

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté de TECHNOLOGIE
Département : Génie des Procédés
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie, Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux polymères et composites

Présentée par
Amel KASSA

Thème

Effet du type d'argile sur les propriétés de la Polycaprolactone et durabilité du
bionanocomposite PCL-Sépiolite.

Soutenue le : 18/02/2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr KACI Mustapha	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
M ^{me} BENHAMIDA Aida	Professeur	Univ. de Guelma	Rapporteur
Mr BRUZAUD Stéphane	Professeur	Univ. de Bretagne Sud, Lorient, France	Examineur
Mr DJDJELLI Hocine	Professeur	Univ. de Bejaia	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

Valorisation des travaux de recherche de la thèse

Publications

Les travaux de cette thèse ont fait l'objet d'une publication internationale dans le journal Polymers and Polymer Composites».

1. Amel Kassa, Aida Benhamida, Mustapha Kaci and Stéphane Bruzard., «Polymers and Polymer Composites Journal», vol.28, 338-347 (2020). **(Facteur d'impact : 1,023)**

«The effects of Montmorillonite, Sepiolite and Halloysite on Morphology and Properties of Polycaprolactone (PCL) Bionanocomposites».

Publication soumise dans le Journal RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY

2. Amel Kassa, Aida Benhamida, Mustapha Kaci, Anne Bergeret., « The Effect of Gamma Irradiation on Morphology and Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL)/Sepiolite Bionanocomposites».

Congrès scientifiques

1. Amel KASSA, Aida. BENHAMIDA, Stéphane. BRUZAUD, Mustapha KACI.

1^{er} Séminaire national sur la chimie des matériaux (Boumerdès, 24-25 Avril 2017)

« Effet de l'ajout de différentes argiles sur les propriétés thermiques et mécaniques du Polycaprolactone».

2. Amel KASSA, Aida. BENHAMIDA, Mustapha KACI, Stéphane BRUZAUD.

International Symposium on Materials Chemistry (Boumerdes, 19-21 March 2018)

« Etude de l'ajout de différentes nanocharges sur les propriétés du Polycaprolactone».

3. Amel KASSA, Aida. BENHAMIDA, Mustapha KACI, Stéphane BRUZAUD.

Journées d'Études sur les Matériaux Polymères (JEMPS) (Bejaia, 14 et 15 octobre 2018)

« Effets du type et de taux de nanocharges minérales sur les performances de nanocomposites à base de polycaprolactone ».

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaia, sous la direction de Madame **Aida BENHAMIDA**, professeur à l'université de Guelma. Je voudrai lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir guidée, encouragée et soutenue dans mon travail.

Un grand merci à Monsieur **Mustapha KACI**, Professeur à l'Université de Béjaia, pour son aide très précieuse, ses conseils, ses encouragements constants et sa disponibilité pour réaliser ce travail. Je lui suis reconnaissante pour m'avoir accordé beaucoup de son temps. Je le remercie également pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que président du jury.

Tous mes remerciements vont également à:

- **Monsieur Stéphane BRUZAUD**, professeur à l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) de l'Université de Bretagne Sud (France) pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour ses conseils très précieux à la réalisation de ce travail. Je le remercie également pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que examinateur.

- **Madame Anne BERGERET**, professeur à IMT-Mines d'Alès pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour son aide, ses conseils et sa disponibilité.

- **Monsieur Hocine DJIDJELLI**, Professeur à l'Université de Bejaia pour avoir accepté de juger le contenu scientifique de ce travail en tant que examinateur malgré ses nombreuses obligations.

Je souhaite exprimer particulièrement ma profonde reconnaissance à **mes très chers parents, à mes frères et leurs épouses** qui ont toujours été là pour moi pendant toute cette période de préparation de la thèse. Ces quelques mots ne suffiront jamais à exprimer tout ce que je leur dois.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements tous les membres du laboratoire LMPA pour les bons moments passés ensemble tout au long de ces années et plus particulièrement, **Fadila, Safia, Katia et Katia ALOUI**.

Impossible de finir sans remercier «**Abdenour CHENNI**», auprès de qui j'ai toujours eu la chance de trouver soutien, aide, encouragements, réconfort et conseils.

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I: Rappels bibliographiques

Partie A. Les bionanocomposites à matrice biodégradable.....	7
I.1. Les polymères biodégradables	7
I.1.1. Production des polymères biodégradables	7
I.1.2. La polycaprolactone: Synthèse et propriétés	10
I.1.3. Applications de la polycaprolactone	16
I.2. Les argiles	16
I.2.1. Définition et minéralogie des argiles	16
I.2.2. Classification des argiles.....	18
I.2.3. Les argiles lamellaires.....	20
• <i>Montmorillonite organiquement modifiée (OMMT)</i>	21
I.2.4. Les argiles fibreuses.....	21
• <i>Sépiolite</i>	21
I.2.5. Les argiles tubulaires	22
• <i>Halloysite</i>	23
I.3. Les nanocomposites	23
I.3.1. Techniques d'élaboration des nanocomposites	24
I.3.2. Structure des nanocomposites.....	25
I.4. Les bionanocomposites PCL/Argiles.....	26
Partie B. Dégradation des bionanocomposites PCL/Argiles	29
I.1. Définition de la dégradation.....	29
I.2. Différents modes de dégradation	30
I.2.1. Dégradation radiochimique.....	30
1. Irradiation gamma de la PCL et des bionanocomposites à base de PCL	30
I.2.2. Dégradation hygrothermique	33
2. Vieillissement hygrothermique de la PCL et des bionanocomposites à base de PCL	33
Références bibliographiques	35

Chapitre II: Matériaux utilisés, préparation des échantillons et techniques expérimentales

II.1. Caractéristiques des produits utilisés.....	43
II.1.1. Le biopolymère.....	43
Polycaprolactone (PCL)	43
II.1.2. Les argiles.....	44
II.1.2.1. Montmorillonite organomodifiée Cloisite30B (C30B)	44
II.1.2.2. Sépiolite (SP9).....	44
II.1.2.3. Halloysite Algérienne (HNT)	45
II.2. Techniques de mise en œuvre.....	45
II.2.1. Relations structure/propriétés de bionanocomposites à base de la PCL	45
II.2.2. Modes de vieillissement	46
1. Irradiation Gamma	46
2. Vieillissement hygrothermique	47
II.3. Techniques de caractérisation.....	50
II.3.1. Absorption d'eau	50
II.3.2. Mesures rhéologiques	50
II.3.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	50
II.3.4. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	51
II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	51
II.3.6. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	52
II.3.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	52
II.3.8. Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	52
II.3.9. Tests de traction.....	53
Références bibliographiques	54

Chapitre III: Effets des argiles sur la morphologie et les propriétés physiques des bionanocomposites PCL: Effets de la nature et du facteur de forme

III.1. Caractérisation de l'état de dispersion des différentes argiles dans la matrice Polycaprolactone	55
III.1.1. Analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)	55
III.1.2. Mesures rhéologiques.....	56
III.2. Etude de la stabilité thermique par l'analyse thermogravimétrique (ATG)	61
III.3. Etude des propriétés mécaniques par traction	63
III.4. Absorption d'eau.....	65
Conclusion.....	66
Références bibliographiques	67

Chapitre IV: Etude de l'effet de l'irradiation- γ sur la morphologie et les propriétés thermiques des bionanocomposites PCL-SP9

IV. L'effet de l'irradiation gamma sur les bionanocomposites PCL-SP9.....	73
IV.1. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF	70
IV.2. Effet de l'irradiation gamma sur les masses molaires.....	75
IV.3. Effet de l'irradiation gamma sur les propriétés thermiques	78
IV.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage DSC	78
IV.3.2. Analyse thermogravimétrique ATG.....	80
IV.4. Effet de l'irradiation gamma sur la morphologie.....	82
Conclusion.....	84
Références bibliographiques	85

Chapitre V: Etude du vieillissement hygrothermique des bionanocomposites PCL-SP9

V.1. Évolution du taux d'absorption d'eau	89
V.2. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF.....	90
V.3. Analyse des propriétés thermiques.....	98
V.3.1. Analyse par DSC.....	94
V.3.2. Analyse par ATG.....	96
V.4. Propriétés viscoélastiques.....	97
V.5. Evolution des propriétés mécaniques par traction.....	98
V.6. Analyse de la morphologie par MEB	101
Conclusion.....	102
Références bibliographiques	103
Conclusion Générale	105
Perspectives.....	107

Liste des abréviations

PCL: Polycaprolactone

PLA: Polylactide

PHBV: Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)

PHA: Polyhydroxyalcanoate

PHB: Poly(3-hydroxybutyrate)

C30B: Cloisite 30B

SP9: Sépiolite

HNT: Halloysite

ATG: Analyse thermogravimétrique

IRTF: La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX: Diffraction des rayons X

DMA: Analyse mécanique dynamique

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

MEB: Microscope électronique à balayage

SEC: Chromatographie d'exclusion stérique

Φ (%) : Fraction volumique

λ (nm) : Longueur d'onde

2θ (°) : Angle de diffraction

M_t : Absorption d'eau à l'instant t

M_i : Masse de l'échantillon au moment initial

M_f : Masse de l'échantillon au moment final

\bar{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre

\bar{M}_w : Masse molaire moyenne en poids

\bar{M}_v : Masse molaire moyenne en viscosité

IP : l'indice de polydispersité

η^* : Viscosité complexe

G' : Module de conservation

G'' : Module de perte

T_c (°C) : Température de cristallisation

T_f (°C) : Température de fusion

T_g (°C) : Température de transition vitreuse

ΔH_c (J/g) : Enthalpie de cristallisation

ΔH_f (J/g) : Enthalpie de fusion

ΔH_0 (J/g) : Enthalpie de fusion théorique pour un polymère 100% cristallin

X_c (%) : Taux de cristallinité

$T_{5\%}$: Température à 5% de perte de masse

$T_{50\%}$: Température à 50% de perte de masse

T_{mrd} : Température à la vitesse maximale de dégradation

$\tan(\delta)$: Tangente delta

Liste des figures

Figure I.1: Evolution de la production mondiale des matières plastiques (2018-2024).

Figure I.2: Classification des polymères biodégradables.

Figure I.3: Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile.

Figure I.4: Représentation d'un tétraèdre, une couche tétraédrique, d'un octaèdre et d'une couche octaédrique.

Figure I.5: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.

Figure I.6: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.

Figure I.7: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO.

Figure I.8: Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite.

Figure I.9: Schéma de la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique.

Figure I.10: Représentation schématique de la structure de la Sépiolite.

Figure I.11: Représentation schématique de la structure de l'Halloysite.

Figure I.12: Formation d'un nanocomposite.

Figure I.13: Procédure de préparation des bionanocomposites par voie fondue.

Figure I.14: Procédure de préparation des bionanocomposites en solution.

Figure I.15: Procédure de préparation des bionanocomposites par polymérisation in situ.

Figure I.16: Différentes structures de nanocomposites à matrice polymère.

Figure II.1: Structure chimique de la PCL.

Figure II.2: Structure chimique de la Cloisite 30B.

Figure II.3: Image de l'enceinte climatique utilisée.

Figure III.1: Micrographies MEB: **a)** PCL, **b)** PCL-C30B, **c)** PCL-SP9 et **d)** PCL-HNT.

Figure III.2 : Viscosité complexe de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT en fonction de la fréquence à 80°C.

Figure III.3: **a)** Module de conservation (G') et **b)** Module de perte (G'') de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT en fonction de la fréquence à 80°C.

Figure III.4: Variation du facteur de renforcement du module de conservation en fonction de la fréquence pour les différents bionanocomposites.

Figure III.5: Thermogrammes **a)** ATG, **b)** DTG de la PCL et des différents bionanocomposites (5% en masse).

Figure III.6: Evolution du module d'Young en fonction des différentes argiles pour les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT : 5 % en masse.

Figure III.7: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction des différentes argiles pour la PCL et les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT : 5 % en masse.

Figure IV.1: Spectres IR-TF de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9, enregistrés dans la région $3500-600\text{ cm}^{-1}$ avant et après 100 kGy d'irradiation.

Figure IV.2: Spectres IR-TF; **a)** PCL et **b)** bionanocomposite PCL-SP9 en fonction de la dose de radiation gamma enregistrés dans les régions: **1)** $1800-1650\text{ cm}^{-1}$ et **2)** $3500-3400\text{ cm}^{-1}$.

Figure IV.3 : Spectres IR-TF de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 après 100 kGy de radiation gamma enregistrés dans les régions : **a)** $1850-1650\text{ cm}^{-1}$ et **b)** $3500-3400\text{ cm}^{-1}$.

Figure IV.4. Evolution de l'indice de scission de chaînes (IS) de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant et après irradiation à 25 et 100 kGy.

Figure IV.5 : Thermogrammes DSC; **a)** PCL et **b)** bionanocomposite PCL-SP9, avant et après irradiation gamma à différentes doses.

Figure IV.6. Evolution de l'indice de cristallinité de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant et après gamma irradiation 50 et 100 kGy.

Figure IV.7. Thermogrammes **a)** ATG et **b)** DTG de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant irradiation et après 100kGy.

Figure IV.8. Micrographies en MEB de la surface fracturée de la PCL avant **(a)** et après 100 kGy **(b)** avec une amplification de 5000x.

Figure IV.9. Micrographies en MEB de la surface fracturée du bionanocomposite PCL-SP9 avant **(a)** et après 100 kGy **(b)** avec une amplification de 5000x.

Figure V.1: Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9.

Figure V.2: Spectres IR-TF des films PCL avant et après 48 et 312 heures d'exposition en vieillissement hygrothermique enregistrés dans les trois régions : **a):** $3500-800\text{ cm}^{-1}$ **b):** $1800-1650\text{ cm}^{-1}$ et **c):** $3500-3400\text{ cm}^{-1}$.

Figure V.3: Spectres IR-TF des films PCL-SP9 avant et après 48 et 312 heures d'exposition au vieillissement hygrothermique enregistrés dans les trois régions: **a):** $1500-800\text{ cm}^{-1}$ **b):** $1900-1600\text{ cm}^{-1}$ et **c):** $3000-2800\text{ cm}^{-1}$.

Figure V.4: Spectres IR-TF de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 après 312 heures d'exposition en vieillissement hygrothermique enregistré dans la région $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$.

Figure V.5: Thermogrammes DSC; **a)** PCL et **b)** PCL-SP9 avant et après 312h d'hydrolyse à $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 90% HR.

Figure V.6: Evolution du module de conservation G: PCL et PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition.

Figure V.7: Evolution de la contrainte à la rupture de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition.

Figure V.8: Evolution module d'Young de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition.

Figure V.9: Micrographies en MEB de la surface fracturée de la PCL avant (**a**) et après 312h (**b**) avec une amplification de 20000x.

Figure V.10: Micrographies en MEB de la surface fracturée du bionanocomposite PCL-SP9 avant (**a**) et après 312h (**b**) avec une amplification de 20000x.

Liste des schémas

Schéma I.1: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par voie cationique.

Schéma I.2: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par voie anionique

Schéma I.3: Réaction de rétroscission ou transestérification intramoléculaire.

Schéma I.4: Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire.

Schéma I.5: Schéma réactionnel de la ROP de l' ϵ -caprolactone amorcé par un alcoolate organométallique.

Schéma I.6: La polymérisation par voie enzymatique de différentes lactones.

Schéma I.7: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de lactone amorcée par voie enzymatique.

Schéma II.1: L'irradiateur pilote de CRNA.

Schéma IV.1: Mécanisme de dégradation sous irradiation gamma de la PCL dans l'air à température ambiante.

Schéma V.1: Mécanisme de dégradation hydrolytique de la polycaprolactone.

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les différentes applications de la PCL.

Tableau II.1: Principales propriétés de la PCL utilisée.

Tableau II.2 : Caractéristiques principales de la Cloisite 30B.

Tableau II.3: Caractéristiques principales de la Sépiolite.

Tableau II.4 : Caractéristiques principales de l'Halloysite.

Tableau II.5: Formulations et codes utilisés pour les différents bionanocomposites PCL/Argiles.

Tableau II.6: Formulations et codes utilisés pour les échantillons irradiés.

Tableau II.7: Formulations et codes utilisés pour la dégradation hygrothermique.

Tableau III.1: Résultats ATG de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT.

Tableau III.2: Propriétés mécaniques en traction de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT.

Tableau III.3: Valeurs du taux d'absorption d'eau de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT.

Tableau IV.1. Les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la PCL.

Tableau IV.2. Masses molaires moyennes en poids (\bar{M}_w), en nombre (\bar{M}_n), et en viscosité (\bar{M}_v) et indice de polydispersité (IP) pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9 en fonction de la dose de radiation gamma.

Tableau IV.3. Résultats du test de solubilité dans le chloroforme, de la PCL et du bionanocomposite à 100 kGy.

Tableau IV.4: Evolution de la température de cristallisation (T_c), de la température de fusion (T_f), et de l'indice de cristallinité (X_c) en fonction de la dose de radiation gamma pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9.

Tableau IV.5: Evolution des températures de dégradation ($T_{5\%}$), ($T_{50\%}$) de perte de masse et le pourcentage de résidu en fonction de la dose de radiation gamma pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9.

Tableau V.1. Évolution des températures fusion (T_f), et de l'indice de cristallinité (X_c) en fonction du temps d'exposition à 45°C et 90% HR.

Tableau V.2: Valeurs des températures de décomposition à 5 % et 50 % de perte de masse et du résidu à 700°C pour la PCL et PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition en vieillissement hygrothermique.

Tableau V.3: Propriétés mécaniques de la PCL et des bionanocomposites PCL-SP9 à différents temps d'exposition.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nos jours, les polymères biodégradables ont reçu un intérêt croissant en raison des préoccupations environnementales [1]. Le renforcement de cette famille de polymères par des nanocharges argileuses de structure chimique et de facteur de forme différents est considéré comme l'une des meilleures voies pour améliorer les propriétés du polymère, étendant ainsi ses applications dans de nombreux domaines scientifiques et industriels [2–6]. La plupart des travaux de recherche menés ont été consacrés aux nanocomposites à base des nanocharges lamellaires, en utilisant notamment la montmorillonite organiquement modifiée Cloisite 30B (C30B) en raison de son facteur de forme élevé de 600 à 1000 [7]. Récemment, d'autres types de nanocharges argileuses ont fait l'objet d'un grand intérêt de la part de nombreux chercheurs, dont la sépiolite (SP9) qui est une sorte de nanocharge fibreuse constituée de couches tétraédriques (T) continues mais régulièrement inversées, d'où, une interruption des couches octaédriques (O) qui se produit à chaque fois qu'il y a une inversion des couches tétraédriques, avec un facteur de forme compris entre 10 et 20 [8,9]. D'autre part, des nanocharges tubulaires ont également été testées, dont les nanotubes d'halloysite (HNT); l'HNT est un phyllosilicate de type 1:1, composé de double couche d'aluminium, de silicium, d'hydrogène et d'oxygène avec un facteur de forme de 10 à 50 [10–12]. Souvent, les matériaux nanocomposites polymères/Argiles se caractérisent par de meilleures performances que les polymères seuls ou composites et qui se traduisent essentiellement par une amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et barrières [13–16]. Cette nouvelle classe de polymères nanocomposites offre un champs d'applications technologiques plus vaste touchant divers secteurs d'activités comme l'automobile, les emballages alimentaires, le biomédical et la tenue au feu [17]. De plus, ce gain en propriétés est obtenu avec de très faibles quantités de nanocharges allant de 1 à 5 % en poids, alors que pour les composites conventionnels, le taux de charge se situe entre 30 à 40% en poids [18]. Parmi les polymères biodégradables les plus utilisés, on trouve la polycaprolactone (PCL) qui est un polymère biocompatible et qui présente une bonne aptitude au traitement et une miscibilité avec divers polymères [19,20]. Il est donc utilisé dans de nombreuses applications industrielles impliquant principalement les emballages alimentaires et les domaines médical et pharmaceutique [21,22].

Cependant, ces applications font confronter les matériaux aux différents paramètres climatiques et environnementaux tels que les rayons UV, les rayons gamma, la température,

l'humidité, la pluie, les agressions chimiques, etc.; [23,24] qui peuvent entraîner seuls ou combinés, une "dégradation" des nanocomposites. Celle-ci se manifeste notamment, par une décoloration et surtout une perte des propriétés fonctionnelles pouvant aller jusqu'à une fragilisation du matériau, limitant ainsi ses performances et sa durée de vie [25].

En conséquence, l'étude de la durabilité des nanocomposites est donc un élément important pour comprendre non seulement les mécanismes de dégradation mis en jeu, mais également, évaluer la durée de vie. Cependant, la problématique de la dégradation des nanocomposites n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux scientifiques comme l'ont été les aspects liés à la synthèse des polymères nanocomposites et l'étude des relations structure/propriétés [26]. Selon la littérature [27–30], très peu de résultats sont publiés sur la durabilité des bionanocomposites PCL-SP9 dans divers milieux environnementaux, plus particulièrement sous rayonnement gamma et en vieillissement hygrothermique, ce qui donne un intérêt particulier à ce sujet.

C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail de thèse dont les principaux objectifs s'articulent autour de deux parties:

1. Une étude sur les relations structure/propriétés de bionanocomposites PCL/argiles de type Cloisite 30B (C30B), Sépiolite (SP9) et Halloyiste algérienne (HNT) préparés par voie fondue.
2. Une étude sur la durabilité de ces bionanocomposites dans différents environnements tels que l'irradiation gamma et le vieillissement hygrothermique.

Pour réaliser ces deux objectifs principaux, de nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice ainsi que les propriétés des bionanocomposites avant et après vieillissement comprenant les mesures rhéologiques, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie IR-TF, la chromatographie d'exclusion stérique (CES), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la thermogravimétrie (ATG), les tests de traction et l'analyse mécanique dynamique (DMA).

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres;

- *Le premier* chapitre est un rappel bibliographique dans lequel nous avons présenté en première partie; la Polycaprolactone et les trois argiles utilisées dans notre travail. Quelques rappels bibliographiques sur les propriétés des bionanocomposites à matrice polycaprolactone sont également rapportés. La deuxième partie porte sur l'étude de la dégradation de la PCL dans différents environnements (irradiation gamma et vieillissement hygrothermique).

- *Le deuxième* chapitre est relatif à la présentation des matériaux utilisés, la préparation des échantillons, les différents modes de vieillissement et la description des techniques expérimentales utilisées.
- *Le troisième* chapitre est consacré à l'étude de la relation structure/propriétés des bionanocomposites PCL/Argiles élaborés en fondu.
- *Le quatrième* chapitre présente les résultats de l'effet des radiations gamma sur la structure, la masse molaire, la morphologie et les propriétés thermiques des bionanocomposites PCL-SP9.
- *Le cinquième et le dernier* chapitre est axé sur l'étude de la dégradation hygrothermique accélérée des matériaux PCL-SP9 dans une enceinte de vieillissement climatique.
- Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] L. S. Nair and C. T. Laurencin, “Biodegradable polymers as biomaterials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 762–798, 2007.
- [2] M. S. Nikolic, M. Mitric, A. Dapcevic, and J. Djonlagic, “Viscoelastic properties of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites in solid and in melt state,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, pp. 1–12, 2016.
- [3] S. Sinha Ray and M. Okamoto, “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, pp. 1539–1641, 2003.
- [4] L. N. Ludueña, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, “Effect of the type of clay organo-modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, pp. 2648–2657, 2013.
- [5] L. Zaidi, S. Bruzard, A. Bourmaud, P. Médéric, M. Kaci, and Y. Grohens, “Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide / Cloisite 30B nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, pp. 1357–1365, 2009.
- [6] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J.C. Quantin, A.S. Caro-Bretelle, and C. Delaite, “Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 75, pp. 142–162, 2016.
- [7] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, “A review on polymer-layered silicate nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, pp. 1119–1198, 2008.
- [8] A. Chikh, A. Benhamida, M. Kaci, I. Pillin, and S. Bruzard, “Synergistic effect of compatibilizer and sepiolite on the morphology of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene succinate) blends,” *Polym. Test.*, vol. 53, pp. 19–28, 2016.
- [9] J. B. Olivato, J. Marini, E. Pollet, F. Yamashita, M. V. E. Grossmann, and L. Avérous, “Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, pp. 250–256, 2015.
- [10] D. Rawtani and Y. K. Agrawal, “Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 282–295, 2012.
- [11] Y. Zhao, E. Abdullayev, A. Vasiliev, and Y. Lvov, “Halloysite nanotubule clay for efficient water purification,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 406, pp. 121–129, 2013.
- [12] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, and B. Delvaux, “Halloysite clay minerals – a review,” *Clay Miner.*, vol. 40, pp. 383–426, 2005.

- [13] L. N. Ludueña, J. M. Kenny, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, “Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 215–223, 2011.
- [14] N. Khitas, K. Aouachria, and M. T. Benaniba, “Blending and plasticising effects on the behaviour of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone),” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 26, pp. 337–345, 2018.
- [15] T. Wu, T. Xie, and G. Yang, “Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, pp. 105–110, 2009.
- [16] Q. Liu and D. Chen, “Viscoelastic behaviors of poly(ϵ -caprolactone)/attapulgite nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, pp. 2046–2050, 2008.
- [17] M. Zanetti, S. Lomakin, and G. Camino, “Polymer layered silicate nanocomposites,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 179, pp. 1–9, 2000.
- [18] N. T. Dintcheva, S. Al-malaika, and F. P. La Mantia, “Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene / clay nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, pp. 1571–1588, 2009.
- [19] H. Peng, Y. Han, T. Liu, W. Chauhari, and C. He, “Thermochimica Acta Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide / polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation,” *Thermochim. Acta*, vol. 502, pp. 1–7, 2010.
- [20] M. S. Nikolic, R. Petrovic, D. Veljovic, V. Cosovic, N. Stankovic, and J. Djonlagic, “Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 97, pp. 198–209, 2017.
- [21] M. Paula, I. Diego, R. Dionisio, G. Vinhas, and S. Alves, “Gamma irradiation effects on polycaprolactone / zinc oxide nanocomposite films,” *Polímeros*, vol. 29, pp. 1–7, 2019.
- [22] D. S. Jones, J. Djokic, C. P. McCoy, and S. P. Gorman, “Effects of storage on thermomechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) blends containing poly(vinyl pyrrolidone/iodine),” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 29, pp. 371–379, 2000.
- [23] T. Aouat, M. Kaci, J.-M. Lopez-Cuesta, E. Devaux, and M. Mahlous, “The effect of gamma-irradiation on morphology and properties of melt-spun poly (lactic acid)/cellulose fibers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 160, pp. 14–23, 2019.
- [24] M. Kaci, H. Djidjelli, and T. Boukedami, “Study of the effect of gamma irradiation on the structure and properties of metallocene linear low density polyethylene containing hindered amines,” *Polym. Bull.*, vol. 60, pp. 387–395, 2007.
- [25] C. Remili, M. Kaci, S. Kachbi, S. Bruzaud, and Y. Grohens, “Photo-oxidation of

- Polystyrene / Clay Nanocomposites Under Accelerated UV Exposure: Effect on the Structure and Molecular Weight,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, pp. 2868–2875, 2009.
- [26] M. S. Nikolic, N. Djordjevic, and J. Rogan, “Influence of clay organic modifier on morphology and performance of poly (ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 80, pp. 529–547, 2015.
- [27] V. Berthé, L. Ferry, J. C. Bénézet, and A. Bergeret, “Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 262–269, 2010.
- [28] A. Nawaz, F. Hasan, and A. A. Shah, “Degradation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) by a newly isolated *Brevundimonas* sp. strain MRL-AN1 from soil,” *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 362, pp. 1–7, 2015.
- [29] K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, and L. Ferreri, “Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 2049–2056, 2010.
- [30] G. Zhu, Q. Xu, R. Qin, and H. Yan, “Effect of γ -radiation on crystallization of polycaprolactone,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 74, pp. 42–50, 2005.

Chapitre I: Rappels bibliographiques

Sommaire

Partie A. Les bionanocomposites à matrice biodégradable

I.1. Les polymères biodégradables

I.1.1. Production des polymères biodégradables

I.1.2. La polycaprolactone: Synthèse et propriétés

I.1.3. Applications de la polycaprolactone

I.2. Les argiles

I.2.1. Définition et minéralogie des argiles

I.2.2. Classification des argiles

I.2.3. Les argiles lamellaires

- Montmorillonite modifiée (C30B)

I.2.4. Les argiles fibreuses

- Sépiolite

I.2.5 Les argiles tubulaires

- Halloysite

I.3. Les nanocomposites

I.3.1. Techniques d'élaboration des nanocomposites

I.3.2. Structure des nanocomposites

I.4. Les bionanocomposites PCL/Argiles

Partie B. Dégradation des bionanocomposites PCL/Argiles

I.1. Définition de la dégradation

I.2. Différents modes de dégradation

I.2.1. Dégradation radiochimique

1. Irradiation gamma de la PCL et des bionanocomposites à base de PCL

I.2.2. Dégradation hygrothermique

2. Vieillissement hygrothermique de la PCL et des bionanocomposites à base de PCL

Références bibliographiques

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Dans ce premier chapitre du manuscrit, deux parties seront présentées, permettant d'introduire les différents aspects abordés durant l'étude. La première partie consiste à présenter les nanocomposites à matrice biodégradable, en particulier les principaux matériaux utilisés: la Polycaprolactone (PCL) et les trois différentes nanocharges dont la Cloisite 30B (C30B), la Sépiolite (SP9) et l'Halloysite (HNT), leurs principales propriétés, caractéristiques et applications seront énoncées, les différentes méthodes d'amélioration des matériaux seront aussi passées en revue, à savoir les nanocomposites à matrice polymère et à renfort d'argile. La seconde partie est consacrée à la durabilité des bionanocomposites Polycaprolactone/Argiles dans différents milieux, notamment le vieillissement radiochimique et hygrothermique des matériaux.

Partie A. Les bionanocomposites à matrice biodégradable

I.1. Les polymères biodégradables

I.1.1. Production des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone (CO_2), de méthane (CH_4), d'eau (H_2O) et éventuellement d'une nouvelle biomasse non toxique; le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes (bactéries, champignons...) dans des conditions bien spécifiques [1].

Les bioplastiques représentent environ 1% de 359 millions de tonnes de plastique produit annuellement. Mais avec l'augmentation de la demande et l'émergence des biopolymères, le marché des bioplastiques ne cesse de croître et de se diversifier. Selon les dernières données, la capacité de production mondiale de bioplastiques aurait dû passer d'environ 2,11 millions de tonnes en 2019 à environ 2,43 millions de tonnes en 2024 (**Figure I.1**).

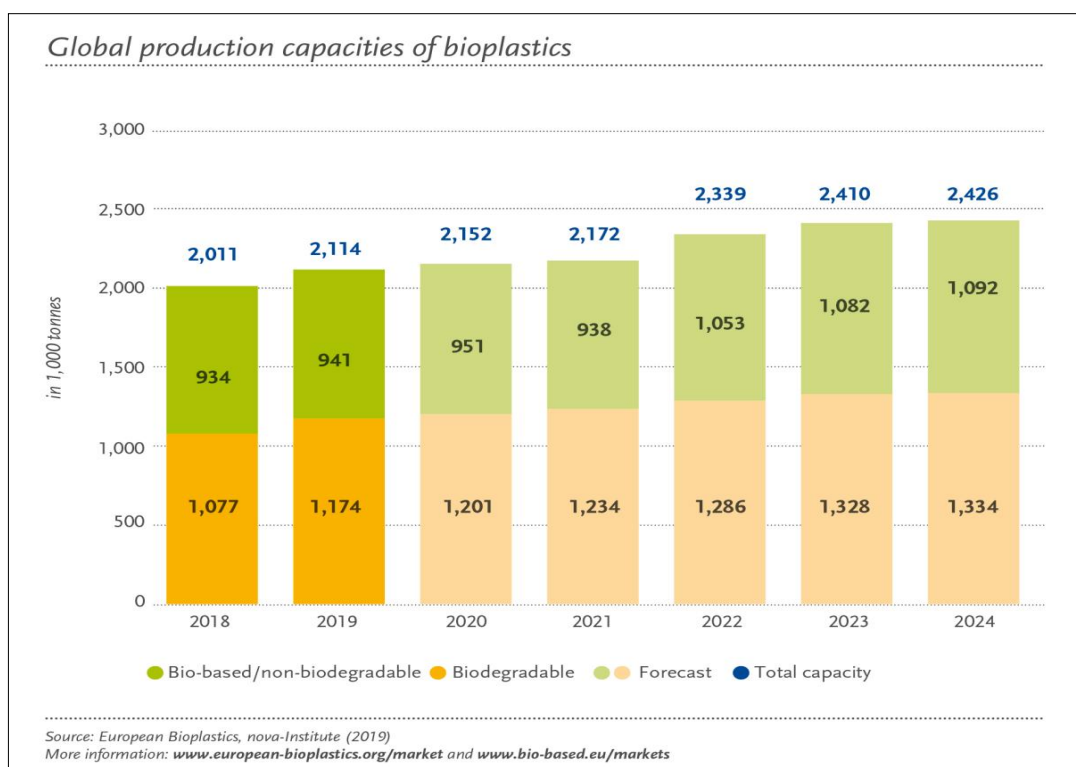


Figure I.1: Evolution de la production mondiale des matières plastiques (2018-2024) [2].

Différentes classifications de polymères biodégradables sont proposées selon l'origine de la matière première et les voies de synthèse d'après **L. Avérous** [3]. La **Figure I.2** permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables: les agro-polymères et les biopolymères.

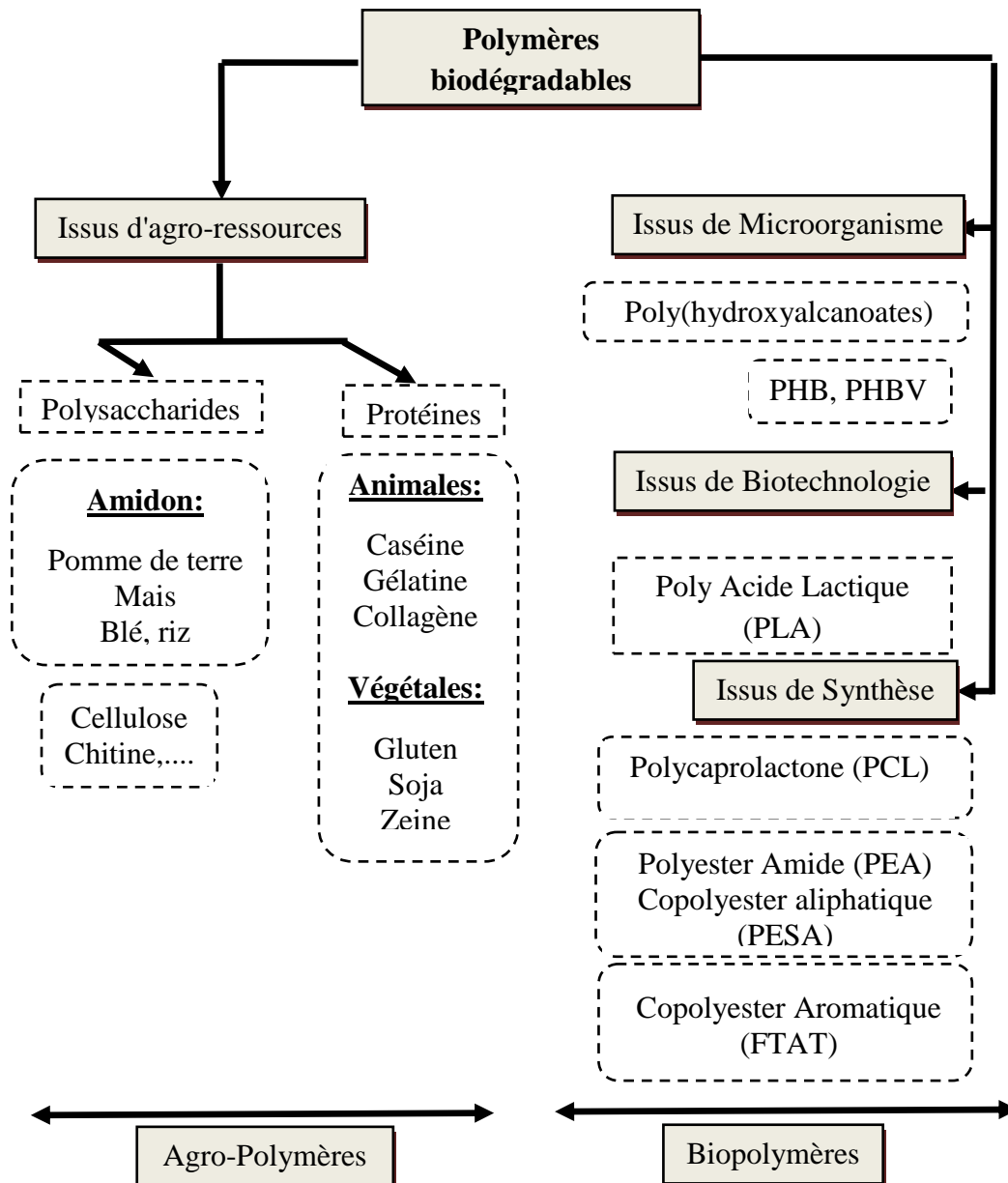


Figure I.2: Classification des polymères biodégradables [3].

- Les agro-polymères extraits directement de la biomasse et leurs dérivés. On trouve les polysaccharides et les protéines [3,4].
- Les biopolymères sont produits soit par des microorganismes obtenus principalement par fermentation (PHBV), soit par des monomères renouvelables (PLA) ou issus de la pétrochimie (PCL) [3,5].

Les trois plus grands domaines d'application des biopolymères sont le domaine médical, le domaine agricole et l'emballage.

▪ Applications médicales [6,7]

- Système à libération contrôlée des substances actives;
- Implant en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire;
- Libération contrôlée des médicaments;
- Fils chirurgicaux résorbables.



▪ Applications agricoles

- La libération contrôlée de pesticides et de nutriments;
- La protection des graines;
- Films de paillage agricoles;
- Godets pour plants.



▪ Emballage [8]

- Emballage alimentaire;
- Emballage industriel.



I.1.2. La polycaprolactone: Synthèse et propriétés

La Polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique, hydrophobe et biodégradable [9]. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique. La PCL se solubilise très facilement dans des solvants tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou le benzène mais reste insoluble dans les alcools, les éthers de pétrole ou l'eau [10]. C'est un matériau résistant et flexible dont la température de transition vitreuse (T_g) est d'environ -60°C et un point de fusion proche de 60°C [11].

- Méthode de synthèse de la poly(ϵ -caprolactone)

➤ Synthèse par voie chimique

La PCL peut être synthétisée suivant deux méthodes: la polycondensation de l'acide 6-hydroxyhexanoïque, appelé aussi acide 6-hydroxycaproïque, ou la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone. Peu d'articles décrivent les détails de la polymérisation de la PCL par polycondensation. Cela s'explique par le fait que la polymérisation par ouverture de cycle permet d'obtenir un polymère aux propriétés mieux contrôlées. C'est pourquoi la plupart des études se sont portées sur ce dernier type de polymérisation.

1. Polymérisation par ouverture de cycle (ROP)

Trois mécanismes principaux sont décrits dans la littérature pour expliquer la polymérisation par ouverture de cycle de ϵ CL.

1.1. Polymérisation cationique de l' ϵ -caprolactone

Les amorceurs utilisables sont nombreux et leur choix dépend de la polymérisabilité du monomère. En effet, la capacité de l'amorceur à activer le monomère, la réactivité des centres actifs propagateurs est étroitement déterminée par la nature de l'anion, issu du système d'amorçage. On peut classer les amorceurs utilisés en polymérisation cationique par ouverture de cycle en quatre groupes:

- Acides protoniques (HCl , RCO_2H , RSO_3H ,...)
- Acides de Lewis (AlCl_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , ...)
- Agents d'alkylation ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2^{(+)(-)}\text{SbF}_6$, ...)
- Agents d'acylation ($\text{CH}_3\text{CO}^{(+)(-)}\text{SbF}_6$).

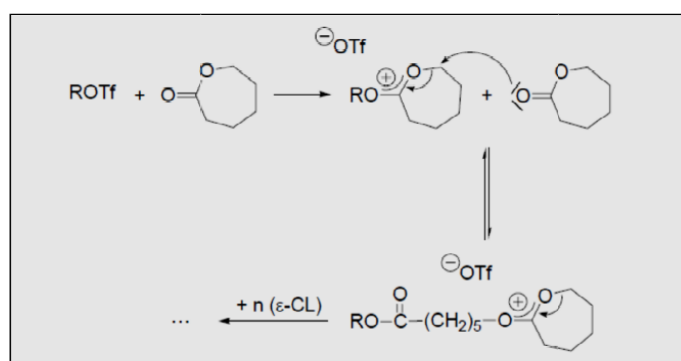


Schéma I.1: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par voie cationique [12].

Le mécanisme de la polymérisation cationique des lactones qui avait d'abord été proposé par **Cherdron et al.** [13], a longtemps été considéré comme exact, il consistait en une attaque électrophile sur l'oxygène endocyclique de la lactone qui entraînait la rupture de la liaison acyl-oxygène avec formation d'un ion acyl-carbonium susceptible de propager la réaction.

Ce mécanisme a été remis en cause par **Hofman et al** [14], en 1984. En effet, une analyse des bouts de chaînes polymères par RMN et par IR-TF montrait l'existence d'extrémités fonctionnalisées ester de méthyle. **Hofman** [14], suggérait alors que le mécanisme réel procédait par un intermédiaire, un di-alkoxy carbocation cyclique. La lactone

est en fait méthylée (l'oxygène exo cyclique de la lactone) dans un premier temps puis on assiste à la rupture de la liaison oxygène-alkyle de l'hétérocycle [15].

1.2. Polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactone

L'avantage de la polymérisation anionique réside dans la vitesse de la réaction de polymérisation qui est nettement plus élevée [15], en comparaison avec la polymérisation cationique.

Les amorceurs les plus couramment employés sont :

- Des hydroxydes : KOH, CsOH,...
- Des dérivés organométalliques : BuLi, carbonyle de Na,...
- Des carboxylates : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{PhCO}_2^- \text{NR}_4^+$
- Des alcoolates de métaux alcalins : CH_3ONa , TBuOK,...

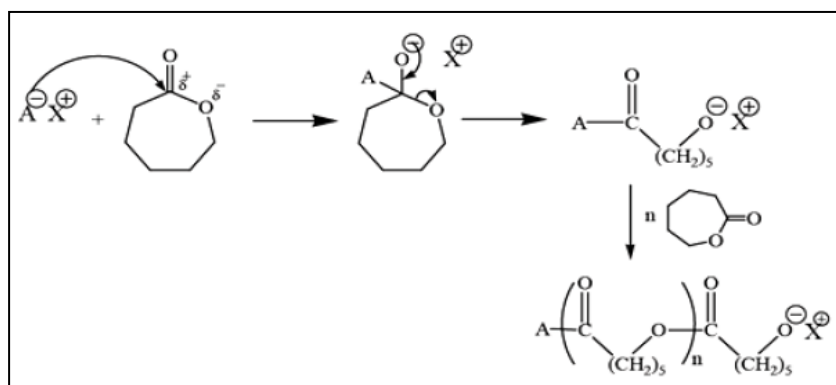


Schéma I.2: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par voie anionique [15].

Ce mécanisme repose sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électrophile de la fonction carbonyle du monomère, suivie d'un clivage de la liaison oxygène-acyle. Le centre actif est donc un alcoolate.

La propagation procède donc par des espèces actives de type alcoolates. Ce mécanisme a été confirmé par les études de **Kircheldort** et d'**Hofman** [16] qui ont prouvé par RMN l'existence des groupements ester de méthyle et hydroxyle aux extrémités des polymères amorcés par du méthanolate de potassium.

- Réactions secondaires

- Réaction de rétroscission

Aussi nommée "transestérification intramoléculaire", conduit à des oligomères cycliques par l'attaque du centre actif d'un carbone de sa propre chaîne polymère. Cela se traduit, par une baisse des masses molaires et un indice de polymolécularité qui reste constant (lorsque les oligomères cycliques sont extraits) (**Schéma I.3**).

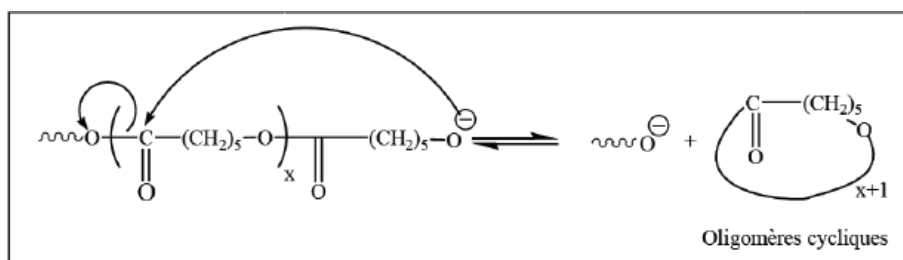


Schéma I.3: Réaction de rétroscission ou transestérification intramoléculaire [17].

- Réaction de redistribution

Aussi nommée "transestérification intermoléculaire", c'est une attaque nucléophile du centre actif sur un site électrophile d'une autre chaîne polymère qui va induire la rupture de la liaison O-acyle. Dans ce cas, la masse molaire en nombre est constante et cela conduit à l'augmentation de l'indice de polymolécularité (**Schéma I.4**).

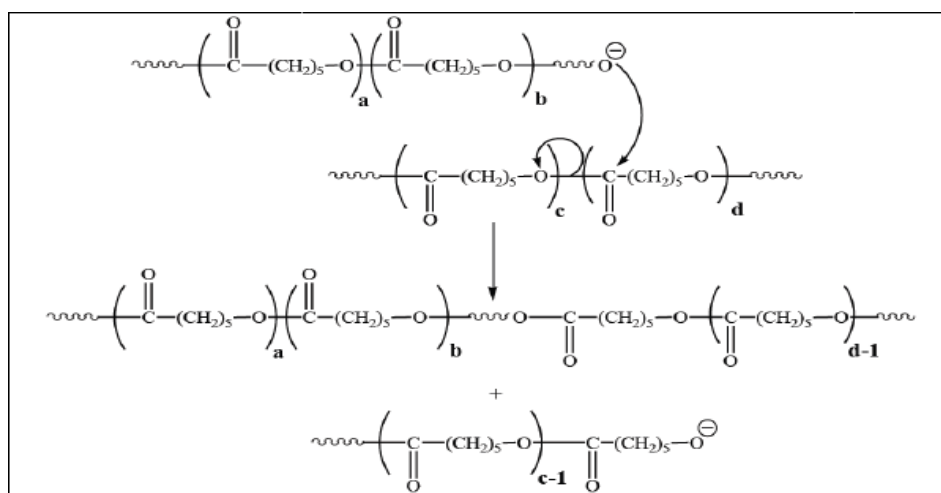


Schéma I.4: Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire [17].

1.3. Polymérisation par insertion-coordination de l'ε-caprolactone [18]

La polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion utilise généralement des alcoolates ou carboxylates de métaux comme l'aluminium, l'étain ou des

métaux de transitions dont l'électropositivité est plus faible que celle des métaux alcalins. Il en résulte que les liaisons carbone-métal ont un caractère plus covalent, ce qui entraîne une baisse de réactivité des centres actifs et par conséquent une limitation des réactions secondaires. Ceci permet un meilleur contrôle de la polymérisation mais donne également lieu à une diminution de la vitesse de polymérisation.

Les alcoolates de métaux de transition agissent selon un mécanisme en deux étapes de « coordination-insertion » (**Schéma I.5**). Lors de la première étape, l'alcoolate métallique (ROM) se coordonne au groupement carbonyle du monomère. La deuxième étape consiste en le clivage de la liaison Cacycle-O endocyclique avec insertion simultanée de la lactone au niveau de la liaison métal-oxygène.

La polymérisation est achevée par l'hydrolyse acide de la liaison métal-oxygène menant à la formation d'une fonction hydroxyle sur le bout de chaîne ω . La seconde extrémité de la chaîne (α) est déterminée par le groupement OR provenant de l'amorceur.

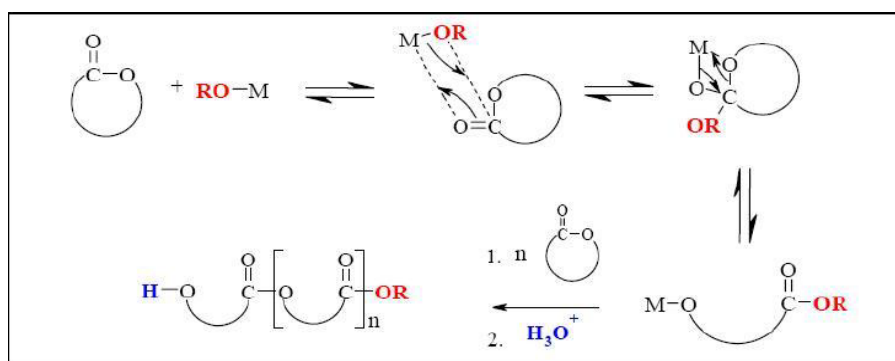


Schéma I.5: Schéma réactionnel de la ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par un alcoolate organométallique [19].

➤ Synthèse par voie enzymatique

Uyama et Kobayashi [20] ont montré qu'une grande variété des lactones donne accès par voie enzymatique aux polyesters correspondants (**Schéma I.6**). Des variations de cinétique de réaction sont observées: elles dépendent de l'enzyme qui a été utilisée et de la nature du substrat [21].

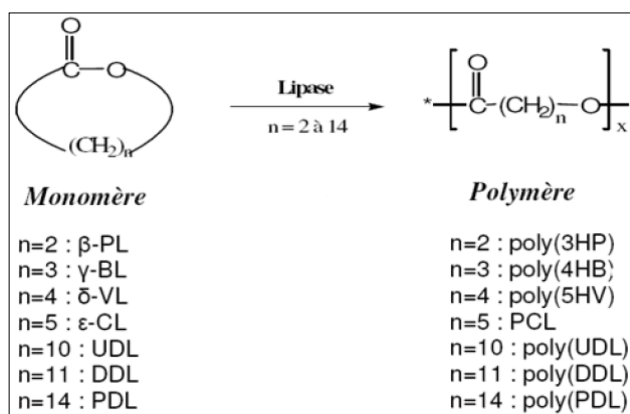


Schéma I.6: La polymérisation par voie enzymatique de différentes lactones [20].

1. Mécanisme de la polymérisation enzymatique

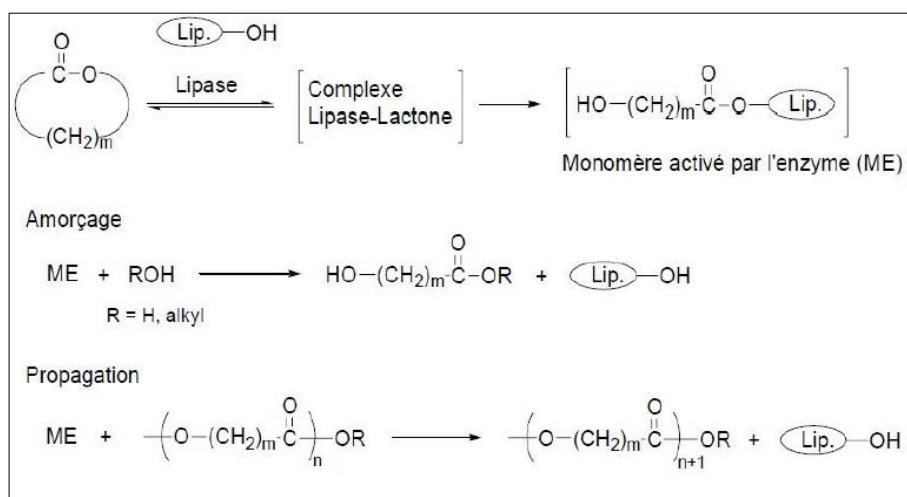


Schéma I.7: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de lactone amorcée par voie enzymatique [12].

Deux types de PCL sont à distinguer selon leur masse molaire. Le premier groupe, ayant des masses de quelques milliers de grammes par mole, et qui se trouve sous forme liquide, sert de précurseur pour les polyuréthanes, de diluant pour peintures, et de plastifiants pour les résines vinyliques. Le second type de PCL concerne celui de plus grande masse molaire (supérieure à 20000), qui possède de bonnes caractéristiques mécaniques [22].

Les deux principaux fabricants de PCL sont Union Carbide (USA) et Solvay (Belgique), qui le commercialisent respectivement sous les appellations TONE et CAPA [22].

I.1.3. Applications de la polycaprolactone

La PCL dispose d'une large gamme d'applications avec des propriétés intéressantes que l'on peut contrôler et étendre [23–26]. Le **tableau 1** résume ses principales applications.

Tableau I.1: Les différentes applications de la PCL.

Domaines	Applications
Chimie industrielle	-Additif - Peinture - Plastifiant
Biomédicale	- Préparation des dispositifs implantables à long terme. - Dispositifs de fixation orthopédiques. - Fil de suture
Industrie pharmaceutique et cosmétique	- Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs.
Agriculture	- Paillage

I.2. Les argiles

I.2.1. Définition et minéralogie des argiles

Les argiles, en général, sont des suites de décompositions des roches siliceuses, par désagréations physique et mécanique puis par altération chimique. Ce mot réunit deux notions, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. L'argile se présente sous forme de particules de petites dimensions ($< 2\mu\text{m}$) et contient souvent des minéraux non phyllosilicates (carbonates, quartz, feldspaths composés minéraux amorphes sous forme d'oxyde ou hydroxyde de fer et d'aluminium). Les minéraux argileux sont liés entre eux par des liaisons de natures très diverses, en formant des agrégats de tailles beaucoup plus grandes [27,28]. La structure minéralogique d'une particule d'argile est représentée en **Figure I.3**.

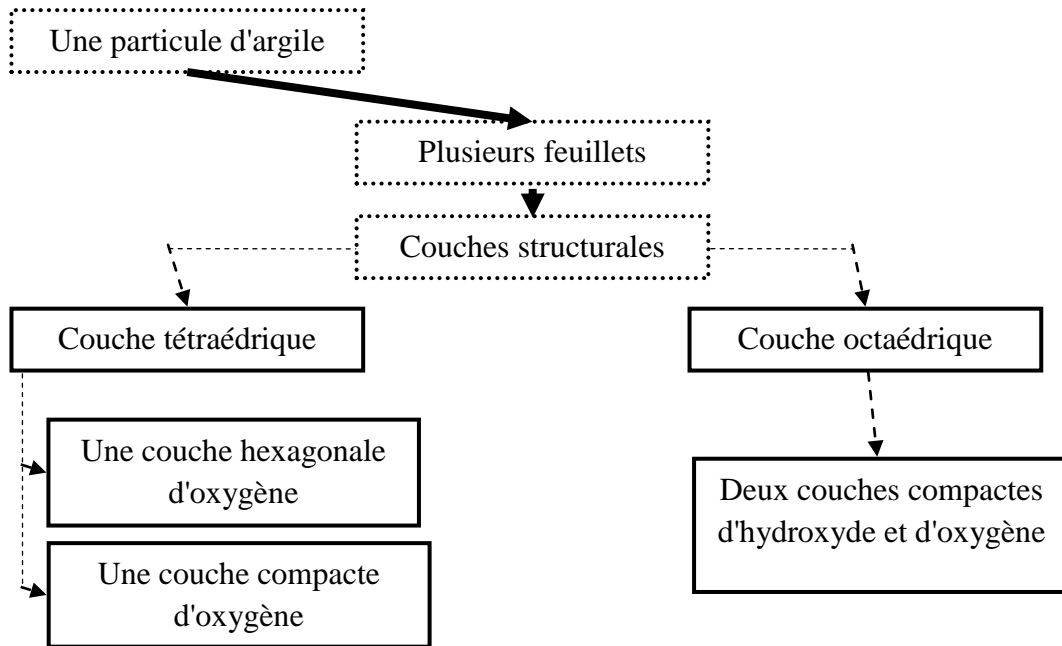


Figure I.3: Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile.

Leur structure est composée de deux unités (**Figure I.4**), la couche tétraédrique et la couche octaédrique. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

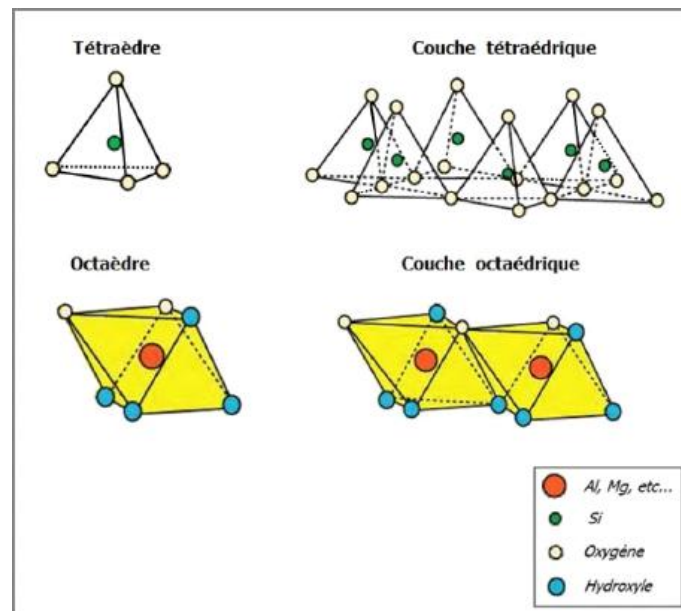


Figure I.4: Représentation d'un tétraèdre, une couche tétraédrique, d'un octaèdre et d'une couche octaédrique [29].

I.2.2. Classification des argiles

L'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (A.I.P.E.A) [30,31] a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde et de classer les minéraux argileux. Il est ainsi possible de classer les argiles en trois différents types selon :

- Le type de feuillets;
- La charge globale du feuillet;
- La nature des cations interfoliaires;
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

❖ Minéraux de type 1:1 ou (T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique de silicium et d'une couche octaédrique d'aluminium. Ce type d'empilement caractérise le groupe de la kaolinite avec une distance interfoliaire de 7 Å (**Figure I.5**).

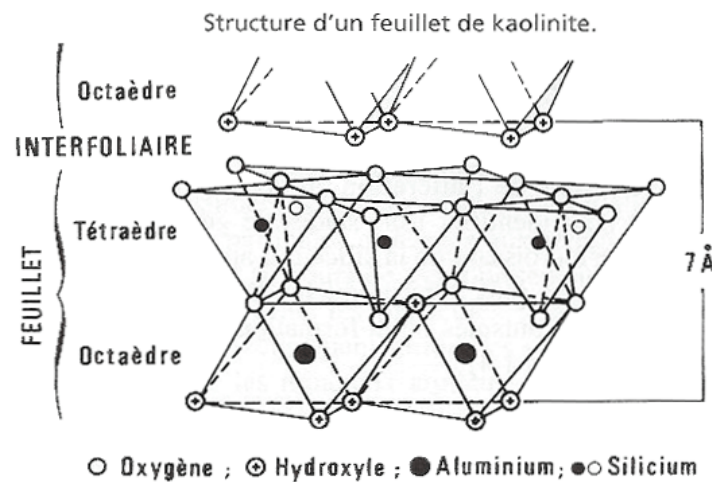


Figure I.5: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [32] .

❖ Minéraux de type 2:1 ou (T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques contenant du silicium prenant en sandwich une couche octaédrique contenant de l'aluminium. La distance interfoliaire est de l'ordre de 10 Å. A ce type correspondent les groupes de la montmorillonite, illite et saponite (**Figure I.6**).

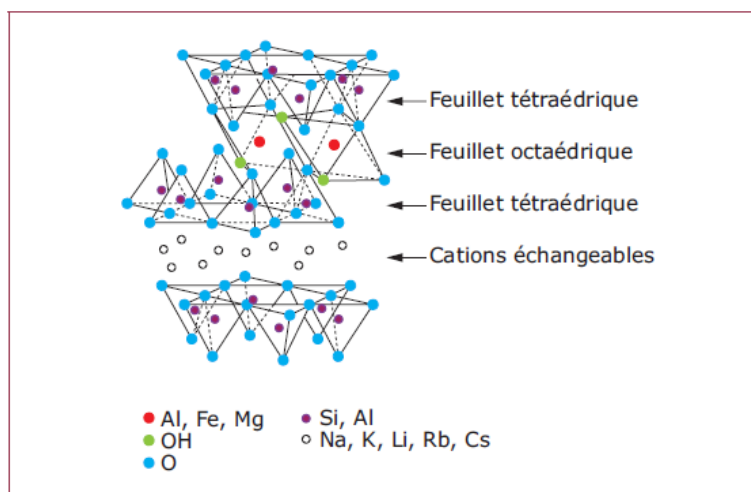


Figure I.6: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [32].

❖ Minéraux de type 2:1:1 ou (T-O-T-O)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T entre lesquels réside une couche octaédrique qualifiée de ce fait interfoliaire (famille des chlorites). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, ce qui donne un espace interbasal de 14 Å (**Figure I.7**).

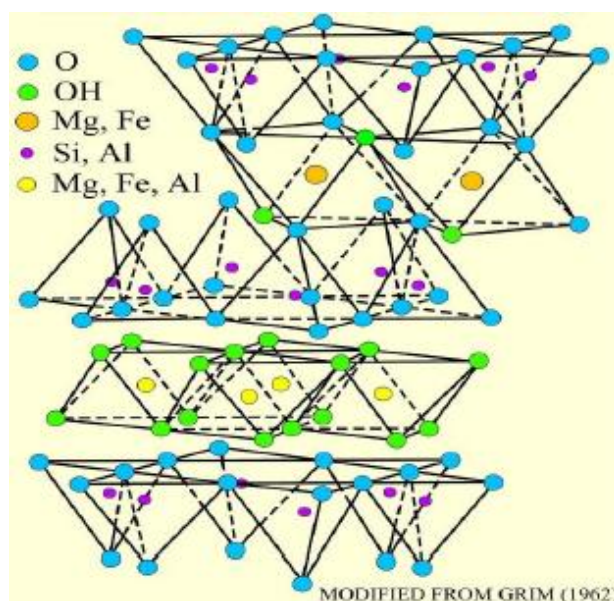


Figure I.7: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [32].

Dans cette présente étude, notre choix s'est porté sur trois nanocharges qui diffèrent par leurs facteurs de forme et leurs structures: lamellaire de type montmorillonite classiquement utilisée dans les bionanocomposites polymère/argile, fibreuse (Sépiolite) et tubulaire (Halloysite) qui sont actuellement à l'étude et ouvrent la porte à de nombreuses investigations et plusieurs articles scientifiques.

I.2.3. Les argiles lamellaires

La famille des argiles lamellaires constitue une grande catégorie des matériaux argileux, la variété de smectites notamment, la montmorillonite organiquement modifiée a été choisie pour être une partie de l'étude expérimentale qui suivra.

- *La montmorillonite naturelle (MMT)*

La montmorillonite a été découverte à Montmorillon (France) en 1847 par **Damour et Salvétat** [31] et identifiée par **Knight** en 1986 [32]. La montmorillonite fait partie de la famille des phyllosilicates 2:1 (**Figure I.8**), de formule générale d'une demi-maille $[Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33})]Si_4O_{10}(OH)_2$. Elle présente une structure en feuillets composée de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique [33]. Chaque feuillet individuel a une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur qui varie de 0,1 μm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme exceptionnel. Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions (Mg^{2+} ou Fe^{2+}).

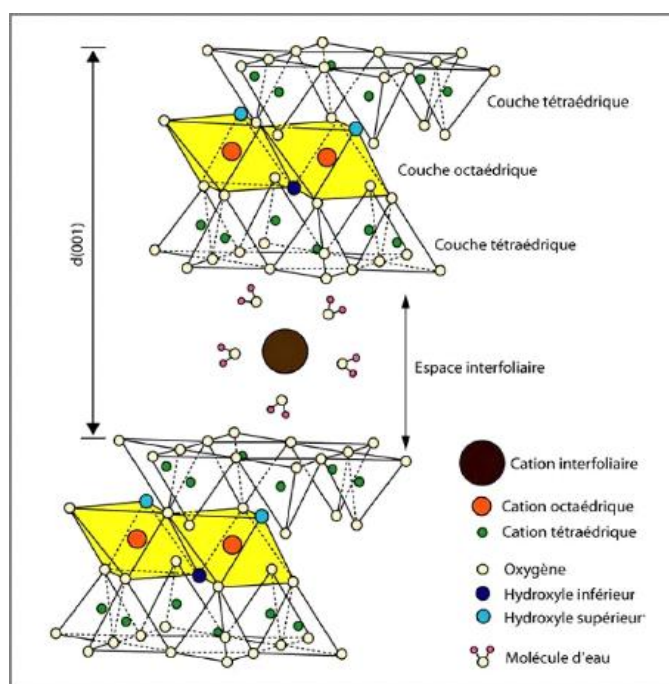


Figure I.8: Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite [34].

- **Montmorillonite organiquement modifiée (OMMT)**

Le procédé, appelé "organomodification", consiste à modifier les montmorillonites naturelles de manière à diminuer leur énergie de surface, de ce fait à améliorer la mouillabilité et la compatibilité entre la charge et la matrice polymérique. Généralement, la modification est réalisée par une réaction appelée "échange cationique" qui est la plus répandue. L'échange cationique consiste à échanger des cations inorganiques (Na^+ ou Ca^{2+}) dans l'espace interfeuillets par des tensioactifs (appelés organomodifiants) de type alkylammonium ou alkylphosphonium (**Figure I.9**). La substitution se produit en milieu aqueux car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. Le nombre total de cations échangeables, correspondant également au nombre de sites négatifs dans les feuillets de montmorillonite, est appelée "capacité d'échange cationique" (CEC) et elle s'exprime généralement en milliéquivalent par 100 g d'argile (meq/100 g) [34].

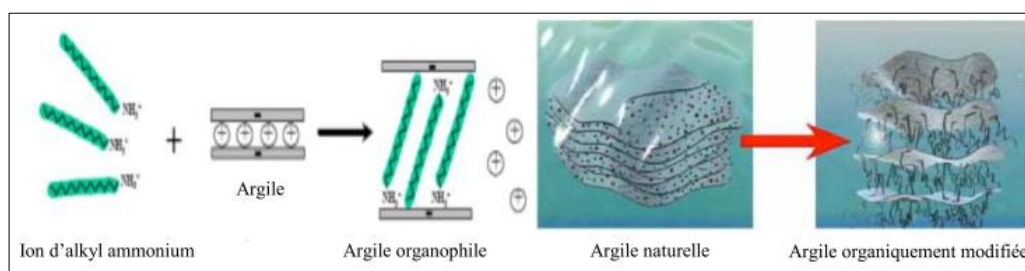


Figure I.9: Schéma de la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique [34].

I.2.4. Les argiles fibreuses

La classe des argiles fibreuses se compose de deux types qui diffèrent par leurs compositions chimiques et leurs longueurs du ruban [35]: la Sépiolite et la Palygorskite. Un ruban de huit octaèdres qui contient essentiellement du magnésium (Mg) comme cation échangeable pour la sépiolite, tandis que la palygorskite a un ruban de cinq octaèdres qui sont plus riches en aluminium (Al) que ceux de la sépiolite [36]. Les tétraèdres de silice (Si) sont inversés quand on passe d'un ruban à l'autre d'où la présence d'une structure en brique creuse. Les canaux créés par la disposition alternée des rubans sont remplis par de l'eau zéolitique [37]. Nous nous limiterons à la description de la sépiolite du fait que notre étude a porté sur ce minéral argileux.

- **Sépiolite**

La sépiolite est un phyllosilicate de type 2:1 de formule générale: $\text{Si}_{12} \text{Mg}_8(\text{OH})_4 \text{O}_{30}(\text{OH}_2)_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ [38]. Sa structure particulière en "pseudo-feuillets" ou "briques creuses" qui fait la différence par rapport aux autres phyllosilicates 2 :1 [39].

La sépiolite est composée de couches tétraédriques (T) continues mais régulièrement inversées, d'où, une interruption des couches octaédriques (O) qui se produit à chaque fois qu'il y a une inversion des couches tétraédriques, à cet égard, afin de compléter la neutralité des cations métalliques des extrémités de la couche octaédrique, il y a une adsorption des molécules d'eau (**Figure I.10**). Suite à l'inversion des tétraèdres et la discontinuité des couches octaédriques, la structure de la sépiolite contient des espaces vides appelés "les canaux", ce qui lui permet de classer cette argile comme fibreuse [40,41].

La dimension des canaux est de $3.7 \times 10.6 \text{ \AA}$, ils s'étendent tout au long de la direction de la fibre. Cette structure en briques creuses lui donne une surface spécifique très importante de plus de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [42]. Les trois types de molécules d'eau que la structure de la sépiolite contient sont: Eau zéolitique, eau de coordination et Groupe hydroxyles [43].

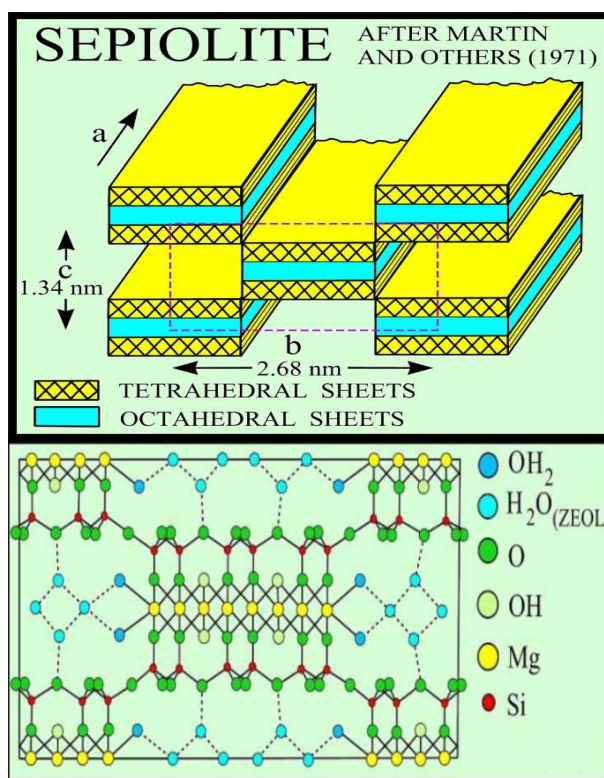


Figure I.10: Représentation schématique de la structure de la Sépiolite.

I.2.5. Les argiles tubulaires

Parmi la famille des argiles tubulaires, nous nous sommes intéressés à la description de l'halloysite (HNT) qu'on utilisera dans une partie de notre étude. L'halloysite a été décrite pour la première fois par **P. Berthier** en 1826, comme étant une argile minérale appartenant à la famille des kaolinites. La recherche sur les nanotubes d'halloysite a commencé dans les

années 1940 et la première publication était au milieu des années 1980 [44]. L'HNT a été largement étudiée surtout depuis ces dernières 20 années.

- **Halloysite**

L'halloysite est un phyllosilicate de type 1:1, composé de double couche d'aluminium, de silicium, d'hydrogène et d'oxygène; de formule générale: $[Al_2Si_2O_5(OH)_4, nH_2O]$ similaire à celle de la kaolinite; les feuillets sont séparés par une seule couche d'eau dans le cas de l'halloysite ce qui fait sa différence par rapport à la Kaolinite [45]. Le diamètre interne, externe et la longueur des nanotubes d'HNT sont entre 10-30 nm, 50-70 nm et 100-2000 nm, respectivement [46].

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles: les groupements internes et externes qui se situent entre les couches à l'intérieur et à la surface des nanotubes, respectivement [47] (Figure I.11).

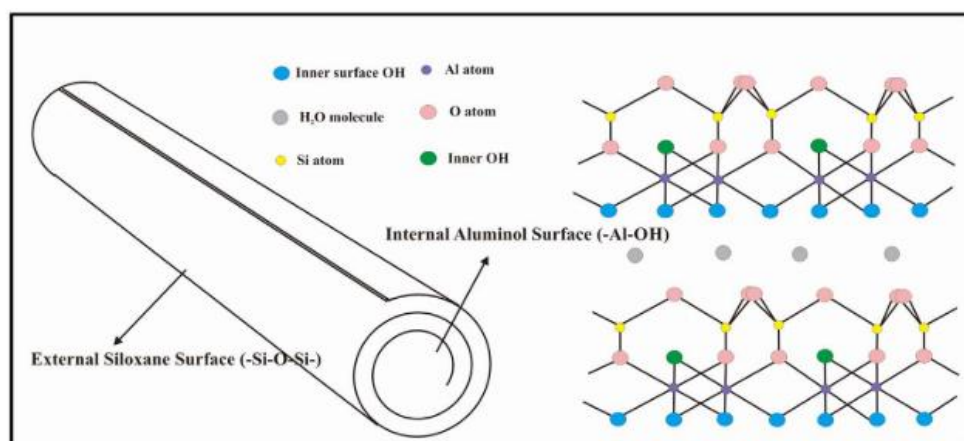


Figure I.11: Représentation schématique de la structure de l'Halloysite [44].

I.3. Les nanocomposites

Un nanocomposite Polymère/Argile est un matériau biphasé dont la phase de renfort présente au moins une dimension de taille nanométrique. Les nanoparticules (sphériques, feuillets ou de fibres) ajoutées en très faible quantité de masse, de 1 à 5%, permettent d'améliorer les propriétés de la matrice polymérique et de ce fait, les propriétés du composite [48].

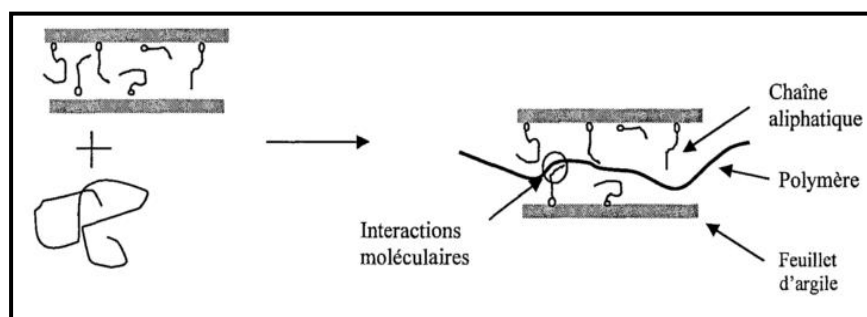


Figure I.12: Formation d'un nanocomposite.

I.3.1. Techniques d'élaboration des nanocomposites

La littérature met en avant trois méthodes principales de préparation des bionanocomposites: mélange à l'état fondu, mélange en solution et la polymérisation in situ.

- **Intercalation du polymère à l'état fondu**

Le principe consiste à mélanger directement la matrice avec l'argile en utilisant des dispositifs de mélange ordinaires: des extrudeuses ou des mélangeurs spéciaux. Les variables majeures à prendre en compte selon le polymère sont: la température de la masse fondue, le temps de séjour et la vitesse de cisaillement [49].

Pendant le recuit, les chaînes polymères diffusent dans les galeries entre les couches d'argile [50, 51] pour former un bionanocomposite d'une structure intercalée ou exfoliée, dépendant du degré de pénétration entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile.

La technique d'intercalation à l'état fondu est de plus en plus utilisée comme le moyen le plus efficace pour la préparation des bionanocomposites (Polymère/Argile), le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu a été rapporté pour la première fois en 1993, par **Vaia et al** [52]. Ce processus est plus économique et plus rentable en comparaison aux autres techniques.

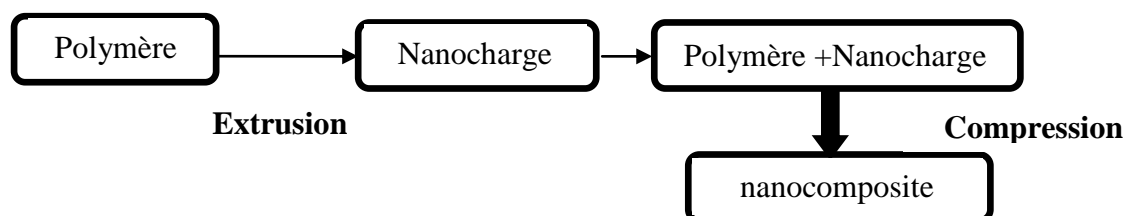


Figure I.13: Procédure de préparation des nanocomposites par voie fondue.

- **Intercalation de polymère en solution**

Le principe de cette méthode est basé sur un système de solvant dans le quel le polymère ou pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées [53]. Les couches silicates

sont tout d'abord dispersées et gonflées dans un solvant tels que l'eau, le chloroforme, le toluène ou un autre solvant organique capable de gonfler l'argile et de dissoudre le polymère. Par évaporation du solvant, on obtient alors le nanocomposite.

Toutefois, du point de vue industriel, cette technique implique l'utilisation de quantités importantes de solvants organiques, ce qui limite son application pour des raisons environnementales et économiques [1].

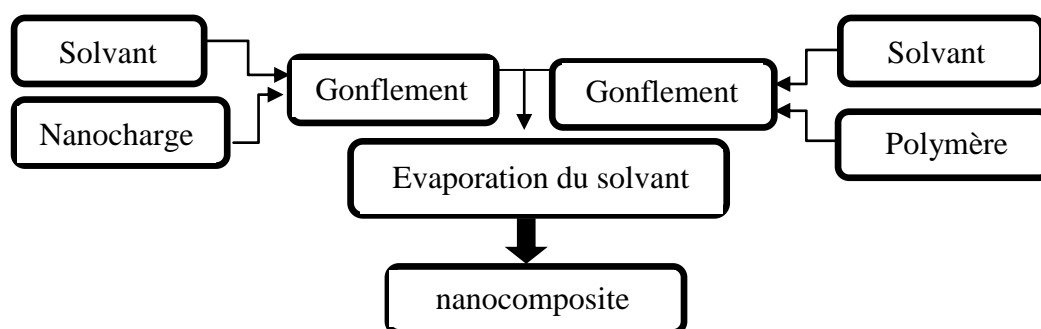


Figure I.14: Procédure de préparation des nanocomposites en solution.

- **Intercalation de polymère par la polymérisation in-situ**

Le principe de cette technique est très simple; la polymérisation s'effectue entre les feuillets de l'argile. Les couches silicates sont gonflées d'abord par le monomère puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées grâce aux feuillets par un simple chauffage, irradiation ou encore diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique. La polymérisation produit des polymères à longues chaînes dans les galeries d'argile conduisant à un nanocomposite.

La polymérisation in-situ a été la première technique utilisée pour synthétiser les matériaux nanocomposites à base de polyamide/argile aux Toyota Central Research Laboratories [54].

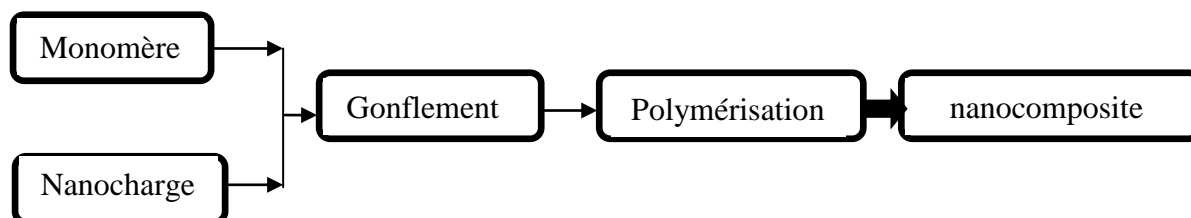


Figure I.15: Procédure de préparation des nanocomposites par polymérisation in situ.

I.3.2. Structure des nanocomposites [55]

L'interaction entre les particules d'argile et la matrice polymère peut mener à différents types de morphologies selon l'état de dispersion des chaînes polymères dans les galeries

d'argile. La **Figure I.16** illustre les principales morphologies de référence fréquemment évoquées dans la littérature.

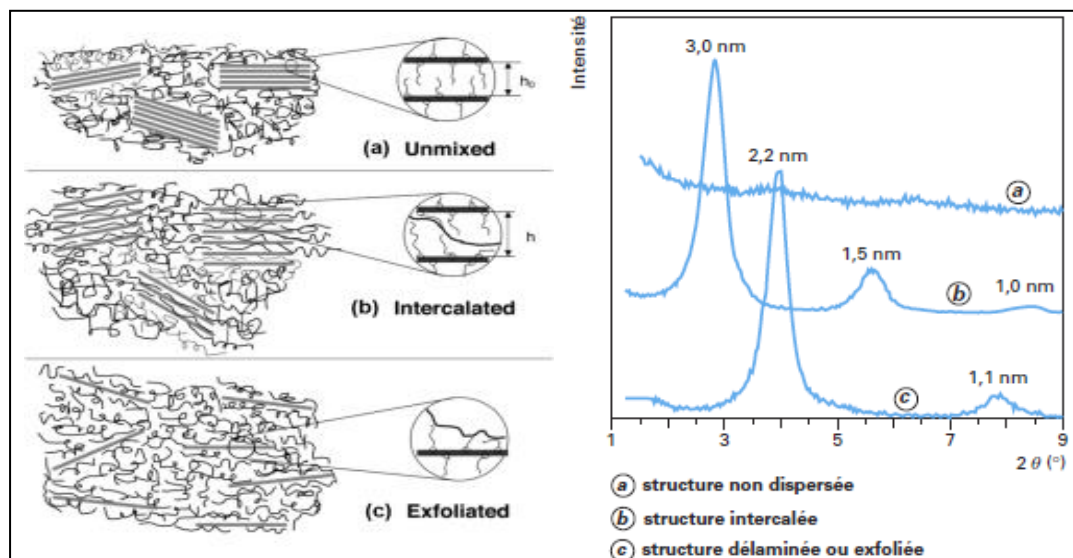


Figure I.16: Différentes structures de nanocomposites à matrice polymère [56].

- **Structure intercalée:** C'est une structure où la chaîne de polymère est intercalée entre les couches d'argile tout en préservant l'empilement ordonné de feuillets.
- **Structure floculée:** Le polymère n'est pas intercalé entre les feuillets de l'argile, ce qu'on appelle "un micro-composite".
- **Structure exfoliée:** C'est une structure délaminée où la morphologie correspond à une dispersion totale et individuelle des couches d'argile dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions Polymère/Argile augmentant considérablement la surface de contact.

I.4. Les bionanocomposites PCL/Argiles

De nombreuses études ont été réalisées pour améliorer les propriétés du Polycaprolactone en y incorporant des nanocharges afin de former des bionanocomposites. L'action des nanocharges dans les matrices polymères dépend de deux facteurs principaux: La nature des interactions physico-chimiques entre les nanocharges et la matrice d'une part, ainsi que la surface de contact entre les nanocharges et la matrice d'une autre part. La surface de contact charge-matrice dépend de la morphologie des nanocharges (leur facteur de forme) et leur dispersion au sein de la matrice.

Dans la littérature scientifique consacrée aux matériaux polymères nanocomposites, la majorité des travaux porte essentiellement sur les voies de synthèse de ces nanocomposites et les relations structure/propriétés.

Le comportement rhéologique et morphologique des nanocomposites à base de PCL contenant trois argiles commerciales de polarité différentes (Nanofil2, Nanofil5 et Cloisite 30B) ont été étudiés par **Labidi et al [57]**. Les auteurs ont conclu une meilleure dispersion de l'argile apolaire Nanofil2 par rapport à la C30B et une nette amélioration de la valeur de la viscosité dans la région terminale. Les auteurs ont assigné cet état de fait à l'existence de fortes interactions à l'interface polymère-charge.

Une étude comparative a été menée sur des matériaux PCL/C30B préparés par voie fondue et par voie de mélange en solution par **Ludueno et al en 2007 [11]**. Les résultats ont montré que les deux méthodes de mise en œuvre conduisent à la formation de nanocomposites de structures mixtes intercalées/exfoliées. Cependant, les propriétés mécaniques des mélanges obtenus à l'état fondu sont meilleures que celles des nanocomposites préparés en solution.

Les mêmes auteurs ont étudié en 2011 **[58]**, l'effet de plusieurs MMT modifiées (C25A, C30B, C10A, C93A et C20A) et une MMT non modifiée (CNa^+) sur les propriétés des mélanges PCL/OMMT contenant 5% en masse de chaque nanocharge. Les résultats ont montré qu'un meilleur niveau de distribution est obtenu avec la C20A induisant ainsi des améliorations considérables dans toutes les propriétés déterminées. Les auteurs ont attribué ce résultat à l'hydrophobicité/hydrophilicité des systèmes PCL/OMMT, à la stabilité des surfactants durant la mise en œuvre et à l'espace interfoliaire initiale des argiles.

Une autre étude utilisant un taux de 1, 2 et 4% en masse de la montmorillonite sodique (MMT-Na^+) comme nanocharge dans une matrice biodégradable (polycaprolactone) a été menée par **Wu et al. [59]**. Les nanocomposites ont été préparés en solution avec à un processus en deux étapes dans un solvant organique. La stabilité thermique de la matrice a été nettement améliorée, cette dernière a été attribuée aux propriétés barrières des argiles qui réduisent la diffusion de l'oxygène et des produits volatils au sein de la matrice.

En 2002, **Lepoittevin et al. [60]** ont étudié des nanocomposites à base de PCL préparés par voie fondue en utilisant une MMT non modifiée et deux MMT modifiées: C30B et C25A; qui ont été modifiées par le cation ammonium méthyl bis(2-hydroxyethyl) et par le diméthyl 2-éthylhexyl, respectivement. Les résultats ont montré une présence d'une structure intercalée/exfoliée avec une amélioration de la rigidité, de la stabilité thermique et du comportement ignifuge par rapport à la matrice.

Les OMMTs ont tout particulièrement attiré l'attention des chercheurs, en raison de leur structure qui permet une exfoliation ou une intercalation dans différentes matrices polymères, c'est pour cela qu'elles sont les plus étudiées. Par contre, peu d'études concernant les nanocomposites à base de la PCL avec les argiles fibreuses et tubulaires ont été étudiées

(Sépiolite, Palygorskite et Halloysite) contrairement aux nanocomposites PCL/MMT. Un travail fut mené par **Nikolic et al. [61]**, où les auteurs ont préparé par voie solution des nanocomposites à base de polycaprolactone avec une sépiolite non modifiée et deux sépiolites modifiées par greffage avec (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (SEP-SI) et par échange ionique avec hexadécylamine (SEP-HDA). Les résultats ont montré que la modification de la sépiolite favorise la dispersion des nanocharges au sein de la matrice PCL et peut être utilisée et développée pour la préparation de matériaux biodégradables améliorés

Fukushima et al. [62], ont préparé des nanocomposites à base de PCL et PLA avec deux MMT organiquement modifiées (Nanofil804 et une Cloisite 30B) et une sépiolite non modifiée (Pangel 9) par voie fondue avec 5% en masse. Les meilleures améliorations des propriétés thermiques et mécaniques ont été obtenues pour les nanocomposites PLA, avec la Cloisite 30B et la sépiolite, par rapport à ceux de la PCL, en raison de la bonne dispersion et interaction entre polymère/charge. La sépiolite peut être considérée comme une charge intéressante pour l'amélioration des propriétés des polymères biodégradables en raison de leur aptitude à la dispersion sans la présence d'un modificateur et d'un comptabilisant organique.

Liu et al. [63], ont préparé des formulations nanocomposites PCL/Palygorskite à des taux allant jusqu'à 7% en masse par voie solution. Les résultats MEB ont montré une bonne dispersion de la palygorskite dans la matrice PCL à basse concentration et une présence d'agrégats à un taux de concentration élevé (à 7%). Cela empêche la mobilité des particules individuelles en raison des fortes interactions entre les fibres de la Palygorskite.

En 2015, **Khunová et al. [64]**, ont mené une étude sur l'effet de l'halloysite modifiée avec l'urée sur la structure et les propriétés de la polycaprolactone (PCL), les nanocomposites ont été préparés par voie fondue. Il a été conclu que la modification de l'HNT avec l'urée a considérablement améliorée la dispersion et l'homogénéité de l'HNT dans la matrice PCL et aussi une amélioration du module d'Young en comparaison avec l'HNT non modifiée.

Lee et al. [65], ont préparé des nanocomposites polycaprolactone/halloysite (PCL/HNT) par voie fondue avec un mélangeur interne en introduisant jusqu'à 10% en masse d'HNT. Les résultats ont montré une bonne dispersion de l'HNT au sein de la matrice PCL et une formation d'interactions interfaciales entre la charge et la matrice avec un effet de nucléation de l'HNT. Il a été remarqué aussi une amélioration des propriétés mécaniques de la PCL en présence de l'HNT et en rhéologie, un comportement pseudo-solide et un cisaillement plus intense a été observé par rapport à la matrice PCL.

D'autres travaux ont été menés avec l'halloysite mais avec d'autres biopolymères comme matrice, tels que le PLA et le PBS. **Liu et al. [66]**, ont montré que l'ajout de 5 % en

masse de l'HNT 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.

Wu et al. [67] ont également étudié l'effet de l'HNT sur la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques du PBS. Les nanocomposites ont été élaborés par voie fondue dans une extrudeuse bi-vis aux taux de charge allant de 1 à 7 % en masse d'HNT. L'analyse de la morphologie a montré une bonne dispersion de la charge dans la matrice, même aux taux de charge élevés. L'incorporation de la charge augmente le degré de cristallinité et la température de cristallisation du PBS suggérant que l'HNT joue le rôle d'agent de nucléation pour le PBS.

Partie B. Dégradation des bionanocomposites PCL/Argiles

I.1. Définition de la dégradation

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme. Le terme dégradation d'un matériau est défini de manière générale comme toute altération chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir [68].

Selon L'ISO (International Standards Organisation), la dégradation d'un matériau peut être définie comme une « modification dans la structure chimique d'un plastique entraînant des changements de propriétés ».

De même, l'ASTM (American Society for Testing and Materials) et le CEN (Comité Européen de Normalisation) ont défini la notion de dégradation comme « un processus irréversible aboutissant à un changement significatif de la structure du matériau particulièrement caractérisé par la perte de propriétés (masse molaire, structure moléculaire, ou résistance mécanique) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les conditions environnementales et se déroule au cours d'une ou plusieurs étapes».

Récemment, la durabilité des polymères nanocomposites, à base d'argiles, sous différents facteurs environnementaux a été largement étudiée [69–71]. De même, l'étude de la dégradation des bionanocomposites à base de la PCL dans différents milieux, a fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi, les études rapportées en littérature, on peut citer celles consacrées au vieillissement thermique [72–75] et la biodégradation [76–80] des bionanocomposites à base de la PCL. Toutefois, peu de travaux [70,71,81–86] ont abordé le vieillissement radiochimique et le vieillissement hygrothermique de ces matériaux.

I.2. Différents modes de dégradation

I.2.1. Dégradation radiochimique

Un vieillissement radiochimique est défini comme un phénomène de vieillissement résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes, qui se caractérise par une haute énergie, c'est-à-dire une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique [87]. Ces radiations peuvent être de nature particulaire: électrons (rayons β), protons, neutrons, ions lourds, etc... ou de nature électromagnétique: rayons X et γ [88].

Ce dernier est considéré comme l'un des processus de stérilisation les plus utiles en raison de sa disponibilité à un prix moins élevé et également de sa capacité de pénétration d'énergie plus élevée [89]. À cet égard, les applications des matériaux polymères principalement dans le domaine biomédical, pharmaceutique et pour l'emballage alimentaire nécessitent l'utilisation d'un processus de stérilisation pour préserver le matériel de toute contamination bactérienne [90], pour le greffage de monomères hydrophiles et pour l'amélioration de certaines propriétés par la génération d'une structure réticulée entre les chaînes de polymère. L'irradiation est réalisée généralement à l'aide d'une source à Cobalt (Co60) et la quantité d'énergie absorbée par le polymère est appelée la dose et s'exprime en Gray (Gy); le Gray correspond à l'absorption d'un Joule par kilogramme de matière ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 100 \text{ rad}$).

Selon la littérature [81–83], les changements moléculaires induits par l'irradiation gamma dans un polymère pourraient être classés en deux phénomènes moléculaires concurrents: le mécanisme de scission de chaînes, qui entraîne une diminution du poids moléculaire, et une réticulation, qui conduit à une augmentation du poids moléculaire et formation d'une structure de réseau [85,91]. La domination d'un mécanisme sur l'autre dépend de nombreux autres facteurs tels que la dose de rayonnement, la température et la structure du polymère [92,93].

1. Irradiation gamma de la PCL et des bionanocomposites à base de PCL

Plusieurs travaux ont été menés sur les effets des radiations gamma sur la Polycaprolactone [92,94–97]. Ce polymère est utilisé dans le domaine médical et le secteur de l'emballage alimentaire, ce qui nécessite ainsi une stérilisation avant usage [95].

Narkis et al. [94], ont suivi l'effet de doses des radiations gamma sur la structure et les propriétés physiques de la Polycaprolactone. Les résultats obtenus ont montré que le niveau de dose critique pour la formation d'un gel est de 26 Mrad et au-dessus de cette dose d'irradiation, le nombre de scission de chaînes est égal au nombre de réticulation formées. Les

réactions de scission de chaînes et de réticulation liées au procédé d'irradiation se produisent principalement dans les régions non-ordonnées. Un effet drastique sur la contrainte à la rupture, en transformant les échantillons de la PCL ductiles à des matériaux fragiles, a été montré même à des faibles doses d'irradiations (2-5 Mrad).

Par ailleurs, l'étude menée par **Cottam et al. [92]**, sur l'effet de la stérilisation par irradiation gamma sur les propriétés du Polycaprolactone (PCL), a montré une augmentation significative de M_w et une diminution de M_n qui pourraient être attribuées à la scission de chaînes et à la réticulation.

Dans l'étude de **Sibony et al. [93]**, la Polycaprolactone (PCL) a été irradiée sous vide et par la suite immergée dans une solution aqueuse de méthylamine (pH=10) et dans une eau saline. Les résultats ont montré que l'irradiation accélère les différents processus dégradant et dommageable ayant lieu durant l'exposition de la PCL à des différents environnements.

L'effet d'irradiation gamma sur les films PCL et les composites à base de PCL renforcés par des nanotubes de carbone CNT (0,05 à 0,5% en poids) a été étudié par **Khan et al. [96]**. Il a été noté qu'après irradiation, les échantillons avaient de meilleures propriétés mécaniques et barrières par rapport à l'échantillon de référence.

Paula et al. [95], ont préparé par évaporation de solvant, des films nanocomposites PCL/ZnO, qui ont été ensuite exposés à une dose de 25 kGy d'irradiation gamma et évalués par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), diffraction des rayons X (XRD), analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie à balayage différentiel (DSC), microscopie électronique à balayage (MEB) et propriétés mécaniques. Les résultats obtenus ont démontré que l'irradiation gamma n'a pas provoqué de changements profonds dans les propriétés des nanocomposites, cela suggère que l'irradiation gamma à 25kGy est une méthode réussie pour la stérilisation des films PCL/ZnO sans changement dans les propriétés des matériaux.

Comme mentionné précédemment, très peu de travaux ont été dédiés à la dégradation radiochimique des bionanocomposites polymères/argile. Nous rapporterons les plus pertinents.

L'effet des radiations gamma sur la structure et les propriétés des nanocomposites PP/Argile a été étudié précédemment par **Touati et al. [98]**. Les résultats ont montré que la dégradation oxydative des nanocomposites soumis aux radiations gamma avec et sans PP-gMA, utilisé comme compatibilisant, provoque des modifications dans la structure, la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques essentiellement aux doses supérieures à 20kGy. Une augmentation importante de l'indice des carbonyles est alors observée pour

l'ensemble des formulations accompagnée d'une diminution de la température de fusion, du taux de cristallinité et des propriétés de traction mécanique. Toutefois, les auteurs ont constaté que le taux de formation des carbonyles et hydroperoxydes est plus important dans les nanocomposites en comparaison à la matrice PP. Ce résultat a été attribué à l'effet catalytique de la nanocharge d'argile et du compatibilisant aux réactions d'oxydation favorisant la formation de radicaux libres dans la matrice.

Zaidi et al. [70], ont étudié l'effet des radiations gamma sur des nanobiocomposites PLA/Cloisite 30B. Les résultats ont montré que les nanobiocomposites subissent le même mécanisme de dégradation radiochimique que la matrice PLA qui se déroule par scission de chaînes. Cependant, les auteurs ont observé que la dégradation des nanobiocomposites PLA/Cloisite 30B est moins prononcée que celle de la matrice PLA. Ce comportement est expliqué par l'individualisation des feuillets d'argile dans la matrice PLA qui permettait d'inhiber l'effet des rayonnements gamma.

Iggui et al. [71], ont mené une étude sur les effets de différentes doses d'irradiation gamma (de 0 à 100kGy) sur la matrice PHBV et le nanobiocomposite PHBV/C30B (3% en poids) préparé par voie fondue. Les résultats de l'étude ont montré que la dégradation du PHBV sous l'effet des rayons gamma se caractérise par un mécanisme de coupures de chaînes. Ceci est observé par la diminution des masses molaires, de la stabilité thermique et une chute des propriétés viscoélastiques et mécaniques. Les nanobiocomposites subissent le même mécanisme de dégradation que la matrice PHBV avec néanmoins une cinétique de dégradation plus lente. Ceci est relié au rôle stabilisant de la nanocharge Cloisite 30B, capable d'accumuler des doses de radiation élevées et d'inhiber l'effet des rayonnements gamma.

Plus récemment, **Zembouai et al. [84]**, ont étudié l'effet de l'irradiation gamma sur la morphologie et les propriétés des mélanges PHBV/PLA /C30B /PHBV-g-MA. La présence de la Cloisite 30B et PHBV-g-MA entraîne une amélioration de la stabilité thermique ainsi que le module par rapport au mélange PHBV/PLA. De plus, la C30B et le PHBV-g-MA engendre une stabilité morphologique du PHBV/PLA après 50 kGy par rapport au matériau non irradié. L'irradiation gamma a entraîné de fortes modifications de la structure chimique, en particulier après 100 kGy. En effet, des produits carbonyles se sont formés lors de la dégradation, ce qui était responsable de la diminution du poids moléculaire de tous les échantillons irradiés en raison du mécanisme de scission de chaînes, beaucoup plus prononcé pour le mélange pur (PHBV/PLA).

I.2.2. Dégradation hygrothermique

Un test de vieillissement hygrothermique accéléré correspond à un vieillissement où la température et l'humidité accélèrent la dégradation des propriétés physiques (absorption, gonflement etc.) et chimiques (hydrolyse) des matériaux qui sont souvent liés ou induits les uns par les autres et qui peuvent donner lieu à d'innombrables effets sur les propriétés physico-chimiques du polymère. De plus, l'apparition durant ces dernières années de matériaux nanocomposites a ajouté une nouvelle variable dans l'étude de l'action de l'eau, puisque l'effet des nanocharges utilisées, notamment argileuse, n'est pas toujours claire. En effet, d'un côté elles augmentent l'hydrophilie du matériau mais d'un autre, elles peuvent jouer le rôle de barrière à la diffusion de l'eau.

2. Vieillissement hygrothermique de la PCL et des bionanocomposites à base de PCL

Concernant l'influence de la nanocharge d'argile sur la dégradation des bionanocomposites soumis au vieillissement hygrothermique, elle n'est pas encore connue. En effet, très peu de travaux ont été menés sur la dégradation hygrothermique des bionanocomposites polymères/argile.

Le premier travail sur l'effet de trois différentes charges minérales (halloysite, Cloisite 30B et carbure de nano silicium) sur le vieillissement hygrothermique des polymères est l'œuvre d'**Alamri et Low [99]**. Les auteurs ont comparé l'effet des trois argiles sur le vieillissement de résine époxyde par immersion dans l'eau à température ambiante. Ils ont constaté une diminution de l'absorption en eau pour tous les nanocomposites comparativement à la matrice vierge grâce à l'effet barrière des nanocharges, qui augmente la tortuosité du chemin de diffusion de l'eau dans la matrice. Néanmoins, l'effet barrière de l'halloysite fut le plus faible, et ce du fait de sa structure tubulaire. Le même effet protecteur de l'halloysite fut observé sur une résine vinyle-ester **[100]** où le maximum de prise en eau est passé de 1,29% pour la matrice vierge à 0,93% pour le nanocomposite renforcé par 5% d'halloysite. Là aussi, les auteurs expliquent cela par l'effet de tortuosité de l'halloysite.

Plus récemment, **Tham et al. [86,101]** ont trouvé des résultats à l'opposé. En effet, lors de leur étude sur le vieillissement hygrothermique de systèmes ternaires PLA/halloysite/SEBS-g-MA, ils ont observé une augmentation de l'absorption d'eau en présence d'halloysite due selon eux au caractère hydrophile de la charge. Cette absorption d'eau s'est même vue doublée en augmentant la température d'immersion, passant de 30 à 40 °C, alors qu'elle est restée quasiment la même dans le cas du PLA vierge. Les auteurs expliquent cela par un gonflement plus important de l'halloysite à 40 °C, créant ainsi plus de microvides dans la matrice favorisant l'absorption de l'eau. Après immersion à 50 °C, la T_g

du PLA vierge est passée de 58,6 à 36 °C et celle du nanocomposite chargé à 2% d'halloysite de 59,5 à 32,2 °C.

Aouat et al. [102] ont étudié la dégradation hygrothermique des multi-filaments PLA/Cellulose. Il a été conclu que, sous une atmosphère chargée en humidité (95% HR) et des températures relativement élevées (45°C, 60°C), les fils de PLA, PLA/PLA-g-MA/MCC1 et PLA/PLA-g-MA/CNW1 subissent le même mécanisme de dégradation qui intervient selon un processus de scission de chaînes. Comme suite logique de la réduction de la masse molaire pendant l'hydrolyse, une diminution des propriétés thermiques ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$) et mécaniques (ténacité, module, allongement), une augmentation de la cristallinité et une cinétique de cristallisation plus rapide sont enregistrées pour l'ensemble des fils.

Références bibliographiques

- [1] S. S. Ray and M. Bousmina, “Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites : In greening the 21st century materials world,” *Prog. Mater. Sci.* 50, vol. 50, pp. 962–1079, 2005.
- [2] “Bioplastics market development update, [Http: www.europeanbioplastics.Org/market/.](http://www.europeanbioplastics.Org/market/),” 2019.
- [3] L. Averous and N. Boquillon, “Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 56, pp. 111–122, 2004.
- [4] H. Bewa, “Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables : Note de synthèse I,” *Ademe*, pp. 1–10, 2005.
- [5] L. Avérous and E. Pollet, “Biodegradable Polymers,” in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, vol. 50, pp. 13–39, 2012.
- [6] B. D. Ulery, L. S. Nair, and C. T. Laurencin, “Biomedical Applications of Biodegradable Polymers,” *J. Polym. Sci. PART B Polym. Phys.*, vol. 49, pp. 832–864, 2011.
- [7] O. Pillai and R. Panchagnula, “Polymers in drug delivery,” *Next Gener. Ther.*, vol. 5, pp. 447–451, 2001.
- [8] J-W. Rhim, H.-M. Park, and C.-S. Ha, “Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 1629–1652, 2013.
- [9] G. Wu, X. Deng, J. Song, and F. Chen, “Enhanced biological properties of biomimetic apatite fabricated polycaprolactone / chitosan nanofibrous bio-composite for tendon and ligament regeneration,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 178, pp. 27–32, 2018.
- [10] M. Labet and W. Thielemans, “Synthesis of polycaprolactone: a review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 3484–3504, 2009.
- [11] L. N. Ludueña, V. A. Alvarez, and A. Vazquez, “Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 121–129, 2007.
- [12] M. Le Hellaye, “Synthèse et auto-assemblage de copolymères diblocs polyester-b-poly(acide α -aminé),” *université bordeaux 1*, 2006.
- [13] H., V.Cherdron, H. Ohse, and F. Korte, “Die Polymerisation von Lactonen,” *Eingegangen am*, vol. 22, pp. 179–186, 1962.
- [14] A. Hofman, R. Szymariski, S. Stomkowski, and S. Penczek, “Structure of active species in the cationic polymerization of β -propiolactone and ϵ -caprolactone,” *Makromol. Chem.*, vol. 185, pp. 655–667, 1984.

- [15] S. Caillol, "Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères potentiellement autoassociatifs," Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002.
- [16] H. R. Kricheldorf and C. Boettcher, "Polylactones. XXV. Polymerizations of racemic- and meso-D,L-Lactide with Zn, Pb, Sb, and Bi Salts—Stereochemical Aspects," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 30, pp. 441–448, 1993.
- [17] A. Guerry, "Copolymères à base de polycaprolactones greffées par des chitooligosaccharides : vers des nanogels bioactifs et biostimulables," Université de Grenoble, 2013.
- [18] B. Abdelghani, "Synthèse de copolymères à base de l'ε-caprolactone catalysée par la magnite-H+," Université d'Oran, 2015.
- [19] A. Duda, S. Penczek, P. Dubois, D. Mecerreyes, and J. Robert, "Oligomerization and copolymerization of γ-butyrolactone - a monomer known as unable to homopolymerize, 1 Copolymerization with ε-caprolactone.," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 197, pp. 1273–1283, 1996.
- [20] H. Uyama and S. Kobayashi, "Enzymatic Ring-Opening Polymerization of Lactones Catalyzed by Lipase," *Chem. Lett.*, pp. 1149–1150, 1993.
- [21] Y. Song, L. Liu, X. Weng, and R. Zhuo, "Acid-initiated polymerization of ε - caprolactone under microwave irradiation and its application in the preparation of drug controlled release system," *J. Biomater. Sci.*, vol. 14, pp. 241–253, 2003.
- [22] J. Humbert, "Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage," Université de Toulouse, 2008.
- [23] H. Peng, Y. Han, T. Liu, W. Chauhari, and C. He, "Thermochimica Acta Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide / polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation," *Thermochim. Acta*, vol. 502, pp. 1–7, 2010.
- [24] D. S. Jones, J. Djokic, C. P. McCoy, and S. P. Gorman, "Effects of storage on thermomechanical properties of poly(ε-caprolactone) blends containing poly(vinyl pyrrolidone/iodine)," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 29, pp. 371–379, 2000.
- [25] J. Su, L. Chen, and L. Li, "Characterization of polycaprolactone and starch blends for potential application within the biomaterials field," *African J. Biotechnol.*, vol. 11, pp. 694–701, 2012.
- [26] W. H. Hoidy, M. B. Ahmad, E. A. Jaffar Al-Mulla, and N. A. Bt Ibrahim, "Preparation and characterization of Polylactic Acid/Polycaprolactone Clay Nanocomposites," *J. Appl. Sci.*, vol. 10, pp. 97–106, 2010.
- [27] R. A. Schoonheydt, "Reflections on the material science of clay minerals," *Appl. Clay*

- Sci., vol. 131, pp. 107–112, 2016.
- [28] T. Abdellah, “Etude de l’élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée,” Université de Rabat, 2006.
 - [29] M. Sahnoune, “Etude de la Morphologie, des Propriétés et de la Durabilité de Nanocomposites à base de Polyamide-11/Halloysite,” Université de Béjaia, 2016.
 - [30] S. W. Bailey and Chairman, “Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals,” vol. 65, pp. 1–7, 1980.
 - [31] F. Bergaya and G. Lagaly, “General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science,” in *Handbook of Clay Science*, vol. 1, pp. 1–18, 2006.
 - [32] M. R. BOUDCHICHA, “Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite,” Université de Batna, 2010.
 - [33] C. Peng, F. Min, and L. Liu, “Effect of pH on the adsorption of dodecylamine on montmorillonite: Insights from experiments and molecular dynamics simulations,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 425, pp. 996–1005, 2017.
 - [34] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, “A review on polymer-layered silicate nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, pp. 1119–1198, 2008.
 - [35] A. K. Helmy and S. G. De Bussetti, “The surface properties of sepiolite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 2920–2924, 2008.
 - [36] E. García-romero and M. Suárez, “Sepiolite – palygorskite : Textural study and genetic considerations,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 86, pp. 129–144, 2013.
 - [37] P. Le Berre, *Les attapulgites (palygorskites) et sépiolites*. 1989.
 - [38] M. S. del Río, E. Garcia-Romero, M. Suarez, I. D. Silva, L. Fuentes-Montero, and G. Martinez-Criado, “Variability in sepiolite : Diffraction studies,” *Am. Mineral.*, vol. 96, pp. 1443–1454, 2011.
 - [39] J. B. Olivato, J. Marini, E. Pollet, F. Yamashita, M. V. E. Grossmann, and L. Avérous, “Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, pp. 250–256, 2015.
 - [40] E. García-Romero and M. Suarez, “Sepiolite-palygorskite polysomatic series: Oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments,” *Am. Mineral.*, vol. 99, pp. 1653–1661, 2014.
 - [41] M. Suarez, J. Morales, A. Torres-Pardo, and E. Garcia-Romero, “A micromorphological study on natural and folded sepiolite,” *Eur. J. Miner.*, vol. 27, pp. 81–90, 2015.

- [42] E. Ruiz-hitzky, M. Darder, F. M. Fernandes, B. Wicklein, A. C. S. Alcântara, and P. Aranda, "Fibrous clays based bionanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 1392–1414, 2013.
- [43] E. Sabah and S. Ouki, "Sepiolite and sepiolite-bound humic acid interactions in alkaline media and the mechanism of the formation of sepiolite-humic acid complexes," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 162, pp. 69–80, 2017.
- [44] K. A. Zahidah, S. Kakooei, M. C. Ismail, and P. B. Raja, "Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application : A review," *Prog. Org. Coatings*, vol. 111, pp. 175–185, 2017.
- [45] A. Kausar, "Review on Polymer / Halloysite Nanotube Nanocomposite," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, pp. 548–564, 2017.
- [46] X. Wu, C. Liu, H. Qi, X. Zhang, J. Dai, and Q. Zhang, "Synthesis and adsorption properties of halloysite / carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 284–293, 2016.
- [47] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, and B. K. Panda, "Halloysite Nanotubes and Applications : A Review," *J Adv Sci. Res*, vol. 3, pp. 25–29, 2012.
- [48] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, and G. Camino, "Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites," *Chem. Mater*, vol. 14, pp. 881–887, 2002.
- [49] J. K. Nelson, *Dielectric Polymer Nanocomposites*. 2010.
- [50] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment," *Macromol.* 1997, vol. 30, pp. 8000–8009, 1997.
- [51] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates," *Chem. Mater.*, vol. 6, pp. 1017–1022, 1994.
- [52] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, "Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 7990–7999, 1997.
- [53] F. Hussain and M. Hojjati, "Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, pp. 1511–1575, 2006.
- [54] A. Okada and A. Usuki, "Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, pp. 1449–1476, 2006.
- [55] A. Illaïk, "Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes

- doubles lamellaires (HDL),” Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012.
- [56] T. Domenech, “Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène / argile lamellaire préparés par mélange à l ’ état fondu,” Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
 - [57] S. Labidi, N. Azema, D. Perrin, and J. M. Lopez-Cuesta, “Organo-modified montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 382–388, 2010.
 - [58] L. N. Ludueña, J. M. Kenny, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, “Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 215–223, 2011.
 - [59] T. Wu, T. Xie, and G. Yang, “Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, pp. 105–110, 2009.
 - [60] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoutier, and M. Alexandre, “Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, pp. 4017–4023, 2002.
 - [61] M. S. Nikolic, M. Mitric, A. Dapcevic, and J. Djonlagic, “Viscoelastic properties of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites in solid and in melt state,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, pp. 1–12, 2016.
 - [62] K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, “Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp. 1433–1441, 2009.
 - [63] Q. Liu and D. Chen, “Viscoelastic behaviors of poly(ϵ -caprolactone)/attapulgitite nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, pp. 2046–2050, 2008.
 - [64] V. Svachova, V. Khunova, D. Pavlinak, Z. Fohlerova, and L. Vojtova, “The Effect of Halloysite on Structure and Properties of Polycaprolactone / Gelatin Nanofibers,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 506–512, 2017.
 - [65] K.-S. Lee and Y.-W. Chang, “Thermal, mechanical, and rheological properties of poly(ϵ -caprolactone)/halloysite nanotube nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, pp. 2807–2816, 2013.
 - [66] M. Liu, Y. Zhang, and C. Zhou, “Nanocomposites of halloysite and polylactide,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 75–76, pp. 52–59, 2013.
 - [67] W. Wu, X. Cao, J. Luo, G. He, and Y. Zhang, “Morphology , Thermal , and Mechanical Properties of Poly (butylene succinate) Reinforced With Halloysite Nanotube,” *Polym. Compos.*, vol. 35, pp. 848–855, 2014.
 - [68] Z. SAADI, “Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation

des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères," Université du Maine, 2008.

- [69] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, and I. Pillin, "Electron beam radiation effects on properties and ecotoxicity of PHBV/PLA blends in presence of organo-modified montmorillonite," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 132, pp. 117–126, 2016.
- [70] L. Zaidi, S. Bruzard, M. Kaci, A. Bourmaud, N. Gautier, and Y. Grohens, "The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, pp. 348–355, 2013.
- [71] K. Iggui, M. Kaci, M. Mahlous, N. Le Moigne, and A. Bergeret, "The Effects of Gamma Irradiation on Molecular Weight, Morphology and Physical Properties of PHBV/ Cloisite 30B Bionanocomposites," *J. Renew. Mater.*, vol. 7, pp. 807–820, 2019.
- [72] B. Lecouvet, S. Bourbigot, M. Sclavons, and C. Bailly, "Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene / halloysite nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, pp. 1745–1754, 2012.
- [73] X. Colin, "Modélisation cinétique de la thermi-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques," École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre de Paris, 2000.
- [74] A. S. Luyt and I. Kelnar, "Effect of halloysite nanotubes on the thermal degradation behaviour of poly (ϵ -caprolactone)/ poly (lactic acid) micro fi brillar composites," *Polym. Test.*, vol. 60, pp. 166–172, 2017.
- [75] S. Bruzard and A. Bourmaud, "Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites," *Polym. Test.*, vol. 26, pp. 652–659, 2007.
- [76] K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, and L. Ferreri, "Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 2049–2056, 2010.
- [77] M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, H. Janik, J. Haponiuk, and S. Karlsson, "Biodegradation of Modified Poly (ϵ -caprolactone) in Different Environments," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 11, pp. 413–420, 2002.
- [78] V. Mkhabela and S. Sinha Ray, "Biodegradation and bioresorption of poly (ϵ -caprolactone) nanocomposite scaffolds," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 79, pp. 186–192, 2015.
- [79] D. R. Chen, J. Z. Bei, and S. G. Wang, "Polycaprolactone microparticles and their biodegradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, pp. 455–459, 2000.
- [80] L. N. Ludueña, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, "Effect of the type of clay organo-

- modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, pp. 2648–2657, 2013.
- [81] É. B. Hermida, V. I. Mega, O. Yashchuk, V. Fernández, P. Eisenberg, and S. S. Miyazaki, “Gamma irradiation effects on mechanical and thermal properties and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) based films,” *Macromol. Symp.*, vol. 263, pp. 102–113, 2008.
- [82] F. Rosário, E. Corradini, S. A. Casarin, and J. A. M. Agnelli, “Effect of Gamma Radiation on the Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends,” *J. Polym. Environ.*, vol. 21, pp. 789–794, 2013.
- [83] Y. Yildirim and A. Oral, “The influence of γ -ray irradiation on the thermal stability and molecular weight of Poly(l-Lactic acid) and its nanocomposites,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 69–74, 2014.
- [84] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, L. Dumazert, A. Bourmaud, and M. Mahlous, “Gamma irradiation effects on morphology and properties of PHBV/PLA blends in presence of compatibilizer and Cloisite 30B,” *Polym. Test.*, vol. 49, pp. 29–37, 2016.
- [85] T. Aouat, M. Kaci, J.-M. Lopez-Cuesta, E. Devaux, and M. Mahlous, “The effect of gamma-irradiation on morphology and properties of melt-spun poly (lactic acid)/cellulose fibers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 160, pp. 14–23, 2019.
- [86] W. L. Tham, Z. A. M. Ishak, and W. S. Chow, “Water Absorption and Hygrothermal Aging Behaviors of SEBS-g-MAH Toughened Poly (lactic acid)/ Halloysite Nanocomposites,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 53, pp. 472–480, 2014.
- [87] S. D. Chytiri, A. V Badeka, K. A. Riganakos, and M. G. Kontominas, “Radiolysis products and sensory properties of electron- containing a buried layer of recycled low-density polyethylene,” *Food Addit. Contam.*, vol. 27, pp. 546–556, 2010.
- [88] A. T. Fintzou, M. G. Kontominas, A. V Badeka, M. R. Stahl, and K. A. Riganakos, “Effect of electron-beam and gamma-irradiation on physicochemical and mechanical properties of polypropylene syringes as a function of irradiation dose : Study under vacuum,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, pp. 1147–1155, 2007.
- [89] N. Touati, “Etude du Recyclage et du Vieillissement Accéléré de Nanocomposites à Base de Polypropylène/Montmorillonite,” Université de Béjaia, 2011.
- [90] N. Girard-perier, S. Dorey, S. R. A. Marque, and N. Dupuy, “Mapping the scientific research on the gamma irradiated polymers degradation (1975–2018),” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 168, p. 108577, 2020.
- [91] S. Luo and A. N. Netravali, “Effect of ^{60}Co γ -Radiation on the Properties of Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, pp. 1059–1067, 1999.

- [92] E. Cottam, D. W. L. Hukins, K. Lee, C. Hewitt, and M. J. Jenkins, "Effect of sterilisation by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material," *Med. Eng. Phys.*, vol. 31, pp. 221–226, 2009.
- [93] S. Sibony-Chaouat and M. Narkis, " γ -Radiation Effects on Chemical Degradation of Polycaprolactone," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, pp. 318–322, 1985.
- [94] M. Narkis, S. Sibony-Chaouat, A. Siegmann, S. Shkolnik, and J. P. Bell, "Irradiation effects on polycaprolactone," *Polymer (Guildf).*, vol. 26, pp. 50–54, 1985.
- [95] M. Paula, I. Diego, R. Dionisio, G. Vinhas, and S. Alves, "Gamma irradiation effects on polycaprolactone/zinc oxide nanocomposite films," *Polímeros*, vol. 29, pp. 1–7, 2019.
- [96] R. A. Khan, D. Dussault, S. Salmieri, A. Safrany, and M. Lacroix, "Mechanical and Barrier Properties of Carbon Nanotube Reinforced PCL-Based Composite Films : Effect of Gamma Radiation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, pp. 3962–3969, 2013.
- [97] A. Khan, T. Huq, R. A. Khan, D. Dussault, S. Salmieri, and M. Lacroix, "Effect of gamma radiation on the mechanical and barrier properties of HEMA grafted chitosan-based films," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 941–944, 2012.
- [98] N. Touati, M. Kaci, H. Ahouari, S. Bruzaud, and Y. Grohens, "The effect of γ -irradiation on the structure and properties of poly(propylene)/clay nanocomposites," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 1271–1279, 2007.
- [99] H. Alamri and I. M. Low, "Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites," *Mater. Des.*, vol. 42, pp. 214–222, 2012.
- [100] A. Alhuthali and I. M. Low, "Water absorption , mechanical , and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites," *J Mater Sci*, vol. 48, pp. 4260–4273, 2013.
- [101] W. L. Tham, W. S. Chow, and T. Poh, "Poly (lactic acid)/halloysite nanotube nanocomposites with high impact strength and water barrier properties," *J. Compos. Mater.*, vol. 50, pp. 1–10, 2016.
- [102] T. Aouat, M. Kaci, J. M. Lopez-Cuesta, and E. Devaux, "Investigation on the Durability of PLA Bionanocomposite Fibers Under Hygrothermal Conditions," *Front. Mater.*, vol. 6, pp. 1–15, 2019.

Chapitre II: Matériaux, préparations des échantillons et techniques expérimentales

Sommaire

II.1. Caractéristiques des produits utilisés

II.1.1. Le Biopolymère

Polycaprolactone (PCL)

II.1.2. Les argiles

II.1.2.1. Montmorillonite organomodifiée Cloisite30B (C30B)

II.1.2.2. Sépiolite (SP9)

II.1.2.3. Halloysite Algérienne (HNT)

II.2. Techniques de mise en œuvre

II.2.1. Relations structure/propriétés de bionanocomposites à base de la PCL: Méthodes de préparation des bionanocomposites PCL/Argiles

II.2.2. Modes de vieillissement

1. Irradiation Gamma: Méthodes de préparation des bionanocomposites PCL-SP9

2. Vieillissement hygrothermique: Méthodes de préparation des bionanocomposites PCL-SP9

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Absorption d'eau

II.3.2. Mesures rhéologiques

II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.3.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.6. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

II.3.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

II.3.8. Analyse thermomécanique dynamique (DMA)

II.3.9. Tests de traction

Références bibliographique

Chapitre II

Matériaux utilisés, préparation des échantillons et techniques expérimentales

Ce chapitre présente les matériaux servant de supports aux travaux menés au cours de cette thèse et les techniques utilisées pour la préparation des échantillons étudiés. Il présente aussi la description des différentes méthodes employées pour la caractérisation chimique, structurale, thermique, mécanique et barrière de ces matériaux. Les différents modes de vieillissement et les techniques de caractérisation utilisées y sont également présentés.

II.1. Caractéristiques des produits utilisés

II.1.1. Le biopolymère

Polycaprolactone (PCL)

La Polycaprolactone (PCL) utilisée dans cette étude est fournie par la société Perstorp Company (Sweden) sous l'appellation commerciale Capa® 6800. Sa structure chimique est schématisée en **Figure II.1** et ses principales caractéristiques sont résumées dans le **Tableau II.1**.

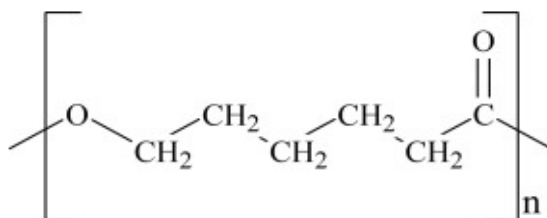


Figure II.1: Structure chimique de la PCL.

Tableau II.1: Principales propriétés de la PCL utilisée [1].

Propriétés	Valeur
Fournisseur	Perstorp Company (Sweden)
Grade	CAPA6800
Masse moléculaire moyenne (g/mol)	80000
Densité à 60°C (g/ cm ³)	1.1
Température de fusion (°C)	58-60
Température de décomposition (°C)	200-300

II.1.2. Les argiles

II.1.2.1. Montmorillonite organomodifiée Cloisite30B (C30B)

L'une des nanocharges utilisées dans ce travail est une montmorillonite modifiée par des ions alkylammoniums, elle est commercialisée par la société Southern Clay Products (Texas, USA). La structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B est schématisée en **Figure II.2**.

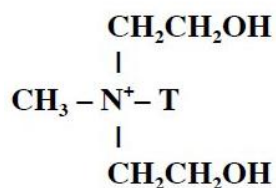


Figure II.2: Structure chimique de la Cloisite 30B.

T représente une chaîne hydrocarbonée, sa composition en pourcentage massique des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65 % de C₁₈, 30 % de C₁₆ et 5 % de C₁₄. Les caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 : Caractéristiques principales de la Cloisite 30B [2].

Type	Cloisite30B
Fournisseur	Southern Clay Products, (Texas, USA)
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C (mec/100g)	90
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre(g/cm ³)	1.66-1.98
Surface spécifique (m ² /g)	750

II.1.2.2. Sépiolite (SP9)

La sépiolite SP9 est une argile fibreuse commercialisée par TOLSA (Spain) sous le nom de PANGEL S9. Ses principales caractéristiques sont résumées dans la **Tableau II.3**.

Tableau II.3: Caractéristiques principales de la Sépiolite [3].

Type	Sépiolite PANGEL9
Fournisseur	Tolsa, S.A (Spain)
Formule chimique	$\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Facteur de forme	10 à 20
Densité de poudre(g/cm^3)	2.0-2.3
Surface spécifique (m^2/g)	200

II.1.2.3. Halloysite Algérienne (HNT)

L'Halloysite est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma) localisé dans le nord-est de l'Algérie. Elle est fournie par la société SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) située à El Milia dans la wilaya de Jijel. Il est à noter que l'Halloysite algérienne récupérée sous forme de blocs argileux a subi une préparation à savoir un broyage et un tamisage manuels [4]. Les caractéristiques de l'Halloysite sont présentées dans le **Tableau II.4**.

Tableau II.4 : Caractéristiques principales de l'Halloysite [5].

Type	Halloysite
Fournisseur	Société SOALKA (Société Algérienne des Kaolins)
Formule chimique	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Facteur de forme	10 à 50
Densité de poudre(g/cm^3)	2.53
Surface spécifique (m^2/g)	65

II.2. Techniques de mise en œuvre

II.2.1. Relations structure/propriétés de bionanocomposites à base de la PCL

- **Méthodes de préparation des bionanocomposites PCL/Argiles**

La préparation des différents échantillons bionanocomposites est réalisée à l'aide d'une extrudeuse bis-vis, de type micro Compounder DSM Xplore modèle 2005. La matrice et les différentes nanocharges minérales utilisées sont étuvées à 50°C et 80°C pendant 24h, respectivement. La préparation des différents bionanocomposites est réalisée par un mélange

de la matrice PCL avec l'ajout de la nanocharge séparément à une concentration de 5% en masse. Les paramètres des mélanges sont comme suit:

- **Température de mise en œuvre (T_f)** = 100°C,
- **Vitesse de rotation (V_r)** = 150 tr/min,
- **Temps de séjour (t_s)** = 3min.

A l'aide d'une presse à injection, des éprouvettes haltères et des films à base des différents bionanocomposites sont obtenus avec les paramètres suivants:

- **Température de mise en œuvre (T_f)** = 100°C,
- **Pression initiale (P_i)** = 7MPa,
- **Temps initial (t_i)** = 6sec.

Les formulations des différents bionanocomposites préparés et les codes utilisés sont présentés dans le **Tableau II.5**.

Tableau II.5: Formulations et codes utilisés pour les différents bionanocomposites PCL/Argiles.

Formulations	PCL (% massique)	Argiles (% massique)
PCL	100	0
PCL-C30B	95	5
PCL-SP9	95	5
PCL-HNT	95	5

II.2.2. Modes de vieillissement

1. Irradiation Gamma

- **Méthodes de préparation des bionanocomposites PCL-SP9**

Avant tout traitement, la matrice PCL et la nanocharge SP9 ont été séchées pendant 24h sous vide à 50 et 80°C, respectivement. Les échantillons PCL et les bionanocomposites PCL-SP9 (5% en poids) sont préparés à l'état fondu à l'aide d'une mini-extrudeuse à double vis « DSM Xplore 5 & 15 Micro Compounder» avec les mêmes conditions utilisées pour la préparation des échantillons PCL/Argiles. Les extrudats obtenus sont ensuite broyés et séchés sous vide à 40°C. Nous avons fait appel à la technique de mise en forme par compression en utilisant une presse hydraulique Carver® à 100°C, sous une pression de 150 bars pendant 3 minutes pour obtenir des films d'environ 200 μ m d'épaisseur afin de réaliser les tests d'irradiation gamma.

L'irradiation gamma des films PCL et des bionanocomposites PCL-SP9 est réalisée à température ambiante en présence d'air au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) avec une source de Cobalt ^{60}Co . Celle-ci possède un débit de 1,92 kGy/h (**Schéma II.1**). Les échantillons sous forme circulaire de $\varnothing \sim 2$ cm ont subi les doses de radiation suivantes: 5; 10; 20; 25; 50 et 100 kGy.

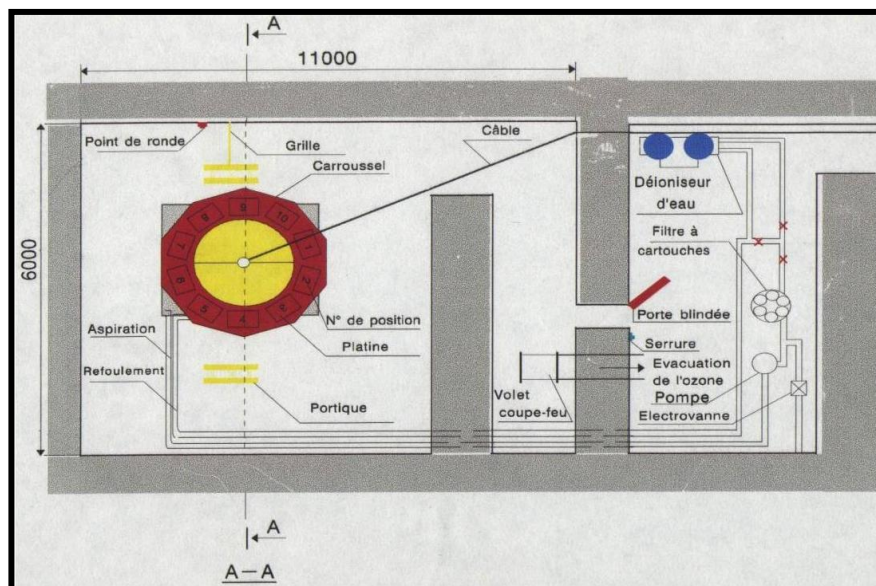


Schéma II.1: Schéma de l'irradiateur pilote de CRNA.

Les formulations des différents bionanocomposites préparés et les codes utilisés sont présentés dans le **Tableau II.6**.

Tableau II.6: Formulations et codes utilisés pour les échantillons irradiés.

Formulation	1							2						
Code	PCL							PCL-SP9						
Dose (kGy)	0	5	10	20	25	50	100	0	5	10	20	25	50	100

2. Vieillessement hygrothermique

• Méthodes de préparation des bionanocomposites PCL-SP9

Les échantillons de PCL et de bionanocomposites PCL-SP9 ont été préparés par extrusion en continu dans lequel les granules de la matrice sont fondus, mélangés avec la charge et refroidis dans un bain d'eau avant d'être granulés à nouveau.

Avant l'élaboration, nous avons commencé par étuver les différents matériaux qu'on a utilisés dans le but d'éliminer l'humidité qu'ils contiennent. Ainsi, la nanocharge SP9 a été mise à l'étuve à 80°C pendant 24h et les granulés de polymères PCL à l'étuve sous vide à 50°C la veille de l'extrusion. L'élaboration des formulations est réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis (Clextral BC21 900mm) avec une longueur de vis (L) de 900 mm, de diamètre de 25mm et d'un rapport longueur de vis sur diamètre (L/D) de 36. La vitesse de rotation des vis est fixée à 203 rpm avec un débit de 5Kg/h. Le profil de température utilisé le long des vis est: 30-170-170-165-150-125-110-107-110-112-110-110°C.

Afin d'obtenir des films d'une épaisseur moyenne de 500µm, on a fait appel à l'extrusion cast. Les granulés obtenus préalablement par extrusion sont étuvés sous vide à 50°C pendant 24h, puis introduits dans l'extrudeuse cast ayant les caractéristiques suivantes: Longueur de vis 475 mm, diamètre de vis 19 mm et rapport (L/D) = 25, avec une vitesse de rotation qui est fixée à 60 tr/min. Le profil de température de l'entrée à la filière est le suivant: 100-110-120-120°C.

Les échantillons issus de l'extrudeuse co-rotative sont introduits dans une presse à injecter de type (Krauss Maffei KM50-180CX), afin de réaliser des éprouvettes haltères ISO 527-2 1A destinées aux tests mécaniques de traction. Les paramètres d'injection sont les suivants:

- **Température d'injection** = 145°C,
- **Température du moule** = 50°C,

Les essais de dégradation hygrothermique sont réalisés au laboratoire Polymers Composites and Hybrids (PCH) de l'Ecole des Mines d'Alès (France), dans une enceinte climatique WIESS WKL Vieillissement14 (**Figure II.3**).



Figure II.3: Image de l'enceinte climatique utilisée.

Cette enceinte permet de contrôler la température et l'hygrométrie d'une chambre de dimension 50 x 50 x 75 cm (L x P x H). Le logiciel Spirale®, qui pilote l'enceinte, permet de gérer sa programmation. Pour nos essais, les échantillons sont placés dans une atmosphère très humide fixée à 90 % d'humidité relative et une température de 45 °C. Les échantillons PCL et PCL-SP9 sont placés sur une grille métallique au centre de l'enceinte. Afin d'appréhender l'effet de ces conditions sur les différentes propriétés des matériaux, les échantillons ont été prélevés périodiquement au cours du temps. Les formulations des différents bionanocomposites préparés et les codes utilisés sont présentés dans le **Tableau II.7**.

Tableau II.7: Formulations et codes utilisés pour la dégradation hygrothermique.

Formulation	1						2					
Code	PCL						PCL-SP9					
Temps (h)	0	6	24	48	144	312	0	6	24	48	144	312

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Absorption d'eau

L'absorption d'eau est déterminée en mesurant la différence de masse de l'échantillon au moment initial et final, sachant que les dimensions de l'échantillon sont de 10×10×3 mm. Les échantillons ont été séchés préalablement à 60°C sous vide pendant 24h, ensuite refroidis dans un dessiccateur et pesés à l'aide d'une balance. Les différents échantillons sont ensuite immergés dans des béchers contenant de l'eau distillée. Après 24h, les échantillons ont été retirés et pesés après avoir enlevé à l'aide d'un papier absorbant l'excès d'eau. L'absorption d'eau (M_t) des échantillons est calculée par l'équation (1) suivante [6]:

$$Mt(\%) = \frac{(M_f - M_i)}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Où, M_i et M_f , représentent, la masse de l'échantillon avant et après son immersion dans l'eau distillée, respectivement.

II.3.2. Mesures rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des échantillons sont étudiées en mode dynamique à l'aide d'un rhéomètre de type (Anton Paar MCR 301), de géométrie plan-plan ayant un diamètre de 25 mm. Avant la manipulation, une presse à plateau a été utilisée pour la préparation des échantillons par compression à l'aide d'un moule sous forme de disque de 25mm de diamètre à 80°C.

Lors de chaque test, la viscosité complexe (η^*), le module de perte (G'') et le module de conservation (G') des différents échantillons sont mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences de balayage comprise entre 0,01 et 100 Hz et sous une déformation de 1% à une température de 80°C.

Trois essais sous flux d'azote sont menés pour chaque formulation. Les pastilles sont préalablement conditionnées sous vide à 40°C dans le but d'éviter toute dégradation durant les essais. La durée moyenne d'un balayage est de l'ordre de 20 min.

II.3.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui sert à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique, à l'aide des thermogrammes ATG-DTG, la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours du traitement peuvent être analysées.

Les thermogrammes ATG des différents échantillons sont enregistrés à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-10 en allant de 25 à 700 °C avec une vitesse de 10°C /min sous

un flux d'azote. Une masse moyenne de 10 mg de chaque échantillon est introduite dans un creuset en alumine.

Un autre appareil de type Pyris Diamond Thermogravimetric analyzer (PerkinElmer) a été utilisé dans les **Chapitres IV et V** avec les mêmes conditions que le premier appareil.

II.3.4. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Une DSC de marque PerkinElmer de type PYRIS Diamond DSC est utilisée lors de nos essais. La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode d'analyse thermique qui permet de déterminer les propriétés thermiques ainsi que le taux de cristallisation suivant l'équation (2) [2]:

$$X_c = \Delta H_f / (\Delta H_f^\circ * f_m) \quad (2)$$

Où,

ΔH_f est l'enthalpie de fusion du polymère, f_m est la fraction massique de la PCL et ΔH_f° est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (136,1 J/g dans le cas de la PCL [7]).

Les échantillons sont étudiés sur un intervalle de température entre 0 et 120°C à une vitesse de 10°C/min selon un cycle constitué de deux chauffages de 0 à 120°C et d'un refroidissement de 120°C à 0°C, selon ce qui suit :

- ❖ Premier chauffage de 0 à 120°C;
- ❖ Isotherme à 120°C pendant 1min;
- ❖ Premier refroidissement de 120 à 0°C;
- ❖ Isotherme à 0°C pendant 1min;
- ❖ Second chauffage de 0 à 120°C;

II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour une analyse de la morphologie des différents échantillons à l'aide d'un microscope de type Joël JSM-6031. Chaque formulation a été mise dans l'azote liquide puis cassée pour obtenir une surface cryo-fracturée.

Un autre modèle de microscopie électronique à balayage de type QUANTA 200F (FEI Company) est utilisé pour les **Chapitres IV et V** pour évaluer les changements de l'état de surface des matériaux polymères induits par les différents types de vieillissement. Les observations ont été réalisées en mode environnemental à l'aide d'un microscope avec une accélération de voltage allant de 7 à 10 Kev. Les surfaces fracturées des échantillons ont été réalisées par cryofracture sous azote et revêtues d'un dépôt de carbone à l'aide d'un

évaporateur de carbone de type CED030 (Balzers) afin d'assurer une bonne conductivité à la surface et de limiter la dégradation des matériaux.

II.3.6. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les masses molaires de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), en utilisant le système de modèle OmniSECT60A. Avant injection, les solutions sont filtrées avec des filtres Phenex PTFE de 0.2µm de diamètre, afin d'éliminer toute fraction insoluble et/ou les particules d'argile. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un réfractomètre différentiel de type Waters 515 équipé de deux colonnes Agilent PLgel 5µm (7.5 x 300mm). L'éluent de la colonne était le chloroforme avec un débit de 0.8mL/min. Le calcul des masses molaires est réalisé sur la base d'un étalonnage avec du polystyrène.

Les masses molaires moyennes en poids et en nombre sont obtenues à partir de l'analyse chromatographique. L'indice de polydispersité (IP) a été calculé selon le rapport \bar{M}_w/\bar{M}_n . L'indice de scission de chaînes a été également calculé selon l'équation (3) [8]:

$$IS = \left[\frac{\bar{M}_v(t_0)}{\bar{M}_v(t)} \right] - 1 \quad (3)$$

Où, $\bar{M}_v(t_0)$ et $\bar{M}_v(t)$ sont les masses molaires moyennes en viscosité à l'état initial et masse molaire moyenne en viscosité à l'instant (t) de dégradation, respectivement.

II.3.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de modèle BRUKER Vertex 70 en mode ATR avec une résolution de 2 cm⁻¹ et 40 accumulations. Le spectrophotomètre est relié à un microordinateur qui réalise toutes les transformations mathématiques nécessaires et enregistre les spectres entre 4000 et 400 cm⁻¹. Tous les spectres IRTF-ATR des différents échantillons vieillis ont été normalisés.

II.3.8. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Les propriétés viscoélastiques des échantillons PCL et PCL-SP9 ont été étudiées en utilisant un appareil viscoanalyseur DMA de 50N (01dB-Metravib). Des échantillons de forme rectangulaire avec les dimensions d'environ 22 × 4.5 × 0.45 mm³ ont été placés dans un porte échantillon et maintenus entre deux pinces. Les matériaux sont soumis à une déformation sinusoïdale en mode cisaillement à une fréquence de 1Hz et une amplitude de

0.1% , dans une plage de température comprise entre -100 et 80°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min.

Les modules de conservation (G') et de perte (G'') ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$) ont été mesurés en fonction de la température. La température de transition α , relative à la transition vitreuse (T_g) de l'échantillon, est relevée au maximum de $\tan \delta$. Deux essais, en moyenne, ont été réalisés par échantillon.

II.3.9. Tests de traction

La mesure des propriétés mécaniques en traction des différents échantillons est réalisée à l'aide d'une machine de traction de type MTS Synergie RT1000, à 23°C et 48% d'humidité selon la norme standard ISO 527. La vitesse de déformation est maintenue constante et égale à 1mm/min. Une moyenne de cinq essais a été effectuée pour chaque échantillon.

Pour des raisons techniques, un autre modèle de machine de traction de type ZWICK/ROELL a été utilisé, selon la norme standard ISO 527. La vitesse de déformation est maintenue constante et égale à 1 mm/min. Les tests sont réalisés à la température ambiante. Une moyenne de 5 essais a été réalisée pour chaque échantillon.

Références bibliographiques

- [1] “Fiche technique: Capa® 6800 ·,” pp. 2–6, 2009.
- [2] L. N. Ludueña, J. M. Kenny, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, “Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 215–223, Nov. 2011.
- [3] E. Sabah and S. Ouki, “Sepiolite and sepiolite-bound humic acid interactions in alkaline media and the mechanism of the formation of sepiolite-humic acid complexes,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 162, pp. 69–80, 2017.
- [4] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J. C. Quantin, and J. M. Lopez-Cuesta, “Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 75, pp. 142–162, 2016.
- [5] X. Yin, L. Wang, S. Li, G. He, and Z. Yang, “Effects of surface modification of halloysite nanotubes on the morphology and the thermal and rheological properties of polypropylene/halloysite composites,” *J. Polym. Eng.*, vol. 38, pp. 119–127, 2017.
- [6] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, and L. Zaidi, “Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 1, pp. 467–473, 2007.
- [7] S. Labidi, N. Azema, D. Perrin, and J. M. Lopez-Cuesta, “Organo-modified montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 382–388, 2010.
- [8] K. Iggui, M. Kaci, M. Mahlous, N. Le Moigne, and A. Bergeret, “The Effects of Gamma Irradiation on Molecular Weight, Morphology and Physical Properties of PHBV/ Cloisite 30B Bionanocomposites,” *J. Renew. Mater.*, vol. 7, pp. 807–820, 2019.

Chapitre III: Effets des argiles sur la morphologie et les propriétés physiques des bionanocomposites PCL: Effets de la nature et du facteur de forme

Sommaire

III.1. Caractérisation de l'état de dispersion des différentes argiles dans la matrice Polycaprolactone

III.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

III.1.2. Mesures rhéologiques

III.2. Etude de la stabilité thermique par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

III.3. Etude des propriétés mécaniques par traction

III.4. Absorption d'eau

Conclusion

Références Bibliographiques

Chapitre III

Effets des argiles sur la morphologie et les propriétés physiques des bionanocomposites PCL: Effets de la nature et du facteur de forme

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des différents bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT, avec 5% en masse d'argile, élaborés à l'état fondu par une extrudeuse bis-vis. L'état de dispersion et les interactions polymère-charge sont observés et étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB) et mesures rhéologiques. De plus, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des bionanocomposites sont évaluées par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et par des essais de traction mécanique, respectivement. Enfin, la mesure du taux d'absorption d'eau est aussi utilisée pour montrer l'effet du type d'argile sur les propriétés barrières des bionanocomposites à matrice PCL.

III.1. Caractérisation de l'état de dispersion des différentes argiles dans la matrice Polycaprolactone

III.1.1. Analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'état de dispersion des différentes argiles incorporées dans la matrice PCL a été caractérisé par l'analyse de la morphologie de la surface cryofracturée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont illustrées en **Figure III.1 (a-d)**.

La micrographie de la PCL (**Figure III.1 a**)) présente une surface unie avec des irrégularités en raison de sa structure cristalline. Les images MEB des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT présentées en **Figure III.1 (b-d)** révèlent une bonne dispersion des différentes argiles dans la matrice PCL. Des observations similaires ont été auparavant rapportées dans la littérature [1, 2] sur la dispersion des ces argiles dans la matrice PCL. Par ailleurs, il est difficile de remarquer des différences notables entre la dispersion des différentes argiles au sein de la matrice PCL. En revanche, la microscopie électronique à transmission (MET) reste la technique la plus appropriée pour mieux examiner l'état de dispersion et la structure morphologique à l'échelle nanométrique des trois argiles utilisées, que nous n'avons malheureusement pas pu faire au cours de notre étude.

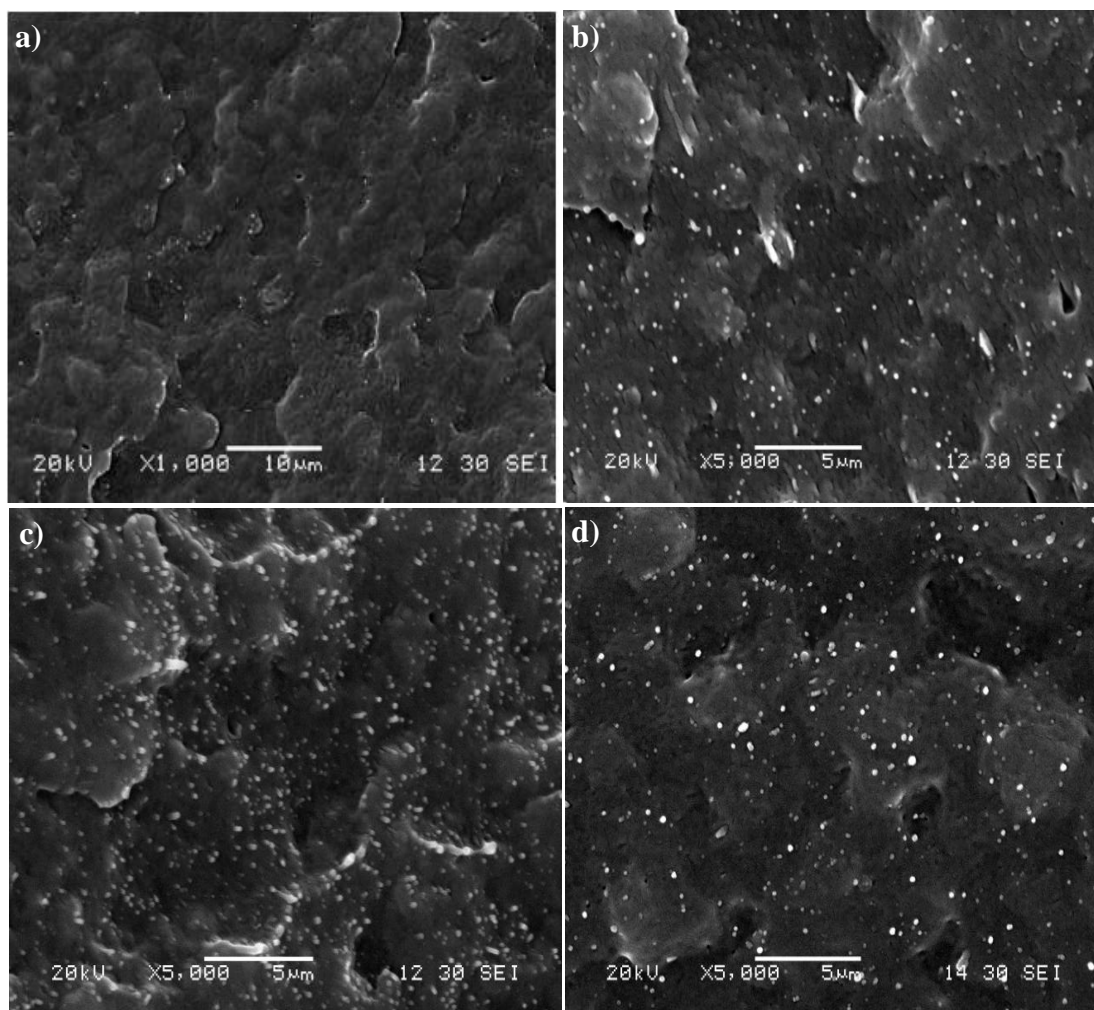


Figure III.1: Micrographies MEB : a) PCL, b) PCL-C30B, c) PCL-SP9 et d) PCL-HNT.

III.1.2. Mesures rhéologiques

La rhéologie est souvent utilisée comme un outil pour étudier le degré de dispersion des argiles au sein de la matrice polymère [3]. Par conséquent, afin d'étudier l'influence des trois nanocharges sur les propriétés rhéologiques de la PCL, l'évolution de la viscosité complexe, du module de conservation (G') et du module de perte (G'') en fonction de la fréquence a été étudiée et rapportée sur les **Figures III.2** et **III.3 (a,b)**, respectivement.

Le comportement rhéologique de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT à l'état fondu a été déterminé par des mesures de cisaillement dynamiques à 80°C mené dans le domaine viscoélastique linéaire.

La viscosité complexe d'un polymère fondu non chargé se caractérise par deux comportements différents en fonction de la fréquence. Le premier est un comportement newtonien qui est généralement observé dans les fréquences les plus basses indiquant

l'indépendance de la viscosité de la fréquence. Le deuxième est un comportement rhéofluidifiant détecté dans le domaine des hautes fréquences et caractérisé par une décroissance linéaire de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence [4]. L'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence de la matrice PCL et de ses bionanocomposites est illustrée sur la **Figure III.2**.

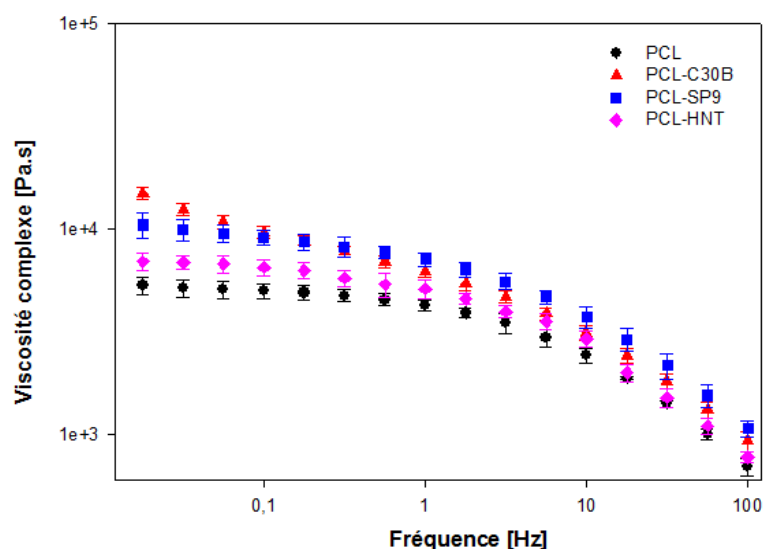


Figure III.2 : Viscosité complexe de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT en fonction de la fréquence à 80°C.

D'après la **Figure III.2**, on note que la matrice PCL présente un comportement newtonien, caractérisé par les deux régions, la newtonienne à basses fréquences et la rhéofluidifiante aux fréquences les plus élevées. Cette tendance représente un comportement typique des matériaux polymères [5].

L'incorporation de 5% en poids de C30B, SP9 et HNT dans la matrice PCL conduit à une augmentation de la viscosité complexe (η^*). La comparaison du comportement viscoélastique des matériaux montre l'effet significatif des trois nanocharges, en particulier aux basses fréquences et cet effet devient encore plus important en présence de 5% en masse de la C30B et de la SP9. Selon **Labidi et al.**[6], une nette amélioration de la viscosité, aux faibles fréquences, des nanocomposites à base de la PCL chargés avec trois types d'argiles commerciales de polarités différentes a également été observée. Cette amélioration est due à l'existence de fortes interactions entre le système polymère-charge. De plus, selon **Zaidi et al.** [7], la présence des chaînes alkyles ammoniums dans les montmorillonites favorise la création d'interactions entre les feuillets d'argile et les chaînes du polymère. Plus les nanocharges sont

individualisées, plus la surface de contact est importante, générant un niveau d'interactions plus important. **Qi et al. [8]** et **Lim et Park. [9]** ont également rapporté que les feuillets et les plaquettes de feuillets forment un volume hydrodynamique supérieur au volume inorganique réel, ce qui explique en partie l'augmentation de la viscosité observée en présence des nanocharges lamellaires.

La variation du module de conservation (G') et du module de perte (G'') de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT à 5% en masse de nanocharge, est présentée en **Figure III.3 (a) et (b)**, respectivement.

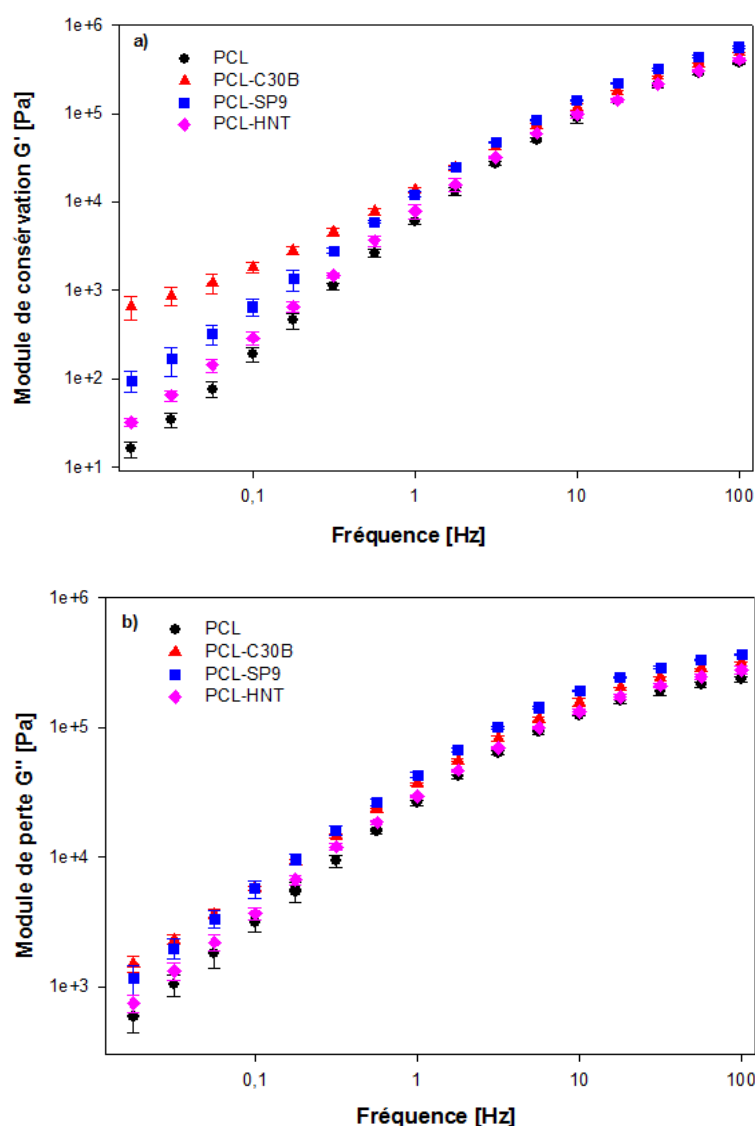


Figure III.3: a) Module de conservation (G') et **b)** Module de perte (G'') de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT en fonction de la fréquence à 80°C.

D'après la **Figure III.3 (a) et (b)**, on observe pour tous les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT une augmentation des modules de conservation et de perte par

rapport à la PCL vierge. Selon **Zembouai et al. [10]**, une augmentation du module est le résultat des interactions créées entre l'argile et la matrice polymère. De plus, un meilleur état de dispersion est souvent observé lorsque la pente de G' et G'' dans le domaine de faibles fréquences est élevée. Aux hautes fréquences, les différences entre les courbes G' et G'' des bionanocomposites et la matrice de la PCL semblent minimales suggérant ainsi que la réponse est dominée uniquement par la mobilité des chaînes macromoléculaires de la matrice PCL (l'effet des nanocharges est quasiment nul). Aux faibles fréquences, la dynamique impliquée est celle des objets nanométriques ou de leurs agrégats. Par ailleurs, l'incorporation de 5% en poids de C30B, SP9 et HNT conduit à une augmentation de G' et G'' , en particulier aux basses fréquences. L'influence des argiles étant plus intense sur le module de conservation G' . Ceci suggère un comportement pseudo-solide pour ces systèmes avec existence de fortes interactions entre la matrice et les nanocharges, particulièrement pour la C30B et la SP9. Des similaires résultats ont été rapportés par **Nikolic et al. [11,12]**.

Le comportement viscoélastique d'un nanocomposite dans lequel l'argile est bien dispersée se caractérise par une augmentation de G' , G'' et η^* aux faibles fréquences de sollicitations. On constate que pour les sollicitations les plus élevées, les courbes relatives aux différents échantillons se rejoignent car c'est la mobilité des chaînes macromoléculaires qui est détectée [13].

Par ailleurs, le facteur de renforcement est défini comme étant le rapport entre le module de conservation du bionanocomposite ($G'_{\text{bionanocomposite}}$) et le module de conservation de la matrice (G'_{matrice}) en fonction de la fréquence pour les différents bionanocomposites [14]. Pour comparer l'effet de renforcement de chaque nanocharge sur la matrice PCL, l'évolution du facteur de renforcement en fonction de la fréquence pour les différents bionanocomposites est donnée en **Figure III.4**.

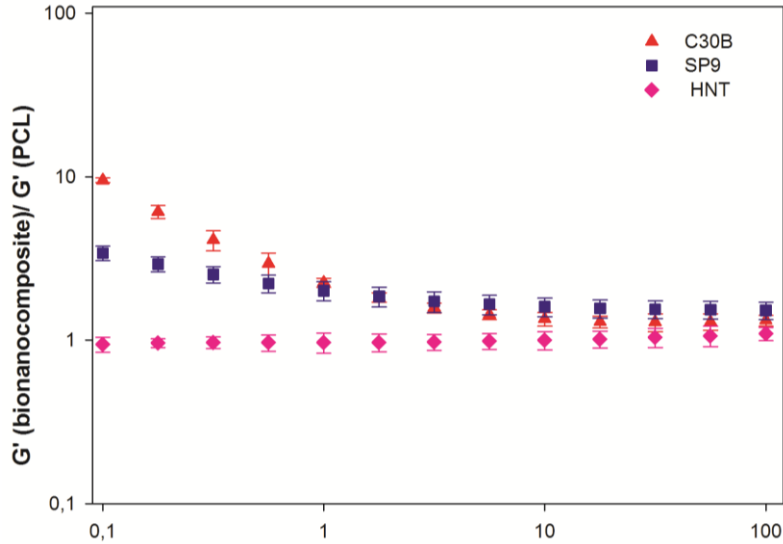


Figure III.4: Variation du facteur de renforcement du module de conservation en fonction de la fréquence pour les différents bionanocomposites.

On remarque une augmentation du facteur de renforcement des bionanocomposites avec l'incorporation de la C30B et de la SP9 au sein de la matrice PCL, en comparaison à celle obtenue en présence de l'HNT. Cependant, le facteur de renforcement est beaucoup plus élevé avec l'ajout de la C30B. L'augmentation de ce dernier pourrait être attribuée à une meilleure dispersion de la C30B dans la matrice PCL ainsi qu'à son facteur de forme élevé par rapport aux autres nanocharges.

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles qui relient les phénomènes de renforcement au degré de dispersion des charges dans des matrices polymères. L'équation de Guth [14] (Equation 1) est généralement appliquée pour les élastomères renforcés avec des inclusions sphériques rigides. Cette théorie a été utilisée dans cette étude parce que les mesures rhéologiques ont été déterminées à 80°C, où la matrice PCL a perdu toute sa rigidité.

$$\text{Théorie de Guth : } \frac{E_c}{E_m} = 1 + 0.67 f V_P + 1.62 f^2 V_P^2 \quad \text{Equation (1)}$$

Où,

c, m et p réfèrent au composite, à la matrice et à la particule, respectivement;

V_p est la fraction volumique ;

f est le facteur de forme.

Selon cette théorie, la valeur du module de conservation du composite est étroitement liée à celle du facteur de forme de la nanocharge. En effet, plus le facteur de forme est grand, plus le module de conservation G' est élevé. Dans ce cas, le facteur de forme serait plus important lorsqu'une meilleure dispersion des nanoparticules serait atteinte, ce qui donnerait

un module de conservation plus élevé et, par conséquent, un facteur de renforcement supérieur.

III.2. Etude de la stabilité thermique par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les propriétés thermiques des échantillons ont été étudiées par ATG pour comprendre l'effet des trois nanocharges utilisées (C30B, SP9 et HNT) sur la stabilité thermique de la PCL. L'analyse de la stabilité thermique des bionanocomposites est réalisée par ATG à 20°C/min en milieu inerte (azote). La température de début de décomposition qui est déterminée à 5% de perte de masse du processus de dégradation ($T_{5\%}$), la température de décomposition qui est déterminée à 50% de perte de masse ($T_{50\%}$), la température correspondant au taux de dégradation maximum ($T_{v_{dmax}}$) et la fraction non volatile à 700 °C (résidu) sont rapportées dans le **Tableau III.1**. De plus, les thermogrammes ATG et DTG des systèmes étudiés sont présentés en **Figure III 5**.

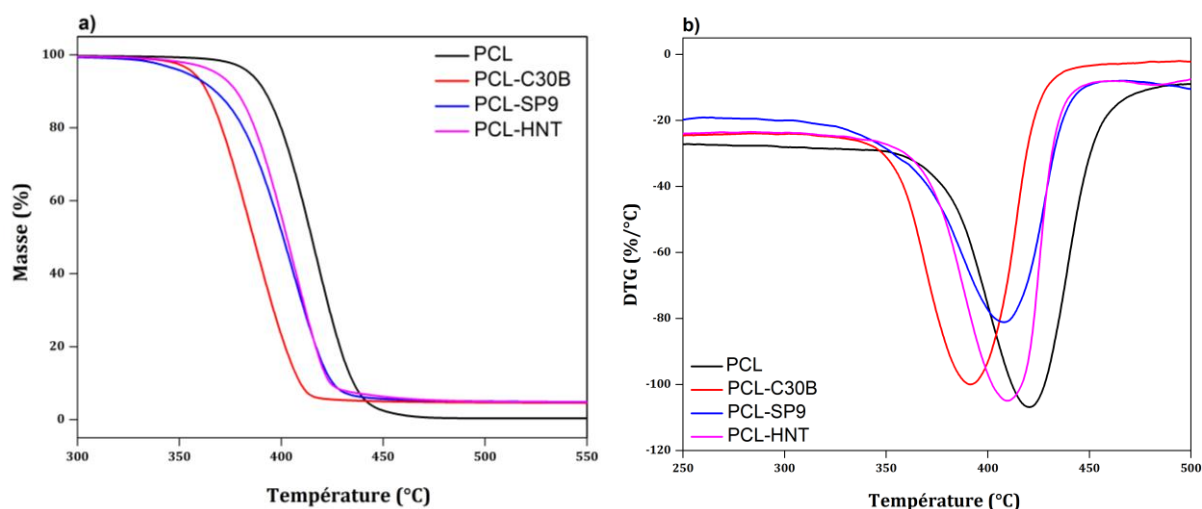


Figure III.5: Thermogrammes a) ATG, b) DTG de la PCL et des différents bionanocomposites (5% en masse).

D'après la **Figure III.5**, on observe que les différents échantillons se dégradent en une seule étape dans l'intervalle des températures de 320°C et 450°C. La dégradation de l'ensemble des bionanocomposites commencent à la même température que la PCL. Par la suite, on remarque que la température de décomposition des différents bionanocomposites tend vers des températures plus basses (**Tableau III.1**), la valeur de $T_{5\%}$ de la PCL vierge qui est de $384,7 \pm 0,9$, passe à $357,3 \pm 0,5$, $353,2 \pm 0,9$ et $368,4 \pm 0,4$ pour les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT, respectivement. Les résultats montrent que l'ajout des différents types d'argiles provoque une dégradation thermique de la PCL, ce qui conduit à une

dégradation plus rapide des bionanocomposites par rapport à la matrice PCL [15]. En conséquence, la présence de la C30B, SP9 et de l'HNT dans la matrice PCL diminue la stabilité thermique de ce dernier.

Il est bien connu que l'ajout des charges argileuses entraîne souvent une amélioration de la stabilité thermique des différentes matrices polymères [16-20]. Ceci est attribué à l'effet barrière de l'argile dispersée aux produits volatils ou à la diffusion d'oxygène. Néanmoins, d'autres travaux ont rapporté une réduction de la stabilité thermique en présence des argiles [21-23], en raison de son activité catalytique des dérivés métalliques libérés, de l'eau ou des groupes hydroxyles en surface d'argile [24].

Labidi et al. [6], ont rapporté que le bionanocomposite PCL-C30B est moins stable que la PCL pure, ce qui est dû à la décomposition de la Cloisite 30B qui libère des groupements hydroxyles pouvant donner des molécules d'eau, capables d'hydrolyser la ϵ -caprolactone pour produire l'acide hex-5-énoïque, ce qui peut alors accélérer la décomposition de la PCL. De plus, **Kennouche et al** [25], a rapporté que la diminution de la stabilité thermique des bionanocomposites PHBV/HNT peut être due à la présence d'un fort pourcentage en soufre qui pourrait être un accélérateur de la dégradation thermique du bionanocomposite.

Par ailleurs, le bionanocomposite PCL-HNT a démontré une stabilité thermique légèrement plus élevée que celles des bionanocomposites PCL-C30B et PCL-SP9. Cette amélioration peut être attribuée à la structure tubulaire de l'HNT. En effet, la structure tubulaire de l'HNT est un facteur important qui permet le piégeage des produits de dégradation ralentissant ainsi le transfert de matière durant la dégradation de la matrice [26].

Après décomposition totale des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT, le taux de résidu à 700°C augmente par rapport à la PCL pure qui est à 0,32%. L'augmentation est due à la matière inorganique présente dans les bionanocomposites, alors que la Polycaprolactone s'est totalement dégradée. On note également que les taux de résidu des trois bionanocomposites sont quasi-similaires et proches de 5% (taux de charge) avec néanmoins un taux légèrement plus faible pour la C30B (4,47%) qui contient aussi des molécules organiques entre ses feuillets.

Tableau III.1: Résultats ATG de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT.

Formulations	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{mrd} (°C)	Résidu (700°C)
PCL	384,7±0.9	414,6±0.9	481,1±1,5	0,32±0,2
PCL-C30B	357,3±0.5	386,3±0.8	393,2±1,2	4,47±0,3
PCL-SP9	353,2±0.9	400,6±0.5	411,4±0,9	4,71±0,5
PCL-HNT	368,4±0.4	402,6±0.3	410,1±1,2	4,72±0,2

III.3. Etude des propriétés mécaniques par traction

Les résultats des propriétés mécaniques mesurées par les essais de traction (module d'Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture) montrant l'effet des différentes argiles sur les propriétés mécaniques de la PCL et de ses bionanocomposites, à savoir PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT sont résumés dans le **Tableau III.2**. Les **Figures III.6, III.7** présentent l'évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture, respectivement.

Tableau III.2: Propriétés mécaniques en traction de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT.

Formulations	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PCL	450±16	40±1.9	390±2
PCL-C30B	563±42	38±1.4	420±8
PCL-SP9	645±68	33±1.7	260±9
PCL-HNT	502±66	38±1.8	382±4

Le module d'Young exprime la rigidité d'un matériau et augmente en général significativement quand la nanocharge est dispersée d'une manière homogène dans la matrice polymère [27]. La **Figure III.6** qui illustre l'évolution du module d'Young en fonction du type d'argile introduite dans la matrice PCL, montre clairement une augmentation du module pour les différents bionanocomposites par rapport à la PCL vierge. En effet, la valeur du module d'Young de la PCL augmente d'environ +25% et +43% avec l'ajout de 5% en poids de la C30B et de la SP9, respectivement. Alors que seulement 11% d'augmentation est obtenue en présence de l'HNT. Il ressort que la valeur la plus élevée a été obtenue pour le système PCL-SP9. L'amélioration du module d'Young est généralement due à la présence d'une phase rigide dispersée à l'échelle nanométrique qui confère une grande rigidité à la

matrice PCL [7,28], ce qui pourrait également s'expliquer par la bonne dispersion de l'argile au sein du polymère. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [6,29-30].

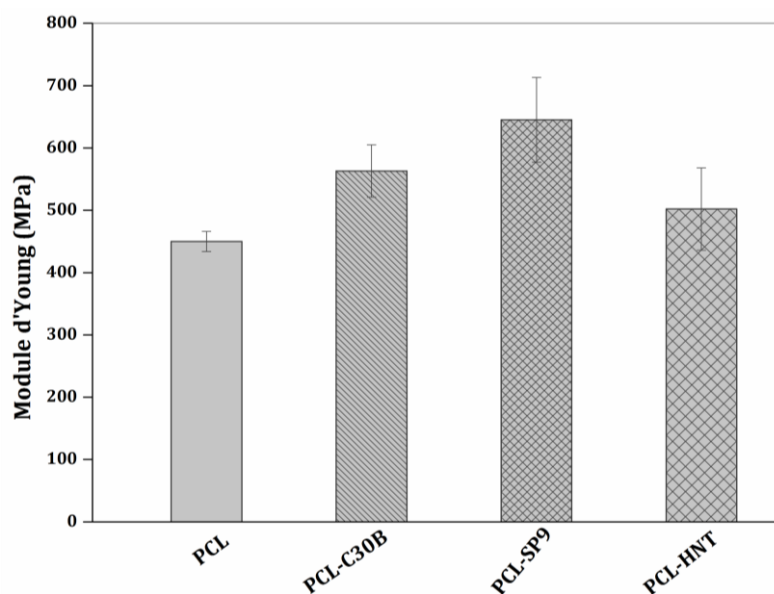


Figure III.6: Evolution du module d'Young en fonction des différentes argiles pour les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT : 5 % en masse.

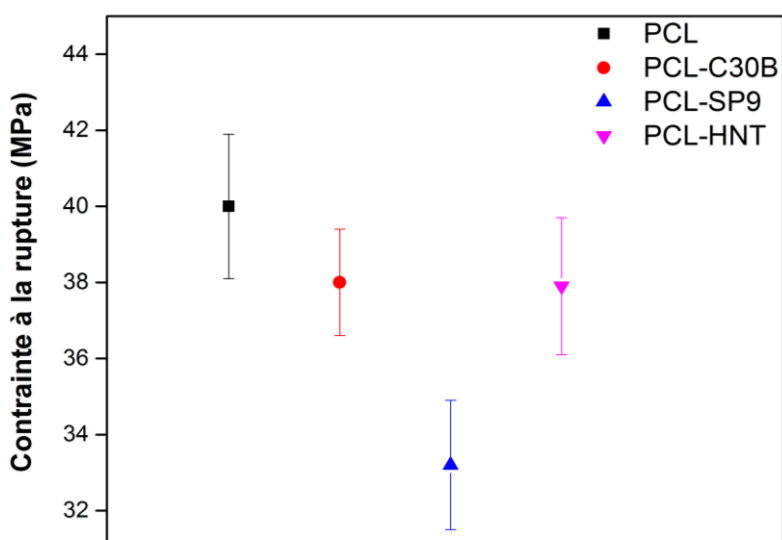


Figure III.7: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction des différentes argiles pour la PCL et les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT : 5 % en masse.

Sur la **Figure III.7**, on observe que la contrainte à la rupture diminue légèrement pour les différents bionanocomposites comparée à celle de la matrice vierge. Cette diminution est plus prononcée pour le bionanocomposite PCL-SP9 soit une diminution de 17.5 %. Des résultats similaires ont été rapportés précédemment par **Luduena et al. [31]** et par **Someya et**

al. [32]. Les auteurs ont attribué ce comportement à l'existence de défauts aux interfaces, conduisant à une rupture du matériau.

L'allongement à la rupture de la matrice PCL chargée avec la C30B est élevée par rapport à celui de la matrice vierge, ce qui est inhabituel dans les systèmes nanocomposites, mais ce type de comportement est précédemment observé dans la littérature pour les nanocomposites PCL à base de montmorillonite organiquement modifiée [33]. Ce résultat peut être expliqué par une bonne adhésion interfaciale entre la matrice PCL et la C30B, ce qui augmente la ductilité du matériau. En revanche, l'allongement à la rupture des bionanocomposites PCL-SP9 et PCL-HNT tend à diminuer par rapport à la PCL, particulièrement PCL-SP9, ceci peut être dû à la faible mobilité des chaînes macromoléculaires en présence de SP9.

III.4. Absorption d'eau

Les valeurs du taux d'absorption d'eau (WA) de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT à un taux de charge fixé à 5% massique sont récapitulées dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3: Valeurs du taux d'absorption d'eau de la PCL et des bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT.

Formulations	Taux d'absorption d'eau (%)
PCL	0.52±0.06
PCL-C30B	0.64± 0.11
PCL-SP9	0.92± 0.12
PCL-HNT	0.63± 0,06

En raison de son caractère peu polaire [34,35], on remarque que la valeur du taux d'absorption d'eau de la PCL est faible (0,52%). Cependant, l'incorporation des différentes nanocharges que ce soit la C30B, la SP9 ou l'HNT au sein de la matrice PCL, une augmentation de la quantité d'eau absorbée est observée passant de 0.52±0.06 pour la matrice PCL à 0.64±0.11, 0.92±0.12 et 0.63±0.06 pour les bionanocomposites PCL-C30B, PCL-SP9 et PCL-HNT, respectivement. Ce résultat est notamment dû à la nature hydrophile des nanocharges [32] et à la liaison hydrogène des molécules d'eau aux groupes hydroxyles des différentes argiles [2]. En comparant l'hydrophilie des trois argiles utilisées, on peut conclure que la sépiolite (SP9) est plus hydrophile par rapport à la C30B et à l'HNT (**SP9 > C30B > HNT**).

Selon la littérature, l'hydrophilie de la sépiolite (SP9) est due à la présence d'une grande densité des groupements hydroxyles en sa surface qui agissent comme des sites actifs favorables à l'absorption l'eau. Contrairement à la C30B, qui a subi une modification organique entraînant la réduction de son hydrophilie. De plus, nous savons que la densité des groupements hydroxyles est beaucoup plus faible dans l'halloysite (HNT) en comparaison aux autres silicates telles que les montmorillonites, engendrant ainsi une hydrophilie plus faible [36]. Cette faible hydrophilie de l'HNT conduit à un faible taux d'absorption d'eau pour le bionanocomposite PCL-HNT par rapport au PCL-C30B et PCL-SP9, cela indique que l'ajout de l'HNT au sein de la PCL réduit significativement l'absorption d'eau par rapport à la SP9 et la C30B.

Conclusion

Dans cette partie, les bionanocomposites à base de la PCL chargés avec trois types d'argile (C30B, SP9 et HNT) ont été préparés à l'état fondu à 5% en masse puis caractérisés par diverses techniques.

Les observations au MEB ont indiqué une bonne dispersion des différentes argiles dans la matrice PCL. En revanche, la microscopie électronique à transmission (MET) reste la technique la plus appropriée pour mieux examiner l'état de dispersion et la structure morphologique à l'échelle nanométrique des trois argiles utilisées.

Une amélioration des propriétés rhéologiques et mécaniques des échantillons bionanocomposites par rapport à la matrice PCL a été observée.

Les résultats obtenus par ATG ont montré que l'ajout des trois argiles a provoqué une diminution de la stabilité thermique de la PCL, néanmoins, la diminution est moins significative en présence de HNT.

Les mesures des taux d'absorption d'eau ont révélé un caractère hydrophile de l'ensemble des échantillons bionanocomposites par rapport à la PCL, avec un taux d'absorption d'eau faible enregistré dans le cas du bionanocomposite PCL-HNT par rapport aux résultats obtenus avec la présence de la C30B et la SP9, cela indique que l'ajout de l'HNT au sein de la PCL réduit l'absorption d'eau par rapport à la SP9 et la C30B.

Références bibliographiques

- [1] K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, “Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, pp. 1433–1441, 2009.
- [2] K.S. Lee and Y.W. Chang, “Thermal, mechanical, and rheological properties of poly(ϵ -caprolactone)/halloysite nanotube nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, pp. 2807–2816, 2013.
- [3] B. S. Bouakaz, A. Habi, Y. Grohens, and I. Pillin, “Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend,” *Applied Clay Science.*, vol. 139, pp. 81–91, 2017.
- [4] I. Janigova, F. Lednický, D. J. Moskova, and I. Chodak, “Nanocomposites with biodegradable poly (ϵ -caprolactone) matrix,” *Macromol. Symp.* vol. 301, pp. 1-8, 2011.
- [5] Q. Liu and D. Chen, “Viscoelastic behaviors of poly(ϵ -caprolactone)/attapulgit nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, pp. 2046–2050, 2008.
- [6] S. Labidi, N. Azema, D. Perrin, and J. M. Lopez-Cuesta, “Organo-modified montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 382–388, 2010.
- [7] L. Zaidi, S. Bruzard, A. Bourmaud, P. Médéric, M. Kaci, and Y. Grohens, “Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide / Cloisite 30B nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, pp. 1357–1365, 2009.
- [8] R. Qi, X. Jin, J. Nie, W. Yu, and C. Zhou, “Synthesis and Properties of Polystyrene – Clay Nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, pp. 201–207, 2004.
- [9] Y. T. Lim and O. O. Park, “Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer / layered silicate nanocomposites,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, pp. 231–235, 2000.
- [10] I. Zembouai, “Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA),” Université de Béjaia, 2014.
- [11] M. S. Nikolic, M. Mitric, A. Dapcevic, and J. Djonlagic, “Viscoelastic properties of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites in solid and in melt state,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, pp. 1–12, 2016.
- [12] M. S. Nikolic, R. Petrovic, D. Veljovic, V. Cosovic, N. Stankovic, and J. Djonlagic, “Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 97, pp. 198–209, 2017.
- [13] L. Zaidi, “Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites Polylactide / Argile

- dans Différents Environnements,” Université de Béjaia, 2012.
- [14] K. Issaadi, A. Habi, Y. Grohens, and I. Pillin, “Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 107, pp. 62–69, 2015.
 - [15] K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, “Poly(lactic acid)/clay nanocomposites: Effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, pp. 1790–1795, 2012.
 - [16] K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, “Poly(lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, pp. 1790–1795, 2012.
 - [17] M. Liu, M. Pu, and H. Ma, “Preparation, structure and thermal properties of polylactide/sepiolite nanocomposites with and without organic modifiers,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 1508–1514, 2012.
 - [18] T. Wu, T. Xie, and G. Yang, “Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, pp. 105–110, 2009.
 - [19] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, and L. Nicolais, “Nanocomposites by Melt Intercalation Based on Polycaprolactone and Organoclay,” *Appl. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, pp. 670–678, 2003.
 - [20] N. Pantoustier, M. Alexandre, P. Degée, C. Calberg, R. Jérôme, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, and P. Dubois, “Poly(ϵ -caprolactone) layered silicate nanocomposites: effect of clay surface modifiers on the melt intercalation process,” *e-Polymers.*, vol. 1, pp. 1–9, 2001.
 - [21] A. Beltrán, A. J. M. Valente, A. Jiménez, and M. C. Garrigós, “Characterization of poly(ϵ -caprolactone)-based nanocomposites containing hydroxytyrosol for active food packaging,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, pp. 2244–2252, 2014.
 - [22] E. Torres, V. Fombuena, A. Vallés-Lluch, and T. Ellingham, “Improvement of mechanical and biological properties of Polycaprolactone loaded with Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 75, pp. 418–424, 2017.
 - [23] X. Jing, H-Y. Mi, and L-S. Turng, “Comparison between PCL/hydroxyapatite (HA) and PCL/halloysite nanotube (HNT) composite scaffolds prepared by co-extrusion and gas foaming,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 72, pp. 53–61, 2017.
 - [24] M. S. Nikolic, N. Dordevic, J. Rogan, and J. Donlagic, “Influence of clay organic modifier on the morphology and performance of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites,” *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 80, pp. 529–547, 2015.
 - [25] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J. C. Quantin, and J. M. Lopez-Cuesta,

- “Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(butylenesuccinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 75, pp. 142–162, 2016.
- [26] M. Du, B. Guo, and D. Jia. “Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), ”. *Eur Polym. J.*, vol.42, pp. 1362–1369, 2006.
- [27] S. Bruzaud, J. F. Carpentier, and Y. Grohens, *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 531, 2004.
- [28] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, “Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–Clay Hybrids Using a Maleic,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, pp. 87–92, 1998.
- [29] L. N. Ludueña, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, “Effect of the type of clay organo-modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, pp. 2648–2657, 2013.
- [30] L. N. Ludueña, V. A. Alvarez, and A. Vazquez, “Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 121–129, 2007.
- [31] L. N. Ludueña, J. M. Kenny, A. Vázquez, and V. A. Alvarez, “Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 215–223, 2011.
- [32] Y. Someya, T. Nakazato, N. Teramoto, and M. Shibata, “Thermal and Mechanical Properties of Poly (butylene succinate) Nanocomposites with Various Organo-Modified Montmorillonites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, pp. 1463–1475, 2003.
- [33] R. Neppalli, V. Causin, C. Marega, R. Saini, M. Mba, and A. Marigo, “Structure, Morphology, and Biodegradability of Poly(ϵ -caprolactone)-Based Nanocomposites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 1489–1496, 2011.
- [34] N. Khitas, K. Aouachria, and M. T. Benaniba, “Blending and plasticising effects on the behaviour of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone),” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 26, pp. 337–345, 2018.
- [35] G. Wu, X. Deng, J. Song, and F. Chen, “Enhanced biological properties of biomimetic apatite fabricated polycaprolactone / chitosan nanofibrous bio-composite for tendon and ligament regeneration,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 178, pp. 27–32, 2018.
- [36] M. Du, B. Guo, and D. Jia, “Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review,” *Polym. Int.*, vol. 59, pp. 574–582, 2010.

Chapitre IV: Etude de l'effet de l'irradiation- γ sur la morphologie et les propriétés thermiques des bionanocomposites PCL-SP9

Sommaire

IV.1. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF

IV.2. Effet de l'irradiation gamma sur les masses molaires

IV.3. Effet de l'irradiation gamma sur les propriétés thermiques

IV.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage DSC

IV.3.2. Analyse thermogravimétrique ATG

IV.4. Effet de l'irradiation gamma sur la morphologie par MEB

Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre IV

Etude de l'effet de l'irradiation- γ sur la morphologie et les propriétés thermiques des bionanocomposites PCL-SP9

Dans les domaines du biomédical et de l'emballage, qui font partie des domaines d'application de la PCL [1,2], l'irradiation ionisante de type γ est considérée comme l'un des processus de stérilisation des produits avant usage, exigée afin d'éliminer les risques d'infection [3–5] car elle possède un pouvoir de pénétration très élevé [6–8]. En effet, pour les produits alimentaires, une dose de 10kGy est approuvée par l'Agence Internationale d'Energie Atomique (AIEA), par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et par l'Organisation pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) [9]. Par ailleurs, une dose de 25 kGy garantit la stérilisation des produits de l'industrie médicale [10,11].

Plusieurs études ont été menées sur la dégradation oxydative des polymères [12–14], notamment sur la Polycaprolactone soumise aux radiations gamma [15–19]. Les résultats ont démontré que l'exposition des polymères à des radiations de haute énergie provoque la formation de radicaux libres conduisant aux phénomènes de réticulation ou de scission de chaînes. La prédominance de l'un de ces processus concurrentiels dépend de la structure du polymère, l'atmosphère, la dose et la vitesse de radiation [7,20].

De plus, l'irradiation gamma de la Polycaprolactone chargée avec des nanocharges fibreuses n'a pas été beaucoup étudiée, notamment avec la sépiolite (SP9), d'où notre intérêt et le choix de cette nanocharge fibreuse dans la partie de l'étude de la durabilité. A cet effet, cette partie de notre travail est consacrée à l'étude de l'effet de l'irradiation gamma sur la structure chimique, la masse molaire, la morphologie et les propriétés thermiques de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 à 5% en masse. L'étude s'intéresse au rôle de l'ajout de la nanocharge dans le processus d'irradiation gamma.

IV. Effet de l'irradiation gamma sur les bionanocomposites PCL-SP9

IV.1. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF

Les changements de la structure chimique, induits par l'irradiation gamma dans la PCL et dans le bionanocomposite PCL-SP9, en milieu ambiant, ont été suivis par spectroscopie IR-TF en mode ATR.

Les spectres IR-TF-ATR obtenus avant et après irradiation sont présentés en **Figure IV.1**, **Figure IV.2** et **Figure IV.3**.

La **Figure IV.1** nous montre les spectres IR-TF des échantillons non irradiés et irradiés à 100 kGy de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 enregistrés dans la région 3600–600 cm^{-1} . Les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la PCL sont regroupées dans le **Tableau IV.1**.

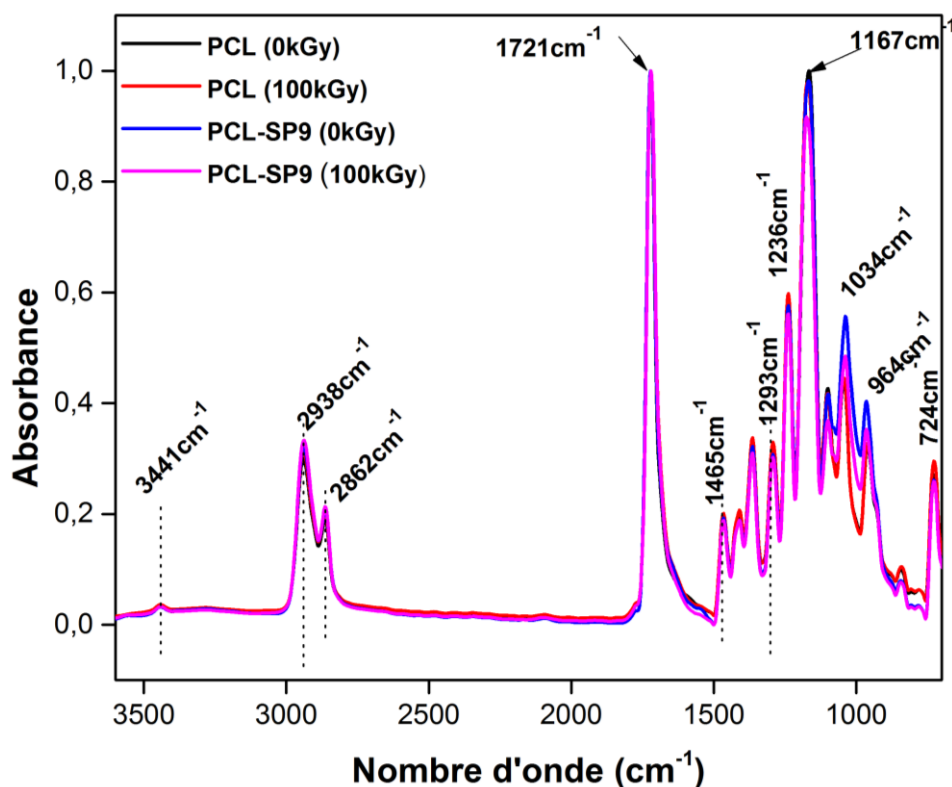


Figure IV.1: Spectres IR-TF de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9, enregistrés dans la région 3500-600 cm^{-1} avant et après 100 kGy d'irradiation.

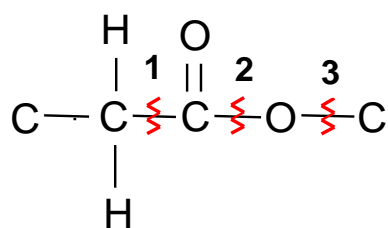
Tableau IV.1. Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la PCL.

Position (cm^{-1})	Vibration
2938-2862	Elongation asymétriques et symétriques des liaisons (–C–H) des groupements méthyles CH_2 et CH_3 .
1721	Elongation des carbonyles
1293	Elongation C–C
1236	Elongation asymétrique COC
1167	Elongation symétrique COC

A partir de la **Figure IV.1**, on observe avant γ -irradiation, la présence d'une forte bande d'absorption centrée à 1721 cm^{-1} , attribuée à l'élongation des groupes carbonyles des esters du polymère [21]. De plus, on peut observer la présence d'une bande à 1293 cm^{-1} , qui est attribuée aux élongations des liaisons C-C, un allongement asymétrique du C-O-C à 1236 cm^{-1} et enfin, un allongement symétrique de groupes COC à 1167 cm^{-1} (**voir tableau 1**). Les bandes d'absorption situées dans la plage de 2862 à 2938 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des liaisons (C-H) des groupements CH_2 et CH_3 . Ceci est en accord avec les données de la littérature [22,23].

Dans la région **1**) $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ **Figure IV.2 a)** et **b)**, on note la présence d'une large bande d'absorption centrée à 1721 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de valence des groupements esters ($-\text{R}'\text{-COO-R}$) de la PCL [24]. Après irradiation à différentes doses, cette bande d'absorption n'est pas affectée par les radiations. De plus, l'intensité des bandes d'absorption situées aux environs de 1293 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} et 1034 cm^{-1} relatives aux liaisons C-C et C-O-C diminuent en fonction de la dose de radiation (**Voir figure IV.1**). Ceci peut s'expliquer par le fait que le mécanisme de la dégradation de la PCL sous irradiation gamma se fait par la rupture de ces liaisons.

Selon la littérature [18], le mécanisme de dégradation sous irradiation gamma des polyesters se fait essentiellement suivant le mécanisme prévu pour la chimie des rayonnements de la fonction ester. Il existe un accord général sur la prédominance des ruptures de liaisons $\text{R}'\text{-C-COO-R}$, $\text{R}'\text{-C(O)-OR}$ et $\text{R}'\text{-C(O)O-CR}$ donnant lieu à des radicaux.



Les radicaux sont illustrés dans le **schéma IV.1**.

Le radical **(I)** est produit par arrachement de l'atome d'hydrogène du groupement méthyle sur la chaîne du polymère. Les radicaux **(II)** et **(III)** sont formés par rupture de la liaison C-C sur la chaîne principale du polymère. Tandis que les radicaux **(IV)** et **(V)** peuvent être générés par rupture de la liaison C(O)-O et rupture des liaisons esters, respectivement.

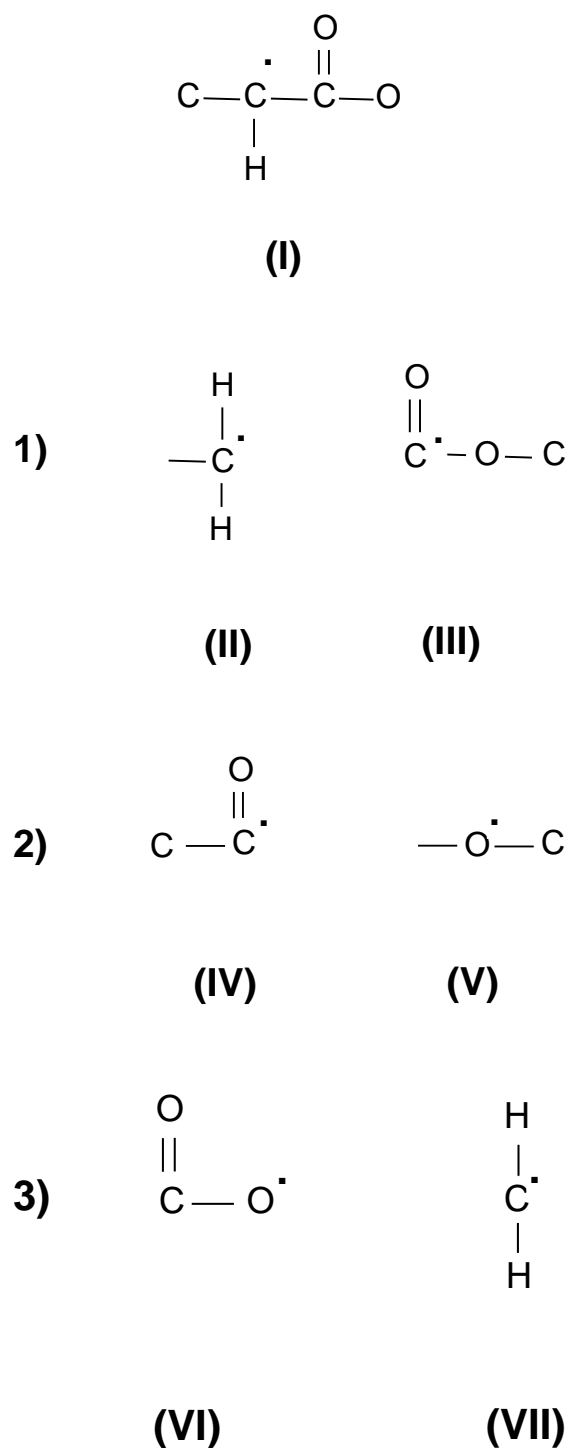


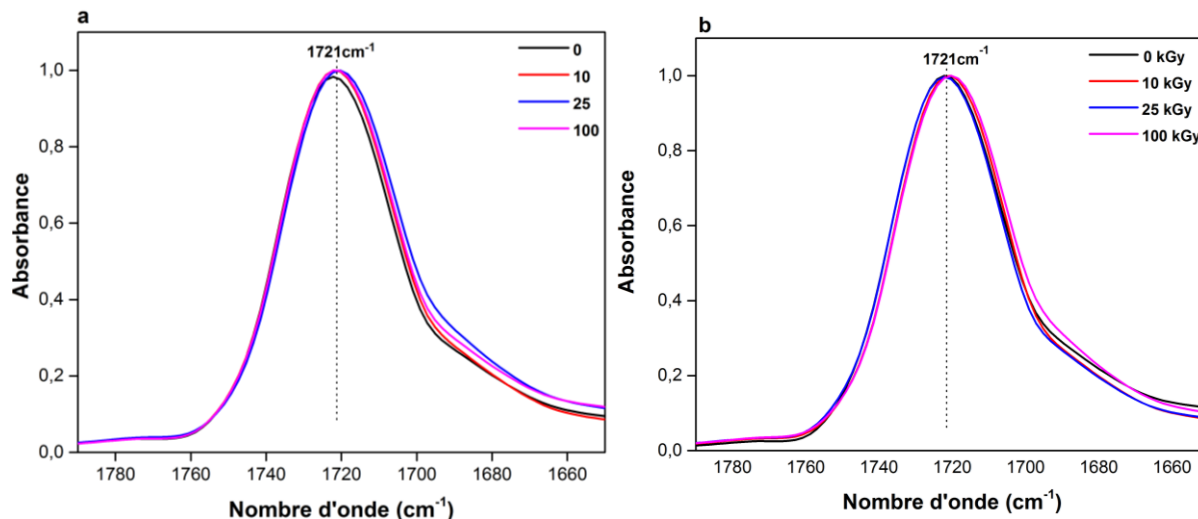
Schéma IV.1: Types de radicaux libres formés lors de l'irradiation gamma de la PCL.

La réaction de ces espèces avec les chaînes macromoléculaires par abstraction de H sur le carbone en position α de la fonction ester conduira finalement au radical α -ester (I) avec formation de groupements hydroxyles (alcools, hydropéroxydes, aldéhydes et acides carboxyliques).

En outre, les spectres IR-TF enregistrés dans la région 2) $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ **Figure IV.2 a) et b)** montrent des bandes d'absorption centrées aux environs de 3441 cm^{-1} , correspondants aux groupements hydroxyles (alcools et acides carboxyliques) [25].

On remarque une augmentation pour toutes les formulations, en intensité et en largeur avec l'augmentation de la dose de radiation, indiquant que les produits de la réaction d'oxydation de la PCL sont les hydroxyles. Dans la littérature, plusieurs travaux [8, 26, 27] ont rapporté que la radiolyse des différents polyesters se produit par scission de la liaison ester pour former des groupements hydroxyles.

De plus, la **Figure IV.3 (a)** montre qu'après irradiation, les bandes d'absorption des carbonyles (1721 cm^{-1}) relatives au bionanocomposite PCL-SP9 sont plus intenses que celle de la matrice PCL. Cependant, la concentration des groupements hydroxyles est plus importante dans la PCL vierge que dans le bionanocomposite PCL-SP9 **Figure IV.3 (b)**. Ces résultats montrent l'effet protecteur que procure la sépiolite pour la matrice PCL quand elle est soumise aux rayons gamma. En effet, la bonne dispersion des nanofibres de la sépiolite au sein de la matrice PCL augmente la tortuosité dans l'échantillon et permet ainsi de créer un chemin de diffusion plus long de l'oxygène vers le polymère, ce qui ralentit la vitesse de dégradation de la PCL.



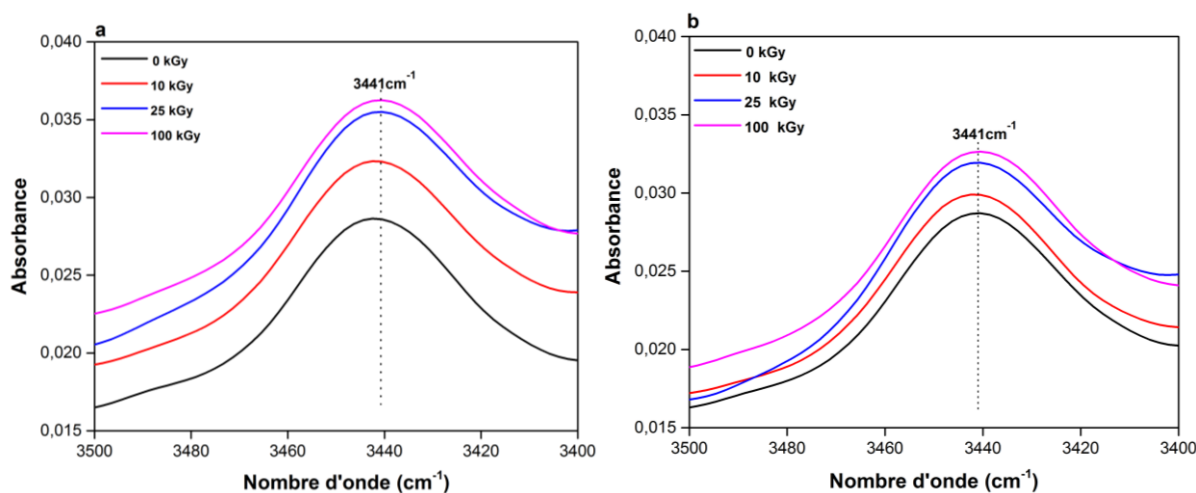


Figure IV.2: Spectres IR-TF; **a)** PCL et **b)** bionanocomposite PCL-SP9 en fonction de la dose de radiation gamma enregistrés dans les régions: **1)** 1800-1650 cm^{-1} et **2)** 3500-3400 cm^{-1} .

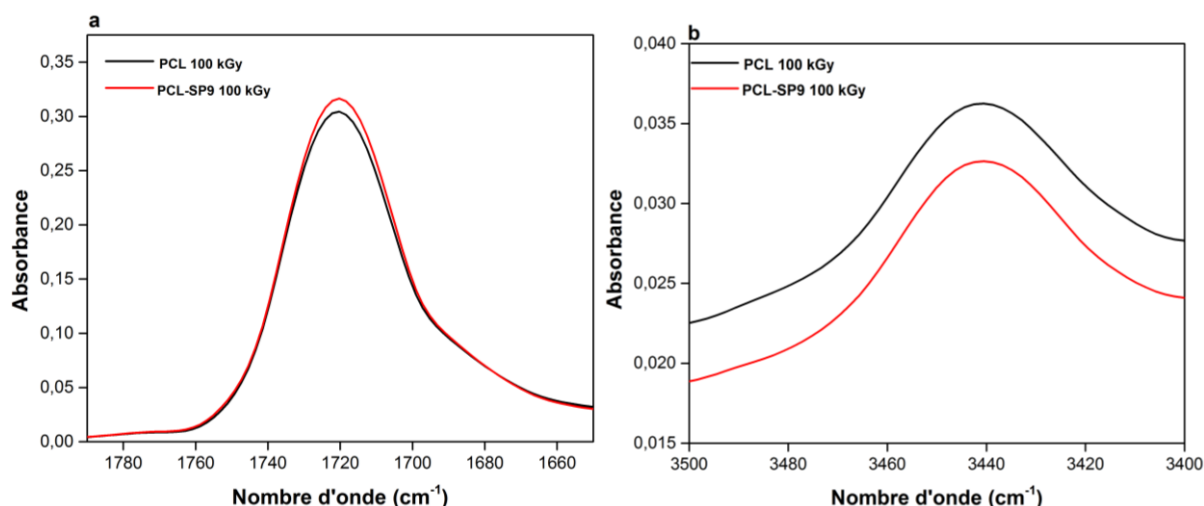


Figure IV.3 : Spectres IR-TF de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 après 100 kGy de radiation gamma enregistrés dans les régions : **a)** 1850-1650 cm^{-1} et **b)** 3500-3400 cm^{-1} .

IV.2. Effet de l'irradiation gamma sur les masses molaires

L'étude des changements induits par l'irradiation gamma sur la masse molaire de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9, a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les résultats de la masse molaire moyenne en poids (\bar{M}_w), en nombre (\bar{M}_n) et en viscosité moyenne (\bar{M}_v) et de l'indice de polydispersité (IP) de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 enregistrés avant et après irradiation à 25 et 100 kGy, respectivement, sont rapportés dans le **Tableau IV.2**.

En fonction de la dose absorbée, l'irradiation entraîne souvent des changements de poids moléculaire, soit en le diminuant ou en l'augmentant en raison de l'apparition de

réaction de scission de chaînes ou de réticulation, soit de la scission et de la réticulation simultanément des chaînes polymériques [28–31].

D'après le **Tableau IV.2**, Avant irradiation, une diminution dans la masse molaire des échantillons bionanocomposites PCL-SP9 par rapport à la PCL a été observée. Elle est due au cisaillement généré lors du mélange PCL-SP9, résultant de l'hydrolyse de la matrice PCL, accélérée par la température élevée utilisée lors de la mise en œuvre (100°C). Après irradiation, les résultats indiquent que la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9 ont subi une diminution des masses molaires moyennes (\bar{M}_w et \bar{M}_n) qui est plus prononcée à 100 kGy. En effet, les valeurs de \bar{M}_w diminuent de près de 30% et 64% par rapport aux valeurs initiales de la PCL à 25 et 100 kGy, respectivement. On note également une diminution de 26% et 59% de \bar{M}_w à 25 et 100 kGy, respectivement pour l'échantillon PCL-SP9. De plus, on observe une augmentation de IP avec l'augmentation de la dose, en particulier à 100 kGy indiquant la prédominance du mécanisme aléatoire de scission de chaînes dans les régions amorphes de la matrice PCL [8].

La diminution des masses molaires et l'augmentation de l'indice de polydispersité ont été attribuées, selon la littérature, à la prédominance des réactions de scission de chaînes dans les échantillons irradiés [32,33]. Ce résultat est aussi en accord avec ceux rapportés par **Ikada** [34] qui a observé aussi une diminution des masses molaires pour différents polyesters, i.e. (PLA, PCL et PHBV).

Tableau IV.2. Masses molaires moyennes en poids (\bar{M}_w), en nombre (\bar{M}_n), et en viscosité (\bar{M}_v) et indice de polydispersité (IP) pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9 en fonction de la dose de radiation gamma.

Formulations	Dose (kGy)	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_v (g.mol ⁻¹)	IP
PCL	0	99580	53986	91221	1.84
	25	69405	32816	62607	2.11
	100	36242	12799	32189	2.83
PCL-SP9	0	94631	46981	85581	2.01
	25	70122	33771	63597	2.07
	100	38845	10423	33979	3.72

Sur la base des valeurs du poids moléculaire, la **Figure IV.4** montre l'évolution de l'indice de scission de chaînes (IS) calculé à partir de **l'équation (3) (Chapitre II page 51)**, en fonction de la dose absorbée pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9. On observe

une augmentation des valeurs IS avec l'augmentation de la dose, elle est plus prononcée pour la PCL. Ceci est en accord avec les données fournies dans le **Tableau IV.2**.

En effet, les valeurs IS de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 augmentent de manière significative de 0,45 et 0,34 à 25 kGy à 1,83 et 1,51 à 100 kGy, respectivement, comme illustré en **Figure IV.4**. Cela indique la présence d'un mécanisme de scission de chaînes dans les échantillons irradiés à 100 kGy. En revanche, le test de solubilité des échantillons irradiés à 100 kGy (environ 1g) réalisé dans le chloroforme (50ml) à 60°C pendant 30 min, indique qu'il n'y a pas de fraction de réticulation formée dans la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9. Les principaux résultats sont rapportés dans le **Tableau IV.3**.

Tableau IV.3. Résultats du test de solubilité dans le chloroforme, de la PCL et du bionanocomposite à 100 kGy.

Temps (min)		0	10	20	30
Masse (g)	PCL	1	0.8	0.3	0.0
	PCL-SP9	1	0.6	0.2	0.0

Par ailleurs, en comparant les valeurs de l'indice de scission de chaînes (IS) des deux matériaux, on constate que la PCL est plus vulnérable à l'oxydation que le bionanocomposite PCL-SP9. En conséquence, l'ajout de la sépiolite ralentirait la dégradation radiolytique du polymère.

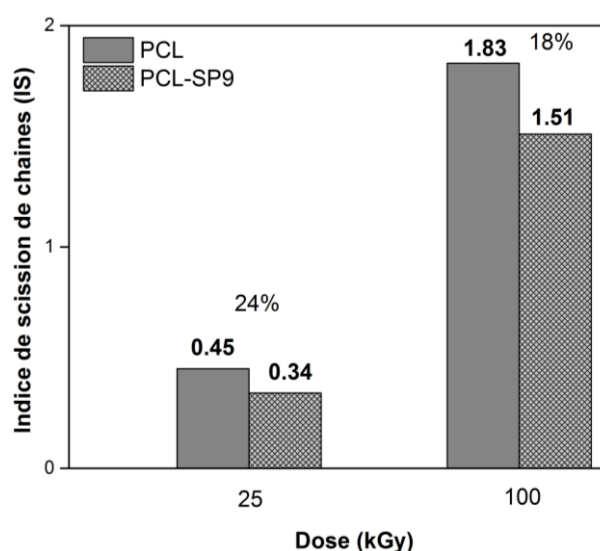


Figure IV.4. Evolution de l'indice de scission de chaînes (IS) de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant et après irradiation à 25 et 100 kGy.

IV.3. Effet de l'irradiation gamma sur les propriétés thermiques

IV.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'évolution de la température de fusion (T_f), de cristallisation (T_c) et de l'indice de cristallinité obtenus à partir des thermogrammes DSC enregistrés au cours du refroidissement et de la deuxième montée en température avant et après irradiation à 100 kGy des échantillons PCL et PCL-SP9 est rapportée dans le **Tableau IV.4**.

Tableau IV.4: Evolution de la température de cristallisation (T_c), de la température de fusion (T_f), et de l'indice de cristallinité (X_c) en fonction de la dose de radiation gamma pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9.

Formulations	Dose (kGy)	T_f (°C)	T_{cc} (°C)	X_c (%)
PCL	0	62.7±0.1	29.4±0.0	60.4±0.9
	5	62.0±0.2	30.4±0.2	59.0±0.2
	10	61.6±0.3	30.3±0.3	59.1±0.4
	25	60.6±0.4	30.7±0.7	60.9±1.6
	50	59.6±0.9	29.7±0.0	61.4±2.3
	100	57.6±0.2	28.2±0.0	63.6±1.4
PCL-SP9	0	63.4±0.3	32.6±0.1	57.7±0.1
	5	62.7±0.8	32.6±0.0	56.7±2.1
	10	62.7±0.7	32.6±0.0	57±2.2
	25	62.3±0.7	32.2±0.0	56.6±0.7
	50	61.0± 0.8	32.3±0.1	57.3± 0.9
	100	61.2±0.9	32.0±0.0	61.7±0.2

Les **Figures IV.5 (a, b)** présentent les thermogrammes correspondants au deuxième chauffage des films irradiés à différentes doses allant de 0 à 100 kGy. Pour l'ensemble des films irradiés, on observe une diminution de la température de fusion avec l'augmentation de la dose d'irradiation (**Tableau IV.4**). Cette diminution est directement liée à la baisse de la masse molaire ce qui conduit à la formation de petites chaînes de faibles poids moléculaires [27]. De plus, on remarque une évolution quasi-stable de la T_{cc} et la T_f du bionanocomposite PCL-SP9 dont les propriétés thermiques sont peu affectées par l'irradiation gamma. En effet, les courbes DSC enregistrées pour ce matériau avant et après irradiation à 100 kGy sont presque superposables. Ces résultats peuvent être attribués à l'effet inhibiteur de la sépiolite pour le processus de scission de chaînes induit par l'irradiation gamma.

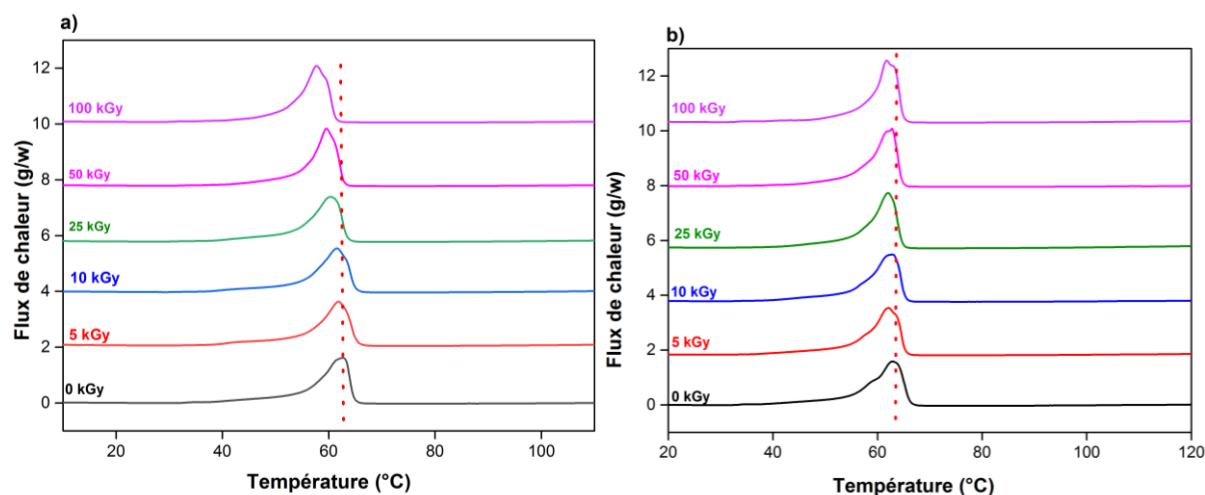


Figure IV.5 : Thermogrammes DSC; **a)** PCL et **b)** bionanocomposite PCL-SP9, avant et après irradiation gamma à différentes doses.

L'évolution de l'indice de cristallinité (X_c) de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 en fonction de la dose d'irradiation gamma est illustrée en **Figure IV.6**. La valeur du degré de cristallinité de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 est de $60,4 \pm 0,9\%$ et $57,7 \pm 0,1\%$, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les données rapportées en littérature [35]. Selon **Nikolic et al.** [36], la présence des particules de la sépiolite empêche la croissance des sphérolites ce qui conduit à la diminution du taux de cristallinité. On observe une augmentation du taux de cristallinité X_c avec les doses de radiation pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9. L'augmentation de l'indice de cristallinité X_c dans les échantillons irradiés s'explique généralement par la réorganisation en nouvelles cristallites des segments macromoléculaires libérés par scission de chaînes [27]. Par conséquent, les chaînes courtes qui ont une mobilité plus élevée peuvent se réorganiser entraînant ainsi une augmentation de l'indice de cristallinité [27,37].

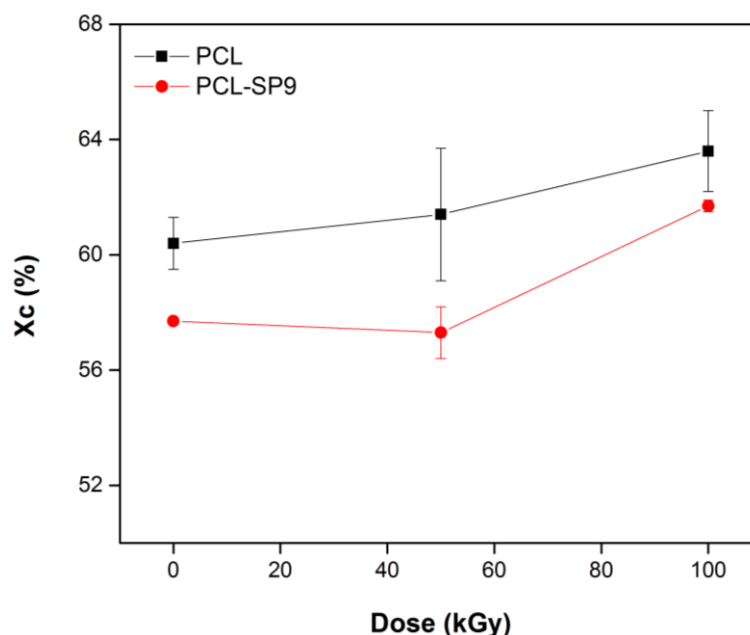


Figure IV.6. Evolution de l'indice de cristallinité de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant et après gamma irradiation 50 et 100 kGy.

IV.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 irradiés a été examinée par l'analyse thermogravimétrique (ATG), en suivant l'évolution de la température de décomposition correspondant à 5% et 50% de perte de masse. Les courbes ATG et DTG de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant irradiation et après 100 kGy sont présentées en **Figure IV.7** a et b, respectivement.

De plus, le **Tableau IV.5** regroupe les valeurs des principales températures de dégradation à $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ de perte de masse, le taux de dégradation maximale (T_{vmd}) et le pourcentage de résidu à 700°C.

D'après la **Figure.7a**, les échantillons de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 présentent une seule étape de dégradation [38,39]. Selon la littérature [38–40], la dégradation thermique de la PCL implique une rupture statistique des chaînes polyesters via la réaction de pyrolyse de l'ester. Les gaz produits ont été identifiés comme du CO_2 et de l'acide 5-hexénoïque. De plus, un seul pic est observé dans la courbe DTG comme le montre la **Figure.7b** avec un point d'inflexion à 411 °C.

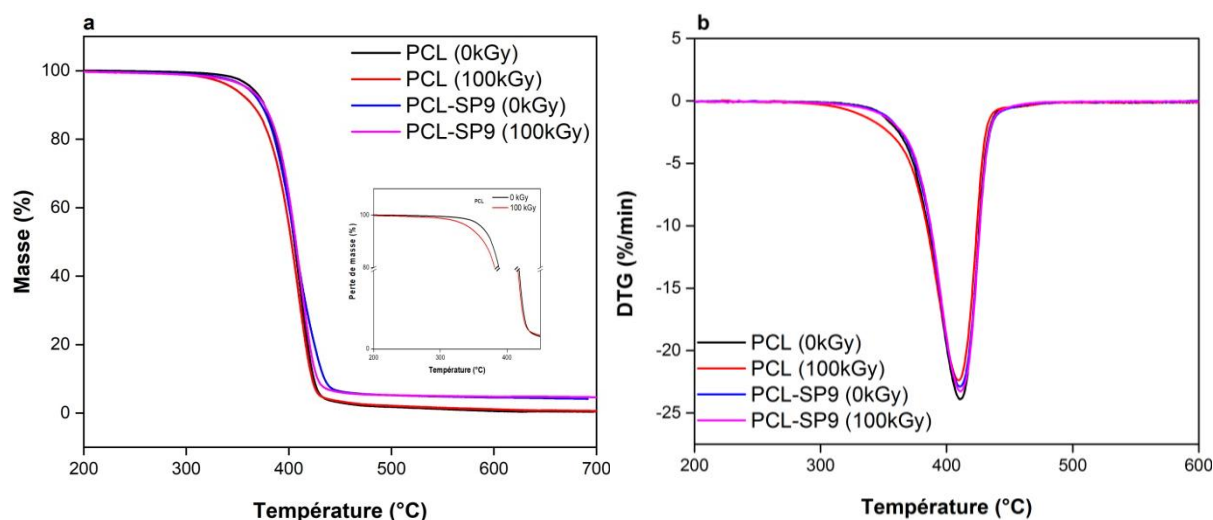


Figure IV.7. Thermogrammes a) ATG et b) DTG de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 avant irradiation et après 100kGy.

Tableau IV.5: Evolution des températures de dégradation ($T_{5\%}$), ($T_{50\%}$) de perte de masse et le pourcentage de résidu en fonction de la dose de radiation gamma pour la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9.

Formulations	Dose (kGy)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{vmd} (°C)	Résidu (%) à 700°C
PCL	0	364.6±0.1	405.2±0.3	411.2±0.1	0.2±0.1
	100	345.3±0.3 (-19)	402.4±0.3 (-3)	409.1±0.2	0.2±0.4
PCL-SP9	0	362.4±0.9	406.4±0.6	411.5±0.2	4.1±0.2
	100	360.6±0.7 (-2)	406.7±0.9	411.2±0.4	4.6±0.0

Avant l'irradiation, les données ATG présentées dans le **tableau IV.5** indiquent que les échantillons (PCL et PCL-SP9) présentent une stabilité thermique presque similaire. En effet, on observe que les valeurs de la température de dégradation du bionanocomposite PCL-SP9 à 5% et 50% de perte de masse correspondant à 362.4 °C et 406.4 °C, respectivement, sont proches de celles de la PCL qui sont respectivement de 364.6 °C et 405.2 °C. Il était attendu que l'incorporation de la sépiolite dans la matrice PCL pourrait conduire à une meilleure stabilité thermique du bionanocomposite en réduisant la diffusion des produits de dégradation volatils, comme indiqué dans la littérature [27,41]. Cependant, ce n'est pas le cas dans notre étude.

Après exposition à l'irradiation gamma, les résultats indiquent une diminution de 19°C et 3°C de $T_{5\%}$ et $T_{50\%}$ de la PCL à 100 kGy, respectivement. Ces résultats peuvent s'expliquer

par la création de centres réactifs lors de l'exposition aux rayonnements, qui anticipent la dégradation thermique du polymère [42]. La stabilité thermique de la PCL vierge est affectée par l'irradiation gamma. Cette sensibilité se traduit par un décalage des courbes de l'ATG vers les basses températures quand ce matériau est irradié à 100 kGy (**Figure IV.7a**). Comme on le note dans le **Tableau IV.5**, la valeur de la $T_{5\%}$ pour la matrice PCL a diminué de 19°C après exposition à 100 kGy. Ce comportement peut être expliqué par la prédominance des réactions de scission de chaînes, induisant une diminution de masse moléculaire de la PCL générant ainsi des produits de radiolyse [41]. Ces résultats sont en accord avec ceux cités dans la littérature [26,44].

D'un autre côté, il semble que le bionanocomposite est thermiquement plus résistant aux radiations gamma par rapport à la PCL vierge. Ainsi, comme on peut le constater dans le **Tableau IV.5**, la diminution de la $T_{5\%}$ du bionanocomposite après irradiation, est moins accentuée que celle de la matrice PCL. À 100 kGy, la valeur de la $T_{5\%}$ de la PCL-SP9, a diminué de 2°C contre une diminution de l'ordre de 19°C pour la matrice PCL. Ces résultats montrent une résistance supérieure des bionanocomposites vis-à-vis des radiations gamma en comparaison à la matrice seule. Ceci est lié à l'effet barrière joué par les nanofibres de sépiolite qui empêchent le dégagement des produits issus de la décomposition de la PCL. En outre, aucun changement significatif n'est observé pour le taux de résidus massique des formulations après irradiation.

IV.4. Effet de l'irradiation gamma sur la morphologie

Les changements de morphologie observés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les surfaces fracturées des échantillons de la PCL et PCL-SP9 (5%) avant et après 100 kGy d'exposition aux rayonnements γ avec un agrandissement de 5000x sont présentés en **Figure IV.8** et **IV.9**, respectivement.

La **Figure IV.8 (a)** montre la surface fracturée de la PCL avant le test d'irradiation, d'une manière générale, on observe une surface lisse et un peu rugueuse. La présence de lignes de fracture à la surface est le résultat de la découpe des échantillons utilisés. Après 100 kGy d'irradiation, comme illustré en **Figure IV.8 (b)**, on remarque que la morphologie de surface montre clairement que l'échantillon irradié présente des cavités de tailles et de formes différentes.

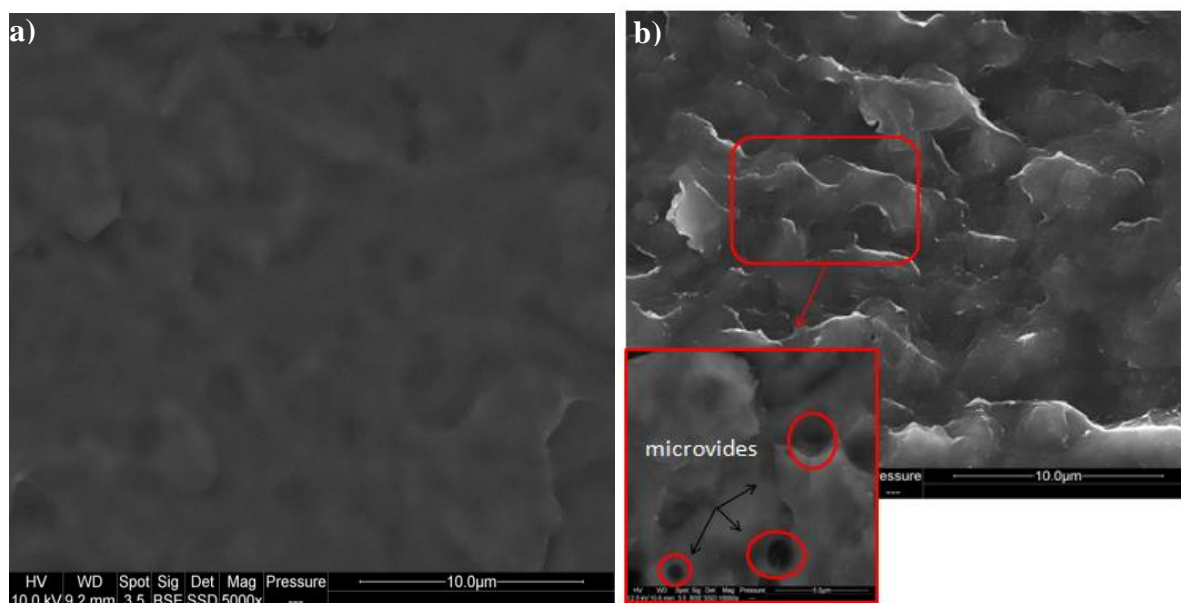


Figure IV.8. Micrographies en MEB de la surface fracturée de la PCL avant **(a)** et après 100 kGy **(b)** avec une amplification de 5000x.

En **Figure IV.9 (a)**, la micrographie MEB montre une surface régulière caractérisée par la présence des particules de sépiolite distribuées de manière homogène au sein de la matrice PCL. Après 100 kGy d'irradiation (**Figure IV.9 (b)**), la surface fracturée de l'échantillon ne présente aucun changement significatif par rapport à la **Figure IV.9 (a)**, ce qui suggère que la présence de la sépiolite dans la PCL inhibe le processus de dégradation radiolytique de la PCL dans le bionanocomposite. Cependant, les mesures STEM seraient plus pertinentes pour confirmer ces observations. Ces résultats confirment ceux obtenus par ATG, CES et DSC.

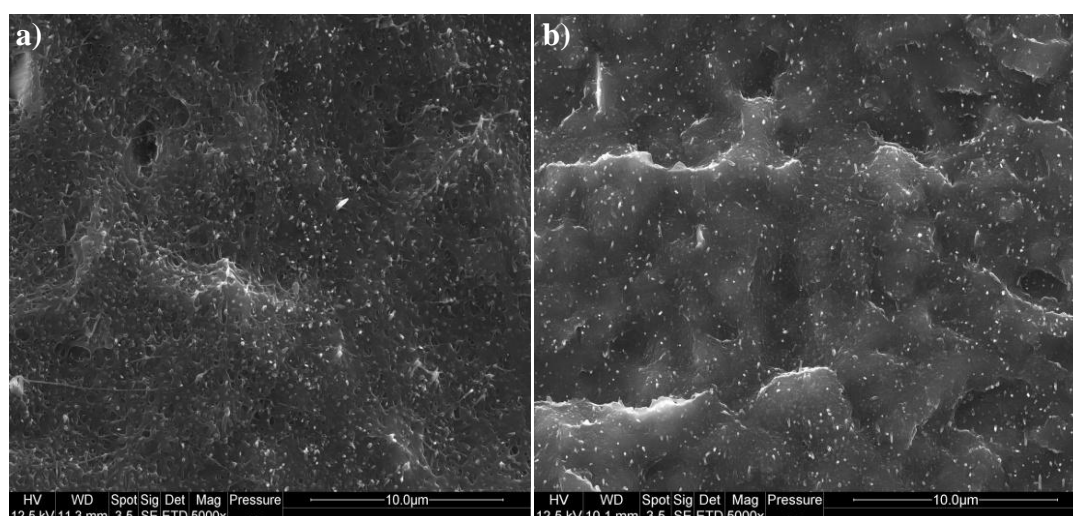


Figure IV.9. Micrographies en MEB de la surface fracturée du bionanocomposite PCL-SP9 avant **(a)** et après 100 kGy **(b)** avec une amplification de 5000x.

Conclusion

Dans cette partie, l'effet des radiations gamma sur les changements de la structure et les propriétés de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 a été étudié dans l'intervalle 0-100 kGy. De plus, l'effet de la sépiolite sur le processus d'irradiation γ a été également évalué. Les résultats ont montré que les bionanocomposites subissent le même mécanisme de dégradation radiochimique que la matrice Polycaprolactone. Ceci se traduit par une diminution du poids moléculaire (\bar{M}_w , \bar{M}_n) en fonction de la dose de radiation gamma pour la matrice PCL et les bionanocomposites, indiquant une dégradation du polymère selon le mécanisme de scission de chaînes. De plus, le test de solubilité révèle qu'aucun phénomène de réticulation n'a été observé dans les échantillons irradiés. Les résultats de l'IR-TF révèlent que les réactions d'oxydation induites par l'irradiation gamma ont lieu par rupture de liaisons esters de la PCL pour produire des groupements hydroxyliques.

De plus, l'analyse des échantillons par DSC, ATG et MEB, montre que les bionanocomposites, sont plus résistants aux radiations gamma en comparaison à la matrice PCL. Ceci pourrait être lié à l'individualisation de la sépiolite dans la matrice et reflète ainsi une bonne dispersion de ces dernières dans la PCL, ce qui permet d'inhiber l'effet des rayonnements au sein de la matrice Polycaprolactone. Ces résultats mènent à conclure que ces bionanocomposites peuvent être stérilisés dans cet intervalle de radiations (0-100 kGy) sans subir d'importants dommages.

Références bibliographiques

- [1] H. Peng, Y. Han, T. Liu, W. Chauhari, and C. He, "Thermochimica Acta Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide / polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation," *Thermochim. Acta.*, vol. 502, pp. 1–7, 2010.
- [2] D. S. Jones, J. Djokic, C. P. McCoy, and S. P. Gorman, "Effects of storage on thermomechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) blends containing poly(vinyl pyrrolidone/iodine)," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 29, pp. 371–379, 2000.
- [3] R. F. S. Santos, E. S. Araujo, C. R. C. Ferreira, and A. S. Ribeiro, "Radiolytic stabilization of poly(hydroxybutyrate)," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 78, pp. 85–91, 2009.
- [4] S. Dadbin and Y. Kheirkhah, "Gamma irradiation of melt processed biomedical PDLLA/HAP nanocomposites," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 270–274, 2014.
- [5] E. Kulaga, L. Ploux, and V. Roucoules, "Effect of ageing and sterilization on plasma multilayer system," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 116, pp. 1–13, 2015.
- [6] S. Alijani, S. Balaghi, and M. A. Mohammadifar, "Effect of gamma irradiation on rheological properties of polysaccharides exuded by *A. flucosus* and *A. gossypinus*," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 49, pp. 471–479, 2011.
- [7] E. Cottam, D. W. L. Hukins, K. Lee, C. Hewitt, and M. J. Jenkins, "Effect of sterilisation by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material," *Med. Eng. Phys.*, vol. 31, pp. 221–226, 2009.
- [8] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, L. Dumazert, A. Bourmaud, and M. Mahlous, "Gamma irradiation effects on morphology and properties of PHBV/PLA blends in presence of compatibilizer and Cloisite 30B," *Polym. Test.*, vol. 49, pp. 29–37, 2016.
- [9] S. Farag Zaied, B. Mohamed Youssef, O. Desouky, and M. Salah El Dien, "Decontamination of gum arabic with γ -rays or electron beams and effects of these treatments on the material," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 65, pp. 26–31, 2007.
- [10] N. Touati, M. Kaci, H. Ahouari, S. Bruzaud, and Y. Grohens, "The effect of γ -irradiation on the structure and properties of poly(propylene)/clay nanocomposites," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 1271–1279, 2007.
- [11] L. M. Oliveira, E. S. Araújo, and S. M. L. Guedes, "Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, pp. 2157–2162, 2006.
- [12] É. B. Hermida, V. I. Mega, O. Yashchuk, V. Fernández, P. Eisenberg, and S. S. Miyazaki, "Gamma irradiation effects on mechanical and thermal properties and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) based films," *Macromol. Symp.*, vol. 263, pp. 102–113, 2008.

- [13] F. Rosário, E. Corradini, S. A. Casarin, and J. A. M. Agnelli, "Effect of Gamma Radiation on the Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, pp. 789–794, 2013.
- [14] Y. Yildirim and A. Oral, "The influence of γ -ray irradiation on the thermal stability and molecular weight of Poly(l-Lactic acid) and its nanocomposites," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 69–74, 2014.
- [15] A. Babanalbandi, D. Hill, J. O'Donnell, and P. Pomery, "An electron spin resonance analysis on γ -irradiated poly (glycolic acid) and its copolymers with lactic acid," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 52, pp. 59–66, 1996.
- [16] M. Ferry, A. Dannoux-papin, N. Dély, S. Legand, and S. Esnouf, "Chemical composition effects of methylene containing polymers on gas emission under γ - irradiation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 334, pp. 69–76, 2014.
- [17] J. Bei, W. He, X. Hu, and S. Wang, "Photodegradation behavior and mechanism of block copoly (caprolactone-ethylene glycol)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, pp. 375–380, 2000.
- [18] U. Ravasio, A. Buttafava, M. Mariani, D. Dondi, and A. Faucitano, "EPR and ab-initio study on the solid state radiolysis of aliphatic and aromatic polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, pp. 1031–1036, 2008.
- [19] R. Augustine, A. Saha, V. P. Jayachandran, S. Thomas, and N. Kalarikkal, "Dose-Dependent Effects of Gamma Irradiation on the Materials Properties and Cell Proliferation of Electrospun Polycaprolactone Tissue Engineering Scaffolds," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 64, pp. 526–533, 2015.
- [20] S. Sibony-Chaouat and M. Narkis, " γ -Radiation Effects on Chemical Degradation of Polycaprolactone," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, pp. 318–322, 1985.
- [21] S. L. Cooke and A. R. Whittington, "Influence of therapeutic radiation on polycaprolactone and polyurethane biomaterials," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 78–83, 2016.
- [22] M. M. Coleman, J. Zarian, and P. S. Section, "Fourier-Transform Infrared Studies of Polymer Chloride) System," *J. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 837–850, 1979.
- [23] D. Campos França, D. Diniz Morais, Bezerra, E. B, M. Renate, and W. R., "Photodegradation Mechanisms on Poly (ϵ -caprolactone) (PCL)," *Mater. Research*, vol. 21, pp. 1–8, 2018.
- [24] T. Elzein, M. Nasser-eddine, C. Delaite, S. Bistac, and P. Dumas, "FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces," *J. of Colloid Interface Sci.*, vol. 273, pp. 381–387, 2004.

- [25] C. Zhou, Q. Shi, W. Guo, L. Terrell, A.T. Qureshi, D.J. Hayes, Electrospun bionanocomposite scaffolds for bone tissue engineering by cellulose nanocrystals reinforcing maleic anhydride grafted PLA, *Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 3347–3854.
- [26] T.J. Madera-Santana, R. Melendrez, G. Gonzalez-Garcia, P. Quintana-Owen, and S.D. Pillai, “Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of commercial poly(lactic acid) clamshell for food packaging,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 123, pp. 6–13, 2016.
- [27] L. Zaidi, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Bourmaud, N. Gautier, and Y. Grohens, “The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, pp. 348–355, 2013.
- [28] H. U. Zaman and M. D. H. Beg, “Improvement of physico-mechanical, thermomechanical, thermal and degradation properties of PCL/gelatin biocomposites: Effect of gamma radiation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 109, pp. 73–82, 2015.
- [29] E. C. L. Cardoso, S. R. Scagliusi, A. J. C. Rant, D. F. Parra, and A. B. Lugão, “Biodegradability of PP / HMSPP and natural and synthetic polymers blends in function of gamma irradiation degradation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 94, pp. 249–252, 2014.
- [30] A. Buttafava, G. Consolati, M. Mariani, F. Quasso, and U. Ravasio, “Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry , thermal analysis and positron annihilation spectroscopy,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, pp. 133–139, 2005.
- [31] N. García-huete, J. M. Laza, J. M. Cuevas, J. L. Vilas, E. Bilbao, and L. M. León, “Study of the effect of gamma irradiation on a commercial polycyclooctene I . Thermal and mechanical properties,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 102, pp. 108–116, 2014.
- [32] V. B. Ivanov, E. Y. Khavina, S. I. Voinov, and A. A. Ol, “Photooxidation of polyhydroxybutyrate,” *Plast. Massy*, vol. 35, pp. 31–33, 2008.
- [33] H. Tsuji, Y. Echizen, and Y. Nishimura, “Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly (L-lactide) and poly (ε-caprolactone),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, pp. 1128–1137, 2006.
- [34] E. Ikada, “decomposition of Aliphatic,” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 23–28, 1998.
- [35] L. N. Ludueña, V. A. Alvarez, and A. Vazquez, “Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. 460–461, pp. 121–129, 2007.
- [36] M. S. Nikolic, R. Petrovic, D. Veljovic, V. Cosovic, N. Stankovic, and J. Djonlagic, “Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 97, pp. 198–209, 2017.

- [37] T. Aouat, M. Kaci, J.-M. Lopez-Cuesta, E. Devaux, and M. Mahlous, "The effect of gamma-irradiation on morphology and properties of melt-spun poly (lactic acid)/cellulose fibers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 160, pp. 14–23, 2019.
- [38] A. S. Hadj-Hamou, F. Metref, and F. Yahiaoui, "Thermal stability and decomposition kinetic studies of antimicrobial PCL / nanoclay packaging films," *Polym. Bull.*, vol. 74, pp. 3833–3853, 2017.
- [39] T. Su, H. Jiang, H. Gong, T. Su, H. Jiang, and H. Gong, "Thermal Stabilities and the Thermal Degradation Kinetics of Poly (ϵ -Caprolactone)," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 47, pp. 398–403, 2008.
- [40] O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, and P. Dubois, "Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly (ϵ -caprolactone)," *Biomacromolecules.*, vol. 2, pp. 288–294, 2001.
- [41] K. Iggui, M. Kaci, M. Mahlous, N. Le Moigne, and A. Bergeret, "The Effects of Gamma Irradiation on Molecular Weight, Morphology and Physical Properties of PHBV/ Cloisite 30B Bionanocomposites," *J. Renew. Mater.*, vol. 7, pp. 807–820, 2019.
- [42] M. Paula, I. Diego, R. Dionisio, G. Vinhas, and S. Alves, "Gamma irradiation effects on polycaprolactone/zinc oxide nanocomposite films," *Polímeros.*, vol. 29, pp. 1–7, 2019.
- [43] D. Milicevic, S. Trifunovic, S. Galovic, and E. Suljovrujic, "Thermal and crystallization behaviour of gamma irradiated PLLA," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, pp. 1376–1380, 2007.

Chapitre V: Etude du vieillissement hygrothermique des bionanocomposites PCL-SP9

Sommaire

V.1. Évolution du taux d'absorption d'eau

V.2. Évolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF

V.3. Analyse des propriétés thermiques

V.3.1. Analyse par DSC

V.3.2. Analyse par ATG

V.4. Propriétés viscoélastiques

V.5. Évolution des propriétés mécaniques par traction

V.6. Analyse de la morphologie par MEB

Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre V

Etude du vieillissement hygrothermique des bionanocomposites PCL-SP9

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude du vieillissement hygrothermique accéléré de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 à 5% en masse, dans une enceinte climatique à 90% d'humidité relative (HR) et à la température de 45°C. Cette partie portera particulièrement sur l'étude de l'effet de la sépiolite sur le vieillissement hygrothermique de la PCL. Etant donné que la température de fusion de la PCL est de 60°C, il serait intéressant d'étudier le vieillissement hygrothermique des échantillons élaborés à une température proche de la température de fusion de la matrice où la mobilité moléculaire des chaînes est plus importante, ce qui favoriserait le processus de dégradation. A cet égard, la structure chimique, les propriétés thermiques et mécaniques ainsi que la morphologie des échantillons exposés au vieillissement hygrothermique accéléré ont été étudiées.

V.1. Évolution du taux d'absorption d'eau

L'évolution du taux d'absorption en eau de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 exposés à 90% HR et à la température de 45°C, en fonction du temps d'exposition est donnée en **Figure V.1**.

On remarque sur la **Figure V.1**, une augmentation du taux d'absorption d'eau des échantillons à 45°C pendant les premières heures d'exposition, suivi d'un plateau de saturation à partir de 50 heures d'exposition. Des résultats similaires ont été rapportés en littérature [1,2]. L'augmentation du taux d'absorption des échantillons en fonction du temps de dégradation peut être due à l'augmentation de la concentration en fonctions acides carbonyles fortement hydrophiles suite au phénomène de scission de chaînes [3]. On observe également que la matrice PCL est moins accessible à l'eau par rapport au bionanocomposite PCL-SP9, cette absorption modérée de la PCL est probablement liée à la nature relativement peu polaire de cette matrice [4,5]. L'incorporation de la sépiolite dans la matrice PCL lui confère un caractère hydrophile. En effet, en présence des groupements hydroxyles (OH), ces charges sont susceptibles de réagir avec l'eau par liaisons hydrogènes [6]. Par conséquent, la diffusion d'eau du milieu extérieur vers la matrice est renforcée, indiquant l'effet catalytique de la charge pour la dégradation hygrothermique de la PCL [5].

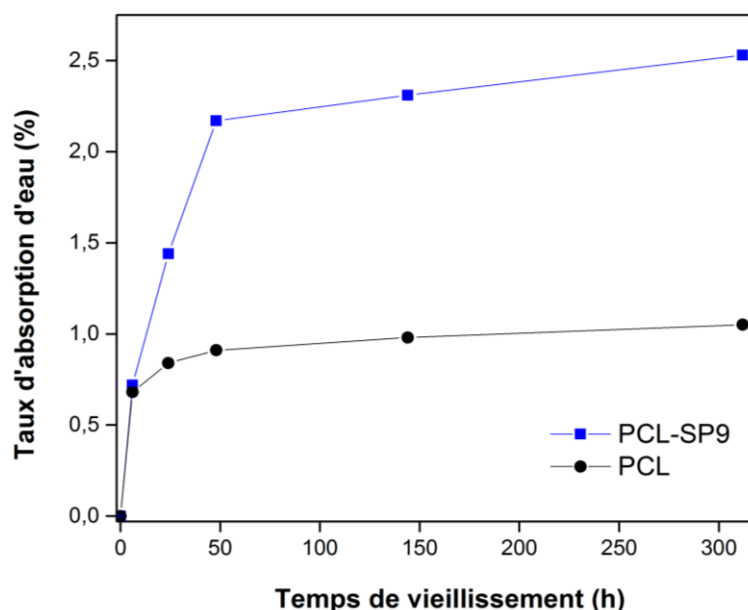


Figure V.1: Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9.

V.2. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF

Les changements induits par le vieillissement hygrothermique accéléré à 45°C sur la structure chimique de la PCL et son bionanocomposite ont été caractérisés par spectroscopie IR-TF en mode ATR. Les **Figures V.2** et **V.3** montrent les spectres IR-TF enregistrés sur les films vieillis de la PCL et PCL-SP9, avant et après 48 et 312 heures d'exposition, dans les trois régions, à savoir ; **a)** 3500-800 cm^{-1} , **b)** 1800-1650 cm^{-1} et **c)** 3500-3400 cm^{-1} .

Les spectres IR-TF des échantillons avant exposition (**Figures V.2 (a)**), montrent la présence d'une bande à 1293 cm^{-1} , attribuée aux elongations de vibration des liaisons C-C. Un allongement asymétrique et symétrique de groupes C-O-C est observé à 1236 et 1167 cm^{-1} , respectivement. Les bandes d'absorption situées dans la plage de 2862 à 2938 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'elongation asymétriques et symétriques des liaisons (-C-H) des groupements CH_2 et CH_3 . Ceci est en accord avec les données de la littérature [7,8].

La **Figure V.2 (b)** montre une bande intense centrée à 1721 cm^{-1} , correspondant à l'absorption des groupements carbonyles des esters -C=O présents dans la PCL [9,10]. Après exposition à 48h et 312h, on remarque que cette bande d'absorption n'est pas affectée par le vieillissement hygrothermique. De plus, l'intensité des bandes d'absorption situées aux environs de 1293 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} et 1034 cm^{-1} relatives aux liaisons C-C et C-O-C diminuent avec le temps d'exposition (**Voir Figure V.2a**). Ceci peut s'expliquer par le fait que le mécanisme de la dégradation de la PCL en vieillissement hygrothermique se fait par la

rupture de ces liaisons. Cette réduction est probablement due à la détérioration de la structure chimique et une baisse de la masse molaire de la PCL après le vieillissement hygrothermique, principalement par hydrolyse des liaisons esters C-C=O et O-C-C de la PCL. Ce résultat est similaire à ceux évoqués précédemment dans la littérature [11-13]. De plus, la formation d'un épaulement est aussi observée à 1684 cm^{-1} correspondant à des fonctions cétones α , β -insaturées.

La dégradation de la PCL par hydrolyse se produit par scission aléatoires des chaînes au niveau des liaisons esters. Ce processus procède préférentiellement dans les régions amorphes des polymères en raison de l'espace généré par l'emplacement aléatoire des chaînes dans cette zone du polymère, ce qui rend les liaisons esters plus exposées aux molécules d'eau. Le raccourcissement des longueurs des chaînes par le clivage des liaisons esters conduit à la formation de l'acide carboxylique (l'acide 6-hydroxyhexanoïque). Cet acide, peut augmenter l'acidité du milieu environnant ce qui favorise l'augmentation de la vitesse de dégradation. Ce phénomène est appelé « dégradation autocatalytique » [14].

Selon la littérature [4,15,16], un mécanisme a été proposé pour expliquer la dégradation de la PCL induite par l'hydrolyse. En effet, **Bosworth et al.** [16] ont proposé un mécanisme chimique pour la dégradation hydrolytique de la polycaprolactone. Comme décrit dans le **schéma V.1**, le mécanisme de la réaction consiste en l'attaque nucléophile de la molécule d'eau sur le site électrophile du polymère, soit la liaison ester, avec la formation d'un intermédiaire tétraédrique. Finalement, la fragmentation moléculaire de l'intermédiaire tétraédrique conduit à la scission des chaînes du polymère dans la fonction ester avec la formation de deux chaînes macromoléculaires plus petites; une se terminant par une fonction carboxyle et l'autre se terminant par un groupement hydroxyle.

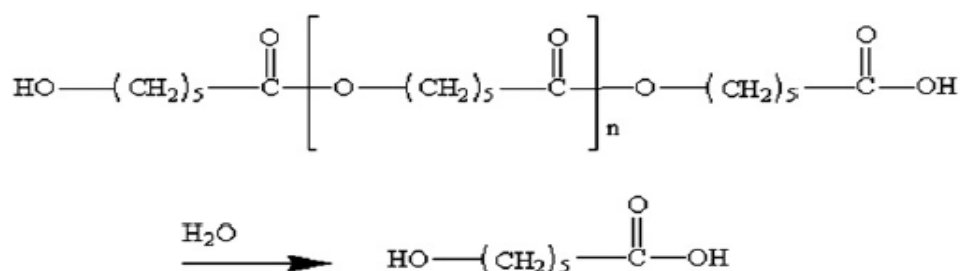


Schéma V.1: Mécanisme de dégradation hydrolytique de la Polycaprolactone [16].

En outre, les spectres IR-TF enregistrés dans la région **c)** $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (**Figure V.2 (c)**) montrent une bande d'absorption centrée aux environs de 3441 cm^{-1} , correspondant aux groupements hydroxyles (alcools et acides carboxyliques). Après le vieillissement

hygrothermique accéléré des films PCL à un temps d'exposition de 48 et 312h, on remarque que l'intensité des bandes d'absorption du polymère augmente légèrement avec le temps d'exposition, ceci indique une augmentation des groupements hydroxyles issus de la dégradation de la PCL.

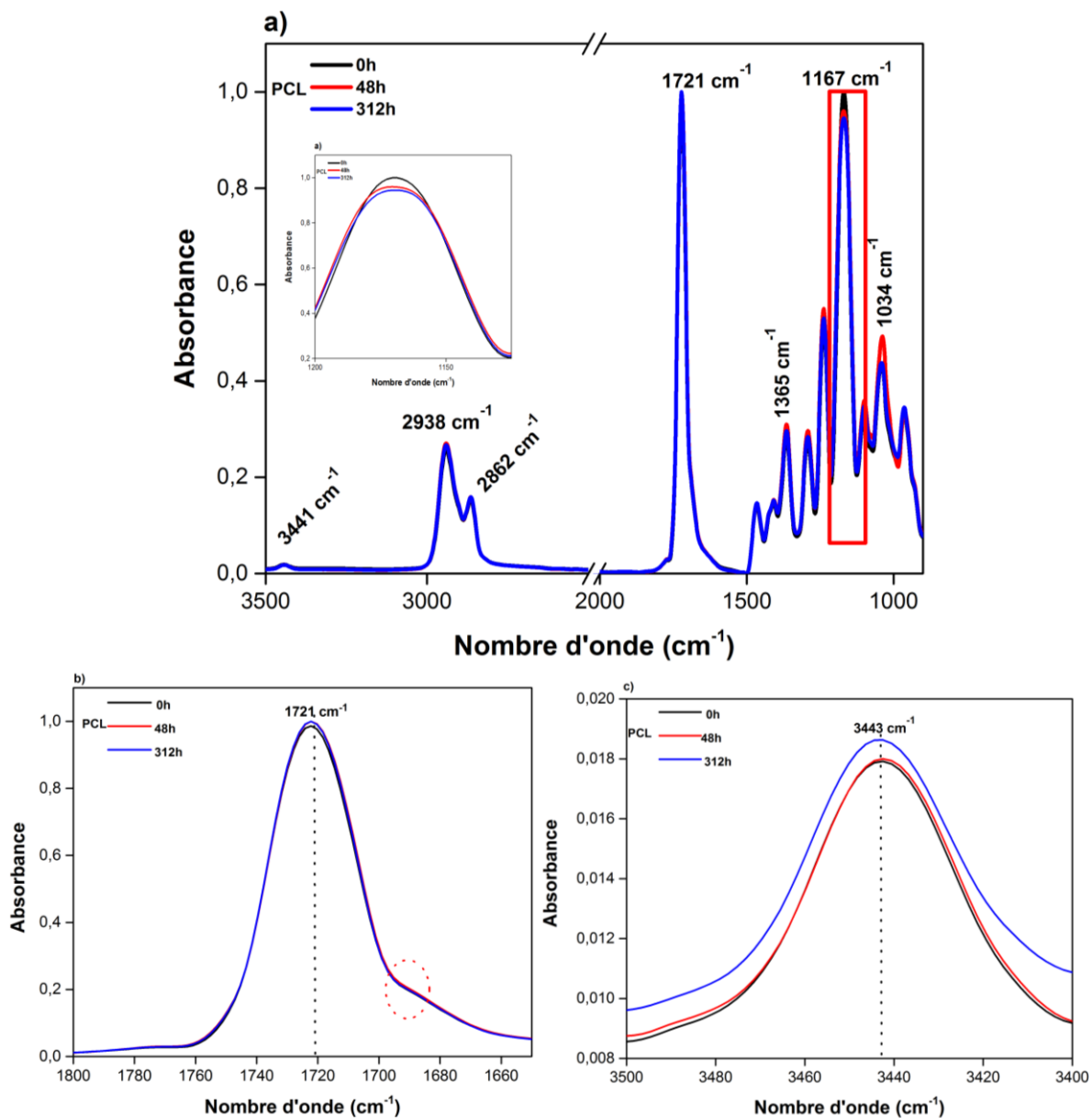


Figure V.2: Spectres IR-TF des films PCL avant et après 48 et 312 heures d'exposition en vieillissement hygrothermique enregistrés dans les trois régions : **a)** 3500-800 cm^{-1} **b)** 1800-1660 cm^{-1} et **c)** 3500-3400 cm^{-1} .

De la même manière que pour les spectres de la PCL avant et après exposition, l'analyse des spectres IR-TF enregistrés sur les films bionanocomposites, montre une grande similitude avec ceux de la matrice PCL avant et après vieillissement. En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption

avec la même évolution des entités chimiques présentes. Ceci est clairement illustré en **Figure V.3 a), b) et c)** qui correspond aux spectres enregistrés, respectivement sur les films vieillis du bionanocomposite PCL-SP9 (chargés à 5% en masse), avant et après 48 et 312 heures d'exposition, dans les trois régions suivantes: **a):** 3500-800 cm^{-1} **b):** 1800-1650 cm^{-1} et **c):** 3500- 3400 cm^{-1} . La comparaison des différents spectres du bionanocomposite PCL-SP9 avec ceux de la PCL vierge, n'illustre aucun changement de la position des bandes d'absorption en présence de la sépiolite (SP9). Cependant, on observe des bandes d'intensité plus élevées pour les films bionanocomposites PCL-SP9 après 312 heures (voir figure V.3. c), ceci indique que le degré de dégradation augmente avec le temps d'exposition conduisant ainsi à une croissance plus élevée du nombre de produits hydroxyles formés.

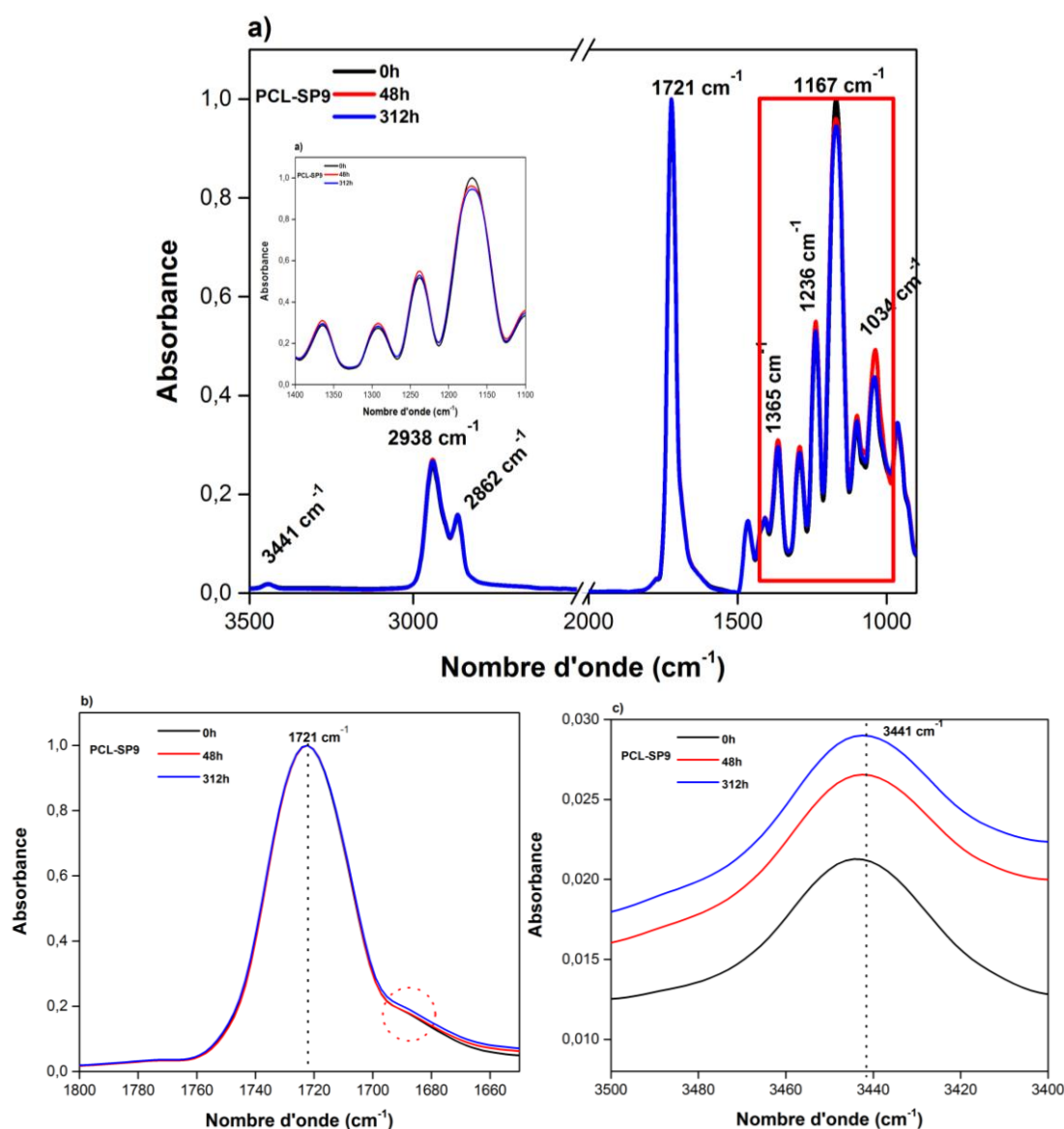


Figure V.3: Spectres IR-TF des films PCL-SP9 avant et après 48 et 312 heures d'exposition au vieillissement hygrothermique enregistrés dans les trois régions: **a):** 1500-800 cm^{-1} **b):** 1900-1600 cm^{-1} et **c):** 3000-2800 cm^{-1} .

Par ailleurs, la **Figure V.4** montre qu'après exposition au vieillissement hygrothermique, la concentration des groupements hydroxyles est plus importante dans le bionanocomposite PCL-SP9 par rapport à la matrice PCL. Ces résultats confirment que l'ajout de la sépiolite au sein de la matrice PCL accélère la vitesse du vieillissement hygrothermique.

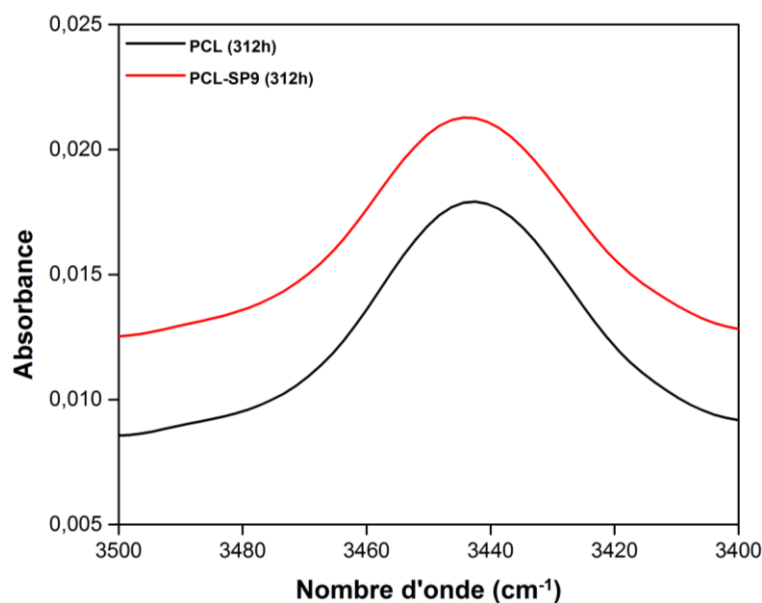


Figure V.4: Spectres IR-TF de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 après 312 heures d'exposition en vieillissement hygrothermique enregistré dans la région 3500-3400 cm^{-1} .

De plus, une dégradation de la PCL par thermooxydation s'est probablement produite à la température étudiée soit 45°C vu que cette dernière est proche de la température de fusion de la PCL. Néanmoins, dans notre cas, nous n'avons pas observé d'autres produits de dégradation, donc on peut conclure que le processus qui prédomine durant la dégradation hygrothermique accélérée des échantillons est l'hydrolyse.

V.3. Analyse des propriétés thermiques

V.3.1. Analyse par DSC

L'effet de la dégradation hygrothermique sur les propriétés thermiques de la PCL pure et du bionanocomposite PCL-SP9 a été évalué par DSC. Les thermogrammes DSC obtenus à 45 °C et 90% HR sont représentés en **Figure V.5 a) et b)**, respectivement.

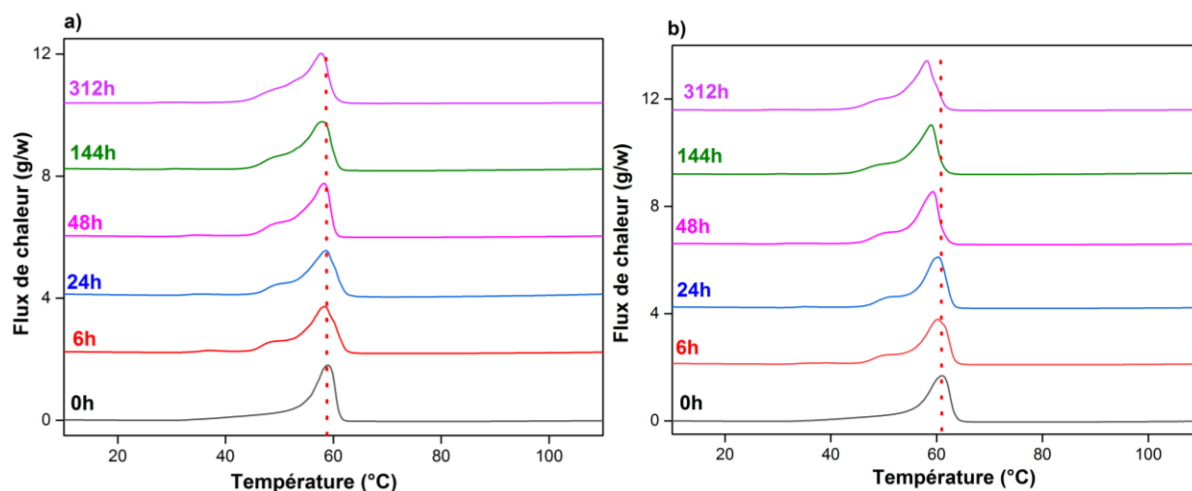


Figure V.5: Thermogrammes DSC; **a)** PCL et **b)** PCL-SP9 avant et après 312h d'hydrolyse à 45 °C et 90% HR.

L'analyse des thermogrammes relatifs aux échantillons avant exposition, (**Figure V.5 a et b**) montre la présence d'un seul pic de fusion vers 58°C-60°C. Après exposition, on ne remarque pratiquement pas de changement dans la température de fusion de la PCL vierge. Cependant, une légère diminution de la T_f a été observée pour le bionanocomposites PCL-SP9. On remarque également l'apparition d'un double pic vers les basses températures pour la PCL et son bionanocomposite. Des résultats similaires ont été observés dans la littératures [17,18], ce pic est attribué à l'existence des formes cristallines distinctes ayant différentes températures de fusion ou au phénomène de recristallisation ou réorganisation des petites chaînes moléculaires au cours du chauffage. Certains auteurs [2,19,20], attribuent la présence du double pic de fusion aux réactions de scission de chaînes qui induisent la destruction partielle des régions cristallines.

L'évolution de la température de fusion et de l'indice de cristallinité de tous les échantillons en fonction du temps d'exposition est présentée dans le **Tableau V.1**.

Tableau V.1. Évolution des températures fusion (T_f), et de l'indice de cristallinité (X_c) en fonction du temps d'exposition à 45°C et 90% HR.

Formulations	Temps d'exposition (h)	T_f (°C)	X_c (%)
PCL	0	58.7±0.1	52.8±0,4
	6	58.5±0.1	53.51±0.0
	24	58.4±0.6	53.9±0.3
	48	58.0±0.8	54.3±0.2
	144	57.8±0.4	54.9±0.4
	312	57.7±0.2	55.2±0.6
PCL-SP9	0	60.9±1.2	53.9±0.1
	6	60.1±0.1	54.1±0.8
	24	60.0±0.0	54.1±0.5
	48	59.3±0.3	54.9±0.6
	144	58.8±0.2	55. 2±0.3
	312	58.0±0.3	57.9±0.1

D'après le **Tableau V.1**, les résultats obtenus montrent une augmentation de l'indice de cristallinité des échantillons en fonction du temps d'exposition. La coupure hydrolytique des chaînes de la PCL se déroule dans les régions amorphes, plus susceptibles à l'eau, induisant la formation des segments de chaînes plus courtes. En ayant plus de mobilité, ces derniers, se recombinent sous une forme plus ordonnée, provoquant par conséquent une augmentation de la cristallinité globale de ce polymère [3,4].

V.3.2. Analyse par ATG

L'influence de la dégradation hygrothermique sur la stabilité thermique de la matrice PCL et du bionanocomposites PCL-SP9 a été mesurée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Le **Tableau V.2** résume les valeurs des températures de décomposition à 5 % et à 50 % de perte en masse et du résidu à 700°C de la PCL et PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition en vieillissement hygrothermique accéléré.

D'après les résultats du **Tableau V.2**, une légère diminution de la stabilité thermique est enregistrée pour le bionanocomposite comparée à celle de la matrice PCL avant exposition. En effet, les températures de dégradation à 5% et 50% de perte en masse sont plus élevées pour la PCL vierge (369 et 409°C, respectivement) que pour le bionanocomposite PCL-SP9 (364 et 406°C, respectivement). Ce résultat montre que l'addition de la sépiolite dans la PCL n'améliore pas la stabilité thermique des bionanocomposites en raison de son

activité catalytique due aux dérivés métalliques libérés, de l'eau ou des groupes hydroxyles en surface de l'argile [21,22].

Après une exposition de 312h, les résultats indiquent que les deux échantillons PCL et PCL-SP9 ont une plus faible stabilité thermique due probablement à la formation des espèces de faibles masses molaires au cours du processus d'hydrolyse. On note que la dégradation est plus prononcée pour le bionanocomposite (- 20°C) par rapport à la matrice vierge (- 4°C). Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par IR-TF et DSC. En conclusion, la dégradation de la matrice en vieillissement hygrothermique est accélérée en présence de la sépiolite.

Tableau V.2: Valeurs des températures de décomposition à 5 % et 50 % de perte de masse et du résidu à 700°C pour la PCL et PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition en vieillissement hygrothermique.

Formulations	Temps d'exposition (h)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	Résidu (%) à 700°C
PCL	0	369.3±0.2	409.1±0.2	0.4±0.1
	312	365.3±0.1 (-4)	408.3±0.1	0.6±0.4
PCL-SP9	0	364.5±0.4	406.2±0.6	4.3±0.2
	312	344.2±0.3 (-20)	401.2±0.9	4.4±00

V.4. Propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques de la PCL et son bionanocomposite sont caractérisées après 312h de vieillissement hygrothermique accéléré. La **Figure V.6** illustre, l'évolution du module de conservation (G') de la PCL et PCL-SP9 avant et après exposition au vieillissement hygrothermique accélérée.

D'après la **Figure V.6**, il est clairement observé que dans la gamme des températures étudiées, le module de conservation (G') du bionanocomposite PCL-SP9 est supérieur à celui de la PCL. Ce comportement indique que l'ajout de 5% (en masse) de la nanocharge sépiolite (SP9) améliore le module élastique de la matrice PCL.

De plus, on remarque que le vieillissement hygrothermique accéléré induit une diminution progressive des valeurs du module de conservation (G') de la PCL et le bionanocomposite PCL-SP9 avec 5% en masse. En effet, pour la matrice PCL, le module de conservation (G') présente une chute de (-19%) après 312 h d'exposition. On observe une réduction plus importante en présence de la sépiolite dans le bionanocomposite PCL-SP9 avec

une chute de l'ordre de (-26%) après 312 h d'exposition. La chute du module de conservation (G') lors du vieillissement hygrothermique accéléré est due aux réactions de scission de chaînes.

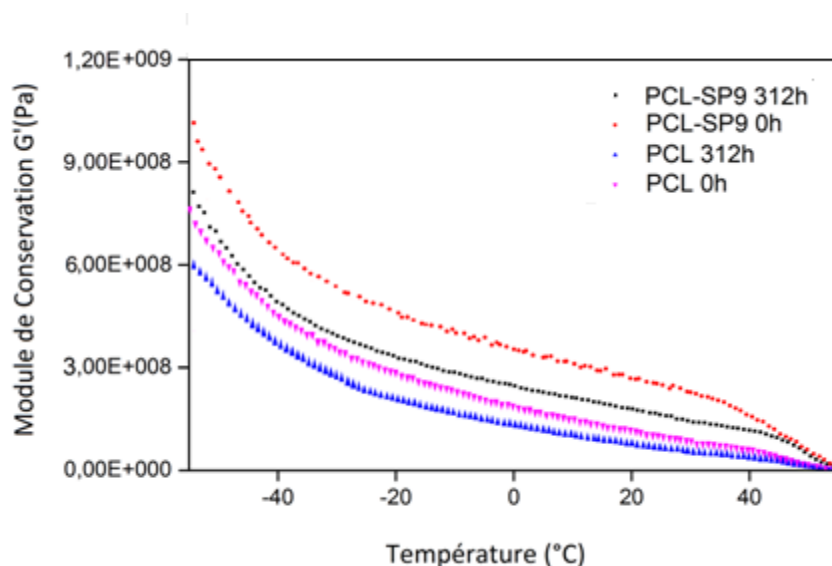


Figure V.6: Evolution du module de conservation G' : PCL et PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition.

V.5. Evolution des propriétés mécaniques par traction

Afin d'évaluer la dégradation de la matrice PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 sous vieillissement hygrothermique accélérée, les propriétés mécaniques ont été suivies par des essais de traction normalisés sur les éprouvettes prélevées. Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau V.3**. Les **Figure V. 7 et 8** présentent l'évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture des échantillons vieillis.

Tableau V.3: Propriétés mécaniques de la PCL et des bionanocomposites PCL-SP9 à différents temps d'exposition.

Formulations	Temps (h)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PCL	0	478.15±25.69	21.19±0.17	188.10±0.51
	6	471.15±22.43	20.08±0.05	182.60±0.39
	48	438.22±20.38	19.93±0.13	175.30±0.66
	144	426.44±16.75	19.17±0.29	174.30±0.96
	312	415.60±6.25	17.42±0.44	163.40±0.55
PCL-SP9	0	686.98±20.00	26.82±0.12	122.00±0.21
	6	674.74±18.89	24.97±0.22	120.30±0.08
	48	640.51±13.96	24.00±0.15	119.30±0.48
	144	611.49±21.04	23.51±0.07	119.40±0.38
	312	560.22±19.42	20.73±0.20	109.00±0.58

Les résultats récapitulés dans le **Tableau V.2** montrent que les propriétés mécaniques de l'ensemble des échantillons sont affectées par le vieillissement hygrothermique. Ceci se manifeste par leur diminution en fonction du temps d'exposition. La diminution du module d'Young, de l'allongement et de la contrainte à la rupture est due à la scission de chaînes par hydrolyse. Une augmentation du module est enregistrée dans le cas du bionanocomposite PCL-SP9 liée à la bonne dispersion de l'argile au sein de la matrice PCL. Globalement, toutes les études publiées dans la littérature mettent en évidence une diminution des propriétés mécaniques lors du processus d'hydrolyse de la PCL à plus ou moins long terme [2].

La **Figure V.7** présente la courbe d'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps d'exposition à 45 °C et 90% HR. Pour la PCL vierge, nous constatons une chute de la contrainte à la rupture au cours du temps d'exposition; passant de (-6%) après 48h à (-18%) après 312h. Pour la formulation PCL-SP9, nous observons une chute beaucoup plus significative de la contrainte à la rupture; passant de (-10%) à (-23%) après 48h et 312h d'exposition, respectivement. Ceci indique que la dégradation de l'échantillon PCL-SP9 est plus prononcée par rapport à la PCL seule, probablement en raison de la présence de la sépiolite qui accélère le processus de scission de chaînes par hydrolyse donc la réduction des propriétés mécaniques.

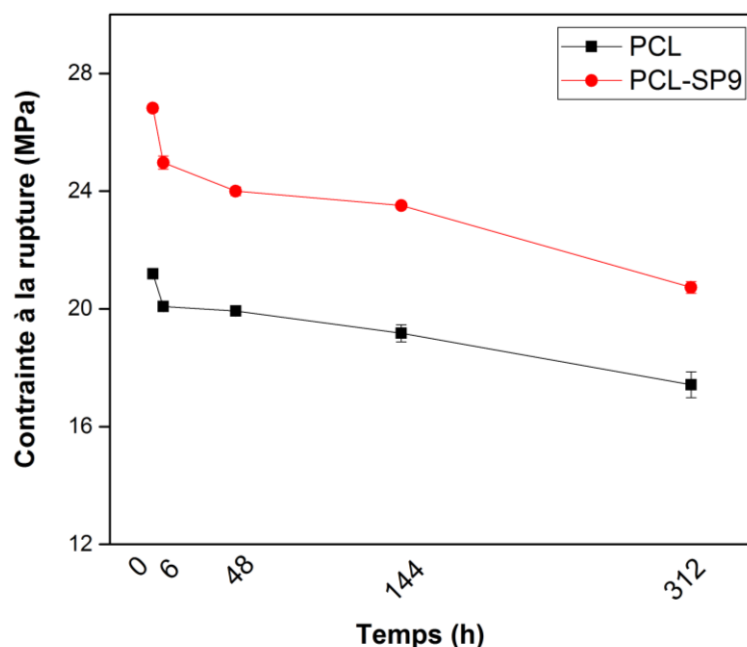


Figure V.7: Evolution de la contrainte à la rupture de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition en vieillissement hygrothermique accéléré.

L'évolution des valeurs du module d'Young en fonction du temps d'exposition est présentée en **Figure V. 8**.

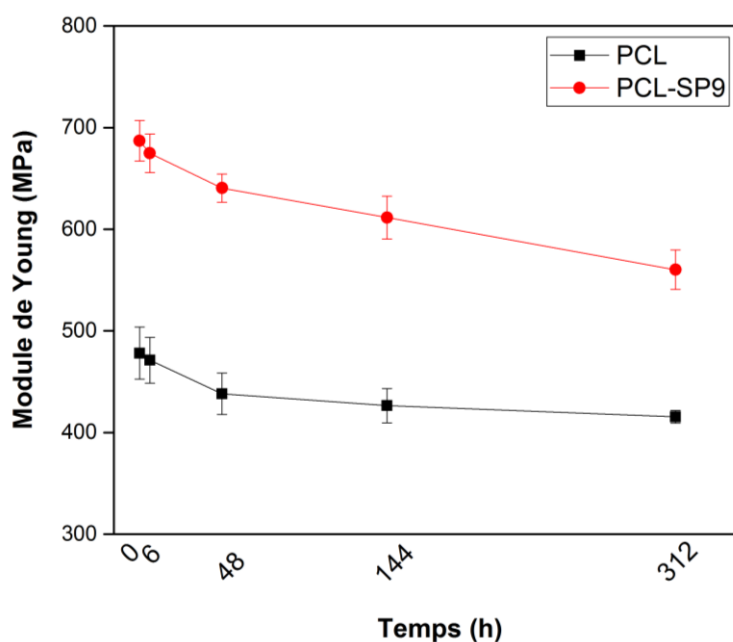


Figure V.8: Evolution module d'Young de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 en fonction du temps d'exposition.

Une baisse du module d'Young avec le temps d'exposition a été observée. Néanmoins cette baisse étant un peu plus prononcée pour le bionanocomposite PCL-SP9, qui voit son module diminué de (-18%) après 312h d'exposition, contre une baisse de (-13%) pour la PCL.

Un comportement similaire a été observé par certains auteurs [2, 23], ces derniers ont attribué la diminution du module d'Young à la réduction du poids moléculaire du polymère due à la scission de la chaîne.

L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que la dégradation de la matrice Polycaprolactone sous vieillissement hygrothermique accéléré est moins prononcée par rapport au bionanocomposite qui peut s'expliquer par la sorption en eau plus fortes en présence de l'argile hydrophile (sépiolite) comme montré par la **Figure V. 1**. La pénétration de l'eau aux interfaces charge-matrice peut générer un gonflement différentiel dû à la différence de l'absorption de la charge et de la matrice, induisant ainsi d'importantes déformations au composite. Ceci est dû à l'hydrolyse du polymère qui entraîne une chute des masses molaires et donc une fragilisation accrue du matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés lors de l'analyse par DMA.

V.6. Analyse de la morphologie par MEB

Les changements de la morphologie observés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les surfaces fracturées des échantillons PCL et PCL-SP9 (5%) avant et après 312h d'exposition sont présentés en **Figure V.9** et **10**, respectivement.

D'après la **Figure V.9 (a)**, on observe un état lisse et homogène pour la matrice PCL avant dégradation hygrothermique. Après 312h, il est clairement observé en **Figure V.9 (b)**, que la morphologie de la PCL n'est pas trop affectée par le vieillissement hygrothermique. Ceci peut être attribué à la faible polarité de la PCL qui limite la diffusion d'eau de la surface vers la couche interne du polymère. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de l'analyse de l'absorption d'eau (**Figure V.1**).

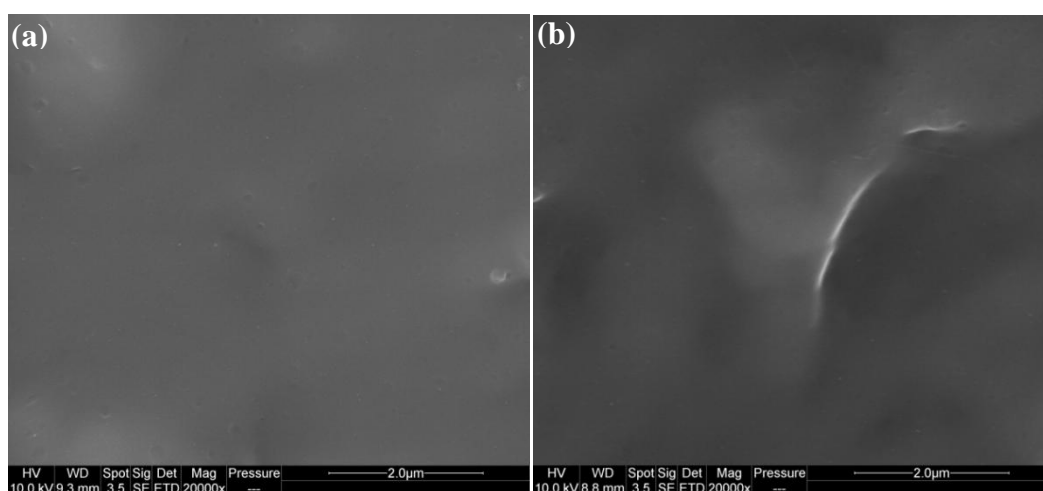


Figure V.10. Micrographies en MEB de la surface fracturée de la PCL avant **(a)** et après 312h **(b)** avec une amplification de 20000x.

La **Figure V.10 (a)**, montre la micrographie de la surface fracturée du bionanocomposite PCL-SP9. On observe une dispersion homogène des particules de la sépiolite qui sont visibles au sein de la matrice PCL avant exposition. Cependant après 312h d'exposition, la présence de la sépiolite dans le bionanocomposite conduit à une dégradation caractérisée par l'augmentation du nombre et de la taille des vides formés comme observé sur la **Figure V. 10 (b)**.

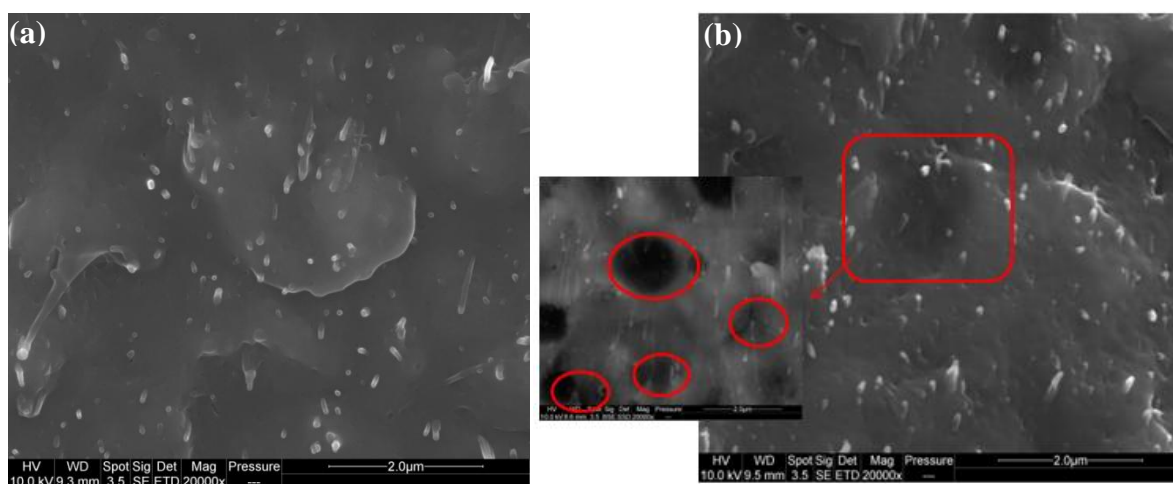


Figure V.10. Micrographies en MEB de la surface fracturée du bionanocomposite PCL-SP9 avant (a) et après 312h (b) avec une amplification de 20000x.

Conclusion

Au terme de cette dernière partie de notre travail, on peut conclure que, sous une atmosphère chargée en humidité (90% HR) et à une température relativement élevée (45°C), les échantillons de la PCL et PCL-SP9 subissent le même mécanisme de dégradation, qui se manifeste par un processus de scission de chaînes. Les résultats de l'analyse des propriétés de la PCL et PCL-SP9 montrent que le bionanocomposite est moins stable en hydrolyse que la PCL vierge. En effet, des degrés d'hydrolyse plus accentués et des propriétés mécaniques et viscoélastiques plus faibles, sont obtenus pour le bionanocomposite PCL-SP9 en comparaison à ceux de la matrice PCL. Ce comportement est attribué à la nature hydrophile de la sépiolite qui favorise la diffusion d'eau dans la matrice PCL, induisant par conséquent son hydrolyse. Les résultats indiquent aussi une augmentation de la cristallinité au cours du vieillissement ce qui peut être expliqué par une mobilité accrue des chaînes macromoléculaires. A partir de l'ensemble des résultats obtenus, on peut conclure que l'addition de la sépiolite dans la matrice PCL accélère la vitesse de dégradation des bionanocomposites dans les conditions de vieillissement hygrothermique accéléré. La charge joue donc un rôle catalytique au cours du vieillissement.

Références bibliographiques

- [1] V. Berthé, L. Ferry, J. C. Bénézet, and A. Bergeret, “Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 262–269, 2010.
- [2] T. Aouat, M. Kaci, and E. Devaux, “Investigation on the Durability of PLA Bionanocomposite Fibers Under Hygrothermal Conditions,” *Front. Mater.*, vol. 6, pp. 1–15, 2019.
- [3] Q. Zhou and M. Xanthos, “Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, pp. 1450–1459, 2008.
- [4] S. Gai, J. Xu, H. Zhang, R. Yin, and W. Zhang, “Effects of Nanofillers on the Hydrolytic Degradation of Polyesters,” *Tissue Eng.*, pp. 1–34, 2019.
- [5] A. Kassa, A. Benhamida, and M. Kaci, “Effects of montmorillonite , sepiolite , and halloysite clays on the morphology and properties of polycaprolactone bionanocomposites,” 2019.
- [6] H. Balakrishnan and A. Hassan, “Aging of Toughened Polylactic Acid Nanocomposites: Water Absorption , Hygrothermal Degradation and Soil Burial Analysis,” *J Polym Env.*, vol. 19, pp. 863–875, 2011.
- [7] M. M. Coleman, J. Zarian, and P. S. Section, “Fourier-Transform Infrared Studies of Polymer Chloride) System,” *J. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 837–850, 1979.
- [8] D. Campos França, D. Diniz Morais, Bezerra, E. B, M. Renate, and W. R., “Photodegradation Mechanisms on Poly (ε-caprolactone) (PCL),” *Mater. Research.*, vol. 21, pp. 1–8, 2018.
- [9] S. L. Cooke and A. R. Whittington, “Influence of therapeutic radiation on polycaprolactone and polyurethane biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 60, pp. 78–83, 2016.
- [10] T. Elzein, M. Nasser-eddine, C. Delaite, S. Bistac, and P. Dumas, “FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces,” *J. of Colloid Interface Sci.*, vol. 273, pp. 381–387, 2004.
- [11] K. Shi, J. Jing, L. Song, T. Su, and Z. Wang, “Enzymatic hydrolysis of polyester: Degradation of poly(ε- caprolactone) by *Candida antarctica* lipase and *Fusarium solani* cutinase, ” *Inter J of Biol Macr.*, vol. 144, pp.183-189, 2020.
- [12] M. Ponjavic1 , M.S. Nikolic , S. Stevanovic, J. N-Runic, S.Jeremic, A. Pavic, and J. Djonlagic, “Hydrolytic degradation of starshaped poly(ε-caprolactone)s with different number of arms and their cytotoxic effects, ” *J of Bioactive and Compatible Polymers.*, vol. 36, pp. 517-537, 2020.

- [13] D.C. França, E.B. Bezerra, D. D de Souza Morais, E.M. Araújo, and R.M. Ramos Wellen, “ Hydrolytic and Thermal Degradation of PCL and PCL/Bentonite Compounds,” *Materials Research.*, vol. 19, pp. 618-627, 2016.
- [14] E. Castro-Aguirre, F. Iniguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)- mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 333–336, 2016.
- [15] C. Shih, “controlled release Chain-end scission in acid catalyzed hydrolysis of poly (D, L- lactide) in solution,” *J. Control. release*, vol. 34, pp. 9–15, 1995.
- [16] L. A. Bosworth and S. Downes, “Physicochemical characterisation of degrading polycaprolactone scaffolds,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 12, pp. 2269–2276, 2010.
- [17] M. S. Rabellot, “Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene– II. Re-crystallization of degraded molecules,” *Polymer (Guildf).*, vol. 38, no. 26, pp. 6389–6399, 1997.
- [18] L. Santonja-blasco, A. Ribes-greus, and R. G. Alamo, “Comparative thermal , biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, pp. 771–784, 2013.
- [19] D. F. Parra, D. S. Rosa, J. Rezende, P. Ponce, and A. B. Lugão, “Biodegradation of γ Irradiated Poly 3-hydroxybutyrate (PHB) Films Blended with Poly(Ethyleneglycol),” *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 4, pp. 918–925, 2011.
- [20] K. Iggui, M. Kaci, M. Mahlous, N. Le Moigne, and A. Bergeret, “The Effects of Gamma Irradiation on Molecular Weight, Morphology and Physical Properties of PHBV/ Cloisite 30B Bionanocomposites,” *J. Renew. Mater.*, vol. 7, no. 9, pp. 807–820, 2019.
- [21] A. Beltrán, A. J. M. Valente, Al. Jiménez, and M. C. Garrigós, “Characterization of poly(ϵ -caprolactone)-based nanocomposites containing hydroxytyrosol for active food packaging,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, pp. 2244–2252, 2014.
- [22] M. S. Nikolic, N.Dordevic, J. Rogan, and J. Donlagic, “Influence of clay organic modifier on the morphology and performance of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites,” *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 80, pp. 529–547, 2015.
- [23] Yu, T., Sun, F., Lu,M., and Li, Y. (2018).Water absorption and hygrothermal aging behavior of short ramie fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Polym. Compos.* vol. 39, pp. 1098–1104, 2016.

***CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES***

Conclusion Générale

Les objectifs principaux assignés à mes travaux de thèse portaient sur la préparation par mélange fondu de bionanocomposites à base de Polycaprolactone (PCL) et de nanocharges minérales de type C30B, SP9 et HNT qui se distinguent par leurs différentes structures chimiques et leurs facteurs de forme. Une étude de caractérisation de la morphologie et des propriétés des différents échantillons bionanocomposites chargés à 5% en masse a été réalisée. Dans une seconde étape, la formulation basée sur la PCL/SP9 (5%) a été soumise aux tests de durabilité dans différents environnements impliquant des tests d'irradiation gamma et de vieillissement hygrothermique.

Pour la première partie de mes travaux, les résultats obtenus ont permis de conclure que:

- Les observations en MEB ont indiqué une bonne dispersion des différentes argiles dans la matrice PCL.
- Une amélioration des propriétés rhéologiques et mécaniques des échantillons bionanocomposites a été observée par rapport à la matrice PCL.
- L'ajout des trois argiles a provoqué une diminution de la stabilité thermique de la PCL, néanmoins, la diminution est moins significative en présence de l'HNT.
- Les mesures des taux d'absorption d'eau ont révélé que l'ajout de l'HNT au sein de la PCL réduit l'absorption d'eau par rapport à la SP9 et la C30B.

Les résultats de cette première partie, ont donc montré que les propriétés des trois formulations ont été améliorées en comparaison à la matrice PCL. Cependant, les propriétés thermiques ont présenté une diminution de la stabilité thermique. Néanmoins, la comparaison des trois bionanocomposites, a révélé une meilleure stabilité thermique de PCL-HNT par rapport aux bionanocomposites PCL-SP et PCL-C30B. Ainsi, la formulation optimale serait le bionanocomposite PCL-HNT.

Dans la seconde partie, l'effet des radiations gamma sur les changements de la structure et les propriétés de la PCL et du bionanocomposite PCL-SP9 a été étudié dans l'intervalle de radiation 0-100 kGy.

- Les résultats de l'IR-TF ont révélé que les réactions d'oxydation induites par l'irradiation gamma ont lieu par rupture de liaisons esters de la PCL pour produire des groupements hydroxyles.
- Le bionanocomposite a subi le même mécanisme de dégradation radiochimique que la matrice PCL.

- La diminution du poids moléculaire (\bar{M}_w , \bar{M}_n) en fonction de la dose de radiation gamma pour la PCL et PCL-SP9, indique clairement la prédominance des réactions de scissions de chaînes.
- Les analyses DSC, ATG et MEB, ont montré que le bionanocomposite, est plus résistant aux radiations gamma en comparaison à la matrice PCL. Ceci pourrait être lié à la bonne dispersion des nanoparticules de SP9 dans la PCL, ce qui permet d'inhiber l'effet des rayonnements au sein de la matrice.
- Ces résultats permettent de conclure que le bionanocomposite PCL-SP9 peut être stérilisé dans cet intervalle de radiations (0-100 kGy) sans subir d'importants dommages.

Dans la dernière partie, l'étude a été consacrée au vieillissement hygrothermique accéléré à 45°C et 90% HR, du bionanocomposite PCL-SP9 à 5% en masse.

- Les résultats ont révélé que le mécanisme de dégradation du bionanocomposite PCL-SP9 était similaire à celui de la matrice PCL et se déroule principalement par le mécanisme de scission de chaînes. Cependant, la vitesse de dégradation du bionanocomposite PCL-SP9 est plus accélérée, indiquant l'effet catalytique de la sépiolite dans le processus de dégradation de la PCL. Ce comportement est lié à la nature hydrophile de la sépiolite. En effet, le taux d'absorption d'eau du bionanocomposite est plus important que celui de la PCL pure. Par conséquent, des diminutions plus remarquées des propriétés thermiques, mécaniques et viscoélastiques ont été observées.

Perspectives

Dans ce travail, nous avons essayé de rapporter les effets du vieillissement sous irradiation gamma et du vieillissement hygrothermique sur les matériaux bionanocomposites à matrice Polycaprolactone. Néanmoins, plusieurs points doivent être étudiés dans le futur :

- Compléter l'étude de l'irradiation gamma du bionanocomposite PCL-SP9 par des propriétés mécaniques telles que les essais de traction et DMA.
- Confirmer les résultats obtenus lors du vieillissement hygrothermique par le suivi de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (CES).
- Faire une étude de durabilité des bionanocomposites PCL-HNT sous irradiation gamma et également en vieillissement hygrothermique.
- Il sera de même indispensable de mener une étude de biodégradation (environnementale) et de compostabilité des bionanocomposites PCL-SP9 et PCL-HNT afin de réduire l'impact des déchets plastiques en particulier pour le secteur de l'emballage et des objets jetables sur l'environnement.

Résumé

Les travaux de cette thèse ont pour principal objectif d'étudier la durabilité de matériaux bionanocomposites à base de polycaprolactone (PCL)/Sépiolite (SP9) sous irradiation gamma et en vieillissement hygrothermique. Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à l'étude des relations structure-propriétés de différents bionanocomposites; PCL/Sépiolite (SP9), PCL/Cloisite 30B (C30B) et PCL/Halloysite (HNT) préparés par voie fondue au taux de charge de 5% en masse. Les résultats obtenus ont montré une bonne dispersion des trois argiles dans la matrice PCL avec une amélioration des propriétés rhéologiques et mécaniques des bionanocomposites par rapport à la matrice PCL. De plus, les mesures du taux d'absorption d'eau ont révélé que l'ajout de l'HNT au sein de la PCL réduit l'absorption d'eau par rapport à la SP9 et la C30B. Dans la seconde partie, l'effet de l'irradiation gamma sur la structure, la masse molaire et la morphologie du bionanocomposite PCL/SP9 (5% en masse) a été étudié dans l'intervalle 0-100 kGy. L'étude a révélé que la dégradation sous irradiation gamma jusqu'à 100 kGy en présence de l'air et à température ambiante, du bionanocomposite PCL/SP9 se déroule selon le mécanisme de scission de chaînes aléatoire similaire à la matrice PCL. De plus, Les analyses DSC, ATG et MEB, ont montré que le bionanocomposite, est plus résistant aux radiations gamma en comparaison à la matrice PCL. Ceci pourrait être lié à la bonne dispersion de ces dernières dans la PCL, ce qui permet d'inhiber l'effet des rayonnements au sein de la matrice. Enfin dans la dernière partie des travaux de thèse, le vieillissement hygrothermique du bionanocomposite PCL/SP9 (5% en masse), a été étudié à la température de 45°C et 90% HR. Les résultats ont montré que la dégradation du bionanocomposite est comparable à celle de la PCL seule et se déroule principalement par scission de chaînes. Toutefois, la vitesse de dégradation est beaucoup plus rapide en présence de la SP9 due probablement à sa nature hydrophile, indiquant l'effet catalytique de la sépiolite dans le processus de dégradation de la PCL.

Abstract

The main objective of this thesis is to study the durability of polycaprolactone (PCL)/Sepiolite (SP9) based bionanocomposite materials under gamma irradiation and hygrothermal ageing. In a first part, we were interested in studying the structure-properties relationships of different bionanocomposites; PCL/Sepiolite (SP9), PCL/Cloisite 30B (C30B) and PCL/Halloysite (HNT) prepared by melting at a loading rate of 5% by mass. The results obtained showed a good dispersion of the three clays in the PCL matrix with an improvement of the rheological and mechanical properties of the bionanocomposites compared to the PCL matrix. In addition, measurements of water absorption rates revealed that the addition of HNT within the PCL reduced water absorption compared to SP9 and C30B. In the second part, the effect of gamma irradiation on the structure, molar mass and morphology of PCL/SP9 bionanocomposite (5% by mass) was studied in the range 0-100 kGy. The study revealed that the degradation under gamma irradiation up to 100 kGy in the presence of air and at room temperature, of PCL/SP9 bionanocomposite takes place according to the random chain scission mechanism similar to the PCL matrix. Furthermore, DSC, ATG and SEM analyses showed that the bionanocomposite is more resistant to gamma radiation compared to the PCL matrix. This could be related to the good dispersion of the latter in the PCL, which allows to inhibit the effect of radiation within the matrix. Finally in the last part of the work, the hygrothermal ageing of the PCL/SP9 bionanocomposite (5% by mass), was studied at a temperature of 45°C and 90% RH. The results showed that the degradation of the bionanocomposite is comparable to that of PCL alone and takes place mainly by chain scission. However, the degradation rate is much faster in the presence of SP9 probably due to its hydrophilic nature, indicating the catalytic effect of sepiolite in the degradation process of PCL.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو دراسة متانة المواد المكونة من مركبات بيونانوكومبوزيت على أساس بولي كابرولاكتون (PCL) / Sepiolite (SP9) تحت إشعاع جاما و التدهور الحراري. في الخطوة الأولى ، كنا مهتمين بدراسة العلاقات بين التركيب والممتلكات لمختلف المركبات الحيوية ؛ PCL / Sepiolite (SP9) ، PCL / Cloisite 30B (C30B) و PCL / Halloysite (HNT) المحضرة بواسطة عملية الذوبان بمعدل تحميل 5٪ بالكتلة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تشبهاً جيداً للطين الثلاثة في مصفوفة PCL مع تحسن في الخصائص الانسيابية والميكانيكية للمركبات الحيوية مقارنة بمصفوفة PCL. بالإضافة إلى ذلك ، كشفت قياسات معدلات امتصاص الماء أن إضافة NHT داخل PCL يقلل من امتصاص الماء مقارنة بـ SP9 و C30B. في الجزء الثاني ، تمت دراسة تأثير تشعيع جاما على التركيب والكتلة المولية والتشكل للمركب الحيوي PCL / SP9 (5٪ بالكتلة) في النطاق 0-100 kGy. أوضحت الدراسة أن التحلل تحت إشعاع جاما يصل إلى 100 كيلوغرام في وجود الهواء وفي درجة حرارة الغرفة ، لمادة بيونانوكومبوزيت PCL / SP9 تتم بواسطة آلية الفصل العشوائي للسلسلة المشابهة لمصفوفة PCL. بالإضافة إلى ذلك ، تُظهر تحليلات DSC و ATG و SEM أن المركب الحيوي أكثر مقاومة لإشعاع جاما مقارنة بمصفوفة PCL. يمكن ربط هذا بالتشتت الجيد للأخير في PCL ، مما يجعل من الممكن منع تأثير الإشعاع داخل المصفوفة. أخيراً في الجزء الأخير من البحث ، تمت دراسة و التدهور الحراري للمركب الحيوي PCL / SP9 (5٪ بالكتلة) عند درجة حرارة 45 درجة مئوية و 90٪ رطوبة نسبية. وأظهرت النتائج أن تحلل المركب الحيوي يمكن مقارنته بتحلل PCL وحده ويحدث بشكل أساسي عن طريق الانشطار المتسلسل. ومع ذلك ، فإن معدل التحلل أسرع بكثير في وجود SP9 ربما بسبب طبيعته المحبة للماء ، مما يشير إلى التأثير التحفيزي للسيليولايت في عملية تحلل PCL.