

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des Polymères**

Intitulé du mémoire

**Etude du vieillissement naturel de nanobiocomposite à base de Polyhydroxyalcanoate (PHA) et d'Halloysite Algérienne.**

Présenté par :

M<sup>lle</sup> YUCEF Maria

M<sup>lle</sup> CHERIFI Amina

Encadré par :

Dr. ZEMBOUAI Idris

Année universitaire 2017/2018

## **REMERCIEMENTS**

*On tient à la fin de ce travail à remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience et la santé pour réaliser ce travail.*

*On remercie infiniment **M' ZEMBOUAI Idris** notre encadreur pour nous avoir guidé et qui nous a aidé jusqu'à la fin de ce travail.*

*Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.*

*Nos remerciements vont également à **Mme. KENNOUCHE Salima** , ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien et  
leurs encouragements*

*Mes très chers frères : Oussama et Mouhamed*

*Ma binôme Maria et sa famille*

*Sans oublier mes grandes mères*

*Mes chères copines : Jihad , Insaf, Soraya , Ilhem , Sara*

*Mes camarades de promotion Génie des polymères*

*Toutes les personnes qui me connaissent*

*Amina*

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien  
et leurs encouragements*

*Mon très cher frère : Rachid*

*Mes très chères sœurs : Zakia, Khadidja, Meriem*

*Ma binôme Amina et sa famille*

*Sans oublier mes grandes mères, mes oncles, mes tantes, mes  
cousins/es*

*Mes chères copines : Fairouze , Soraya , Ilhem , Sara, Zola*

*Mes camarades de promotion Génie des polymères*

***Maria***

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Cycle de vie des biopolymères

Figure 1.2. Classifications des polymères biodégradables

Figure 1.3. Classement des polymères biodégradable

Figure 1.4 : Clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule

Figure 1.5 : Aspect des PHA après purification

Figure 1.6 : Structure de la ; a) butyrolactone et b) valerolactone

Figure 1.7 : Évolution de la température de fusion en fonction du taux de HV

Figure 1.8 : Comparaison du nombre de publications annuelles parues sur l'halloysite de 1994 à 2013

Figure 1.9: Structure de l'halloysite

Figure 1.10 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides

Figure 2.1 : Structure chimique de PHBV

Figure 2.2 : Halloysite Algérienne

Figure 2.3 : Micro-extrudeuse DSM Xplor

Figure 2.4 : Dispositif d'exposition en vieillissement naturel

Figure 2.5 : Principe de la loi de Bragg

Figure 2.6 : Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Figure 2.7: Schéma d'un viscosimètre capillaire

Figure 2.8: Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$

Figure 2.9: Montage utilisé pour la détermination de la viscosité

Figure 3.1 : Spectre IRTF de PHBV

Figure 3.2 : Spectre IRTF de PHBV/HNT

Figure 3.3 : Diagrammes DRX de l'Halloysite, de PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT

Figure 3.4 : Thermogrammes (a) de perte de masse, (b) DTG du PHBV et PHBV/HNT

Figure 3.5 : Spectres IR-TF de PHBV avant et après 15 et 30 jours d'exposition dans les régions : a)  $1900-1500\text{ cm}^{-1}$ , b)  $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ , c)  $3100-2800\text{ cm}^{-1}$  et d)  $800-400\text{ cm}^{-1}$

Figure 3.7 : Spectre UV-visible du nanocomposite PHBV avant et après 15 et 30 jours d'exposition

Figure 3.8: Spectre UV-visible du nanocomposite PHBV /HNT avant et après 15 et 30 jours d'exposition

Figure 3.9 : Micrographies en MEB de la surface fracturée de PHBV: (a) avant et (b) après 30 jours d'exposition, PHBV/HNT : (c) avant et (d) après 30 jours d'exposition

Figure 3.10: Diagrammes DRX de PHBV/HNT avant et après 15 et 30 jours d'exposition

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1: Commercialisation des PHA

Tableau 1.2 : Comparaison des propriétés des PHA avec les propriétés des polyoléfines

Tableau 2.1. Caractéristiques physiques du PHBV

Tableau 2.2: Caractéristiques du chloroforme utilisé

Tableau 2.3 : Caractéristiques de micro-extrudeuse 5815 microCompounder DSM Xplor

Tableau 2.4 : Codes et compositions des formulations préparées

Tableau 3.1 : Températures de décomposition du PHBV et PHBV/HNT

Tableau 3.2: Valeurs des propriétés thermiques de PHBV et PHBV/HNT obtenues par les analyses DSC

Tableau 3.3: Taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition

Tableau 3.4 : Récapitulatif des mesures de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire viscosimétrique

## LISTE D'ABREVIATIONS

**PHA** : Poly(hydroxyalkanoates).

**PLA** : Poly (acide lactique) ou polylactide.

**PLLA** : Poly(L-lactide).

**PDLA**: Poly(D-L-lactide)..

**PHB**:Poly3-hydroxybutyrate.

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

**PHV** : Poly3-hydroxyvalérate.

**PCL** : Polycaprolactone.

**PP** : Polypropylène.

**PE** : Polyéthylène.

**PS** : Polystyrène.

**PET** : Poly éthylène téréphtalate.

**ASTM**: American Society for Testing and Materials.

**ATG**: Analyse par thermogravimétrie.

**DRX**: Diffraction des rayons X.

**E**: Module de Young.

**HNT**: Halloysite.

**IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**M** : Masse molaire viscosimétrique.

**T<sub>f</sub>**: Température de fusion.

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.

**UV** : Ultra violet.

**T<sub>c</sub>** : Température de cristallisation.

**η** : Viscosité intrinsèque.

**η<sub>r</sub>** : Viscosité relative.

**η<sub>sp</sub>** : Viscosité spécifique.

**T** : Température.

**σ** : Contrainte.

**d** : Distance inter-foliaires.

**χ<sub>c</sub>** : Le taux de cristallinité.

# SOMMAIRE

Introduction .....	1
<b><u>Chapitre 1</u></b>	
<b>Etude bibliographique</b>	
1.1. Définitions des polymères biodégradables.....	4
1.2. Les différentes sources de polymères biodégradables.....	5
1.2.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....	6
1.2.2. Polymères biodégradables issus de ressources naturelles.....	6
1.3. Application des polymères biodégradables.....	7
1.3.1. En médecine et pharmacie.....	7
1.3.2. En agriculture.....	7
1.3.3. En emballage.....	8
1.4. Les Polyhydroxyalcanoates (PHAs).....	8
1.4.1. Synthèse des PHAs par les bactéries.....	8
1.4.2. Synthèse chimique .....	10
1.4.3. Production commerciale et propriétés des PHA.....	10
1.4.4. Propriétés des PHA.....	11
1.4.4.1. Propriétés mécaniques.....	11
1.4.4.2. Propriétés thermiques et physico-chimiques.....	12
1.5. Les nanobiocomposites à matrice polymère.....	13
1.5.1. Définition d'un nanocomposites.....	13
1.5.2. Constituants d'un nanocomposite.....	13
1.5.2.1. Matrice.....	13
1.5.2.2. Nano-charge.....	13
1.5.2.2.b. Halloysite.....	14
1.5.2.2.b.1. Caractéristiques des nanotubes d'halloysite.....	16
1.5.2.2.b.1.1. Composition chimique.....	16
1.5.2.2.b.2. Intérêt des nanotubes d'halloysite.....	17
1.5.2.2.b.3. Halloysite algérienne.....	17
1.5.3. Elaboration des nanocomposites.....	18
1.5.4. Propriétés des nanocomposites.....	18
1.5.4.1. Propriétés mécaniques.....	18

1.5.4.2. Propriétés thermiques.....	18
1.5.4.2.a. Stabilité thermique.....	18
1.5.4.3. Propriétés barrières.....	18
1.5.5. Applications des nanocomposites.....	19
1. 6. Généralités sur le vieillissement des polymères.....	19
I.6.1.Définition du vieillissement.....	19
1.6.2. Types de vieillissement.....	19
1.6.2.a. Vieillissement physique.....	20
1.6.2.b. Vieillissement chimique.....	20
1.6.3. Principaux mécanismes de vieillissement.....	20
1.6.3.1. Hydrolyse.....	20
1.6.3.2. Oxydation.....	21
1.8. Références bibliographiques.....	22

## Chapitre 2

### **Matériaux et Méthodes Expérimentales**

2.1. Présentation des matériaux utilisés.....	26
2.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	27
2.1.2. Halloysite (HNTs).....	27
2.1.3. Solvant.....	28
2.2. Procédés de mise en œuvre des matériaux par voie fondue.....	28
2.2.1. Extrusion.....	28
2.2.2. Préparation des films.....	29
2.3. Exposition des films à l'extérieur.....	29
2.4. Techniques de caractérisation.....	30
2.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
2.4.2. Spectroscopie UV-visible.....	30
2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
2.4.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	32
2.4.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	33
2.4.7. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.....	34
2.4.7.1. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ .....	34
2.4.7.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.....	35

Références bibliographiques.....	37
----------------------------------	----

### **Chapitre 3**

#### **Résultats et Discussion**

3. Résultats et discussion.....	39
3.1. Caractérisations du PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT .....	39
3.1.1. Analyse par IR-TF.....	39
3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
3.1.3. Analyse par ATG.....	42
3.1.4. Analyse par UV-visible .....	44
1.5. Analyse par DSC.....	45
3.2. Etude des effets du vieillissement.....	45
3.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF.....	46
3.2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	50
3.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
3.2.4. Evolution de la structure cristalline.....	53
3.2.5. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.....	55
Références bibliographiques.....	56
Conclusion.....	58
Annexe.....	59

## INTRODUCTION

Les polymères biodégradables constituent aujourd'hui, un domaine de recherche très actif sur les plans scientifique et technologique pour au moins deux raisons essentielles: la première raison est justifiée par le souci de préservation de l'environnement et la deuxième concerne la valorisation des matières naturelles renouvelables en remplacement des ressources fossiles non seulement en voie d'épuisement, mais également polluantes [1,2].

Dans cette optique, les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent représenter une alternative intéressante aux matières plastiques pétrochimiques, notamment dans certains domaines d'activités tels que les emballages alimentaires, le bâtiment, l'agriculture et le biomédical. Les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Toutefois, pour certaines applications industrielles, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes. En outre, ces biopolymères restent peu compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels issus de la pétrochimie à cause d'un déficit remarquable de certaines propriétés fonctionnelles (faible tenue thermique, propriétés mécaniques et barrières limitées) [3,4]. De plus, durant la transformation, ces biopolymères sont sensibles à la dégradation thermomécanique induisant une diminution de la masse molaire [5]. Il apparaît donc nécessaire de faire appel à la nanotechnologie pour améliorer les propriétés de ces biopolymères pour en faire des matériaux pleinement compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels.

L'incorporation en faibles quantités (1-5% en masse) de certains types de nanoparticules minérales permet d'accroître la stabilité thermique et d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières et la tenue au feu de nombreux polymères thermoplastiques [6,7]. Récemment, la littérature scientifique rapporte l'utilisation de nanotubes d'Halloysite (HNT) comme nanoparticules dans certains polymères comme le polypropylène, le polyamide, les résines époxydes, etc. [8,9]. L'avantage d'utiliser des nanotubes d'Halloysite par rapport aux autres types d'argiles s'appuie sur l'incorporation directe de l'HNT sans modification chimique préalable [10]. De plus, la surface de l'HNT comporte des siloxanes et quelques groupements hydroxyles susceptibles de créer des interactions chimiques avec des matrices biopolymères pouvant induire une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice.

D'un point de vue industriel, l'Halloysite est disponible en grande quantité en Algérie où elle est extraite du gisement de Djebel Debbagh dans la région de Guelma dans l'Est algérien. Si le gisement d'argile est effectivement dominé par l'Halloysite qui représente

certes, un potentiel économique très important pour la région, il n'en demeure pas moins que l'utilisation de l'HNT est restreinte à l'industrie des céramiques ou comme des charges dans la fabrication du papier et des peintures. C'est pourquoi, il est très intéressant d'élargir le champ d'application de l'Halloysite algérienne comme nanocharge minérale dans le but de renforcer les propriétés fonctionnelles des matériaux polymères biosourcés et/ou biodégradables fortement demandés dans certains secteurs industriels, entre autres, le biomédical et l'emballage; ce qui pourrait constituer au demeurant un créneau important pour la valorisation de l'Halloysite algérienne dans la nanotechnologie des matériaux polymères.

Additivement aux applications intéressantes des nanocomposites, il y a lieu cependant de tenir compte également de leur durabilité, particulièrement lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions d'utilisation sévères notamment aux UV, à la thermooxydation et au vieillissement hydrothermique en raison du problème de la dégradation qui reste l'un des obstacles majeurs à l'utilisation de ces matériaux polymères. Donc la conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières. Cela à travers une étude du vieillissement, qu'il soit accéléré ou naturel, comme dans notre étude.

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets du vieillissement naturel sur les propriétés de nanocomposites à base de PHA et HNT incorporée au taux de charge de 5% en masse.

Notre mémoire se divise en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, subdivisée en trois parties, la première qui présente les polymères biodégradables, la seconde consacrée aux nanocomposites et enfin la troisième sur le vieillissement des polymères.

Le second chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films et leur vieillissement selon la norme ASTM D1435 ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, UV-Vis, IRTF, DSC, viscosimétrie etc.).

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.

*CHAPITRE 1*  
*ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

### CHAPITRE 1 :

#### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

##### 1.1. Définitions des polymères biodégradables

D'après l'European Bioplastics Association, un bioplastique doit satisfaire au moins l'une de ces conditions: une part significative du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable et/ou le matériau doit être biodégradable [1].

Un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de biomacromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles. Cependant, il est important de noter qu'un polymère biosourcé n'est pas nécessairement respectueux de l'environnement, ni biodégradable, ni biocompatible [2,3].

D'une manière générale, le polymère en question se décomposera en  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans des conditions bien spécifiques (aérobie ou anaérobie) et donnera lieu à la création d'une nouvelle biomasse. Cette facette du matériau lui confère un réel avantage en terme de gestion des déchets. En revanche, les polymères biodégradables ne sont pas nécessairement issus de ressources renouvelables mais peuvent également être obtenus par voie pétrochimique. Cependant, après considération du caractère épuisable du pétrole, l'aspect durable de la biomasse semble bien plus intéressant. Le terme dégradation rassemble les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine. « Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée [4].

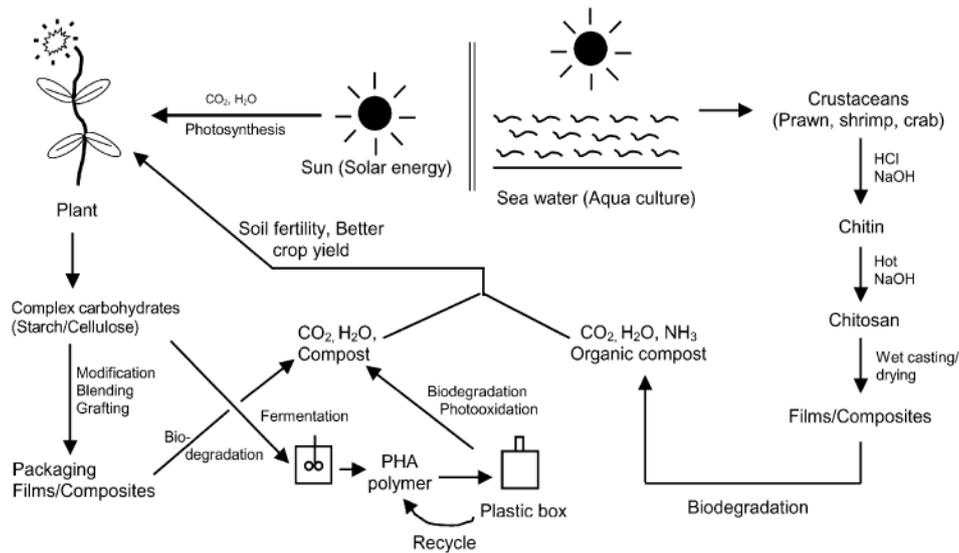


Figure 1.1. Cycle de vie des biopolymères [5].

## 1.2. Les différentes sources de polymères biodégradables

Comme le montre la Figure 1.2, il existe quatre grandes voies de production des polymères biodégradables. Cependant, trois d'entre elles sont directement et indirectement issues de ressources renouvelables alors que la dernière est issue de la pétrochimie. De plus, la famille de polymères biodégradables qui est la plus étudiée et exploitée est celle des polyesters qui peuvent être d'origine synthétique ou microbienne.

Les deux autres types de polymères biodégradables qui sont largement exploités sont la cellulose et l'amidon qui interviennent souvent dans des mélanges avec d'autres types de polymères.

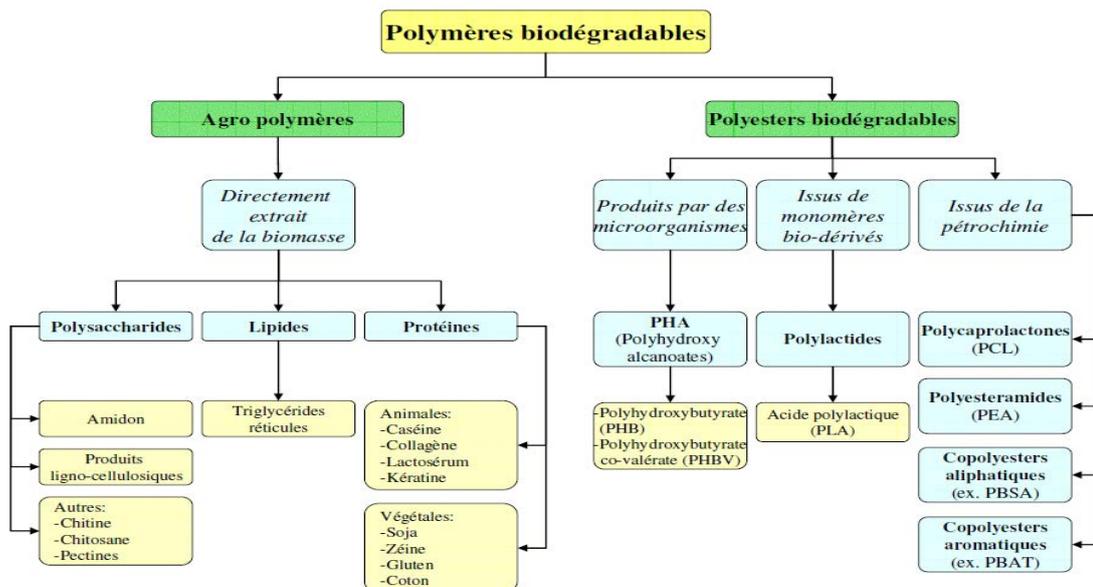


Figure 1.2. Classifications des polymères biodégradables [6,7].

## Chapitre 1-

### 1.2.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques. Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradée par les micro-organismes. Dans cette catégorie, sont placés les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose.

Les polyoléfines, le polyéthylène et particulièrement le polypropylène, peuvent être oxydativement instables dans l'environnement. Cette instabilité est issue de la présence d'impuretés au sein du polymère, les plus courantes sont des molécules porteuses de groupements hydroperoxydes, impuretés qui induisent une instabilité vis-à-vis de l'oxydation [7]. Les matériaux oxo-dégradables, parfois appelé oxo-biodégradables, sont des thermoplastiques additives. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant qui serait selon certains spécialistes, du dithio carbamate de fer, du nickel, du manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la « biodégradation ». Ils ne sont donc pas biodégradables, mais plutôt « dégradables ». Ces métaux, n'étant pas assimilables par les microorganismes, pourraient poser un problème d'écotoxicité [8].

### 1.2.2. Polymères biodégradables issus de ressources naturelles

Les sources renouvelables des matériaux polymériques offrent une alternative au maintien d'un développement durable d'une technologie attractive écologiquement et économiquement. Les innovations dans le développement des matériaux à partir des polymères biodégradables, la préservation de matières premières à base de fossiles complètent la dégradabilité biologique, la réduction dans le volume de déchet dans le cycle naturel, protection du climat par la réduction du dioxyde de carbone libéré, aussi bien que les possibilités d'application des ressources d'agriculture pour la production des matériaux verts sont quelques-unes des raisons pour lesquelles ces matériaux ont suscité l'intérêt académique et industriel. Parmi les polymères biodégradables à base de sources renouvelables utilisé on trouve le polyacide lactique (PLA), poly(3-hydroxy butyrate) (PHB) et ces copolymères, l'amidon thermoplastique, huiles de plantes, cellulose, gélatine, chitosane, etc. [9].

## Chapitre 1-

Les emballages comestibles ou biodégradables sont constitués de macromolécules renouvelables, appelées biopolymères, tels les polysaccharides (celluloses et dérivés, amidons et dérivés, chitine et chitosane, *etc.*), les protéines (gélatine, gluten, *etc.*), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés, *etc.* Les biopolymères d'origine naturelle potentiellement utilisés peuvent ainsi être classés comme le montre la Figure 1.3.

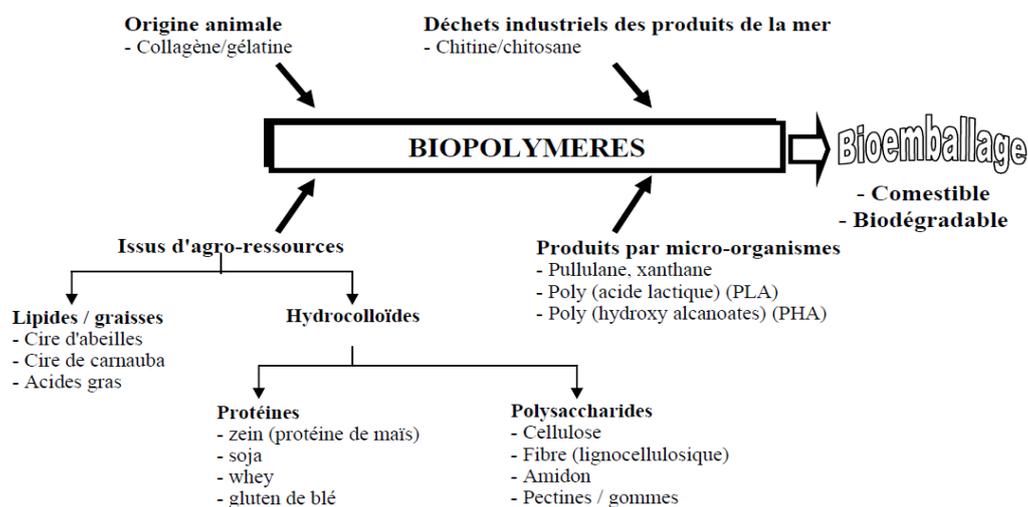


Figure 1.3. Classement des polymères biodégradable [5,7].

### 1.3. Application des polymères biodégradables

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

#### 1.3.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique [10] sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [11]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [12,13].

D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent aussi pour les applications médicales [14-16].

## **Chapitre 1-**

### **1.3.2. En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main d'œuvre [17]. En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [18]. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [19].

### **1.3.3. En emballage**

Le secteur d'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produit. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [20]. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [21,22]. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages.

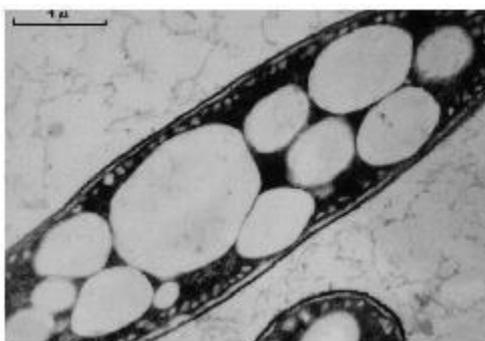
## **1.4. Les Polyhydroxyalcanoates (PHAs)**

Cette section explique la synthèse, l'histoire de la commercialisation, et une partie sur les propriétés de polyhydroxyalcanoate (PHA).

## Chapitre 1-

### 1.4.1. Synthèse des PHAs par les bactéries

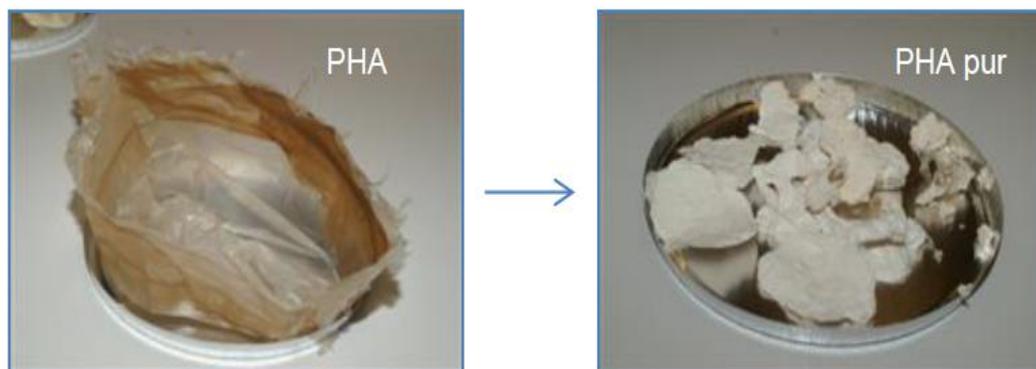
La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [23,24]. La fermentation bactérienne est la première étape. Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acide gras, déchets issus de mélasse de betterave et de canne à sucre [25,26] et/ou de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure 1.4). Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées.



**Figure 1.4** : Clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [7].

La deuxième étape concerne l'extraction des PHA du cytoplasme de la cellule. Cette phase a pour objectif de provoquer la lyse des parois cellulaires et de libérer les PHA. Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère et la plus conventionnelle est l'extraction chimique du PHA des cellules par des solvants organiques. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans des solvants polaires mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. L'élimination des débris cellulaires s'effectue par filtration et les PHA bruts sont obtenus par évaporation du solvant. Gumel et al [23] ont résumé les autres méthodes d'extraction par voie mécanique, enzymatique ou encore thermique. La dernière étape concerne la purification du polymère. En effet, une fois le polymère extrait, il est nécessaire de le purifier afin d'éliminer les différents résidus cellulaires. La principale méthode utilisée consiste à précipiter le polymère dans un solvant, tel que le méthanol [24]. Plusieurs cycles de solubilisation/précipitation sont souvent nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée [25].

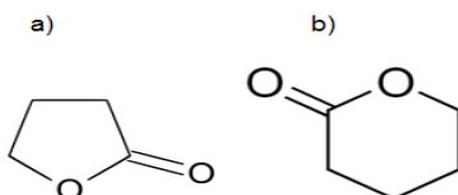
## Chapitre 1-



**Figure 1.5** : Aspect des PHA après purification [7].

### 1.4.2. Synthèse chimique

La synthèse chimique classique, consiste à synthétiser le PHA par ouverture de cycle. Cette méthode n'utilise pas de bactéries, mais plutôt des lactones utilisées comme monomères. Des catalyseurs à base de zinc, d'aluminium ou d'enzymes sont utilisés. Tout comme les PHA produits par la première méthode, ces PHA démontrent une excellente biodégradabilité. Bien que les PHA synthétisés par cette méthode soient presque identiques à ceux produits par synthèse bactérienne, les coûts de production sont supérieurs. Cette deuxième méthode ne semble pas constituer une alternative viable pour l'instant [27].



**Figure 1.6** : Structure de la ; a) butyrolactone et b) valerolactone.

### 1.4.3. Production commerciale et propriétés des PHA

Le premier poly(hydroxyalcanoate) ou PHA découvert fut le poly(3hydroxybutyrate), PHB, isolé par Lemoigne en 1926 chez la bactérie *Bacillus megaterium* [28]. Le PHB a également été mis en évidence dans un nombre important de microorganismes comme par exemple les archées, les bactéries Gram-négatif et Gram-positif et les cyanobactéries [29]. En 1974, Wallen et Rohwedder ont identifié de nouveaux poly(3-hydroxyalcanoate)s différents du PHB, qui sont des copolymères contenant des unités 3-hydroxyvalérate (3HV) et 3-hydroxyhexanoate (3HHx) [30]. Par la suite, des études ont permis d'isoler d'autres types de

## Chapitre 1-

poly(3 hydroxyalcanoate)s. La découverte de ces nouveaux polyesters permettant d'élargir le champ des propriétés de ces matériaux [31].

La commercialisation du PHBV sous le nom de Biopol a été initiée dans les années 70 par ICI (Imperial Chemical Industries). D'autres entreprises se sont lancées récemment dans la course aux PHAs avec, parmi d'autres, Telles (USA) qui commercialise du PHB sous le nom de Mirel, PHB Industrial S. A. (Brésil) qui produit du PHB et du poly(3-hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalérate) (PHBV) sous le nom de Biocycle, Biomer (Allemagne) qui produit du PHB et du PHBV sous le nom de Biomer, Procter et Gamble (USA) qui commercialise du poly(3-hydroxybutyrate-*co*-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) sous le nom de Nodax et Tianjin Green Bio-Science/DSM (Chine) qui commercialise du poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4 hydroxybutyrate) (P3HB4HB) sous le nom de Green Bio.

**Tableau 1.1:** Commercialisation des PHA [32-34].

Nom des PHAs commercialisés	Entreprises
Biopol (PHBV,PHB)	Monsanto (USA)
Mirel (PHBV,PHB)	Metabolix/ADM (USA)
Biocycle (PHBV,PHB)	PHB Industrial (Brazil)
Biomer (PHBV,PHB)	Biomer (Germany)
Enmat (PHBV,PHB)	Tianan (China)
Nodax (PHBHx,PHBO,PHBOd)	Procter et Gamble (USA)

### 1.4.4. Propriétés des PHA

Une des caractéristiques principales des PHA est leur biodégradabilité dans de nombreuses conditions, aérobies et anaérobies. Tant que le PHA n'est pas placé dans les conditions propices à sa dégradation, il sera stable dans le temps malgré les phénomènes liés à la post-cristallisation [35]. Ce paradoxe est vraisemblablement un enjeu pour demain, car aux yeux du grand public et de certains industriels, un matériau biodégradable ne peut être durable dans le temps. Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage par exemple .Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [36].

## Chapitre 1-

### 1.4.4.1. Propriétés mécaniques

Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile.

L'utilisation des PHBV à la place de l'homopolymère PHB est souvent justifiée par la relative amélioration des propriétés mécaniques due à l'incorporation d'unités 3HV. En effet, le PHB est un matériau qui possède un module de Young et une résistance mécanique à la rupture proche du PP, mais il reste peu déformable et cassant (Tableau 1.2). L'insertion d'unités 3HV conduit à un changement notable et global des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation de la ductilité et une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young [37-39].

**Tableau 1.2 :** Comparaison des propriétés des PHA avec les propriétés des polyoléfines [46].

Échantillon	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)	Choc Charpy (entaillé) (kJ/m <sup>2</sup> )
P(3HB)	3,5	40	5	-
P(3HB-co-20 mol% 3HV)	0,8	20	50	1,3
P(3HB-co-6 mol% 3HA) <sup>a</sup>	0,2	17	680	-
PP	1,7	38	400	4 - 20
PEBD	0,2	10	620	-

### 1.4.4.2. Propriétés thermiques et physico-chimiques

En jouant sur la composition des PHA, suivant la nature des microorganismes et des conditions de croissance, il est possible de faire varier notablement leurs propriétés thermiques. En effet, plus la longueur de groupe R augmente, plus la mobilité des chaînes augmentent diminuant ainsi les températures de transition telles que la température de transition vitreuse ou la température de fusion (Figure 1.7). Dans le cas du PHBV, sa température de fusion diminue en fonction du taux de HV [40].

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de copolymère HV. La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est-

## Chapitre 1-

à-dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [41].

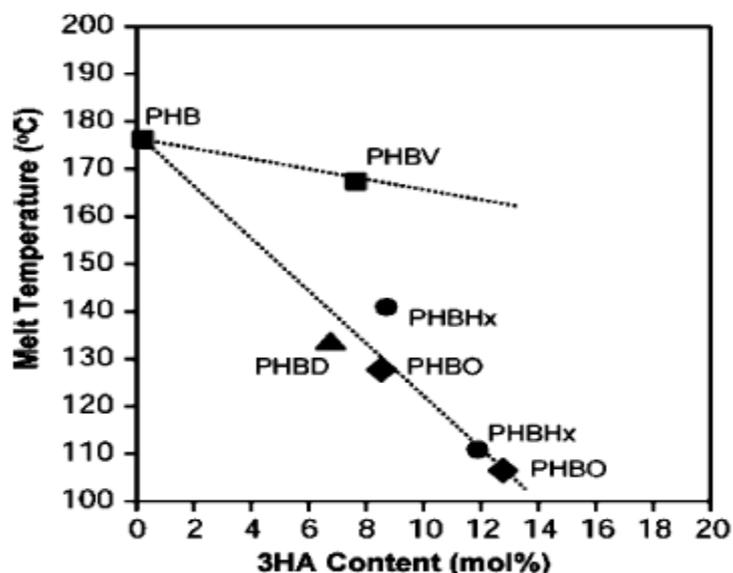


Figure 1.7 : Évolution de la température de fusion en fonction du taux de HV

Cependant, pour certaines applications, les propriétés du PHA sont insuffisantes (fragilité, instabilité thermique, perméabilité...) pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature. L'approche la plus répandue est l'incorporation de nanoparticules au sein de la matrice PHA (élaboration de nanocomposites à matrice PHA).

### 1.5. Les nanobiocomposites à matrice polymère

Les « biopolymères », qui sont des polymères d'origine naturelle, représentent donc une bonne alternative aux polymères de synthèse. Ils présentent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux : ils sont multifonctionnels, biodégradables et biocompatibles. Cependant, les biopolymères présentent de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. C'est pour cela que l'ajout de nanocharges d'argile apparaît comme un atout intéressant pour l'élargissement de leurs applications, on obtient ainsi des nanobiocomposites, caractérisés par de nouvelles propriétés.

Dans cette partie, on présentera les différents types de nanocharges utilisées pour la préparation de ces nano-biocomposites, en mettant surtout l'accent sur les argiles de type

## Chapitre 1-

montmorillonite, ainsi que les leurs méthodes de préparation, leurs propriétés et leurs morphologies.

### 1.5.1. Définition d'un nanocomposites

Le terme nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique [34]. Le nanocomposite ainsi obtenu, présente des propriétés supérieures à savoir une plus grande imperméabilité, une meilleure stabilité à la chaleur et de bonnes propriétés mécaniques. De là découle la définition des nanobiocomposites qui sont constitués d'une bio-matrice (polymères biodégradables) et de nanocharge minérale ou organique.

### 1.5.2. Constituants d'un nanocomposite

#### 1.5.2.1. Matrice

La matrice des nanocomposites peut être métallique, céramique ou polymère. Ces derniers sont les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

#### 1.5.2.2. Nano-charge

Les polymères utilisés dans l'industrie sont souvent modifiés en leur ajoutant des additifs, des charges ou des renforts. On appelle « charge » toute addition de particules dans une matrice. On peut distinguer trois types de nanoparticules suivant leur facteur de forme :

- **Particules globulaires:** lorsque trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules sphériques de silice.
- **Particules tubulaires:** quand deux dimensions sont nanométriques, comme les nanotubes d'halloysite et de carbone.
- **Nanoparticules lamellaires :** lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires (montmorillonite).

Les charges sont additionnées dans le but d'améliorer les propriétés des polymères : optique, électrique, magnétique, résistance au feu, résistance aux chocs, à la rupture et à l'usure, l'effet barrière, mais aussi dans certains cas pour des raisons économiques afin de diminuer le prix des matériaux.

Les nanocharges les plus communément utilisées dans l'élaboration des nanocomposites sont les phyllosilicates de type montmorillonite. L'halloysite, un autre type d'argile a récemment suscité un grand intérêt dans l'effet de renforcer certaines matrices de polymères tels que le polypropylène [42], le polyamide [43], les résines époxydes, l'éthylènepropylène-diene-monomère),...etc. Leur incorporation dans la matrice polymère ne nécessite pas de traitement chimique [44].

## Chapitre 1-

Les travaux de **Wu et al.** [45] indiquent que l'ajout de 7 % en masse d'HNT (Imerys Tableware) améliore le module de flexion, le module de traction et la résistance au choc des nanocomposites PBS/HNT de 13,4 %, 16,2 % et de 26 %, respectivement.

**Liu et al.**[46] ont montré que l'ajout de 1 à 4 % en masse d'HNT (province du Hunan, Chine), améliore significativement les propriétés mécaniques du chitosane (module d'élasticité et résistance en compression).

**Liu et al.** [47] ont également montré que l'ajout de 5 % en masse de l'HNT (Yichang, province de Hubei, Chine) augmente la résistance à la traction du PLA vierge qui passe de 55,2 MPa à 66,7 MPa avec un allongement à la rupture qui passe de 7 % à 14,3 %. Les analyses de DMA ont montré de même une nette amélioration du module de conservation en fonction du taux de charge.

**Khunova et al.**[48] a mis en évidence que l'incorporation de 5 % d'HNT (Biela Hora, Michalovce, Slovaquie) améliore légèrement la résistance maximale en traction, la résistance au seuil d'écoulement et le module d'élasticité du PCL, toutefois au détriment de l'allongement à la rupture. La modification de l'HNT par l'urée au même taux d'incorporation permet d'accroître toutes ces propriétés mécaniques d'environ 10% vis-à-vis de la matrice vierge, à l'exception de la résistance au seuil d'écoulement.

Quelques travaux déjà menés sur les composites PHBV/HNT mettent également en évidence une perte de stabilité thermique occasionnée par les nanoparticules. Les résultats de l'analyse ATG menée par **Carli et al., 2011** [49] ont montré que la dégradation thermique des nanocomposites a lieu à une température plus basse que celle du PHBV. La température correspondant à la vitesse maximale de dégradation est plus basse de 12 °C pour le nanocomposite à 5 % en masse d'HNT. Les auteurs ont attribué ce phénomène au fait que l'HNT contient de l'eau physisorbée à la surface et entre les feuillets de la charge, celle-ci étant évacuée lors de la mise en œuvre, favorisant ainsi l'hydrolyse du PHBV.

Dans un second article, **Carli et al. (2014)** [50] rapportent que la modification de l'HNT (fournie également par Sigma Aldrich) conduit également à une baisse de la stabilité thermique des nanocomposites PHBV/HNT.

### **b. Halloysite :**

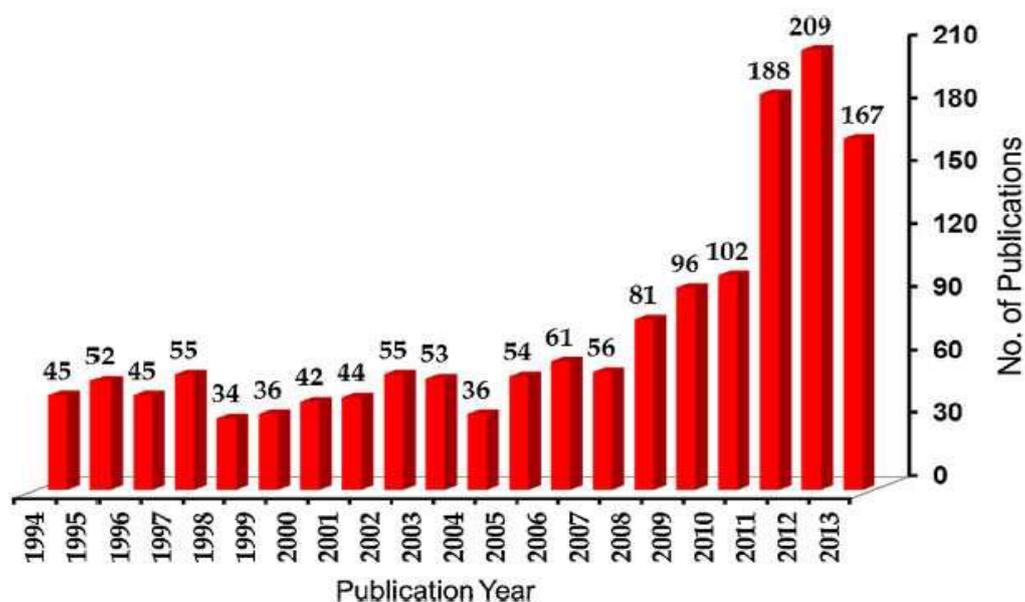
L'halloysite ( $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) était pour la première fois décrite par Berthier (1826) comme étant une argile minérale dioctahedral de type 1 :1 de la famille des kaolinites. Le nom vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1707-1789), qui se trouve dans les dépôts de zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation

## Chapitre 1-

ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre, on dit alors qu'ils sont de nature hydrothermale. Aussi ils peuvent être de nature sédimentaire résultant du dépôt des kaolinites primaires dans des fosses de sable.

La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, cependant les feuillets sont séparés par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10.1Å. La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne une certaine indépendance de ces derniers qui permet leur enroulement en tubes. Les molécules d'eau seraient situées dans les tubes allongés dont le diamètre varie de 0.04 à 0.19  $\mu$ m.

L'HNT a été largement étudiée depuis surtout ces dernières 20 années. Dans son étude sur les récents progrès de l'utilisation de l'halloysite dans le domaine des nanocomposites, Liu et al.[51] ont illustré des données obtenues sur la base d'une recherche menée par SciFinder Scholar (figure I.7). Les données montrent clairement la croissance du nombre de publications traitant de l'utilisation de l'halloysite dans le domaine des nanocomposites.



**Figure I.7 :** Comparaison du nombre de publications annuelles parues sur l'halloysite de 1994 à 2013 [51].

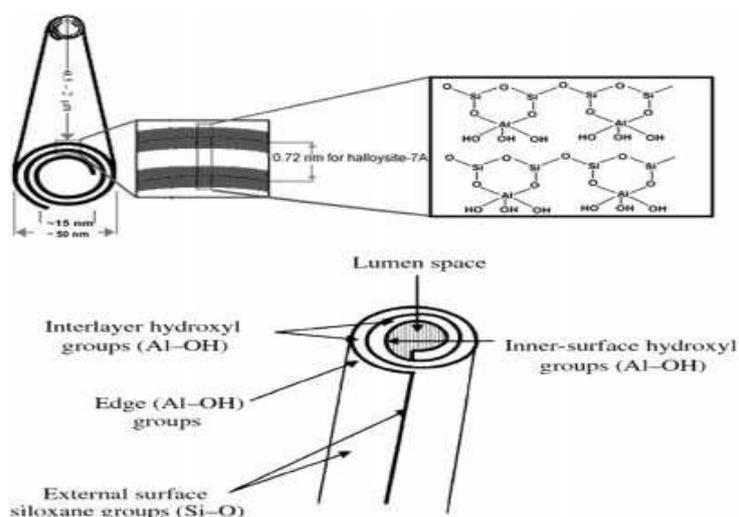
### b.1. Caractéristiques des nanotubes d'halloysite

#### b.1.1. Composition chimique

L'halloysite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) est chimiquement lié au kaolin (Les kaolins sont des argiles composées principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium). L'HNT contient deux types de groupes hydroxyles (interne et externe), qui sont situées entre les

## Chapitre 1-

couches et sur la surface des nanotubes, respectivement. La surface des HNTs est principalement composée d'O – Si– O ( $\text{SiO}_2$ ), et la surface de siloxane [51,52]. L'halloysite, comme la kaolinite, est formée typiquement par l'altération hydrothermale de minéraux silico-alumineux [51,52]. Cette argile se présente sous différentes morphologies : sphérique, plate ou partiellement enroulée. La forme tubulaire (Figure I.14) est celle qui a soulevé le plus grand intérêt dans maintes applications. Le diamètre interne, externe et la longueur de ces nanotubes varient respectivement entre 1-30 nm, 30-50 nm et 100-2000 nm, respectivement. L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches, à l'intérieur des nanotubes d'halloysite et les groupements externes qui se situent à la surface des nanotubes. La densité de ces groupements à la surface de l'halloysite est beaucoup plus faible lorsque l'on compare avec la kaolinite et la montmorillonite. La capacité d'échange cationique de l'halloysite dépend de son état d'hydratation. Par exemple, une halloysite non hydratée aura une capacité proche de la kaolinite (autour de 5-10 meq/100g) alors que sous forme hydratée sa capacité augmentera à 40-50 meq/100g.



**Figure 1.8** : Structure de l'halloysite [52].

### b. 2. Intérêt des nanotubes d'halloysite

L'intérêt que suscite les nanotubes d'halloysite auprès des chercheurs ne cesse de croître cela est expliqué par les nombreux avantages qu'elle présente.

- les nanotubes d' halloysite naturelle sont peu coûteux ;
- facilement disponibles en quantité ;
- respectueux de l'environnement, sûr et facile à traiter ;

## Chapitre 1-

- Ils ne s'agglomèrent pas, ce qui les rend idéals pour une utilisation dans la fabrication électronique et autres céramiques high-tech-applications composites. Le marché potentiel pour les nanotubes naturels traverse de nombreuses industries, représentant significative des revenus potentiels.

### **b. 3. Halloysite algérienne**

La région de Djebel Debbagh (36 °31'52 N et 7° 16'03 E) située dans le nord-est de l'Algérie contient l'un des plus grands gisements de kaolin découverts jusqu'à présent en Afrique du Nord. Le gisement qui s'étale sur une superficie de 391 hectares consiste en un remplissage de cavités karstiques par des argiles à dominance kaoliniques contenant de l'halloysite. La région de Djebel Debbagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles. Ces kaolins contiennent un fort taux (entre 0,5 et 3 %) d'oxyde de manganèse ce qui confère la couleur grise à plus de 80% des kaolins du gisement. Jusqu'ici, l'halloysite algérienne a été utilisée dans l'industrie céramique, comme adsorbant de métaux lourds présents comme contaminants dans des solutions aqueuses et pour l'élimination des colorants cationiques ainsi que d'autres polluants provenant des eaux usées.

#### **1.5.3. Elaboration des nanocomposites**

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite soit intercalé, soit exfolié. Trois principales voies d'élaboration peuvent être mises en avant : l'intercalation à l'état fondu, polymérisation in situ et mélange argile polymère en solution.

#### **1.5.4. Propriétés des nanocomposites**

##### **1.5.4.1. Propriétés mécaniques**

Les nanocomposites polymère/argile ont prouvé qu'ils sont de bons candidats pour augmenter la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau. La rigidité est souvent caractérisée par le module d'élasticité (module de Young E) [53]. La ténacité (tension nécessaire à la rupture) est plutôt évalué à partir d'un essai choc et la résistance par la contrainte à rupture.

##### **1.5.4.2. Propriétés thermiques**

###### **a. Stabilité thermique**

La dégradation thermique est souvent caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG), Blumstein (1965) fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée à celle de PMMA pur. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. L'introduction de plaquettes d'argile

## Chapitre 1-

retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition du matériau soit à l'oxygène, suivant les auteurs [54].

### 1.5.4.3. Propriétés barrières

Incorporation d'argile au sein d'une matrice polymères confère aux nanocomposites ainsi formé une propriété intéressante appelée l'effet barrière. Cela consiste à une réduction importante de la diffusion de fluides, tels que les gaz ou les liquides, au travers du matériau [28]. La dispersion de charges minérales lamellaires possédant un facteur de forme élevé dans une matrice polymère conduit à envisager une performance accrue vis-à-vis des propriétés barrières à l'eau et aux gaz. Ce gain d'imperméabilité est attendu en considérant l'effet de tortuosité induit par la charge, c'est à dire l'augmentation du chemin de diffusion du fluide au sein du matériau. Le facteur de forme des charges est un facteur important, de même que leur exfoliation et leur orientation.

### 1.5.5. Applications des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile et/ou l'emballage.

- Automobile: pare-chocs, les marche, protection des portières ;
- Emballage alimentaire : contenant les pellicules ;
- Electricité et électronique : composantes éclectiques et cartes de circuits imprimés ;
- Revêtement de surface organique : peinture automobile, vernis de parquet ;
- Construction: section d'édifices et panneaux structuraux [54-56].

## 1. 6. Généralités sur le vieillissement des polymères

### 1.6.1.Définition du vieillissement

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent sa cohésion mécanique, de sa composition, ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique,...), ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide,...). On appelle aussi vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un

## Chapitre 1-

matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou alors de couplage [7].

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

### 1.6.2. Types de vieillissement

Les phénomènes de vieillissement peuvent entraîner une variation des propriétés d'utilisation, qui, au-delà d'un seuil acceptable (critère de fin d'usage), conduisent à la ruine du matériau. Un seul mécanisme de dégradation est facilement identifiable, mais dès lors que des couplages entrent en jeu, la compréhension des phénomènes est alors beaucoup plus complexe. Le vieillissement des polymères, est classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

#### a. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique. Dans ce type de vieillissement on trouve :

- Vieillissement par transfert de masse où une substance entre ou sort du matériau.
- vieillissement par relaxation structurale [56].

#### b. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend :

- **Le vieillissement hydrolytique:** s'accompagnant d'une hydrolyse, qui entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

## Chapitre 1-

- **Le vieillissement photochimique:** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire.
- **Le vieillissement thermochimique:** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

### 1.6.3. Principaux mécanismes de vieillissement

Les deux principaux mécanismes mis-en jeu lors de la dégradation d'un matériau sont l'oxydation et l'hydrolyse. L'oxydation chimique est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil. L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou biologique [7].

#### 1.6.3.1. Hydrolyse

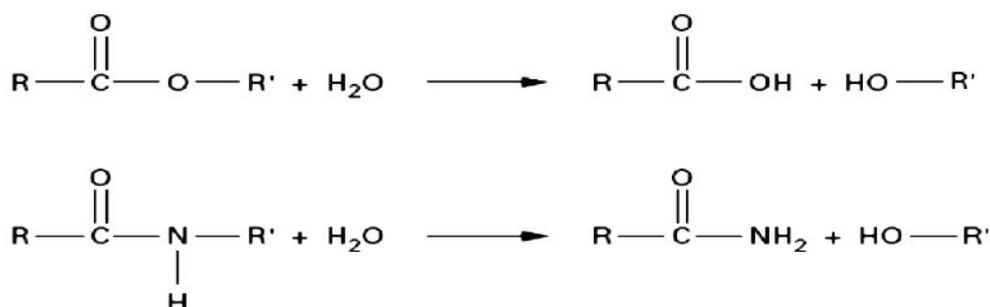
D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisé par l'équation bilan suivante :



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse .

Notons que l'hydrolyse :

- est généralement un processus de coupure statistique
- peut être contrôlée par la diffusion de l'eau dans le cas d'objets épais [7].



**Figure 1.9 :** Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides.

#### 1.6.3.2. Oxydation

Les processus d'oxydation par voie chimique sont relativement courants, les réactifs les plus souvent rencontrés étant l'acide nitrique fumant, le permanganate de potassium,...etc .

Les mécanismes de photo et de thermo-oxydation ont fait l'objet de nombreuses études.

## Chapitre 1-

Le schéma « standard » couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère (PH) fait intervenir un processus radicalaire. Il peut être décrit par une suite de séquences mettant en jeu quatre étapes : amorçage, propagation, terminaison et ramification [56].

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] [www.european-bioplastics.org/bioplastics](http://www.european-bioplastics.org/bioplastics)
- [2] Pagga U., Beimborn D, Yamamoto M, Biodegradability and compostability of polymers - Test methods and criteria for evaluation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 4,173,1996.
- [3] Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V. and. Silvestre F. Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives, in *Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation*. 207-226,1998
- [4] Lenz R.W. Biodegradable Polymers. *Advances in Polymer Science*. 107,1,1993.
- [5] Tharanathan R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Tech.* 14,71,2003.
- [6] Avérous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *J. Macromol. Sci.—Part C, Polym. Rev.* 3,231, 2004.
- [7] M. Deroiné, « Etude du vieillissement de biopolymères en milieu marin », thèse de doctorat, Université Bretagne sud ,2014.
- [8] Feuilloley P., Cesar G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin H., Bewa S., Jamal M., Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, *J. Polym. Environ.* 133,355,2005.
- [9] Mohanty AK, Drzal L.T, Misra M. Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 88,60,2003.
- [10] Leroy A, Pinese C, Bony C, Garric X, Noël D, Nottelet B, et al. Investigation on the properties of linear PLA-ploxamer and star PLA-ploxamine copolymers for temporary biomedical applications. *Mater Sci Eng C*.33,4133,2013
- [11] Martin D.P., Williams S.F., Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochem. Eng. J.* 16,97, 2003.
- [12] [www.vpm.fr](http://www.vpm.fr).
- [13] Ulery BD, Nair LS, Laurencin CT. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 49,832,2011.
- [14] Pillai O., Polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 5,447,2001.
- [15] James Lee L., Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications, *Ann. Biomed. Eng.* 34,88. 2006.
- [16] Chen G.Q., Wu Q., The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials.* 26,6565,2005.

## Chapitre 1-

- [17] Chiellini E., Solaro R., Biodegradable polymers and plastic, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, USA.2003.
- [18] Doi Y., Steinbüchel A., Biopolymers, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.2002.
- [19] Mazollier C., Taullet A. Paillages et ficelles biodégradables: une alternative pour le maraîchagebio. *Alter. Agri.* 59,2003.
- [20] Deroiné M, Le Duigou A, Corre Y-M, Le Gac P-Y, Davies P, César G, et al. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polym Degrad Stab* DOI:10.1016/j.polymdegradstab..01.020. 2014.
- [21] Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Sci. Technol.* 10, 52, 1999.
- [22] Chen B-K, Shih C-C, Chen AF. Ductile PLA nanocomposites with improved thermal stability. *Compos Part Appl Sci Manuf.*43,2289,2012.
- [23] Madison, L. L., Huisman, G. W.. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): From DNA to plastic. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*,63,2,1999.
- [24] Zinn, M., Witholt, B., Egli, T. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 53,5,2001.
- [25] Timm A, and A. Steinbüchel. Formation of polyesters consisting of medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acid from gluconate by *Pseudomonas aeruginosa* and other pseudomonads. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 3360,,1990.
- [26] Lee, Y., Lee, S. Y. Enhanced production of poly(3-hydroxybutyrate) by filamentation-suppressed recombinant *Escherichia coli* in a defined medium. *J. Environ. Polymer Degrad.* 4,134,1996.
- [27] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, et al. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-Mechanical Behavior. *J Polym Environ.*22,139, 2014.
- [28] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, et al. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactideblends.*PolymEngSci*2013.DOI: 10.1002/j.polymengsci.23776
- [29] Clarinval A.M., Monfort F. Les polymères biodégradables. CRIF;79,2003.
- [30] Lenz R. W. and Marchessault R. H., *Biomacromolecules.*6,1,2005
- [31] Lemoigne M., *Annales de l'Institut Pasteur (Paris).*41: 148, 1972.
- [32] Forsyth W. G. C., Hayward A. C. and Roberts J. B., *Nature.*182,800,1958.

## Chapitre 1-

- [33] Corre Y-M, Bruzaud S, Grohens Y. Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) and Poly(propylene carbonate) Blends: an Efficient Method to Finely Adjust Properties of Functional Materials: Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) and Poly(propylene carbonate) Blends: *Macromol Mater Eng*,298,1183,2013.
- [34] Bruzaud S, Bourmaud A. Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)nanocomposites. *Polym Test*.26,652,2007.
- [35] Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A., Gruber P.R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polym. Deg. Stab*.80,419,2003
- [36] Drumright R.E.; Gruber P.R., Henton D.E. *Polylactic Acid Technology. Advanced Materials.*;12,1841,2000.
- [37] Amass, A.J, K.L. N'Goala, B.J. Tighe and F. Schué. Polylactic acids produced from L- and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects. *Polym*.40,5073, 1999.
- [38] Wolf, O. (Ed). *Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-basedPolymers in Europe*. Seville: Institute for Prospective Technological Studies: Technical Report Series, 2005.
- [39] Mac Carthy-Bathes L. 1993. Biodegradable blossom into field of dreams for packagers. *Plast. World*,; 51,22,1993.
- [40] Thomas J.N.Le PLA dans l'emballage rigide alimentaires. *Aliment 2000*:"Anticiper les marchés, incorporer la démarche prospective dans l'innovation emballage: Prospective-Emballage",12, 1999
- [41] Averous, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*. 44, 231,2004.
- [42] Minglian Du. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene) , *European Polymer Journal* 421362, 2006.
- [43] Ulrich A. Handge A, Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties», *Polymer* ,51 2690, 2010.
- [44] Ravinda K Halloysite nanotubes and application: A review », *Scient Res*, 3,2529, 2012.
- [45] Wu W, Cao X, Luo J, He G, Zhang Y. Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube. *Polym Compos*, 35,55. 2014.
- [46] Liu M, Wu C, Jiao Y, Xiong S, Zhou C. Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering. *J Mater Chem B*;1,2078,2013.

## Chapitre 1-

- [47] Liu M, Zhang Y, Zhou C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl Clay Sci* 72,9,2013.
- [48] Khunová V, Kelnar I, Kristóf J, Dybal J, Kratochvíl J, Kaprálková L. The effect of urea and urea-modified halloysite on performance of PCL. *J Therm Anal Calorim* ,120:1283,2015.
- [49] 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.
- [50] Carli LN, Daitx TS, Soares G V, Crespo JS, Mauler RS. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 84,311,2014.
- [51] Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog Polym Sci* ,39:1498,2014.
- [52] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MNA, Bakar AA. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* ,48,405,2010.
- [54] Renac C, Assassi F. Formation of non-expandable 7Å halloysite during EoceneMiocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable isotope study. *Sediment Geol* 2009;217:140–53.
- [55] Wang X, Yang H, Song L, Hu Y, Xing W, Lu H. Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2011;72:1–6.
- [56] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites». *Polymer Degradation and Stability*, 95,1751, 2010.

*CHAPITRE 2*  
*MATÉRIAUX ET MÉTHODES*  
*EXPÉRIMENTALES*

**CHAPITRE 2****MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES**

*Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés pour la préparation des différentes formulations nanobiocomposites à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec d'halloysite Algérienne sont fournies, suivies par la présentation des méthodes de mise en œuvre. Ensuite, on détaillera le procédé de vieillissement naturel des matériaux élaborés. Enfin on donnera un bref aperçu des différentes techniques d'analyses et caractérisation utilisées.*

**2.1. Présentation des matériaux utilisés****2.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)**

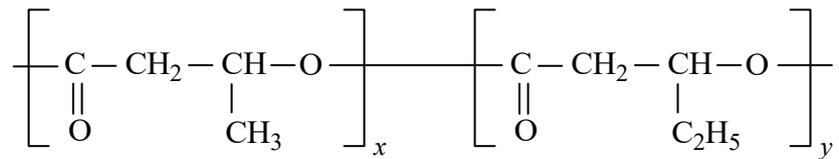
La matrice utilisée est le PHBV contenant 8% en mole de HV commercialisée par la société Natureplast sous le nom PHI 002 dont les différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.1:

**Tableau 2.1.** Caractéristiques physiques du PHBV [1].

<b>Caractéristiques</b>	<b>Valeurs</b>
Densité	1,25
Indice de fluidité à 190°C et 2,16 Kg (g/10 min).	15-30
Température de fusion (°C)	145-160
Température de transition vitreuse (°C)	1-5
Module de Young (GPa)	2,8-3,5
Contrainte de traction à la rupture (MPa)	35
Allongement à la rupture (%)	2

## Chapitre 2-

La structure chimique du PHBV est présentée en Figure 2.1.



**Figure 2.1** : Structure chimique de PHBV [1,2].

### 2.1.2. Halloysite (HNTs)

Les nanotubes d'halloysite, généralement notés HNTs, ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs. Ils représentent un grand potentiel pour différentes applications : nanocharges pour les polymères, agent anticorrosion,...etc.

- **Halloysite Algérienne :**

L'halloysite Algérienne est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma) localisé dans le nord-est de l'Algérie. Il est à noter que l'halloysite algérienne récupérée sous forme de bloc argileux a subi une préparation à savoir un broyage et un tamisage manuels. Cette halloysite contient un taux important d'oxyde de magnésium qui lui confère sa couleur grise.



**Figure 2.2** : Halloysite Algérienne.

## Chapitre 2-

### 2.1.3. Solvant

Les caractéristiques du chloroforme sont données dans le tableau ci-dessous:

**Tableau 2.2:** Caractéristiques du chloroforme utilisé.

Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Température d'ébullition (°C)
CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,478	61,2

### 2.2. Procédés de mise en œuvre des matériaux par voie fondue

La préparation des matériaux est une étape importante. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail. Il s'agit de l'extrusion en voie fondue pour obtenir des extrudats et la compression pour obtenir des films de faibles épaisseurs pour l'exposition naturelle. Avant utilisation, le polymère et les charges sont étuvés à 80°C pendant 24h. Cette étape préliminaire est nécessaire pour minimiser la dégradation hydrolytique du polymère lors de l'extrusion [3,4].

#### 2.2.1. Extrusion

Les extrudats sont préparés à l'aide d'une mini-extrudeuse appelée micro-Compounder DSM Xplore de laboratoire, utilisée pour réaliser des mélanges de faibles quantités en voie fondue (~12g). Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés (Figure 2.3) et de deux vis co-rotatives à noyau conique. Une vanne située 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 vers la partie supérieure des vis.

La manipulation a été effectuée pendant 5 minutes pour chaque formulation, la vitesse de rotation des vis est de 50 tr/min, la température est fixée à environ 180°C.



**Figure 2.3 :** Micro-extrudeuse DSM Xplor.

## Chapitre 2-

Les caractéristiques de la mini-extrudeuse utilisée sont regroupées dans tableau qui suit :

**Tableau 2.3** : Caractéristiques de micro-extrudeuse 5815 microCompounder DSM Xplor.

Caractéristiques	Valeurs
Langueur de la vis (mm)	135
Volume net (ml)	15
Masse maximale de l'échantillon (g)	12-13
Vitesse de rotation des vis (tr/mn)	5-250

### 2.2.2. Préparation des films

Les extrudats préalablement broyés et étuvés sont répartis dans des moules adaptés, qui sont protégés par un film de Téflon et placés entre deux plaques métalliques à 180°C. Après une phase de préchauffage des plaques de 3 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène, une pression de 80 bars est exercée pendant 3 minutes, puis l'ensemble est refroidi à la température ambiante.

**Tableau 2.4** : Codes et compositions des formulations préparées.

Composition	Code
PHBV : 100% en masse	PHBV
PHBV : 95% ; HNT : 5% en masse	PHBV/HNT

### 2.3. Exposition des films à l'extérieur

Des conditions climatiques printanières ont été choisies pour faire exposer les matériaux pendant une durée d'un mois. L'exposition de ces films doit répondre à la norme ASTM D1435 : inclinaison de 45° sur l'horizontale en direction de l'équateur des éprouvettes, site d'exposition situé loin des arbres et des bâtiments. Pour cela les bandes polymères de forme rectangulaire (8 cm x 4 cm) sont placées sur un support réalisé en bois et exposé ici à Blida, des échantillons sont régulièrement prélevés sur une durée d'un mois pour effectuer les différents tests de caractérisation.



**Figure 2.4 :** Dispositif d'exposition en vieillissement naturel.

### 2.4. Techniques de caractérisation

#### 2.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

##### Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée 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-Lambert [1]:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.1)$$

Avec :

C (en mol. m<sup>-3</sup>) : concentration de l'espèce absorbante.

L (en m) : longueur du trajet optique.

$\epsilon$  (en mol<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

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 « SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement,

## Chapitre 2-

dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des films de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### 2.4.2. Spectroscopie UV-visible

#### Principe

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettant de produire des données de qualité reconnue et quantifié.

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm). Certains spectrophotomètres Couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm .

#### Appareillage

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 800-200  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des films de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### 2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) (OU SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de tous les matériaux, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle de microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar), les échantillons peuvent être massif, de dimension allant de quelque nm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvement industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs.

#### Appareillage

L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films de PHBV et PHBV/HNT. Avant et après le vieillissement, à l'aide d'un appareil de marque QUANTA 200 FEG (FEI Company). La surface fracturée des échantillons dans l'azote liquide est mise dans la position parallèle au faisceau d'électrons.

## Chapitre 2-

### 2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

#### Principe

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg (Figure 2.5) .

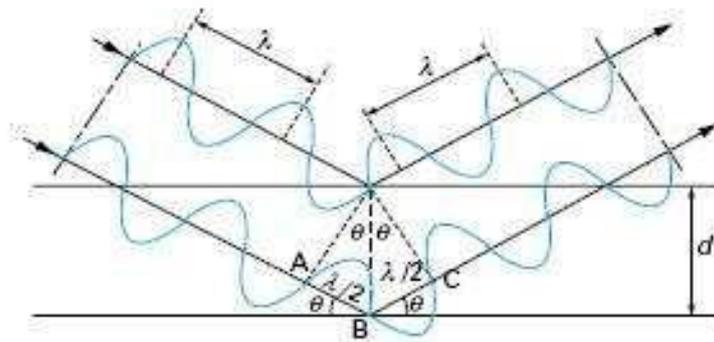


Figure 2.5 : Principe de la loi de Bragg [5].

#### Appareillage

Les mesures de diffraction des rayons X des différents échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Philips PW 1050 selon les conditions expérimentales suivantes : courant = 40 eV, intensité = 20 mA et en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,03 et la plage d'angle balayée ( $2\theta$ ) est comprise entre  $1^\circ$  et  $40^\circ$ .

L'indice de cristallinité ( $\chi_c$ ) est calculé en utilisant la procédure suivante : une ligne de base est faite entre deux points qui sont choisis de telle sorte que tous les pics de diffraction ont un minima à ces points. Le pic amorphe est dessiné arbitrairement avec une ligne reliant les deux points extrêmes minimums de la ligne de base et le minima des pics cristallins. Le rapport de l'aire des pics cristallins sur la surface totale au-dessus de la ligne de base, multiplié par 100 donne la valeur de l'indice cristallinité [6].

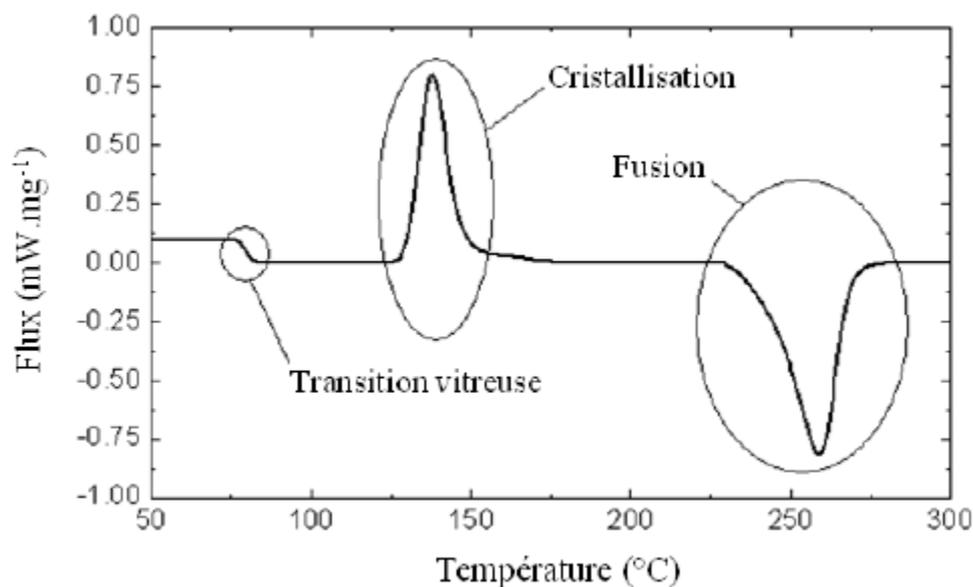
### 2.4.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

#### Principe

L'analyse enthalpique différentielle (AED), plus connue sous la dénomination de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer les changements d'état physique tels que les températures de fusion et de

## Chapitre 2-

cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins et la température de transition vitreuse (Figure 2.6) [7].



**Figure 2.6 :** Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [7].

Le principe repose sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon à analyser et une référence inerte à la même température. Il existe deux méthodes différentes de mesure : la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance. Les appareils de DSC à flux de chaleur sont munis d'un four unique dans lequel sont placées les capsules de référence et de l'échantillon ; ils mesurent la différence de température entre les deux capsules et la convertissent en flux de chaleur. Les calorimètres fonctionnant par compensation de puissance sont équipés de deux fours indépendants et thermiquement isolés l'un de l'autre et mesurent la puissance calorifique nécessaire pour maintenir une différence de température entre les deux fours égale à 0.

### Appareillage

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque METTLER de type DSC 822 sous un flux d'azote dans l'intervalle de température allant de 25 à +200 °C. Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 10 mg. La vitesse de chauffage est 10 °C/min.

### 2.4.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ATG des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-10 dans l'intervalle de température +25 - +600 °C à

## Chapitre 2-

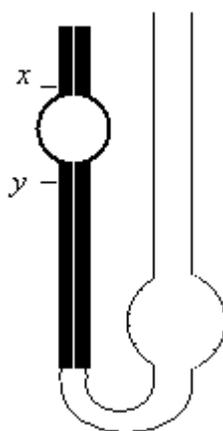
10°C /min sous un flux d'azote. Une masse moyenne de 10 mg de chaque échantillon a été utilisée.

### 2.4.7. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

Lorsqu'on soumet un liquide à un écoulement laminaire on peut introduire une grandeur dynamique appelée viscosité absolue. La viscosité d'un fluide se manifeste par sa résistance à la déformation ou bien au glissement relatif de ses couches au cours de l'écoulement d'un fluide visqueux dans un tube capillaire. Suivant l'hypothèse exprimée pour la première fois par Newton, les forces tangentielles, dans les fluides, dépendent de la nature du fluide considéré et du régime de son écoulement.

La détermination expérimentale de la viscosité constitue actuellement l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. Les données expérimentales sont, de plus, très rapidement exploitables. La mise en solution d'un échantillon de polymère s'accompagne, en effet, d'un accroissement très important de la viscosité du solvant, même lorsque le soluté se trouve en faible quantité. La viscosité ainsi obtenue permet de caractériser le polymère en solution par la détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.

D'après la loi de Poiseuille, on a une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume donné  $V$  à travers le capillaire. Le viscosimètre est placé dans un thermostat maintenu à température constante. On mesure le temps d'écoulement d'un volume constant  $V$  défini par deux traits de repères ( $x$  et  $y$ ) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.



**Figure 2.7:** Schéma d'un viscosimètre capillaire.

La variation de la masse molaire du PHBV et du PHBV/HNT avant et après 30 jours d'exposition au vieillissement naturel a été évaluée par le calcul de la viscosité intrinsèque des échantillons.

## Chapitre 2-

La détermination expérimentale de la viscosité constitue l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. En effet, la viscosité d'un polymère en solution varie proportionnellement en fonction de sa concentration.

Nous avons donc utilisé cette méthode d'analyse pour déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique des échantillons. Pour cela, on calcule la viscosité intrinsèque, en mesurant le temps d'écoulement «  $t_0$  » et «  $t$  », correspondent au solvant pur et aux différentes solutions polymère, respectivement, à travers un tube capillaire.

### 2.4.7.1. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$

D'après la loi de Poiseuille, le temps d'écoulement «  $t$  » d'une solution à travers le capillaire est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  de cette solution, ce qui permet alors de définir [9-11]:

- La viscosité relative  $\eta_r$  par le rapport entre le temps d'écoulement de la solution avec une concentration donnée du polymère et celui du solvant pur :

$$\eta_r = t / t_0 \quad (2.1)$$

- La viscosité relative est convertie en viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  par l'équation suivante.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2.2)$$

- La viscosité réduite est définie comme étant le rapport entre la viscosité spécifique et la concentration de la solution polymère, elle a donc une dimension de l'inverse de la concentration.

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (2.3)$$

- La viscosité inhérente est donnée par l'équation suivante:

$$\eta_{inh} = \text{Ln } \eta_r / c \quad (2.4)$$

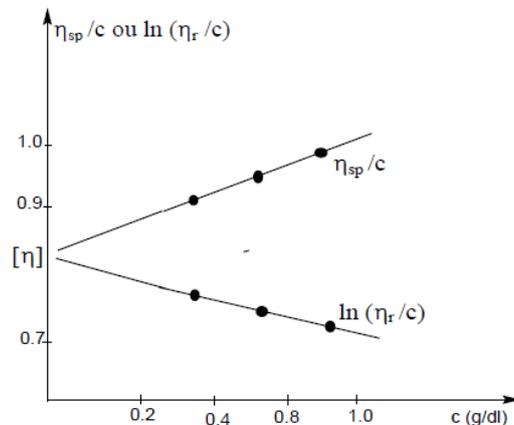
- La viscosité intrinsèque est définie comme étant la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissout tend vers 0.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad (2.5)$$

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  peut être déterminée graphiquement, en traçant les valeurs la viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) et/ou la viscosité inhérente ( $\text{Ln } \eta_r/c$ ) en fonction de la concentration

## Chapitre 2-

« c » du soluté, ensuite on extrapole à la concentration nulle. La figure 2.8 représente les courbes permettant la détermination de la viscosité intrinsèque [12].



**Figure 2.8:** Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque [η] [12].

### 2.4.7.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

La masse molaire moyenne viscosimétrique  $M_v$  de PHBV est déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque [η] dans l'équation empirique de Mark- HouwinkSakurada ci-dessous:

$$[\eta] = k \cdot M_v^a \quad (2.6)$$

Avec  $k = 1,18 \times 10^{-4}$  dl/g et  $a = 0,78$  sont des constantes caractéristiques du couple « PHBV - Chloroforme » à une température de 30°C [13].

En passant au logarithme népérien, on pourra alors déterminer la masse molaire,

$$\ln [\eta] = \ln k + a \ln M_v \quad (2.7)$$

Les mesures de la viscosité intrinsèque ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde d'une constante viscosimétrique de 0,0011 placé dans un bain marie, à une température de 30°C

(Voir figure 2.9).

Les différentes concentrations des solutions du PHBV et PHBV/HNT utilisées varient de 0,30 à 0,45 g/dl, et ils ont été préparés à partir d'une solution mère de 1g/dl. La dissolution du PHBV et dans le chloroforme a été menée sous agitation pendant 24h dans une fiole. Les mesures ont été effectuées après filtration de la solution polymère. On mesure alors le temps

## Chapitre 2-

d'écoulement d'un volume «  $V$  » de la solution polymère défini entre deux traits de repères situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.



**Figure 2.9:** Montage utilisé pour la détermination de la viscosité.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Y Tang, D. Z Chen, T. M Yue, K. C Chan, C. P Tsui, and P. H. F Yu. "Water absorption and solubility of PHBV/HA nanocomposites," *Composites Science and Technology*, 68, 7, 2008.
- [2] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, et al. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends. *Polym Eng Sci*, 54,2239, 2014.
- [3] NatureWorks LLC, "Fiche technique biopolymère ingeo PLA 7001D."
- [4] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co- 3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842, 2013.
- [5] E.Richaud and J. Verdu. "Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation | Techniques de l'Ingénieur," AM3152, 2011.
- [6] Cloisite R 30B Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc.
- [7] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng*, 279,1. 2000
- [8] M. Kaci, T. Sadoun, S. Cimmino. Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALS stabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering by FT-IR, DSC and WAXS Analyses. *Int J Polym Anal Charact*, 6,455,2001.
- [9] J. L Gardette. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [10] D. B Dominique, B Philippe. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. *Technique d'ingénieur*, 2007.
- [11] H. Togrul, N. Arslan, *Carbohydrate Polymers*, 54, 63,2003.
- [12] R. AL-ITRY, « Mélanges de polymères à base de Poly (acide lactique) : Relation Structure/ rhéologie/ procédés de mise en forme », Thèse de doctorat en science, Université De Lyon, 2012.
- [13] S. Luo1, A.N. Netravali, A study of physical and mechanical properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. *Polymer Degradation and Stability*, 80,59,2003.

*CHAPITRE 3*  
*RÉSULTATS ET DISCUSSION*

### CHAPITRE 3

#### RESULTATS ET DISCUSSION

*Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur des films de PHBV et de nanocomposite chargés à 5% massique en HNT préparés par voie fondue. Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation des échantillons. Ensuite on procédera à l'étude des effets du vieillissement naturel sur la structure, la masse molaire moyenne viscosimétrique et la morphologie des films à base de PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT.*

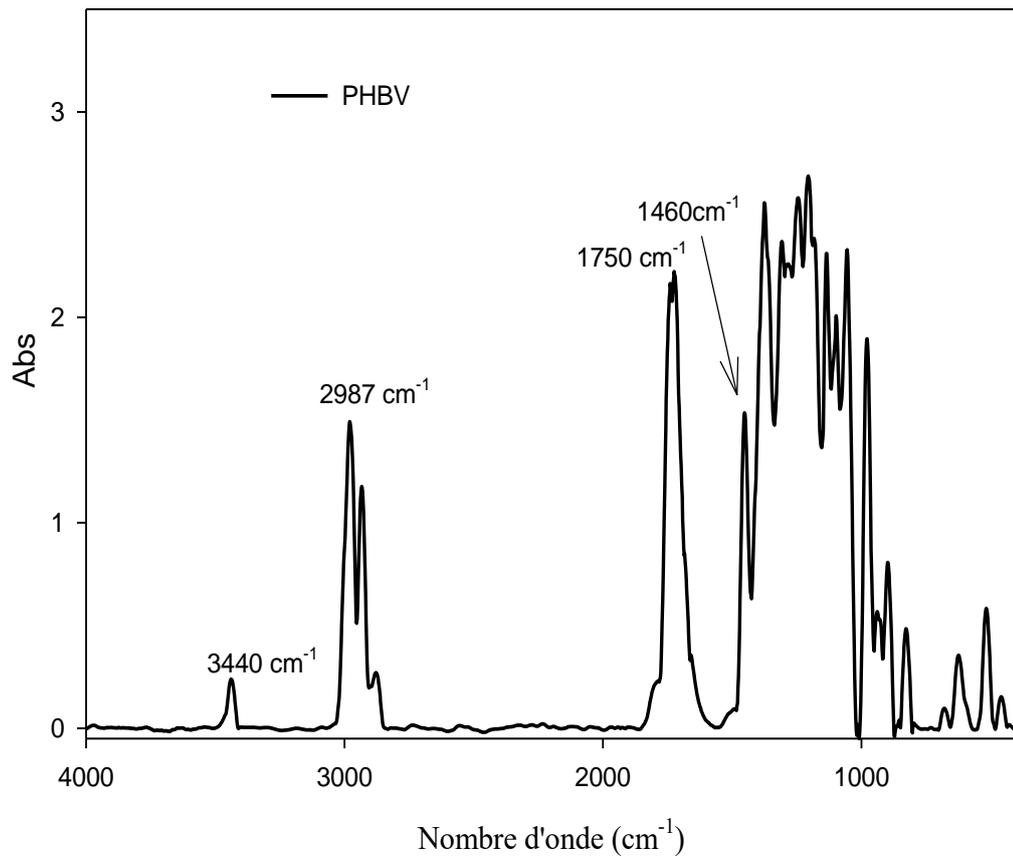
### **3. Résultats et discussion**

#### **3.1. Caractérisations du PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT**

##### **3.1.1. Analyse par IR-TF**

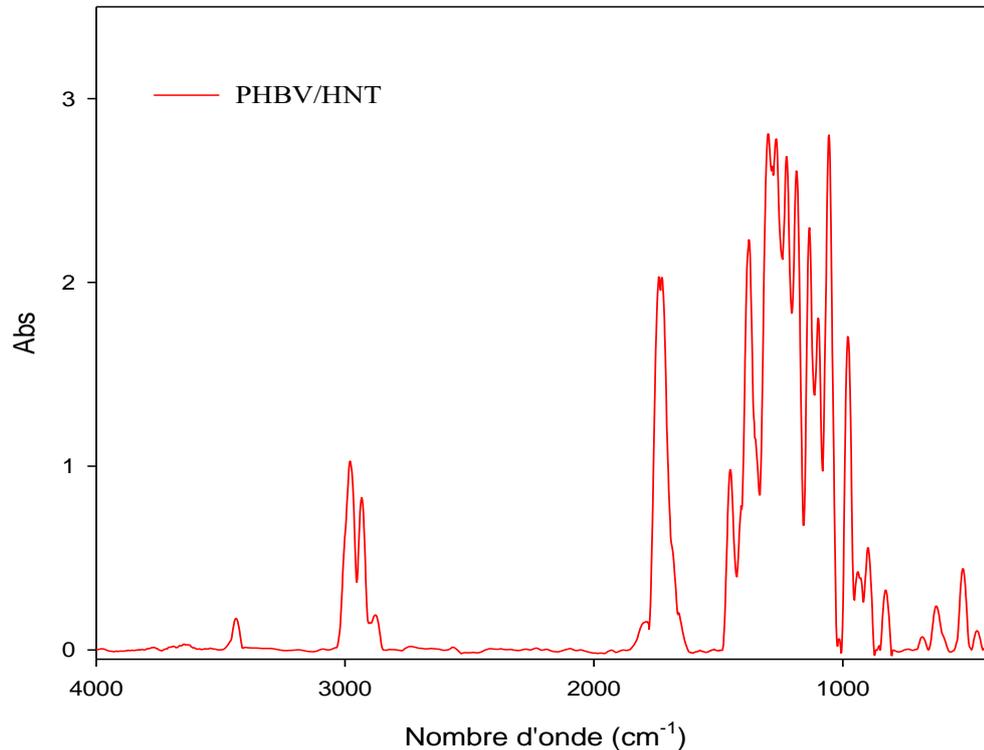
D'après la figure 3.1, le spectre IR-TF du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment:

- Un pic assez étroit situé à  $3440\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison -OH.
- Une bande large avec un pic centré à  $2987\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_3$ ,
- Une large bande centrée à  $1750\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'absorption des groupements carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) des esters présents dans le PHBV.
- Une très large bande avec des pics à  $1460$ ,  $1377$  et  $1306\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations de déformation du  $\text{CH}_3$ , à l'élongation du groupement C-O et à la vibration de la liaison C-O-H, respectivement.
- Une série de pics entre  $1000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C et C-H et la bande cristalline C-O-C [1-3].



**Figure 3.1** : Spectre IRTF de PHBV

La figure 3.2 montre le spectre IR-TF de nanocomposite PHBV/HNT. L'analyse effectuée nous permet de voir que certaines bandes d'absorption du PHBV sont légèrement affectées par l'ajout de l'halloysite (HNT). En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec seulement des décalages vers des fréquences différentes. Dans la zone entre  $3700\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ , on remarque l'apparition de deux pics d'absorption qui sont assignés aux vibrations de groupements hydroxyle de la surface interne de l'halloysite [4].



**Figure 3.2 :** Spectre IRTF de PHBV/HNT

### 3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

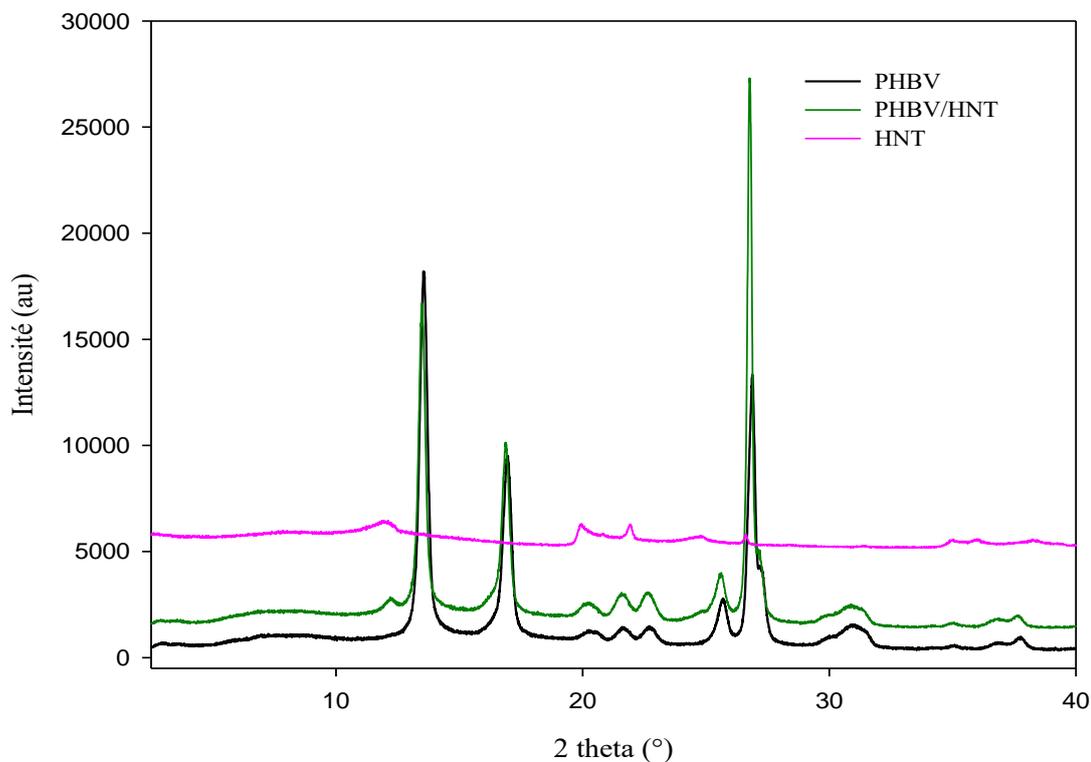
La figure 3.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de l'Halloysite, de PHBV et de PHBV/HNT.

Comme un matériau cristallin, le diagramme DRX relatif à l'halloysite présente des pics au alentour de  $2\theta = 12,18^\circ$  et  $2\theta = 24,74^\circ$  qui sont liées au plan (001).

On observe l'apparition de deux pics intenses pour le PHBV, situés à  $2\theta = 13,5^\circ$  et  $17^\circ$ , qui correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique [5-7]. D'autres pics de faible intensité sont également observés aux angles  $2\theta = 20^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $27,3^\circ$  et  $30,5^\circ$  correspondant aux plans (021), (101), (111) et (121), respectivement [8]. Dans le cas de nanocomposite PHBV/HNT, présenté en figure 3.3, on n'observe aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques du PHBV, ce qui suggère que l'ajout de l'halloysite n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du PHBV. Par contre on remarque une augmentation de l'intensité de ces pics avec un léger élargissement pour certains après l'ajout de la charge, ce qui suggère la formation de cristaux moins parfaits et donc un système un peu plus désordonné.

## Chapitre 3-

De plus, le calcul de l'indice de cristallinité par DRX conduit aux résultats suivants: 42% pour PHBV et 47% pour PHBV/HNT, cela est attribuée au rôle nucléique de la charge.



**Figure 3.3 :** Diagrammes DRX de l'Halloysite, de PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT.

### 3.1.3. Analyse par ATG

La stabilité thermique de nanocomposite a été analysée par thermogravimétrie (ATG). Les courbes de perte de masse en fonction de la température sont décrites en Figure 3.4. Celles-ci montrent que la dégradation thermique des différents échantillons se fait en une seule étape. En effet, un palier est observé dans le domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à la température de début de décomposition ( $T=252^{\circ}\text{C}$ ) qu'est dû à la dégradation thermique par un mécanisme de scission de chaînes aléatoire. Au-delà de cette température, on note une chute brutale de la masse, attribuée à la scission des chaînes polymériques du PHBV [2]. A partir de  $290^{\circ}\text{C}$ , la masse reste stable et traduit la dégradation totale du polymère.

Les températures correspondantes aux étapes de décomposition (5, 10 % et  $T_{\text{max}}$ ) sont essentielles pour évaluer la stabilité thermique d'un polymère [9,10]. D'après le tableau 3.1, les températures de décomposition à 5 %, 10 % de perte de masse et  $T_{\text{max}}$  du PHBV sont décalées vers des températures plus élevées en présence de l'HNT. Ces résultats montrent que le nanocomposite PHBV/HNT élaboré présente une meilleure stabilité thermique que la matrice

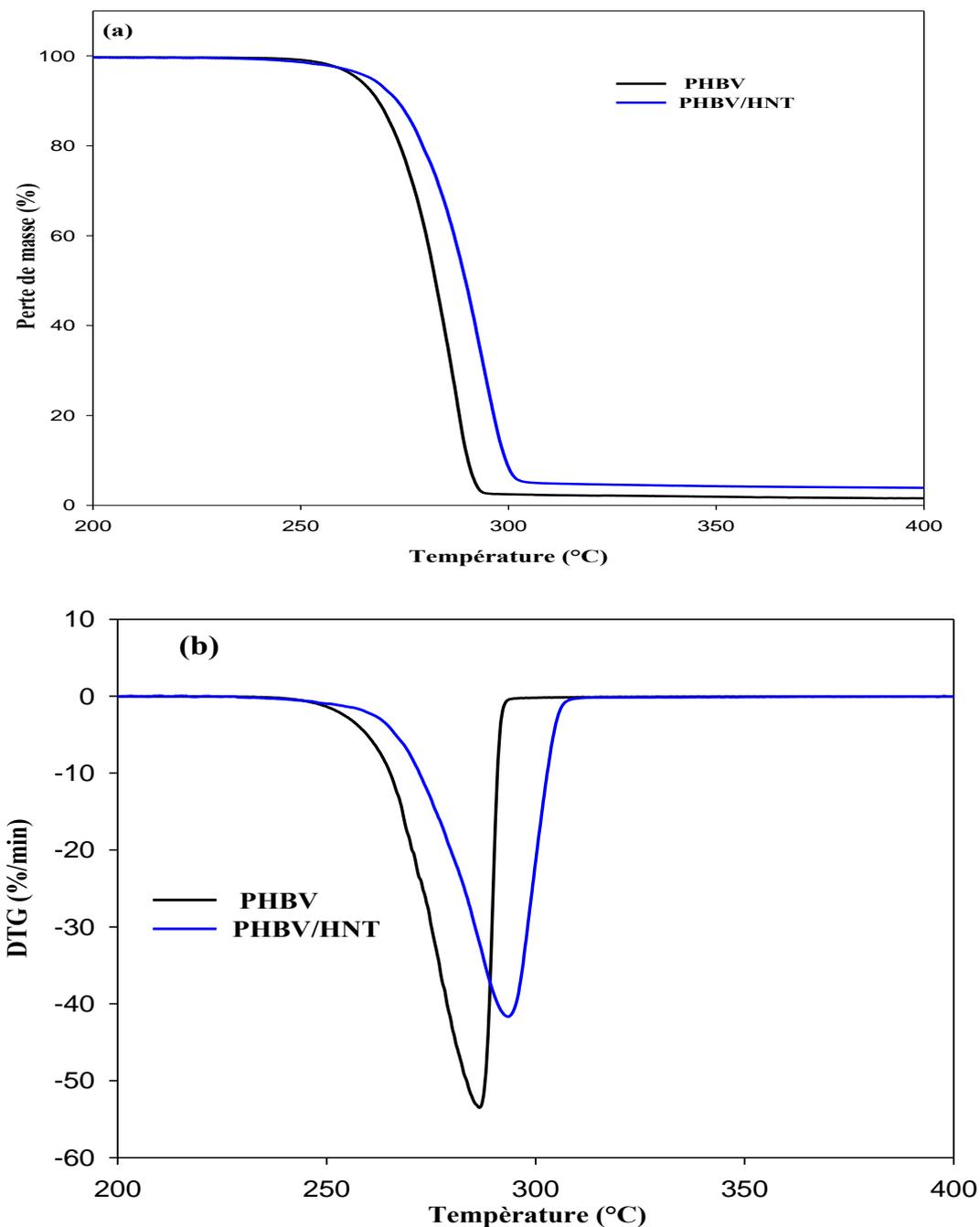
### Chapitre 3-

seule. Cette amélioration de la tenue thermique de nanocomposite PHBV/HNT est due à l'effet barrière joué par les nanotubes d'argile qui empêchent le dégagement et le départ des gaz de volatilisation issus de la décomposition du polymère, ainsi que la transmission lente de la chaleur du milieu extérieur limitant ainsi la décomposition rapide du matériau. La littérature rapporte aussi que la structure tubulaire creuse des nanotubes d'halloysite pourrait permettre le piégeage des produits de dégradation à l'intérieur des nanotubes, ce qui entraîne un retard dans le transfert des gaz de dégradation et augmente ainsi considérablement la stabilité thermique de la matrice polymère [11].

**Tableau 3.1 :** Températures de décomposition du PHBV et PHBV/HNT

<b>Formulations</b>	<b>T<sub>5%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>10%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Résidu à 600°C</b> <b>(%)</b>
PHBV	263	267	286	1,2
PHBV/HNT	269	274	294	4,5

## Chapitre 3-



**Figure 3.4 :** Thermogrammes (a) de perte de masse, (b) DTG du PHBV et PHBV/HNT.

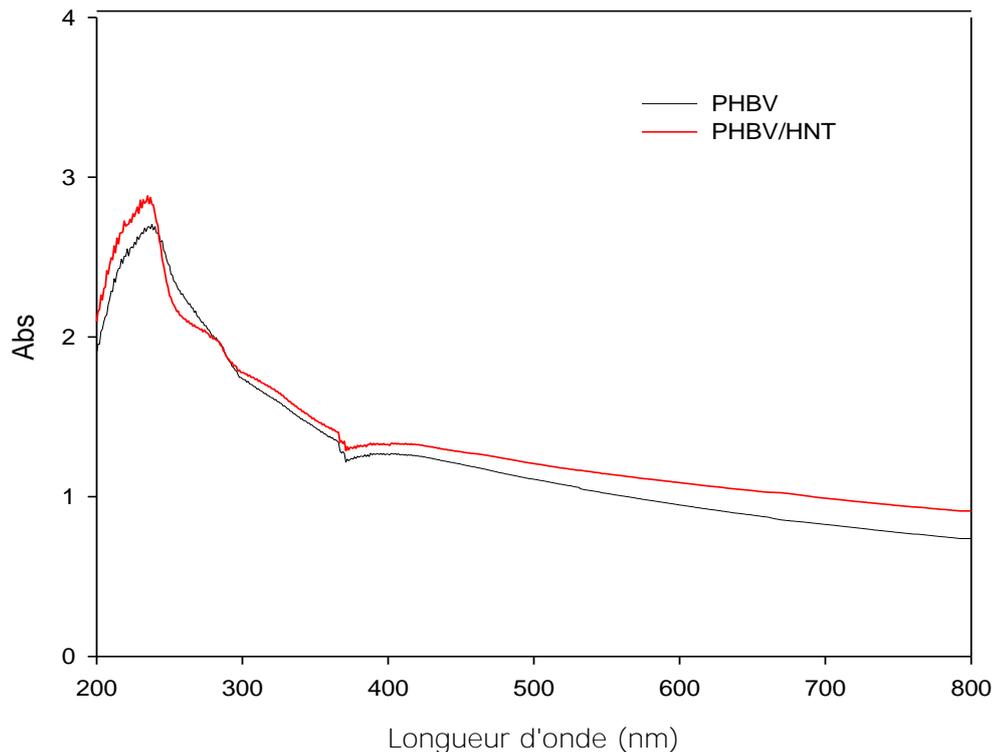
### 3.1.4. Analyse par UV-visible

La figure 3.5 présente les spectres UV-visible des films du PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT.

L'une des propriétés des polymères est la transparence. Afin d'étudier l'influence de l'incorporation de l'HNT sur cette propriété, des analyses UV-visible ont été réalisées. La figure 3.5 montre les spectres UV-visible du PHBV et du PHBV/HNT dans la région (200-

### Chapitre 3-

800 nm). Comme l'absorbance enregistrée entre 400-800 nm, dans le cas de nanocomposite PHBV/HNT est plus élevée par rapport à celle du PHBV, on peut dire que le PHBV/HNT est moins transparent que le PHBV. De plus, le PHBV présente une bande d'absorption autour de 240 nm, attribuée aux groupements carbonyles (C=O) des esters [12]. Dans le cas du PHBV/HNT, nous observons la présence de deux maxima d'absorptions centrées à 240 et 279 nm, probablement dues aux différents états vibrationnels de la molécule.



**Figure 3.5 :** Spectre UV-visible du PHBV et PHBV/HNT.

#### 3.1.5. Analyse par DSC:

Les résultats de DSC du PHBV et PHBV/HNT sont rapportés dans le Tableau 3.2. En détails, les valeurs de la température de cristallisation ( $T_c$ ), la température de fusion ( $T_f$ ), l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ). D'après les résultats, la valeur de  $T_c$  du PHBV se déplace vers une température plus basse en présence de l'HNT. Ceci indique que les particules d'argiles peuvent jouer un rôle nucléant en augmentant la vitesse de cristallisation du PHBV [13].

La température de fusion du PHBV diminue légèrement avec l'ajout de l'HNT, indiquant que le comportement thermique du PHBV est influencé par la présence de la nanocharge. En outre, les valeurs de  $\Delta H_c$  et de  $\Delta H_m$  de PHBV augmentent significativement avec l'ajout de l'argile. Ceci suggère que l'HNT favorise le processus de nucléation et que les interactions

## Chapitre 3-

polymère/argile pourraient provoquer un léger retard à la fois pour le phénomène de fusion ou pour la cristallisation [14].

**Tableau 3.2:** Valeurs des propriétés thermiques de PHBV et PHBV/HNT obtenues par les analyses DSC.

<b>Formulations</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b>
PHBV	117,2	33,4	173.2	36,5
PHBV/HNT	115 ,0	42,5	171.7	48,6

### 3.2. Etude des effets du vieillissement

L'exposition des films à la lumière naturelle va causer une série de modifications dans la nature chimique des nanocomposites : apparition d'espèces chimiques, disparition d'autres etc. Ainsi qu'une variation de masse molaire, sans oublier les changements extérieurs (couleur, texture etc.). Notre travail dans cette partie consistera à établir ces modifications et aussi à étudier l'influence de la charge incorporé sur le vieillissement.

#### 3.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

La modification de la structure chimique se manifeste par l'apparition, la disparition ou encore le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IRTF, ça c'est l'aspect qualitatif, quantitativement, un accroissement de l'intensité des pics peut être observé traduisant une augmentation de la concentration de l'espèce concernée.

Après exposition des films de PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT dans les conditions naturelles du vieillissement, les spectres enregistrés dans des régions différentes à savoir : 3400- 3700 cm<sup>-1</sup>, 3100-2800 cm<sup>-1</sup> région carbonyle entre 1900 -1500 cm<sup>-1</sup> et 800-400 cm<sup>-1</sup>, montrent que les bandes d'absorption du polymère augmentent et/ou diminues d'intensité avec l'accroissement du temps d'exposition et cela signifie qu'on a la présence des mêmes éléments mais avec un taux différent. En effet d'après la figure 3.5(a), on note une large bande d'absorption dans la région 1900-1500 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'élongation de valence des groupements esters (-R'-COO-R) [1]. On remarque la diminution de l'intensité avec élargissement de cette bande d'absorption caractéristique des carboxyles après 15 et 30 jours d'exposition. Ceci indique une décomposition des fonctions esters de la chaîne macromoléculaire du PHBV. Donc la décomposition des fonctions esters pendant le vieillissement. En effet, l'exposition du PHBV au vieillissement naturel provoque des

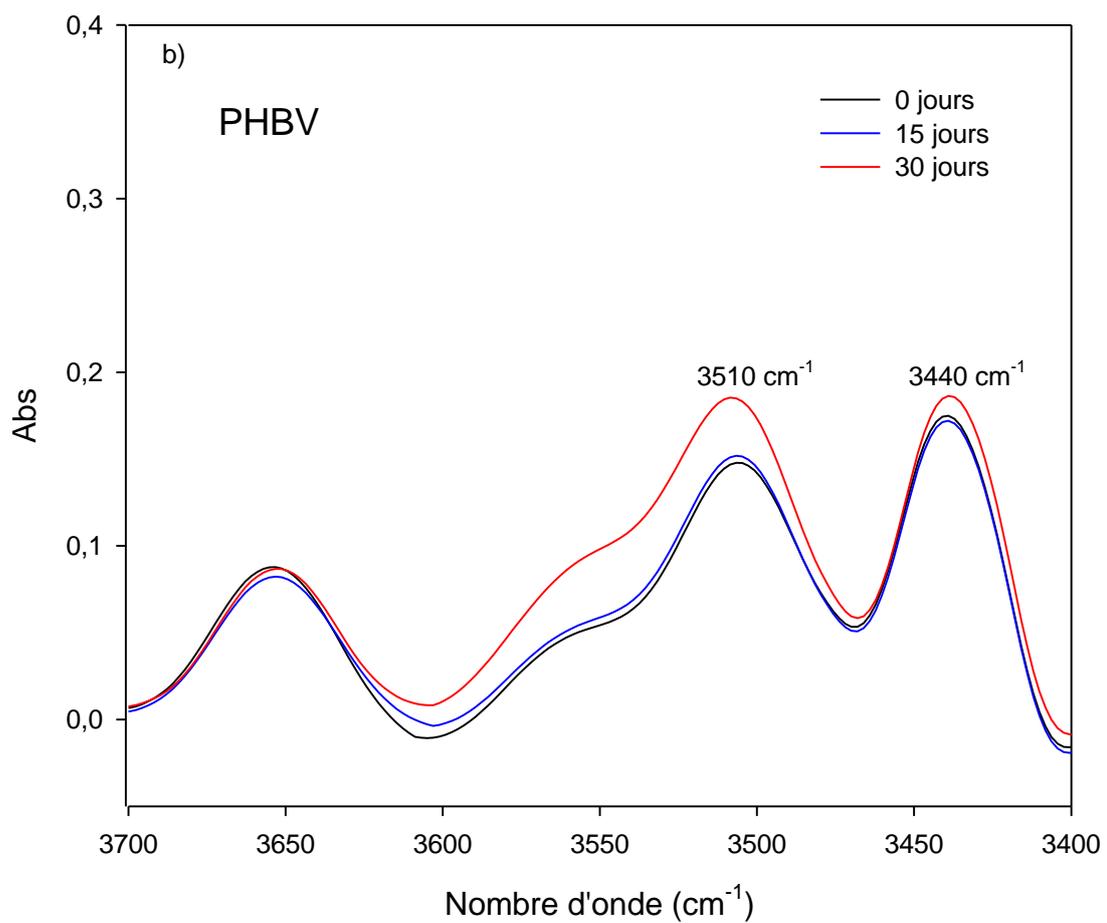
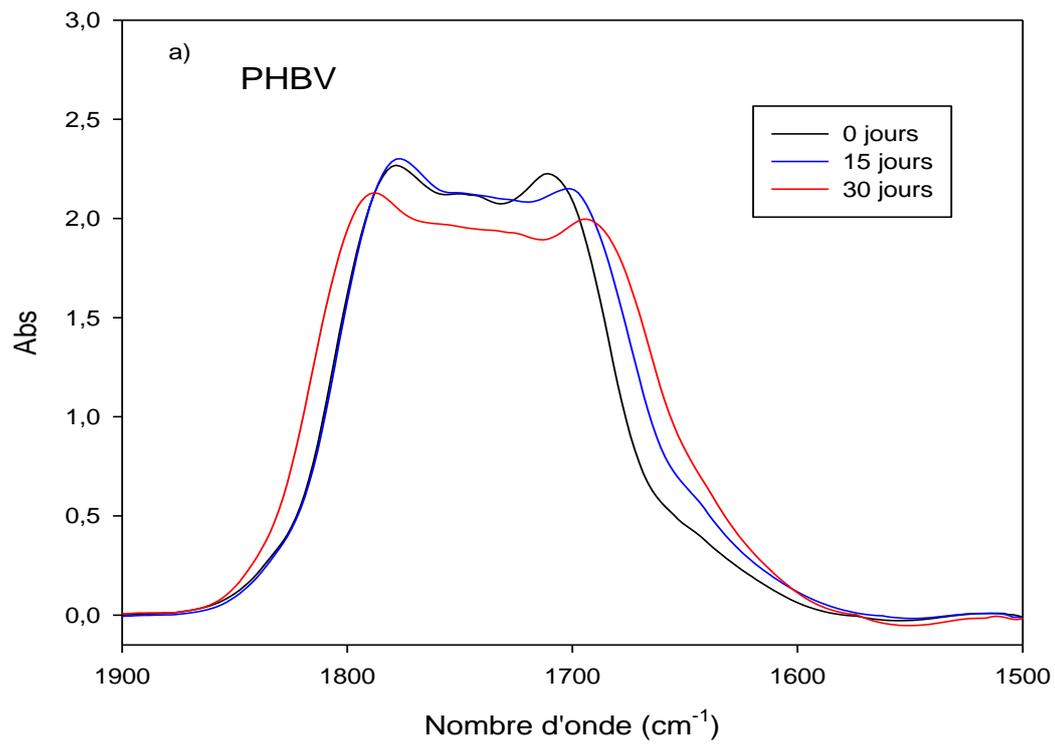
### Chapitre 3-

réactions de décomposition par rupture de liaisons esters pour former des hydroxyles qui peuvent être soit des hydroperoxydes ou bien des alcools [15,16].

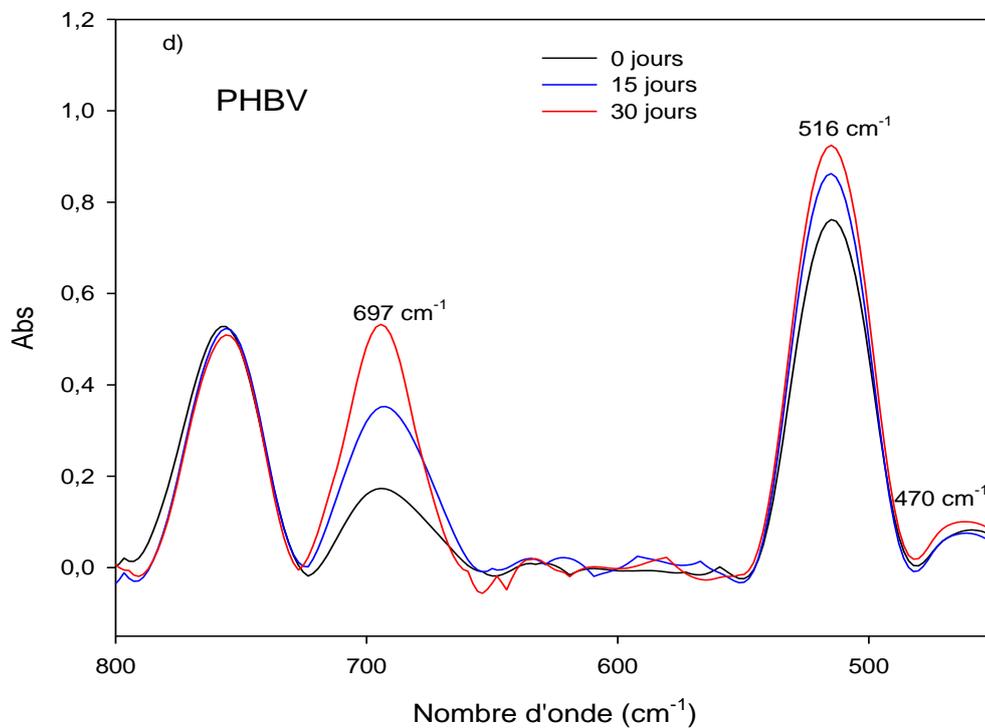
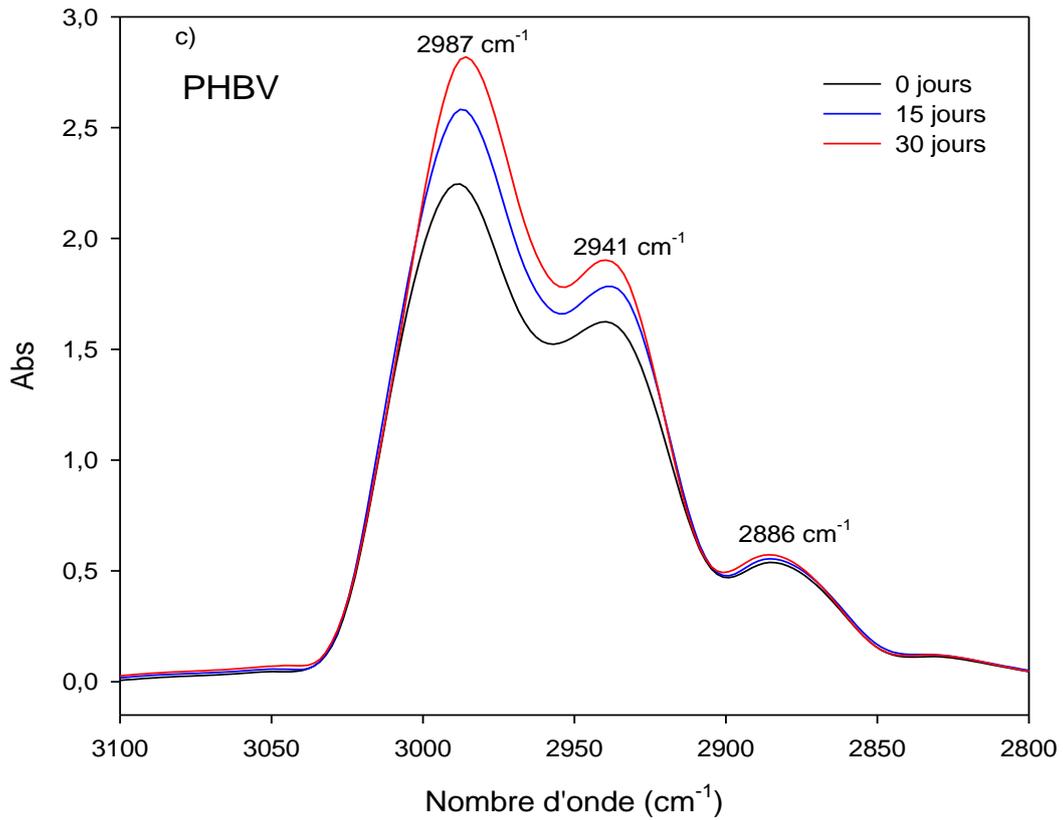
D'après la figure 3.5 (b) et (c), on observe des bandes d'absorption centrées à 3510, 3440, 2987,2941 et 2886  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes d'absorption sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (alcool, hydroperoxydes, acide carboxylique) [16]. Après 15 et 30 jours d'exposition au milieu naturel, on remarque l'augmentation de l'intensité de ces bandes caractéristiques des hydroxyles en fonction du temps d'exposition. Ce phénomène est expliqué par la formation des hydroperoxydes qui se dégradent pour former des composés contenant des groupements acides carboxyliques et des di-cétones de bout de chaînes, ce qui suggère la dégradation du matériau [15].

On observe aussi que les bandes d'absorption enregistrées dans la région 800-400 (Figure 3.5(d) suivent la même tendance, l'intensité de ces bandes augmente avec l'augmentation du temps d'exposition, ce qui montre que le processus de dégradation par coupures de chaînes conduisant à la formation de plusieurs produits et fonctions.

### Chapitre 3-



### Chapitre 3-



**Figure 3.5 :** Spectres IR-TF de PHBV avant et après 15 et 30 jours d'exposition dans les régions : a) 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  , b) 3700-3400  $\text{cm}^{-1}$  , c) 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  et d) 800-400  $\text{cm}^{-1}$

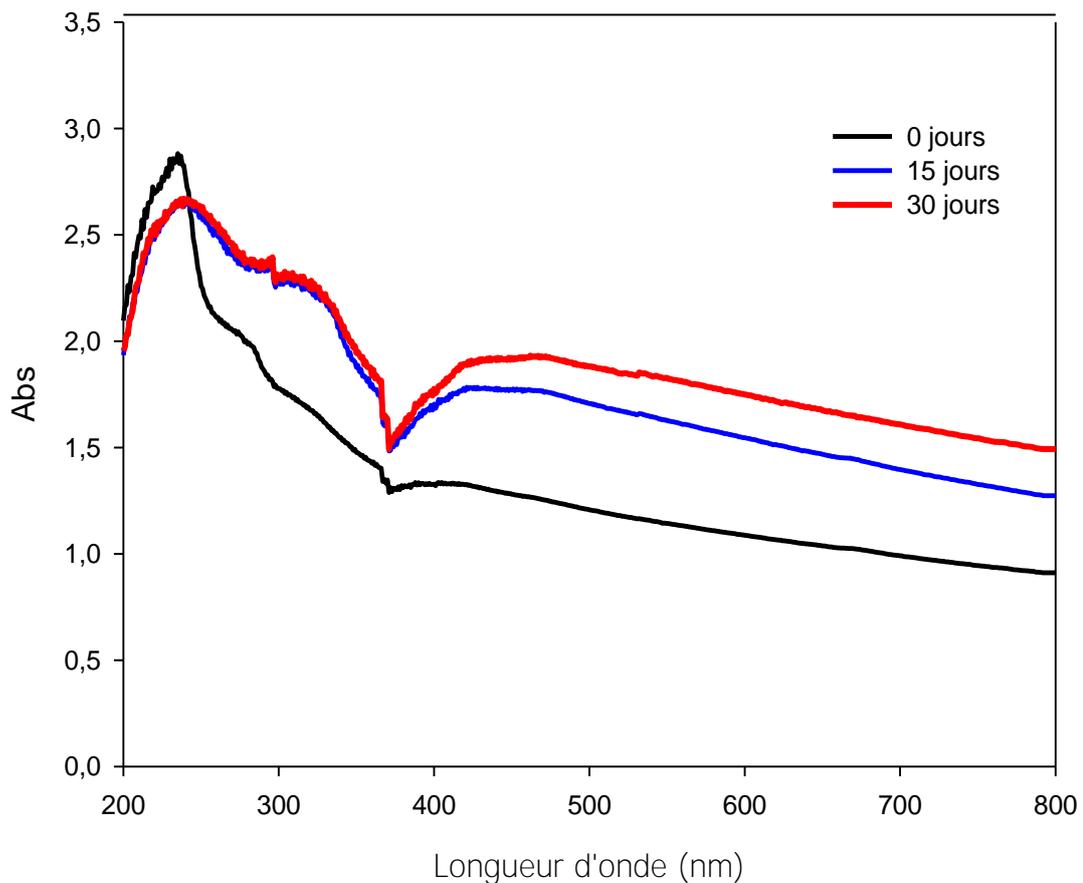
## Chapitre 3-

D'après les spectres IR-TF de PHBV/HNT présentés en annexe, nous remarquons approximativement les mêmes changements structuraux que dans le cas du PHBV. Ce qui révèle que les différentes formulations ont le même mécanisme de dégradation, et que la présence de l'HNT n'a aucune influence sur la nature du processus et mécanisme de dégradation du PHBV.

### 3.2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les films du PHBV et PHBV/HNT ont été caractérisés par spectroscopie UV afin de comparer les bandes d'absorptions du groupement C=O à différents temps d'exposition, qui est l'indicateur de la dégradation des polymères.

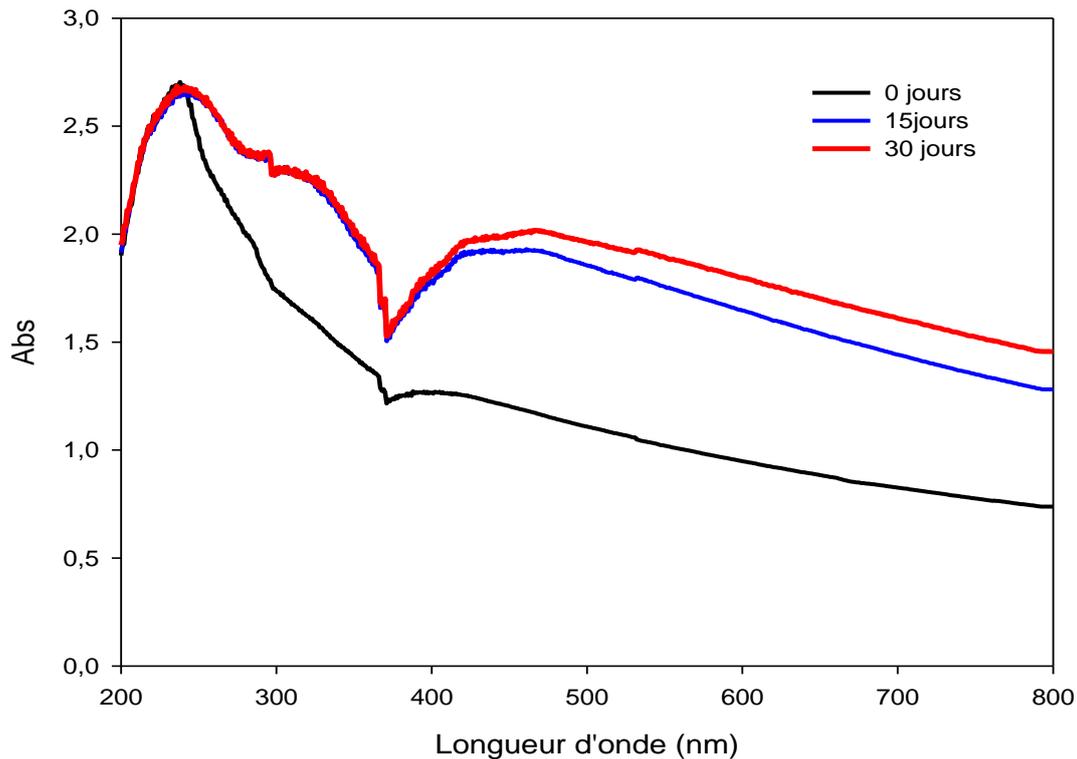
La figure 3.7 représente le spectre UV-visible du PHBV vierge avant et après 15 et 30 jours d'exposition. Le PHBV présente une bande d'absorption autour de 240 nm, cette bande est attribuée à la transition électronique des groupements carbonyles (C=O) des esters [10]. Après 15 et 30 jours d'exposition au milieu naturel, on remarque que les chaînes polymériques du PHBV ont été décomposées, ce qui engendré des coupures de chaînes et diminution de la concentration de ces groupements chromophores. Ces résultats obtenus confirment ceux obtenus par analyse IRTF. Comme l'absorbance des films du PHBV augmente après 15 et 30 jours d'exposition par rapport aux films non exposés dans le domaine du visible 400- 800 nm, et cette augmentation est proportionnelle au temps d'exposition. On peut dire que les films du PHBV sont devenus moins transparents (jaunissement des films exposés) et ce phénomène est attribué à la dégradation des films, affecté par le changement de la couleur des films. Ceci est également en accord à l'inspection visuelle des films.



**Figure 3.7 :** Spectre UV-visible du PHBV avant et après 15 et 30 jours d'exposition.

La figure 3.8 présente les spectres UV-visibles de PHBV/HNT avant et après 15 et 30 jours d'exposition, l'intensité de la bande centrée à 240 nm n'a pas varié après 15 et 30 jours d'exposition comparativement à celle des nanocomposites non exposées, et si on compare ce résultats avec celui obtenu dans le cas du PHBV, on observe qu'il est moins marqué ce qui montre que la dégradation de ce dernier est plus importante. Donc, on peut dire que l'introduction de l'HNT retarde le phénomène photo-dégradation du mélange PHBV. L'augmentation d'absorbance au cours du temps d'exposition dans le domaine du visible (400-800 nm) permet d'expliquer le jaunissement des films photo-oxydés.

## Chapitre 3-



**Figure 3.8:** Spectre UV-visible du nanocomposite PHBV /HNT avant et après 15 et 30 jours d'exposition.

### 3.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

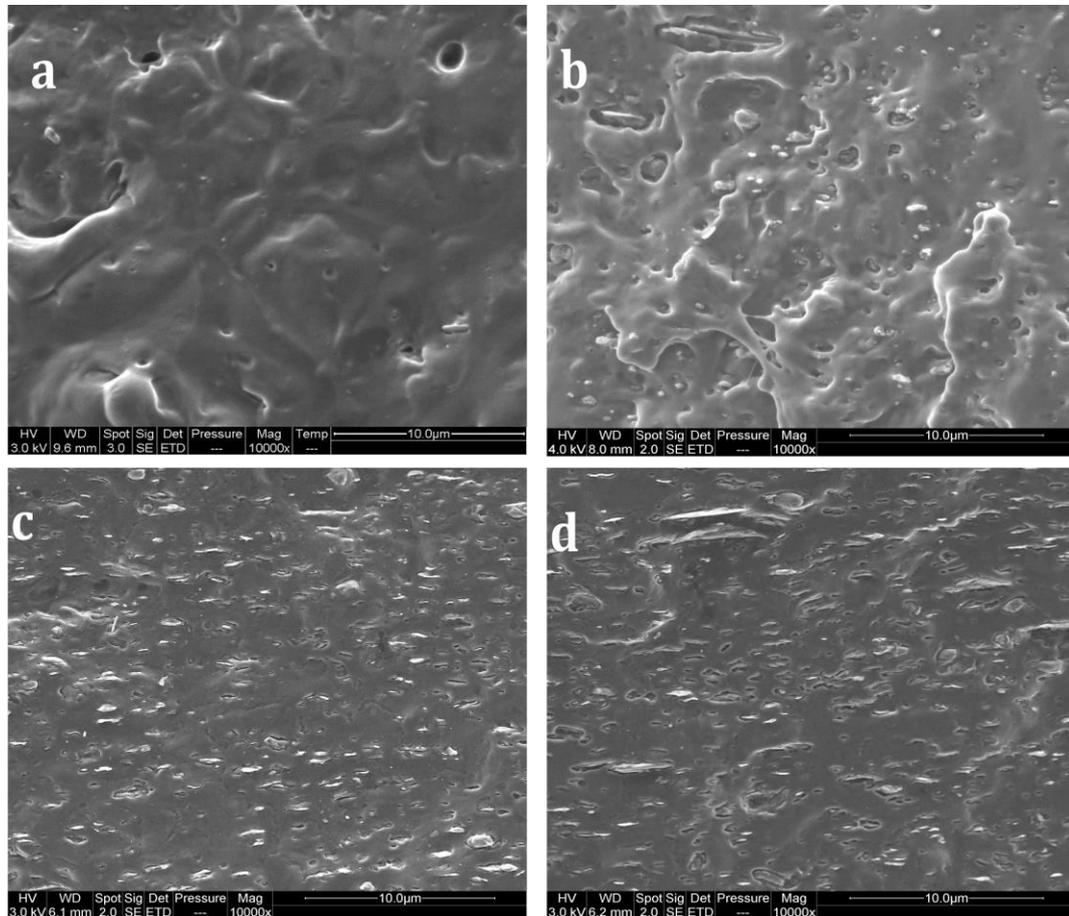
La figure 3.9 (a), (b), (c) et (d) présente les micrographes en MEB de la surface fracturée du PHBV et PHBV/HNT, avant et après 30 jours d'exposition au vieillissement naturel.

Les figures 3.9(a) et 3.9(b) présentent les micrographies en MEB de la surface fracturée du PHBV avant et après 30 jours d'exposition au vieillissement naturel, respectivement. L'examen de la morphologie du PHBV après 30 jours d'exposition, montre clairement que l'échantillon présente des cavités de taille et de forme différente au cœur du PHBV comparativement au matériau non exposé. En effet, l'exposition du PHBV au vieillissement naturel, provoque sévère dégradation qui se traduit par l'augmentation du nombre et de la taille des vides et des fissures.

Les figures 3.9(c) et 3.9(d) présentent les micrographies en MEB de la surface fracturée de nanocomposite PHBV/HNT avant et après 30 jours d'exposition. D'une manière générale, les surfaces fracturées des nanobiocomposites sont caractérisées par une distribution homogène des particules d'argiles sur toute la surface du PHBV. Après 30 jours d'exposition,

## Chapitre 3-

il n'y a pas de changement notable, la surface fracturée montre la présence de quelques microvides. Ce résultat montre que le vieillissement naturel ne semble pas beaucoup affecter la surface des films nanocomposites pendant 30 jours, contrairement au PHBV où des microcavités apparaissent au cœur et qui sont d'autant plus grandes et plus nombreuses.

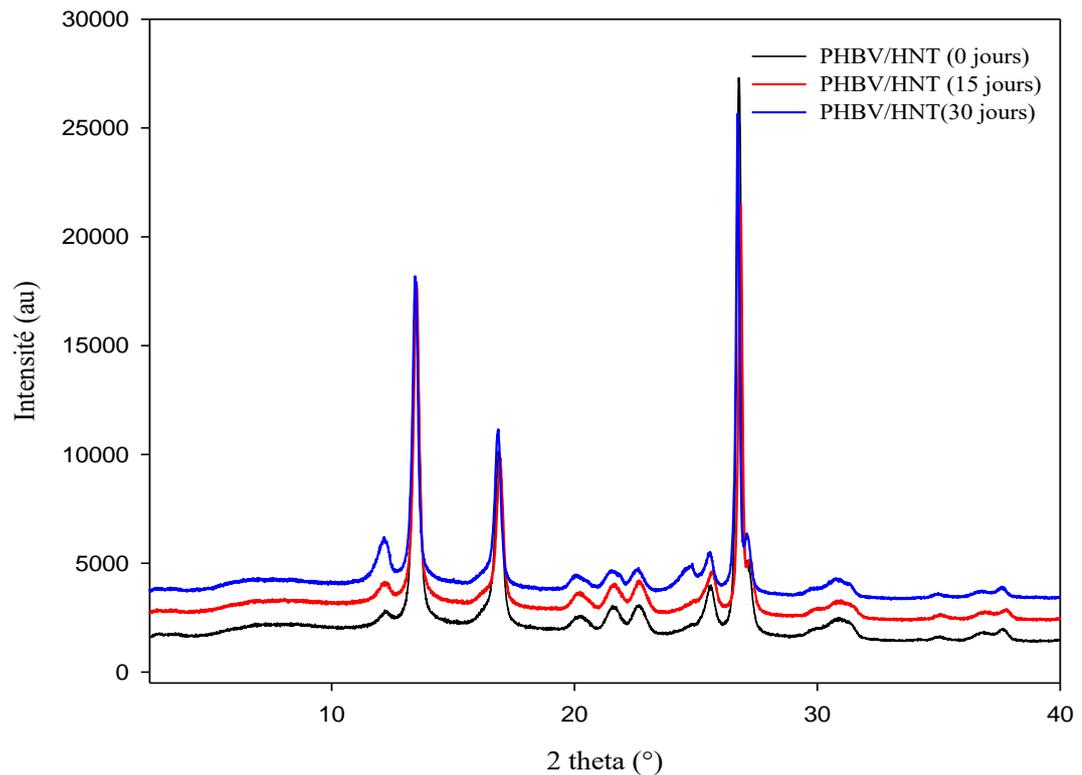


**Figure 3.9 :** Micrographies en MEB de la surface fracturée de PHBV: (a) avant et (b) après 30 jours d'exposition, PHBV/HNT : (c) avant et (d) après 30 jours d'exposition.

### 3.2.4. Evolution de la structure cristalline

Afin de mieux évaluer l'impact du vieillissement naturel sur la structure cristalline du PHBV et PHBV/HNT, une étude comparative avant et après exposition par la diffraction des rayons X (DRX) a été faite.

### Chapitre 3-



**Figure 3.10:**Diagrammes DRX de PHBV/HNT avant et après 15 et 30 jours d'exposition.

La figure 3.10 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films du PHBV/HNT avant et après exposition. Les résultats des taux de cristallinité obtenus sont groupés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3:** Taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition.

Formulations		Taux de cristallinité $\chi_c$ (%)
PHBV	0 jours	42
	15 jours	49
	30 jours	66
PHBV/HNT	0 jours	47
	15 jours	50
	30 jours	58

### Chapitre 3-

Sous l'effet du vieillissement naturel, on enregistre une augmentation du taux de cristallinité de PHBV et PHBV/HNT après 15 et 30 jours d'exposition. Selon la littérature [16,17], l'augmentation de  $\chi_c$  est expliquée par le fait que les régions amorphes sont facilement accessibles à la dégradation durant le processus de photooxydation. Les chaînes PHBV ont alors une grande mobilité et peuvent se réorganiser elles-mêmes pour conduire à une augmentation du degré de cristallinité.

#### 3.2.5. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.

La dégradation des polymères peut causer plusieurs changements dans la structure moléculaire telle que la scission de chaînes ou bien la réticulation.

La mesure de la viscosité montre une réduction de la masse molaire viscosimétrique du PHBV après 30 jours d'exposition. Selon la littérature le vieillissement naturel se traduit par des scissions de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire.

Les résultats de calcul de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire viscosimétrique du PHBV et PHBV/HNT obtenus avant et après 15 et 30 jours d'exposition sont portés sur le tableau 3.4. D'après le tableau 3.7, on remarque une diminution de viscosité et masse molaire viscosimétrique de PHBV et PHBV/HNT en fonction du temps d'exposition ce qui confirme les résultats précédents. Sous l'exposition au vieillissement naturel, les échantillons ont subi une dégradation photo-oxydative par des mécanismes des scissions de chaînes d'où une diminution de la masse molaire [16].

**Tableau 3.7 :** Récapitulatif des mesures de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire viscosimétrique.

Formulations		PHBV	PHBV/HNT
0 jours	$\eta$ (dl/g)	1,60	1,98
	M (g/mol)	98000	127000
15 jours	$\eta$ (dl/g)	1,54	1,7
	M (g/mol)	94000	105000
30 jours	$\eta$ (dl/g)	1,34	1,62
	M (g/mol)	79000	99000

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoateblends. *Eur Polym J* , 48,1110, 2012.
- [4] I. Merdas, F. ThomINETTE, Verdu J.Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis.*Polymer Degradation and Stability*; 79,419,2003.
- [5]] S. Bruzaud, A. Bourmaud. Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)nanocomposites. *Polym Test*; 26,659,2007
- [6] Z .Qiu, T. Ikehara , T. Nishi. Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: Miscibility and nonisothermal crystallization. *Polymer* , 44,2503,2003.
- [7] L. Miao, Z .Qiu, W .Yang, T. Ikehara. Fully biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate)/poly (ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* , 68,446,2008
- [8] N. Galego, C. Rozsa , R .Sánchez, J .Fung, Analí a Vázquez , Santo Tomás J. Characterization and application of poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. *Polym Test* ,19,485,2000.
- [9] S .Ghosh, N .Vasanthan. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *J Appl Polym Sci* , 101,1210,2006.
- [10] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in distilled water *Polymer Testing* ,39,70,2014.
- [11] Hao A, Wong I, Wu H, Lisco B, Ong B, Salléan A, Butler S, Londa M, Koo J.H. Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites. *Journal of Materials Science*; 50,150,2015

### Chapitre 3-

- [12] YM. Corre, S. Bruzaud, JL. Audic, Y Grohens, «Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study». *Polymer Testing*, 31,235, 2012.
- [13] K Prashantha, M-F Lacrampe, P Krawczak. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. *eXPRESS Polymer Letters*; 5,295,2011.
- [14] D.G. López , J. Fernández , J. Pastor . Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites, 70 , 1429, 2010.
- [15] M. Deroiné, « Etude du vieillissement de biopolymères en milieu marin », thèse de doctorat, Université Bretagne sud ,2014.
- [16] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites». *Polymer Degradation and Stability*, 95,1751, 2010.
- [17] YX. Weng, L.Wang, M. Zhang, XL. Wang, YZ.Wang. Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil environments». *Polym Test* 32,60, 2013

## **Conclusion-**

### **CONCLUSION**

Au terme de ce travail, une étude sur les propriétés du PHBV a été effectuée. De même, pour améliorer les propriétés de ce polymère, une charge de type HNT a été incorporé avec un taux de 5% en masse. Suite à cela, une étude a été menée afin de mieux connaître l'effet d'HNT sur la structure et les propriétés du PHBV. Dans ce travail aussi nous avons pu mettre en avant l'effet du vieillissement naturel pendant 30 jours, sur les propriétés du PHBV et PHBV/HNT. Il a été montrée dans la première partie de notre travail, que les nanocomposites PHBV/HNT présentent une meilleure stabilité thermique par rapport au PHBV, cette amélioration de la tenue thermique est attribuée à l'effet barrière joué par l'HNT qui empêche le dégagement et le départ des gaz volatilisation issus de la décomposition du polymère. Les résultats obtenus par IRTF ont révélé que l'ajout de l'HNT n'influence pas sur la structure chimique du PHBV. Par ailleurs, la DSC a montré que la présence de l'argile favorise le processus de nucléation du PHBV. Toutefois, la masse molaire viscosimétrique du nanocomposite PHBV/HNT a augmenté par rapport au PHBV, indiquant ainsi le rôle protecteur de l'HNT en limitant la dépolymérisation des chaînes du PHBV au cours de la mise en œuvre.

Dans la deuxième partie de cette étude, sont évalués les changements induits par la dégradation photo-oxydative sur la structure, la cristallinité, la morphologie et la masse molaire viscosimétrique du PHBV et PHBV/HNT. Les analyses IRTF ont montré une détérioration progressive de la structure moléculaire des matériaux étudiés en fonction du temps d'exposition. La photo-oxydation conduit à la formation des groupements hydroperoxydes qui est le résultat de plusieurs mécanismes chimiques de scissions de chaînes du PHBV. Les fissures et jaunissement des films sont le résultat des phénomènes d'oxydations observées. Toutefois, la caractérisation des échantillons après 30 jours d'exposition par MEB et UV-visible permet de conclure que la présence d'HNT dans la matrice PHBV retarde le phénomène de dégradation. Enfin, les résultats de mesures par viscosimètre capillaire ont montré une réduction de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire viscosimétrique du PHBV et PHBV/HNT au cours du vieillissement.

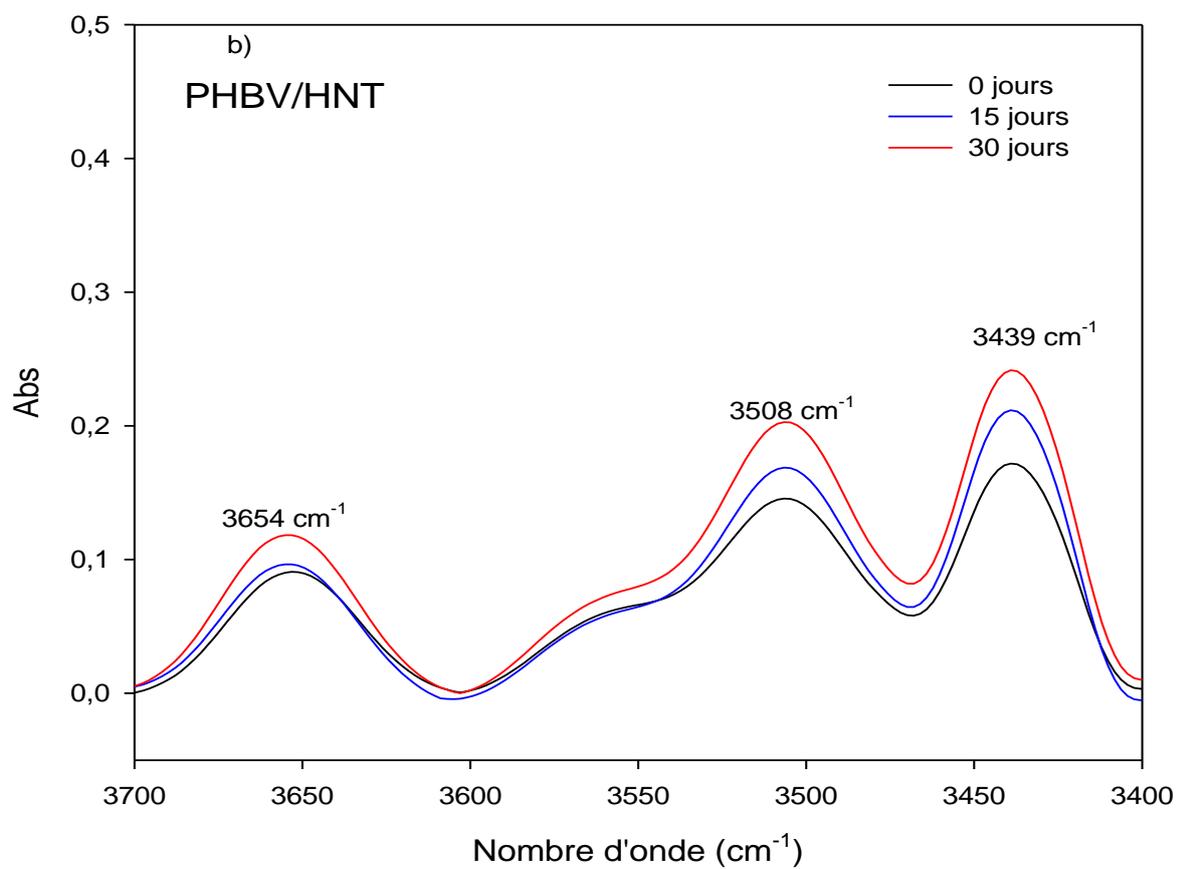
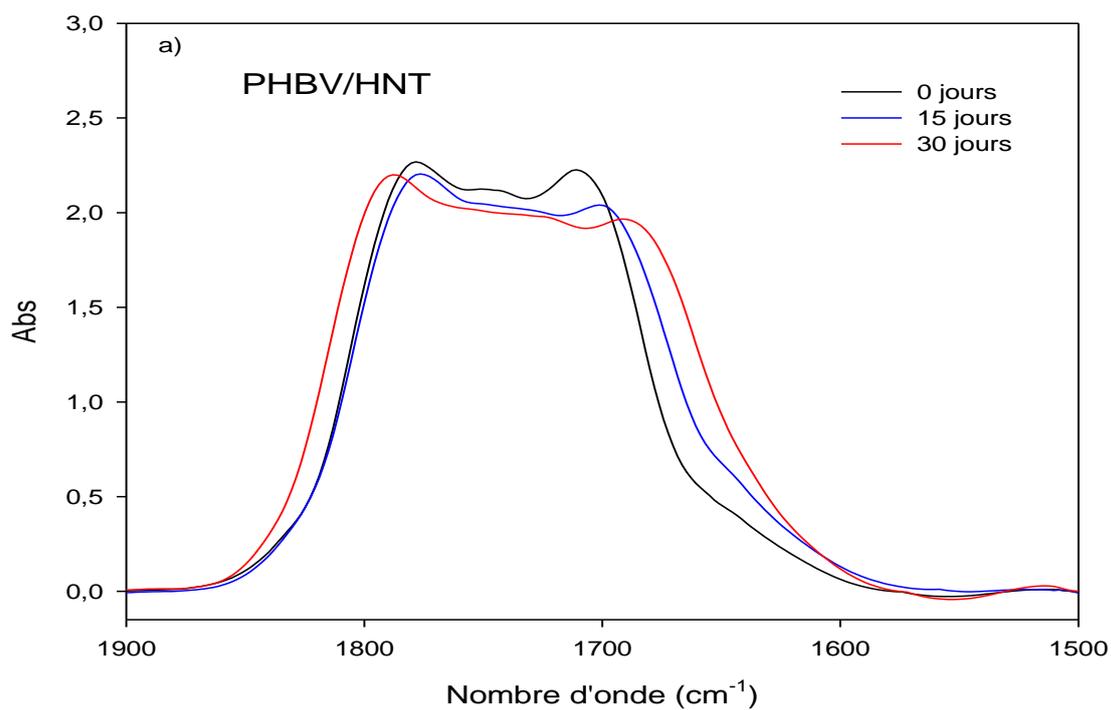
### **PERSPECTIVES**

Nous avons montré dans notre travail que la présence d'HNT dans la matrice PHBV inhibe le phénomène de dégradation des nanocomposites. Il est nécessaire d'aller plus loin dans les investigations pour mieux cerner les phénomènes observés. On peut notamment

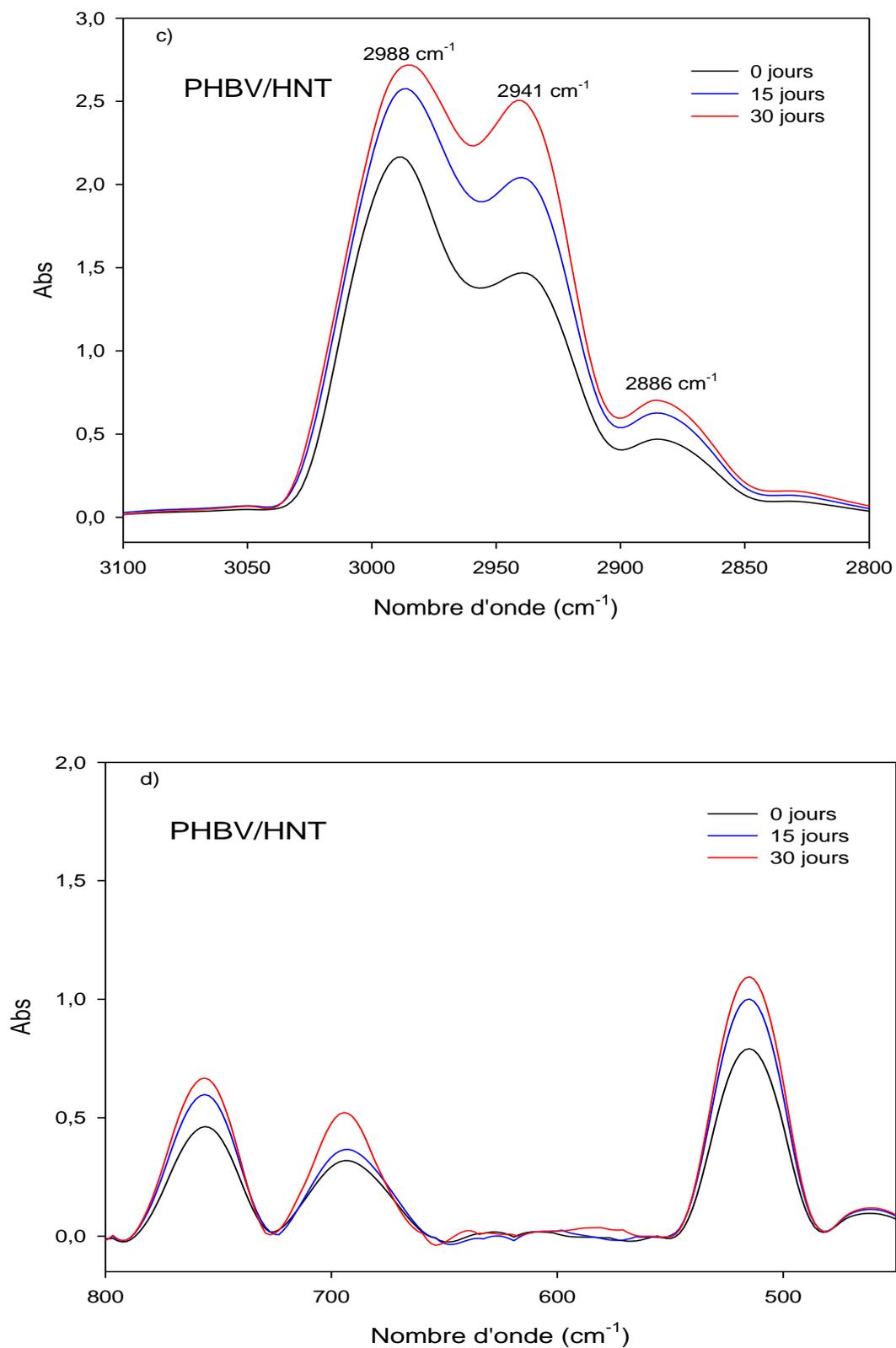
## **Conclusion-**

envisager d'étudier le vieillissement sur une période plus longue pour avoir des résultats plus concluants, ainsi que d'enrichir l'étude en utilisant d'autres méthodes de caractérisation telles que les tests mécaniques, rhéologiques, etc.

## ANNEXE



## Annexe



**Figure:** Spectres IR-TF de PHBV/HNT avant et après 15 et 30 jours d'exposition dans les régions : a) 1900-1500 cm<sup>-1</sup>, b) 3700-3400 cm<sup>-1</sup>, c) 3100-2800 cm<sup>-1</sup> et d) 800-400 cm<sup>-1</sup>

## RÉFÉRENCES

- [1] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641,2003 .
- [2] L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Medric, M. Kaci, Y. Grohens, Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1357-1365,2010.
- [3] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842–851. 2013.
- [4] P. Bordres « Nano-biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalkanoates et montmorillonites », Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 29 novembre 2007.
- [5] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoateblends. *Eur Polym J* , 48,1110–1117, 2012.
- [6] N. Galego, C. Rozsa , R .Sánchez, J .Fung, Analí a Vázquez , Santo Tomás J. Characterization and application of poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. *Polym Test* ,19,485–492,2000.
- [7] L. Zaidi « Etude da la durabilité des matériaux nanocomposites polylactide/argile dans différents environnements », Université A Mira-Bejaia (Algérie) et de l'Université de Bretagne –sud (France) ,21 Juin 2011.
- [8] D. Mingliang, G. Baochun .T hermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene) », *European Polymer Journal* 42,1362–1369, 2006.
- [9] M. Du, B. Guo, D. Jiab, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*, 59, 574–582,2010.
- [10] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M.N. Ahmad Fauzi, A. Abu Bakar, Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polymer Testing*, 27, 841–850,2008.

## RESUME

Le travail porte sur l'étude des propriétés et de la durabilité de système nanobiocomposite à base de PHA et d'halloysite algérienne issue du gisement de Djebel Debbagh à Guelma. À cet effet, des nanobiocomposites PHA/HNT ont été élaborés par voie fondue. Au vu des différentes techniques utilisées, les résultats révèlent des interactions entre les nanotubes d'halloysite algérienne et la matrice polymère utilisée, avec des améliorations des propriétés thermiques après incorporation de la nanocharge. La seconde partie du travail se concentre sur la durabilité du PHA et de nanocomposite PHA/HNT. L'étude a permis de cerner les mécanismes de dégradation mis en jeu et d'étudier l'impact de l'halloysite jusqu'à 30 jours d'exposition au vieillissement naturel sur la cinétique de dégradation, la morphologie et les propriétés des échantillons.

**Mots clés :** PHA, Halloysite , Nanobiocomposite, Propriétés, vieillissement naturel ,

## ABSTRACT

The work focuses on the study of the properties and durability of a nanobiocomposite system based on PHA and Algerian halloysite from the Jebel Debbagh deposit at Guelma. For this purpose, PHA / HNT nanobiocomposites have been made by melting. In view of the different techniques used, the results reveal interactions between the Algerian halloysite nanotubes and the polymer matrix used, with improvements in thermal properties after incorporation of the nanofiller. The second part of the work focuses on the durability of PHA and nanocomposite PHA / HNT. The study identified the degradation mechanisms involved and investigated the impact of halloysite up to 30 days exposure to natural aging on degradation kinetics, morphology, and sample properties.

**Key words:** PHA, Halloysite, Nanobiocomposite, Properties, natural aging,

## ملخص

يركز العمل على دراسة خصائص وتلوث نظام النانوبيوكمبوزيت على أساس الهالوايشا لهالوبيزيتالجزئية من مجال دبغية قليلة. ولذا لغرض فهم خصائص الهالوايشا التي تحتوي على عضوية من النوع الهالوايشا التي عن طريق الذوبان في ضوء التقنيات الحديثة المستخدمة في كشف التلوث عن الفعالية البيئية والبيئية الهالوايشا ووصف ظواهر المبيدات المستخدمة مع الهالوايشا التي تحتوي على خصائص الحرائق بعد دمجه مع الهالوايشا التي تحتوي على جزئيات الهالوايشا ووسائل الهالوايشا التي تحتوي على خصائص التي تتدهور في الهواء ودراسة تأثير الهالوايشا التي تتصلب إلى 30 يومًا لتعرض الهالوايشا التي تحتوي على خصائص التحلل والتسكك وخصائص العينات. للتحليل الهالوايشا التي تحتوي على خصائص التحلل والتسكك وخصائص العينات.