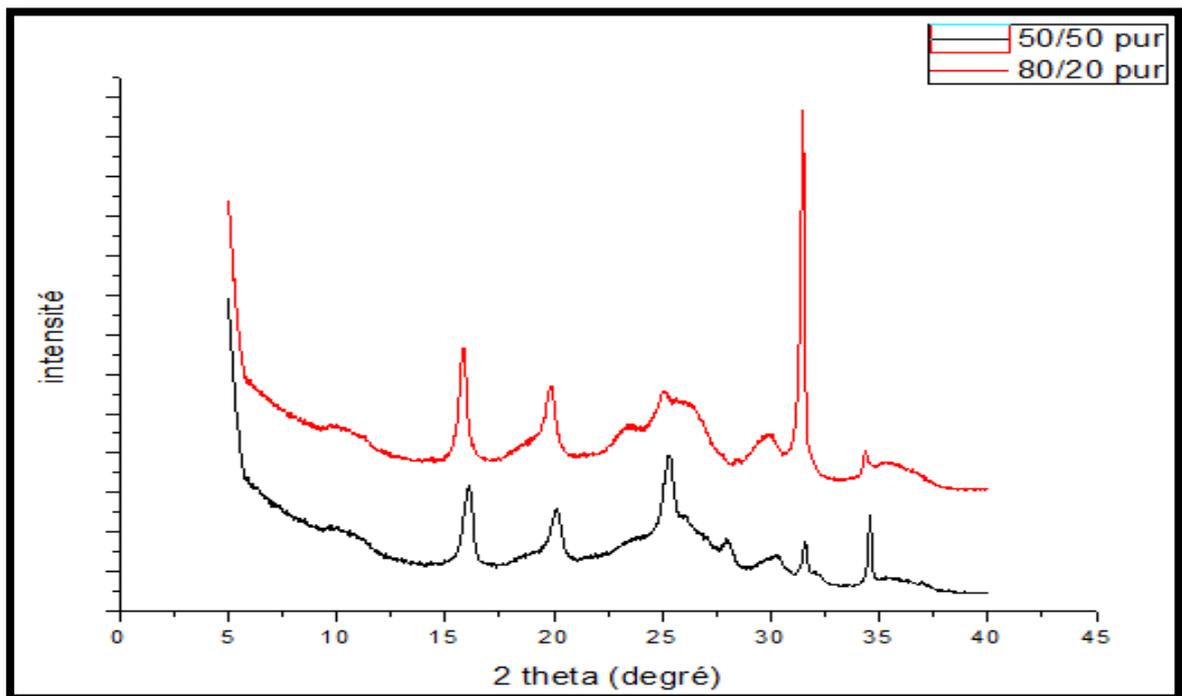


Figure III.1: Diffractogrammes DRX des mélanges PHBV₅₀/PCL₅₀ et PHBV₈₀/PCL₂₀.

Les deux mélanges possèdent des pics aigus à plusieurs positions indiquant que les deux polymères sont semi-cristallins. En effet, plusieurs maxima peuvent être détectés aux angles de diffraction aux alentours 2θ égale à $13,1^\circ$; $16,1^\circ$; $20,1^\circ$; $25,3^\circ$ et $30,19^\circ$. Dans les deux mélanges, les deux pics principaux à environ 2θ égale à $13,4^\circ$ et $16,0^\circ$ doivent être associés au PHBV, correspondant respectivement aux plans de

diffraction (020) et (110) du système réticulaire orthorhombique [87]. Tandis que les trois pics nets situés à environ 2θ égale à $21,6^\circ$; $23,9^\circ$ et 30° sont attribués aux plans (110), (200) et (210) de la structure cristalline orthorhombique [88,89].

La présence de ces pics cristallins caractéristiques du PHBV et de la PCL indique clairement que la structure cristalline des deux homopolymères reste inchangée après leur mélange. Cependant, on peut noter à partir des diffractogrammes DRX des mélanges que l'intensité des pics varie en fonction de la composition. En effet, la fraction PHBV peut agir comme un promoteur de cristallisation pour la PCL.

III.1.2. Etude de la structure des nanocomposites

➤ Structure de la C30B

Les argiles présentent toujours un pic caractéristique de diffraction dans la région des petits angles (2θ compris entre 1 et 10°). En effet, le degré d'exfoliation des nanocharges argileuses est discuté grâce à la position et l'absence de ce pic dans les spectres des nanocomposites. La **Figure III.2** représente le diffractogramme DRX de la Cloisite 30B.

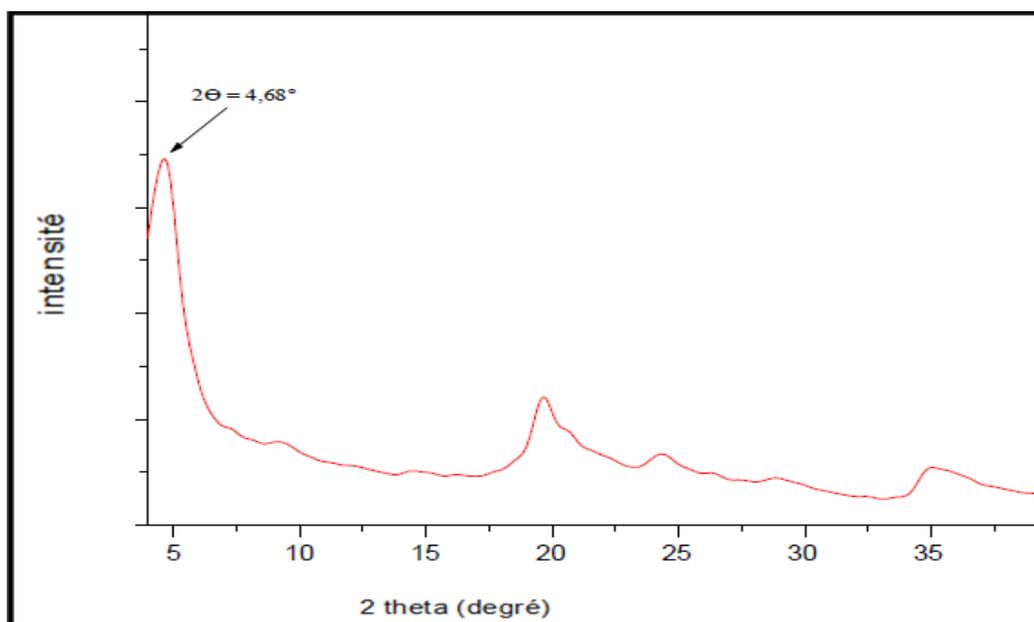


Figure III.2 : Diffractogramme DRX de la Cloisite 30B.

Le diagramme DRX de la Cloisite 30B montre clairement la présence d'un pic large et intense à $2\theta = 4,68^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire de 1,83 nm. Ce résultat est en accord avec celui retrouvé dans la littérature [90-91].

➤ **Etat de dispersion de la Cloisite 30B dans le PHBV**

La caractérisation de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère va nous servir à définir le type de morphologie des nanobiocomposites obtenus. Ceci peut s'avérer très utile, car la morphologie va dépendre des propriétés du nanobiocomposites.

Les caractéristiques les plus importantes des matériaux nanocomposites sont rencontrées dans la zone d'angles les plus petits, ce qui donne des indications sur la dispersion de l'argile [92].

Le diffractogramme DRX du mélange PHBV/C30B est donnée sur la **Figure III.3**.

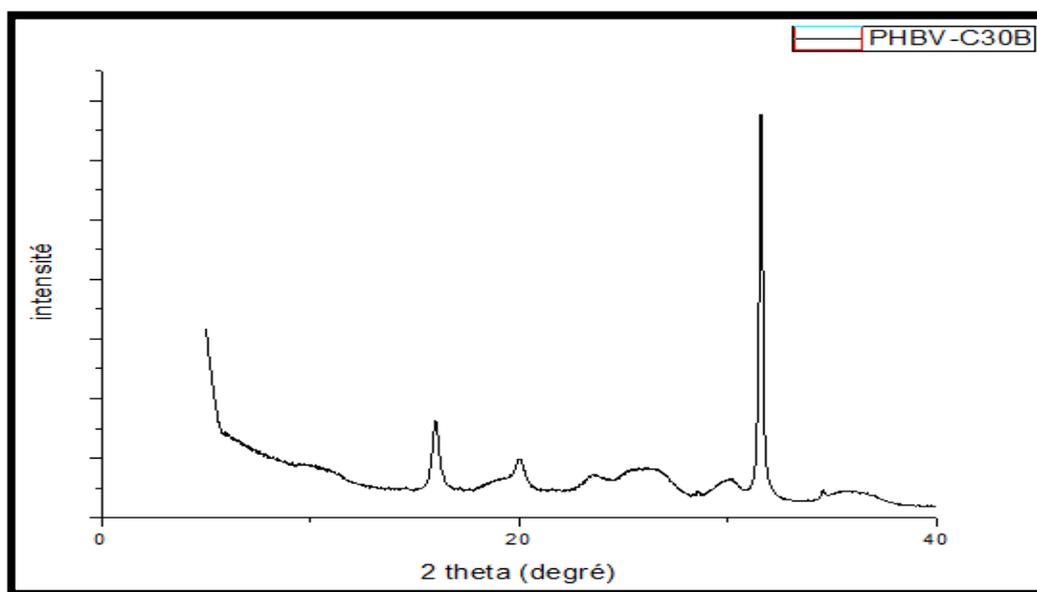


Figure III.3: Diffractogramme DRX du nanobiocomposite PHBV/C30B.

Le diffractogramme présenté dans la figure ci-dessus affiche clairement une bonne dispersion de la C30B au sein du PHBV. L'absence du pic de diffraction caractéristique de la C30B dans le mélange PHBV/C30B serait peut être due à l'exfoliation des nanofeuillets de l'argile organophile, signifiant l'existence d'une bonne compatibilité entre le PHBV et la C30B. Ce résultat peut être attribué à l'existence des fortes interactions entre les groupements carbonyles de la chaîne macromoléculaire du PHBV avec les hydroxyles portés par l'ion alkylammonium de la Cloisite 30B.

➤ **Etat de dispersion de la Cloisite 30B dans les mélanges PHBV/PCL**

La **Figure III.4** illustre les diagrammes de diffraction des rayons X du mélange ternaire PHBV₅₀/PCL₅₀/C30B. Une augmentation de l'intensité des pics de diffractions caractéristiques du PHBV et de la PCL a été enregistrée après l'ajout de 3% en masse de C30B. Cela est peut être attribué au rôle nucléique de la nanocharge argileuse dans la matrice polymère. De plus, des fortes interactions entre la matrice et la nanocharge PHBV/PCL peuvent expliquer ce phénomène.

De plus, le diffractogramme montre la disparition du pic de caractéristique de la C30B dans les bas angles de diffraction. Un tel résultat est probablement dû à une meilleure dispersabilité des feuillets d'argile dans la matrice.

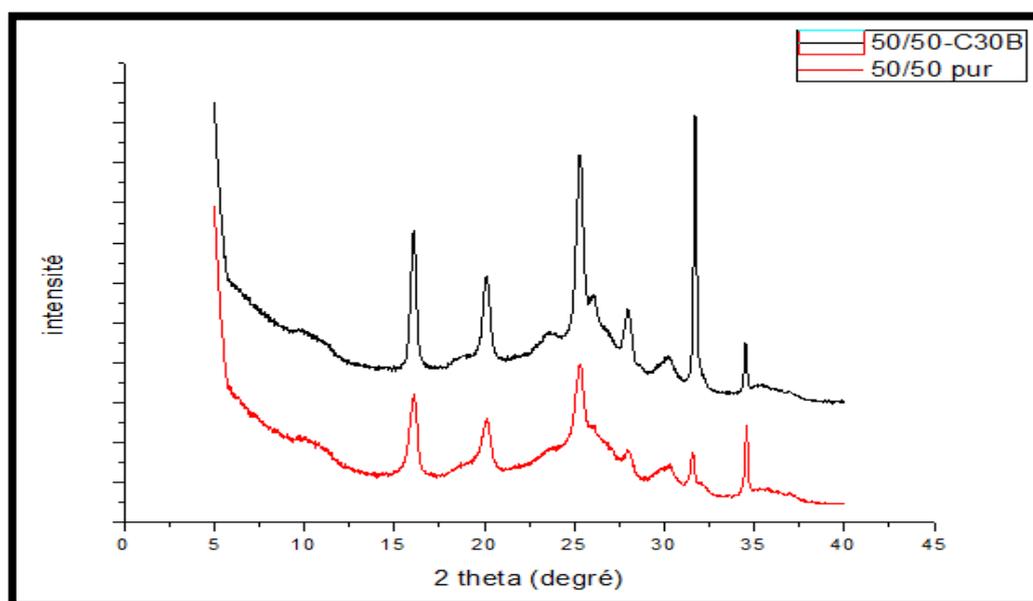


Figure III.4 : Diffractogramme DRX du PHBV₅₀/PCL₅₀ pur et leur nanocomposite PHBV₅₀/PCL₅₀/C30B.

Dans le cas du mélange ternaire PHBV₈₀/PCL₂₀/C30B (**Figure III.5**), aucun pic n'a été enregistré dans la région de $2\theta = 1-10^\circ$. Ce résultat peut s'expliquer par la formation des structures exfoliées suite à la diffusion des chaînes des deux polymères dans l'espace interfoliaire de la C30B. La bonne dispersion de la Cloisite 30B dans les mélanges PHBV/PCL peut être reliée aux interactions intermoléculaires qui peuvent exister entre les groupements hydroxyles de l'ion modificateur de la C30B et les fonctions carbonyles contenues dans les chaînes macromoléculaires des deux polymères.

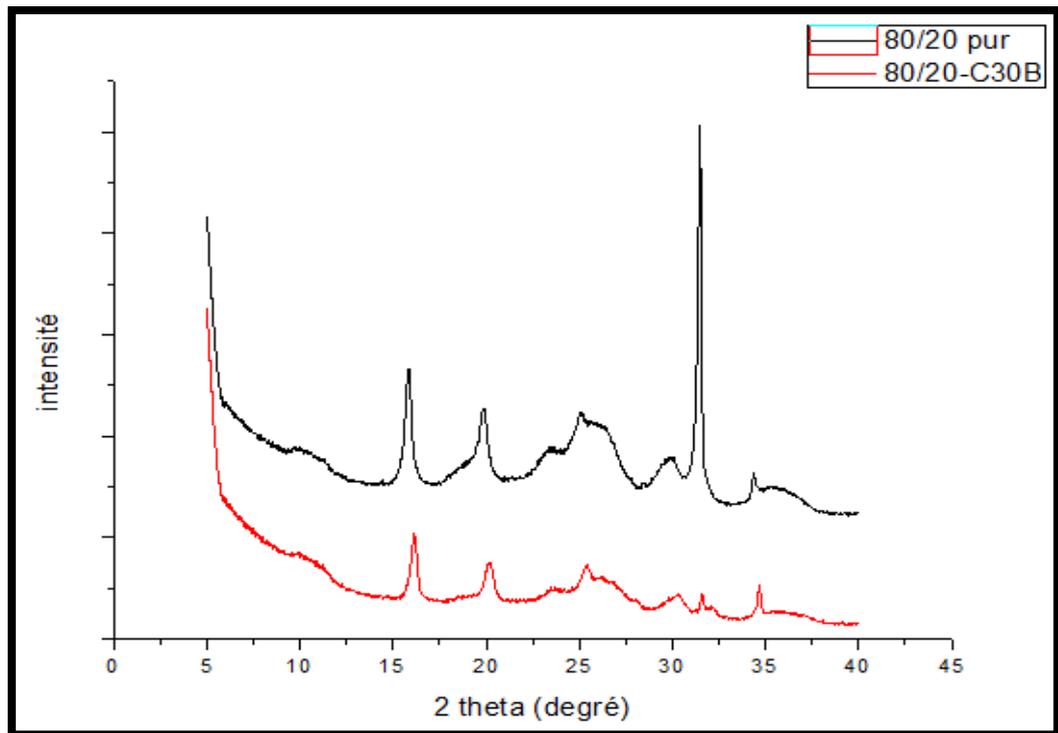


Figure III.5: Diffractogramme DRX du PHBV₈₀/PCL₂₀ pur et leur nanocomposite PHBV₈₀/PCL₂₀/C30B.

Afin de mieux comparer l'effet de la Cloisite 30B sur la cristallinité des deux mélanges PHBV/PCL, nous avons regroupés tous les diffractogrammes dans la **Figure III.6**.

L'évolution des intensités des pics cristallins (taux de cristallinité) après l'ajout de l'argile est assez surprenante car deux effets ont été obtenus suivant la composition du mélange :

- ✓ Un effet promoteur de cristallisation dans le mélange PHBV₅₀/PCL₅₀
- ✓ Un effet retardateur de cristallisation dans le mélange PHBV₈₀/PCL₂₀

On aurait pu s'attendre à ce que l'argile joue un rôle nucléant dans tous les mélanges, or il semblerait que la présence d'argile agisse plutôt comme un frein à la cristallisation dans le mélange PHBV₈₀/PCL₂₀ [93].

Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de structures intercalées pour le premier effet et par l'individualisation des nanofeuillets d'argile dans le second cas.

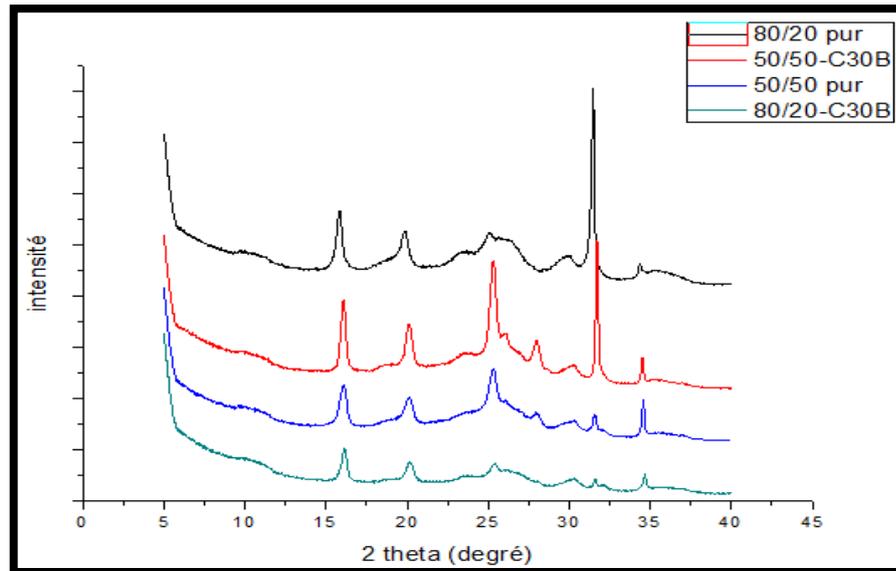


Figure III.6 Diffractogramme DRX des mélanges PHBV/PCL pur et leur nanocomposite PHBV/PCL/C30B.

III.2. Caractérisation structurale par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR)

III.2.1. Analyse du spectre IR-ATR du PHBV

Le spectre IR de la **Figure III.7**, est relatif au PHBV vierge. Les différents pics vont permettre de caractériser tous les groupements fonctionnels ayant une bande d'adsorption située entre 600 à 3500cm^{-1} .

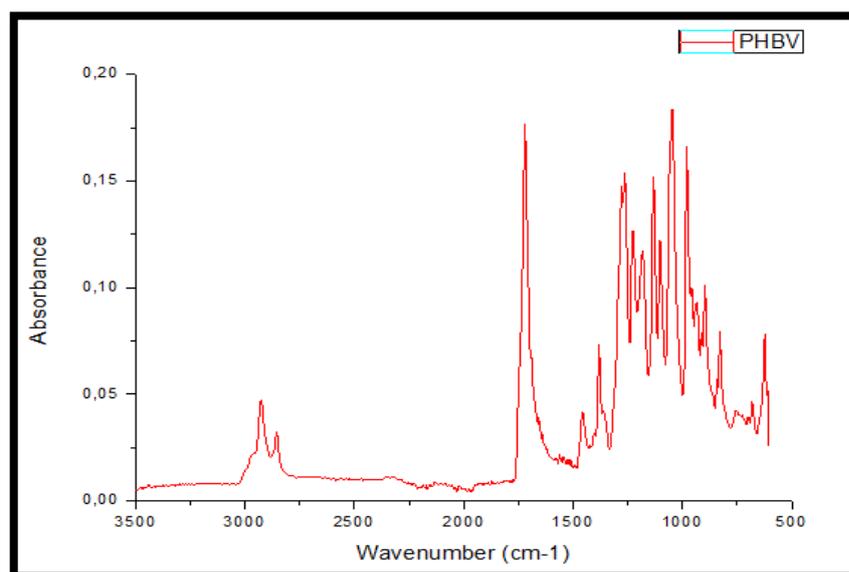


Figure III.7 : Spectre IR-ATR du PHBV vierge.

Le spectre IR-ATR du PHBV pur révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment:[94-96]

- ✓ Un pic assez faible situé à 3425 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison –OH.
- ✓ Une série de bandes avec des pics centrés à 2970 , 2892 et 2830 cm^{-1} ; attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de la liaison du groupement CH_3 , d'élongation symétrique de la liaison du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3 .
- ✓ Une bande très intense centrée à 1718 cm^{-1} attribuée à l'élongation du groupement de la liaison carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxyliques.
- ✓ Une très large bande avec des pics à 1457 , 1377 et 1258 cm^{-1} correspondants dans l'ordre aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation de la liaison du groupement $\text{C}=\text{O}$ des esters, à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.
- ✓ Une série de pics entre 600 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons $\text{C}-\text{C}$.

III.2.2. Analyse du spectre IR-ATR de la PCL

Le spectre IR de la PCL est présenté sur la **Figure III.8**. Les pics vont permettre de caractériser tous les groupements fonctionnels ayant une bande d'adsorption située entre 600 à 3500cm^{-1} .

Le spectre au-dessus montre une forte bande à $1723.8\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ caractéristique de la fonction carbonyle des esters ($\text{C}=\text{O}$), deux pics proche situé à 2864.4 et $2943.9\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison (CH_2), une série des pics dans les $3600\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ sont caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons ($-\text{OH}$) cette fonction est due à l'effet de terminaison de polymère c'est pour cela elle peut être négligeable.

Un pic situé à $730.6\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ caractéristiques de la liaison ($\text{C}-\text{C}$), une série des pics situés entre 800 et $1500\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ sont caractéristiques de la liaison de vibration de valence ($\text{C}-\text{CO}-\text{C}$) sauf le pic situé à 1292.5 caractéristiques de la vibration de valence de liaison ($\text{C}-\text{C}$) et ($\text{C}-\text{O}$) de la PCL semi-cristallin.

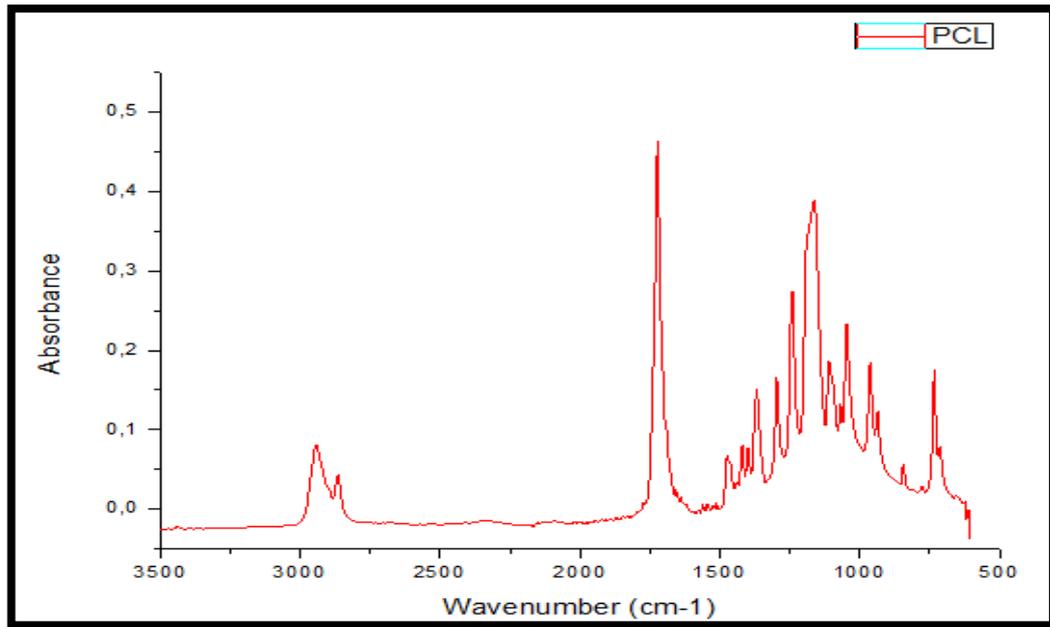


Figure III.8 : Spectre IR-ATR de la PCL.

III.2.3. Analyse des spectres IR-ATR des matériaux hybrides

L'influence de l'ajout de la nanocharge aux différentes matrices a été étudiée par spectroscopie IR-ATR afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire.

De la même manière que pour les spectres des mélanges purs, l'analyse des spectres IR-ATR enregistrés sur les matériaux hybrides montre une grande similitude avec ceux des composés purs.

En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présence. Ceci est clairement montré en **Figures (figure III.9, figure III.10, figure III.11, figure III.12)** qui correspondent aux spectres enregistrés respectivement sur les échantillons PHBV/C30B, PCL/C30B, PHBV₅₀/PCL₅₀/C30B et PHBV₈₀/PCL₂₀/C30B.

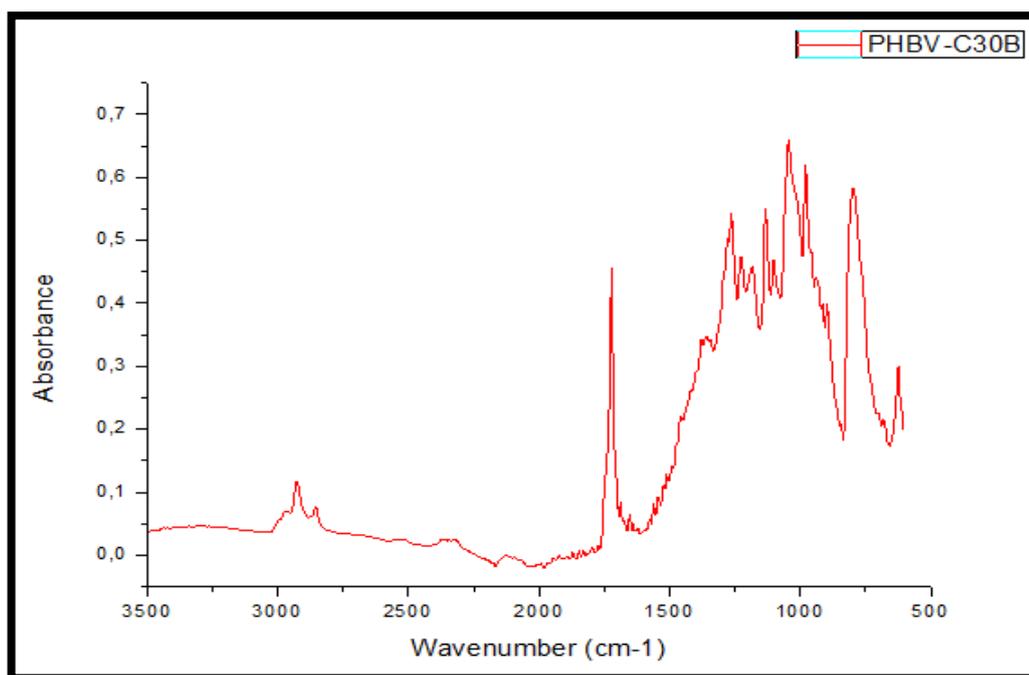


Figure III.9 : Spectre IR-ATR du PHBV/C30B.

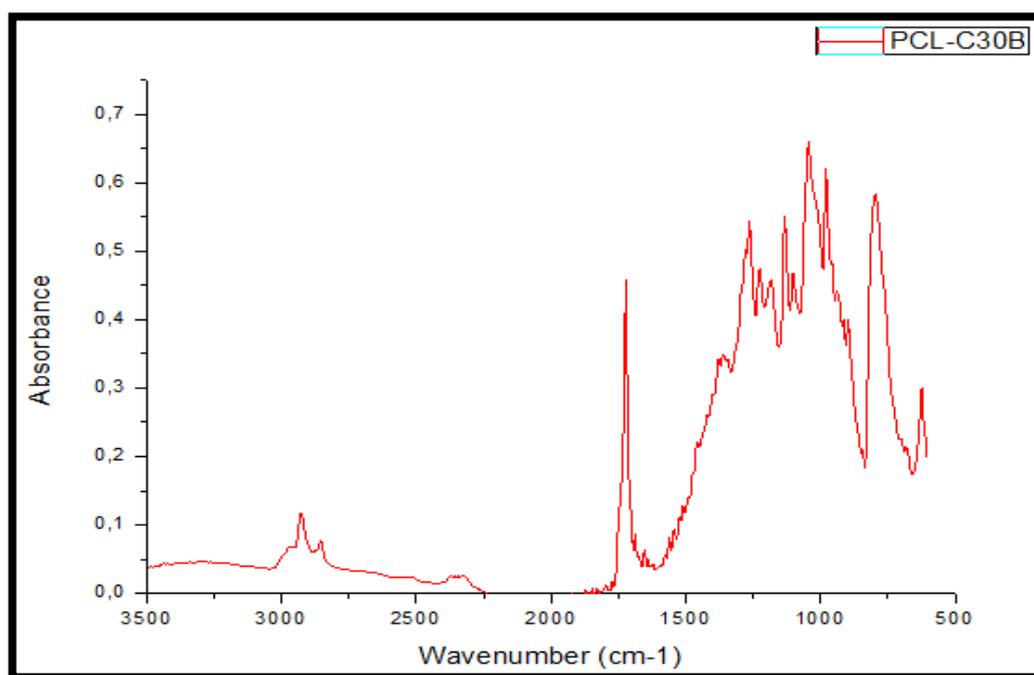


Figure III.10 : Spectre IR-ATR de la PCL/C30B.

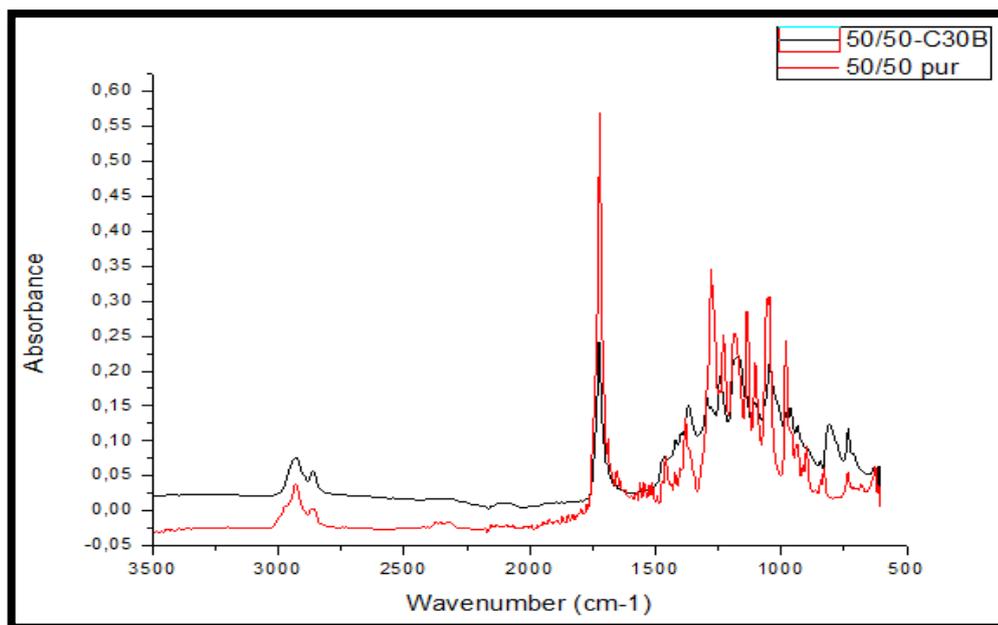


Figure III.11 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV₅₀/PCL₅₀/C30B.

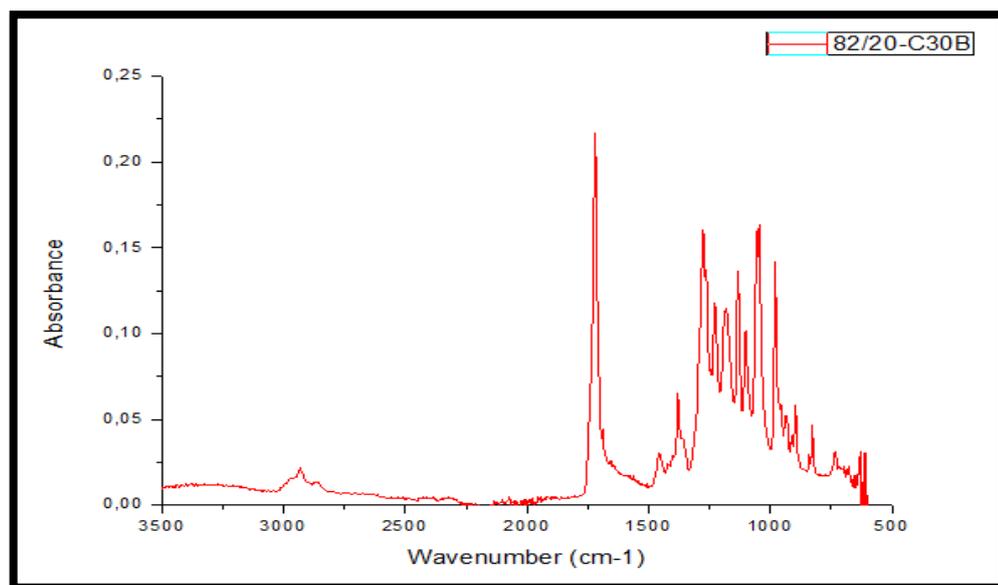


Figure III.12 : Spectre IR-ATR du mélange PHBV₈₀/PCL₂₀/C30B.

La comparaison des différents spectres des matériaux hybrides avec ceux des polymères vierges révèle que la position des bandes d'absorption en présence de la Cloisite 30B n'est pas modifiée. Cependant, on observe des bandes d'intensité plus élevée pour les matériaux à renfort argileux. Les résultats IR-TF montrent, en général, que l'ajout de la charge n'influence pas trop sur la structure chimique des matrices.

III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode d'analyse permet l'étude qualitative de l'adhésion entre deux phases par l'étude de la morphologie du mélange : si l'adhésion est très mauvaise, les particules sont très distinctes de la matrice, et dans certains cas elles peuvent être délogées laissant ainsi des cavités. Dans le cas contraire, on arrive difficilement à distinguer les deux phases. De plus, la microscopie électronique à balayage va permettre d'évaluer la distribution de la nanocharge C30B dans les matrices PHBV, PCL et leurs mélanges.

Les différentes micrographies des mélanges PHBV/PCL et leurs nanocomposites sont présentés sur les **Figures III.13, III.14, III.15 et III.16**.

III.3.1. Etude de la morphologie des mélanges purs

Les micrographies des mélanges PHBV/PCL purs sont présentées sur la **Figure III.13**. Le mélange vierge contenant 50% en masse de la PCL (**Figure A**) présente une morphologie composée d'une seule phase. Ce résultat peut être dû à la présence d'une morphologie co-continue non détectée par le microscope électronique à balayage. Il faut signaler que les différents résultats sont obtenus sur des surfaces non métallisés ce qui rend la visualisation des phases extrêmement difficile dans le cas de morphologie co-continue.

La **Figure B** illustre la micrographie du mélange PHBV/PCL pur contenant 20% en masse de la PCL. Le mélange montre une morphologie composée de deux phases (biphasique) et caractérisée par la distribution de particules sphériques (PCL) de tailles différentes sur une phase continue (PHBV) traduisant une morphologie nodulaire.

Ce résultat confirme l'immiscibilité de ce mélange qui est due principalement à une faible adhésion interfaciale entre les phases PHBV et PCL. Plusieurs auteurs ont rapporté des observations similaires dans plusieurs études antérieures sur les mélanges biodégradables [97-99].

D'un point de vue thermodynamique, ce phénomène d'immiscibilité peut être attribué à la différence des paramètres de solubilité entre les deux polymères conduisant à un paramètre d'interaction de Flory-Huggins positif, qui régit la miscibilité dans les mélanges de polymères [100].

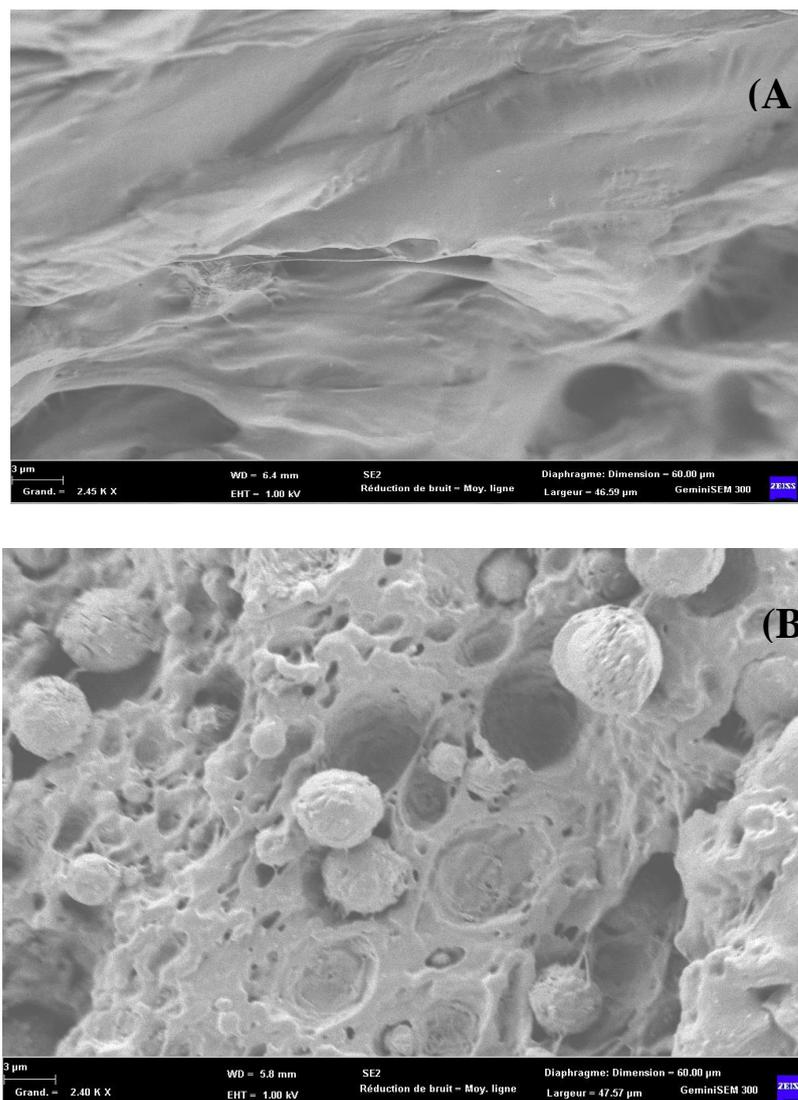


Figure III.13 : Micrographies du MEB des mélanges PHBV/PCL purs :
(A) 50/50, (B) 80/20 à 3 μ m.

III.3.2. Morphologies des nanocomposites binaires et ternaires

La morphologie des nanocomposites binaires a été aussi examinée par l'analyse MEB et illustrée sur la figure II.14. Le matériau hybride PHBV/C30B montre bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice. En effet, la surface analysée est caractérisée par l'absence d'agrégats de nanocharge impliquant une bonne adhésion interfaciale entre la matrice PHBV et la Cloisite 30B. Ce résultat confirme les résultats obtenus par l'analyse DRX montrant l'obtention de structures exfoliées dans le nanobiocomposite PHBV/C30B.

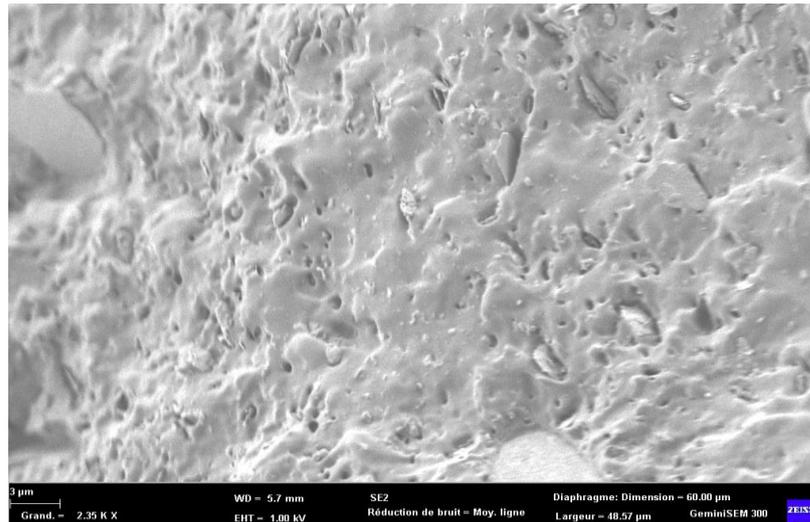


Figure III.14 : Micrographie de PHBV avec la cloisite 30B à 3µm.

La **Figure III.15** la micrographie MEB du nanocomposite PCL/argile contenant 3% en masse de Cloisite 30B. Le cliché MEB de ce matériau montre une bonne dispersion des feuillets de Cloisites 30B dans la matrice polymère. Cela est dû à l'existence d'une bonne adhésion interfaciale entre la nanocharge organophile et les chaînes macromoléculaires de la matrice polycaprolactone. Un résultat similaire a été rapporté par Janigova et al [101] qui ont expliqué la bonne dispersion de la charge dans la matrice PCL par le phénomène d'adhésion interfaciale existant entre la matrice et la charge argileuse.

Cependant, la surface du composite PCL/C30B se caractérise par la présence d'agrégats de nanocharge de différentes tailles impliquant que la structure obtenue est un mélange des trois structure exfoliées/intercalées.

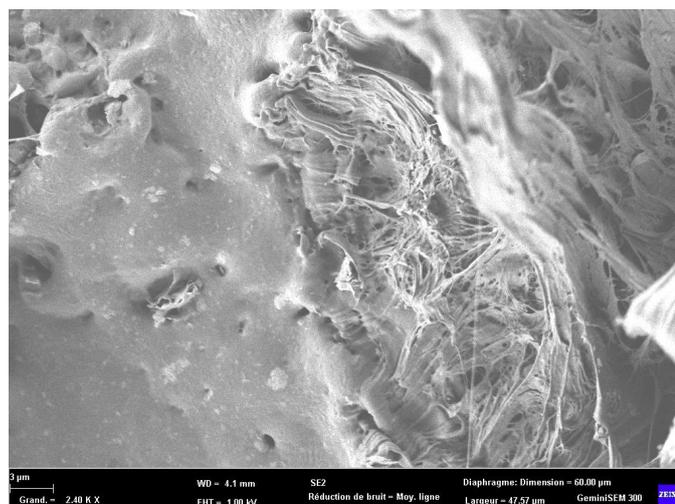
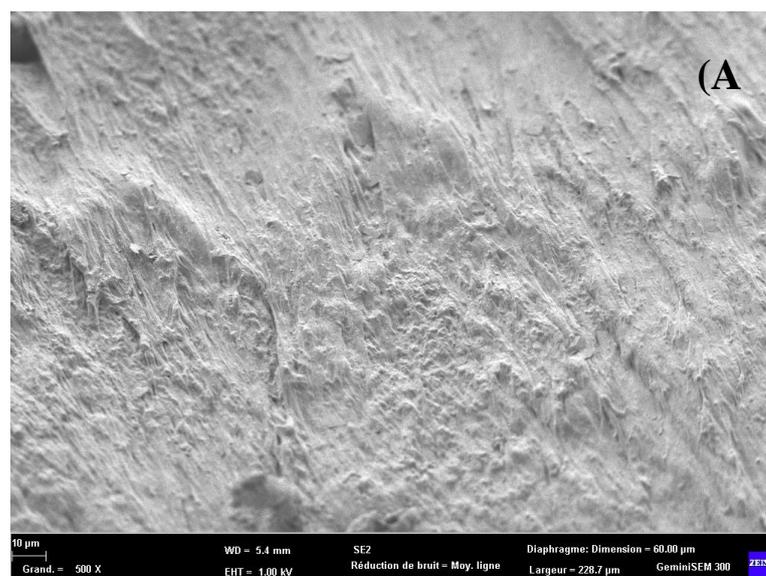


Figure III.15 : Micrographie de la polycaprolactone avec la Cloisite 30B à 3µm.

Nous notons cependant, en comparant les deux micrographies, une meilleure dispersion des nanofeuillets de la C30B dans le PHBV que dans la PCL. Ceci peut être attribué à la meilleure compatibilité de la paire PHBV/C30B, comme l'a déjà montré Yu et al [90] pour les systèmes hybrides à renfort argileux. L'auteur a calculé le paramètre d'interaction χ_{23} des mélanges binaires PLA/C30B et PCL/C30B. Le χ_{12} du PLA/C30B est inférieur à celui de PCL/C30B traduisant de plus fortes interactions de la première paire.

L'effet de l'incorporation de 3% en masse d'argile organophile dans les différents mélanges PHBV/PCL est illustré dans la **Figure III.16**. L'ajout de la Cloisite 30B dans les mélanges immiscibles PHBV/PCL provoque une morphologie moins hétérogène, une réduction remarquable de la taille de la phase dispersée et une évolution dans la morphologie. Il peut être observé que la morphologie nodulaire disparaît dans le mélange de composition (80/20) et évolue vers une morphologie co-continue traduisant une meilleure adhésion interfaciale entre les deux polymères mélangés.

Ces résultats pourraient être dus à la diminution de l'énergie interfaciale et à l'inhibition du phénomène de coalescence provoqué par la présence des couches silicates d'argiles, agissant comme une barrière autour de la phase dispersée, ou par leur localisation à l'interface entre les phases immiscibles de PHBV et de la PCL. Ces observations démontrent l'efficacité de ce type d'additif dans l'amélioration de la compatibilité des mélanges PHBV/PCL en particulier, et d'autres mélanges de polymères non miscibles en général [102,103].



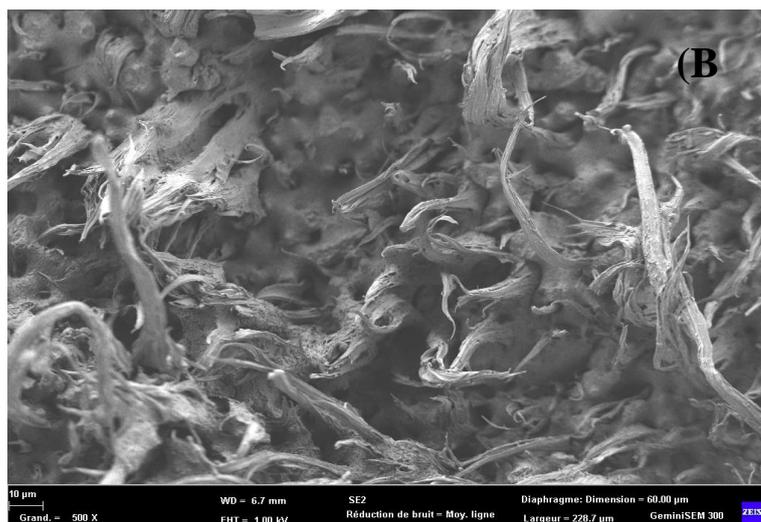


Figure II.16 : Micrographies du MEB, en présence de 3% en masse de C30B, des mélanges PHBV/PCL : (A) 50/50, (B) 80/20 à 10µm.

L'utilisation des argiles comme compatibilisants dans les mélanges non miscibles a été largement étudiée et discutée dans plusieurs travaux de recherches qui sont en accord avec les résultats enregistrés dans le cadre de cette étude. En effet, **Sabet and Katbab** [104] ont enregistré par analyse MEB une diminution de la taille des nodules de la PCL en ajoutant une argile organophile (DK2) à un mélange 80/20 en PLA/PCL préparé en fondu. Les nanofeuillets de la DK2 chargés négativement, par leur répulsion, empêchent la coalescence des particules de la PCL. **Ray et al** [105] ont examiné l'effet d'une argile modifiée (C20A) sur un mélange non miscible constitué de deux polymères, le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) ou le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). L'ajout de la Cloisite 20A a eu comme conséquence la diminution de la tension interfaciale et a réduit les dimensions des nodules pour les mélanges PS/PP et PS/PP-g-AM observés par MEB. Le processus de compatibilisation était plus efficace quand PP est greffé avec de l'anhydride maléique qui assure des interactions avec des groupements hydroxyles de la C20A. **Yu et al** [90] ont obtenu un matériau PLA/PCL caractérisé par une interface. L'analyse MEB a montré une diminution de diamètre des nodules, après ajout de 10% en poids la C30B. Ce phénomène est dû principalement aux interactions des deux polymères avec cette nanocharge, ce qui a augmenté la viscosité de la matrice (PLA) et retarde le phénomène de coalescence de la phase minoritaire. **Zhu et al** [106] ont suivi la morphologie d'un mélange binaire non miscible composé de 80% en polypropylène (PP) et de 20% en polystyrène (PS) en présence d'une argile organiquement modifiée. Ils ont rapporté que pour des concentrations en argile supérieures à 1 pcr, la taille de la phase

dispersée (PS) diminue avec l'augmentation de la fraction minérale (argile). Dans un autre travail réalisé par **Julien et al** [107] sur des nanocomposites PE/PA/C30B préparés à l'état fondu, ils ont rapporté que la taille des nodules diminue suite à l'ajout de la C30B, où le diamètre passe respectivement de 3,1 à 1,2 μm pour la phase dispersé (PA), et de 3,7 à 1,2 μm pour les nodules de PE. Ils ont expliqué ceci par la diminution de la coalescence dû aux répulsions des nodules de PA recouverts du nanocomposite PA/C30B.

La dispersion et la localisation des feuillets d'argile ont une immense influence sur le développement de la morphologie ainsi que le mécanisme de compatibilisation [106]. A partir des résultats obtenus par DRX et MEB, on peut dire que ; la présence de la OMMT a provoqué l'augmentation de la viscosité de la matrice, ce qui a inhibé la coalescence de la phase minoritaire d'une part, et l'intercalation des deux polymères au sein de la même galerie qui améliore leur compatibilité [90], d'autre part.

{ Conclusion générale }

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et caractérisation des polymères et nanocomposites, poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) (PHBV) et la poly (caprolactone) (PCL), ainsi que leurs mélanges de différentes compositions en absence et en présence d'une nanocharge polaire qui est la Cloisite 30B (3% en masse). Les différents mélanges ont été élaborés par voie fondu dans une extrudeuse bi-vis.

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

La détermination des structures des nanocomposites a été effectuée grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus montrent une bonne dispersion d'argiles C30B dans les différentes matrices, autrement dit que la structure est une structure exfoliée.

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate), poly (caprolactone) et la Cloisite 30B. En plus de l'absence d'interactions dans les mélanges PHBV/PCL, elle confirme aussi la présence d'interactions entre le PHBV/C30B et PCL/C30B ce qui a été traduit par une bonne dispersion de la nanocharge au sein des matrices PHBV et PCL.

L'analyse par microscopie électronique à balayage a confirmé l'immiscibilité des mélanges PHBV/PCL, où une morphologie nodulaire a été obtenue pour la composition 80/20 en PHBV/PCL, Cependant, une morphologie co-continue a été observée dans le cas du mélange 50/50 (PHBV/PCL), qui serait dû à la tendance vers la miscibilité. L'incorporation d'argile a positivement affecté la morphologie des mélanges immiscibles. En effet, une meilleure tendance vers la miscibilité a été enregistrée pour l'ensemble des mélanges PHBV/PCL/Argile

Comme perspectives, il serait utile, voir nécessaire, de prévoir un travail complémentaire qui traitera l'analyse (MET) microscopie électronique à transmission afin de voir la localisation des argiles pour bien comprendre leur effet sur le phénomène étudié, et par l'étude des propriétés barrières. Du fait que les deux polymères sont biodégradables, l'étude de leur biodégradabilité lorsqu'ils sont mélangés avec l'argile est souhaitée.

Reference bibliographique

- [1] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: a comprehensive review", *Biotechnology Advances*, 26, 246, 2008.
- [2] M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.L Morgat, J. Coudane, H. Garreau, "Degradable polymers in a living environment: where do you end up?". *Polymer International*, 51, 840, 2002.
- [3] Y. Doi, K. Mukai, "Microbial degradation of polyesters", **Progress in Industrial Microbiology** **32**, 1995, Pages 189-204.
- [4] R.W. Lenz, *Advances in Polymer Science*, "Thermotropic main chain polyesters" 112, 1, 1994.
- [5] Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. 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* 2011;42:1601–8.
- [6] Ramkumar DHS, Bhattacharya M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polym Eng Sci* 1998;38:1426–35.
- [7]. S. Sabet, A. Katbab, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1954, 2009.
- [8]. H. K. Jeon, J. K. Kim, *Polymer*, 39, 6227, 1998.
- [9]. C. Remili, M. Kaci, A. Benhamida, S. Bruzaud, Y. Grohens. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1496, 2011.
- [10] www.ademe.fr : Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables.
- [11] Biodegradable polymers capture new attention. International biodegradable Polymers Association & Working Groups, 2005.
- [12] Shen, L., Worrell, E., & Patel, M. (2010). Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(1), 25-40.
- [13]. Davis, G., *Characterization and characteristics of degradable polymer sacks*. *Materials Characterization*, 2003. 51(2-3): p. 147-157.
- [14] Witt, U., et al., *Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates*. *Chemosphere*, 2001. 44(2): p. 289-299.
- [15]. C.Vasile, G.Zaikov, « *Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems* » 2012.

- [16]. S.Chan prateep, « *Current trends in bioderagadable polyhydroxyalkanoates* » Journal of Bioscience and Bioengineering 2010.
- [17]. A.O. BETANCOUR. Thèse : « *Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse* ». Université du Québec à Montréal, 2008,135p.
- [18] E. Pollet , L. Averous .« *Production, Chemistry and Properties of Polyhydroxyalkanoates* » LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- [19] L. Dufosé , A. Latrassé , H. E. Spinnler. « *Importance des lactones dans les arômes alimentaires : structure, distribution, propriétés sensorielles et biosynthèse* ». Science des aliments. 1994. 14 : 17-50.
- [20] S. MOULER « *PHBV nanocomposites based on organo modified montmorillonite and halloysite : the effect of clay type on thermal and mechanical properties* » composites.
- [21] GUIROUS Houria, « *Synthèse et Caractérisation de la Polycaprolactone* », mémoire de magister en sciences chimique option chimie appliquée, sous la direction de DJELALI.N.D, Boumerdas, Université de M'hamed Bougara, 2011, 70p.
- [22] ZIAT Naima, « *Synthèse de Copolymères Biodégradables Tri-blocs Poly (ϵ -caprolactone)-Poly (propylène glycol)-Poly (ϵ -caprolactone) Catalysée par la Maghnite – H^+* », mémoire de magistère en chimie des polymères, sous la direction de HARRANE Amine, Oran, Université d'Oran, 2012, 90 p.
- [23] Ewa Rudnik, « *13 - Propriétés des polymères compostables et applications de conditionnement* », 2013, pages 217-248.
- [24] DELCROIX Damien, **thèse de doctorat en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Toulouse, Université de Toulouse 3, 2011, 236p.**
- [25] Breche, Q. (2015). Evolution du comportement viscoélastique de copolymères triblocs PLA-PEG-PLA au cours de la dégradation par hydrolyse. S13 Comportement biomécanique multi-échelles et multi-physiques.
- [26] Singh, R. V. (2015). Polyhydroxybutyrate (PHB): Biodegradable, Bioplastics Produced by Microorganisms. International Journal of Pharmaceutical Research, 7(2),17.
- [27] Lionel Sambha'A, Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale. Autre. L'université de haute alsace-Mulhouse, 2011.Français.
- [28] Rémi Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, Institut français de pétrole, Matériaux, 2002.

- [29] L.A.Utracki, Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology, Hanser P
- [30] L. Mascia, Thermoplastics materials engineering, 2ème Edition, 1989.
- [31] D.W. Fox, Science and Engineering, 3, 1985.
- [32]- 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.
- [33] Gaudin Solene, thèse de doctorat, étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables, université Blaise Pascal, (2008) publishers, 1989 M. Régis
- [34] Emmanuelle schwach thèse doctorat « étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié » université de Reims France 2014.
- [35] S. Datta and D. J. Lohse, “ polymeric compatibilizers “. Uses and Benefits in polymer Blends. New York, 1996, P. 531 – 586.
- [36]- M. M. Coleman, J.F.Graf, P.Painter.” Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends”. Paris: Technomic, 1991, p20-46.
- [37]- 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).
- [38] Hilaire BEWA, « Matériaux polymères biodégradables et applications » juin.2006.
- [39] Bouakaz, B. S. (2017). Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud).
- [40] Khalil, F. (2015). Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [41] Gérard, T. (2013). Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- [42]- 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
- [43]- M. Xanthos et S. Dagli, « compatibilization of polymer blends by reactive processing ». Polymer engineering and science. Vol. 31, n°13, 1991, P. 929-935.
- [44]- C. Koning, V. Van Duin, C. Pagnouille and R. Jérôme, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 707, (1998).

- [45] H.Guo, S. Packirisamy, R.S. Mani, C.S. Aronson, N.V Gvozdic, D.J. Meier, *Polymer*, 39, 2495, 1998.
- [46] A. Benhamida, Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2010.
- [47]. R. Rached, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, 2005.
- [48] Jae S. Mohanty et S. K. Nayak, *J Polym Environ*, 20, 195–207, 2012.
- [49] M. Entezam, H. Khonakdar, A. Yousefi, S. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Material and Design*, 45, 110, 2013.
- [50] S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, A. Utracki, *Polymer*, 45, 8403, 2004.
- [51] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [52] F. Dalmas. *These Science et Génie des Matériaux (Ingénieur INSA)*. 18 Novembre 2005.
- [53] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites: Part B* 45 2013 308–320.
- [54] X. Fu, S. Qutubuddin. *Materials Letters* 42 2000 12–15.
- [55] G. Wu, Y. Xie, E. Ou, L. Zhang, Y. Xiong, W. Xu. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 118 2010 1675–1682
- [56] D. Wang , J. Zhu , Q. Yao , C. A. Wilkie. *Journal of Materials Chemistry* 14 (9), 2002 3837–3843.
- [57] L. ZAIDI, thèse doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2012.
- [58] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 2009 455-461.
- [59] Nigam, V., & Lal, G. (2008) *Review on Recent Trends in Polymer Layered Clay Nanocomposites*.
- [60] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [61] Emilie Fatome, *Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coilcoating, optimisation des interactions nanocharges matrice*, thèse de doctorat, université de LYON, 2007.
- [62] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites Part B* 45 2013 308-320.
- [63]. F. Thomas, L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montarges, B. Prelot, M. Cruchaudet, J.F. Delon, *Colloid Surface A*, 159, 351, 1999.
- [64]. A. Wilkie, J. Zhu, F. Uhl, *Polymer*, 42, 392, 2001

- [65] Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Thèse INSA de Lyon, 525p).
- [66]. G. Spoito, D. Grasso, *Surfactant Science Series*, 85, 207, 1999.
- [67] Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D., & Tardy, Y. (1990). Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. *Clay minerals*, 25(2), 217-223.
- [68] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30(5) 2011 446–459.
- [69] Panwar, A., Choudhary, V., & Sharma, D. K. (2011). Review: A review: polystyrene/clay nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(5), 446-459.
- [70] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites Part B* 45 2013 308–320.
- [71] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu. *Nanotechnology* 13 2002 549–553.
- [72] Kasuya, K. I., Inoue, Y., Tanaka, T., Akehata, T., Iwata, T., Fukui, T., & Doi, Y. (1997). Biochemical and molecular characterization of the polyhydroxybutyrate depolymerase of *Comamonas acidovorans* YM1609, isolated from freshwater. *Applied and environmental microbiology*, 63(12), 4844-4852.
- [73] Marcelo Hernandez Avila, Etude de mélanges ternaires époxyde/pmma/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, université de Lyon, 2007.
- [74] Masami Okamoto, *American Scientific Publishers*, 8, 791–843, 2004.
- [75] B.S. BOUAKAZ, S. ADRAR, Master II, Université A. MIRA – BEJAIA, 2013.
- [76] I. Zembouai, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Thèse de doctorat en cotutelle, de l'Université Bejaia (Algérie) et de l'Université Bretagne Sud (France), 2014.
- [77] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y.-M. Corre, and Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing, *Polymer Testing*, 32, 5, 842, 2013.
- [78] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez- Cuesta Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends: thermal stability, flammability and thermo-mechanical behavior. *J Polym Environ*, 22, 39, 2014.
- [79] S. Boufelgha, Memoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, 2012.

- [80] Boubkeur Seddik Bouakaz. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2017. Français. <NNT : 2017LORIS430>. <tel-01525847>
- [81] Fiche technique de la Cloisite® 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.
- [82] 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.
- [83] 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 Lactate) Polymeric Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1784-1792.
- [84] YOUCEF 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.
- [85] 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@bcr.be.[2] <http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>
- [86] BOUFELGHA Fayssal, « Elaboration et caractérisation des dépôts Aluminium sur Silicium (Al/Si₍₄₀₀₎) », mémoire de magistère en Physique des matériaux option semi-conducteur, sous la direction de Noureddine BOUTAOUI, Jijel, Université de Jijel, 75p.
- [87] L. Miao, Z. Qiu, W. Yang, T. Ikehara, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 446–457.
- [88] G. Ciardelli, V. Chiono, G. Vozzi, M. Pracella, A. Ahluwalia, N. Barbani, C. Cristallini, P. Giusti, *Biomacromolecules* 6 (2005) 1961–1976.
- [89] A.J. Lovinger, B.J. Han, F.J. Padden Jr., P.A. Mirau, *J. Polym. Sci. B:Polym. Phys.* 31 (1993) 115–123.
- [90] 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.
- [91] D. Homminga, B. Goderis, I. Dolbnya, G. Groeninckx, *Polymer*, 47,1620,(2006).

[92]: Kikku Fukushima, Meng-Hsiu Wu, Sergio Bocchini, Amaliya Rasyida, Ming-Chien Yang, *Materials Science and Engineering C* 32 1331–1351, (2012)

[93] MEI-Ling C, YI-MING S. Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions. *Polymer*. 2009,(50): p. 5298–5307.

[94]J. Li, M. F Lai, J. Liu. « Control and Development of Crystallinity and Morphology in Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)/Poly(propylenecarbonate) Blends ».2005.

[95]Y. KE, Y. J. Wang, L. Renb, Q. C ZHAO, W. Huang. «Modified PHBV scaffolds by in situ UV polymerization: Structural characteristic, mechanical properties and bone mesenchymal stem cell compatibility ». *ActaBiomaterialia*, 2010, (6): p. 1329– 1336.

[96]Yun-XuanWeng, Xiu-Li Wang, Yu-Zhong Wang. « Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions». *Polymertesting*, 2011, (30) : p. 372–380.

[97]Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892-1898.

[98]Harada, M., Iida, K., Okamoto, K., Hayashi, H., Hirano, K., 2008. Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents, *Polym. Eng. Sci.* 1359-1368.

[99]Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(Llactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946-950.

[100]Rinawa, K., Maiti, S., Sonnier, R., Lopez Cuesta, J-M., 2015. Dynamic rheological studies and applicability of time-temperature superposition principle for PA12/SEBS-gMA blends. *Polym. Bull.* 72, 3305-3324.

[101] Ivica Janigova, Frantisek Lednický, Daniela Joheč Moskova, Ivan Chodak, “Nanocomposites with Biodegradable Polycaprolactone Matrix”, *Macromol. Symp.* 2011, 301, 1–8.

[102] Gomari, S., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., 2012. Organoclay localization in polyamide 6/ethylene-butene copolymer grafted maleic anhydride blends: the effect of different types of organoclay. *J. Polym. Res.* 19, 9769-9780.

- [103] Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616.
- [104] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [105] S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, A. Utracki, *Polymer*, 45, 8403, 2004.
- [106] Y. Zhu, H. Ma, L. Tong, Z. Fang, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 9, 1614, 2008.
- [107] V. Julien, P. Médéric, J. Huitric, T. Aubry, *Polymer*, 53, 1733, 2012.