

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des MPA

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des polymères

Présenté par :

M<sup>lle</sup> ABDOUNE Katiba & M<sup>lle</sup> MOUSSOUNI Lynda

*Thème*

**Vieillessement d'un blend à base d'un biopolymère en milieu marin (PHBV/PP)**

Soutenue le 06/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme KH.GUESSOUM		Université de Bejaia	Président
Mme CH. IHAMOUCHE		Université de Bejaia	Examineur
Mme N.HAMOUR		Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

# *Remerciements*

*Je tiens tout d'abord à remercier le bon dieu de m'avoir accordé la patience et l'abnégation nécessaire à l'accomplissement de ce travail, tâche qui ne fut pas de tout repos.*

*Mes chères parents qui m'ont soutenu et pour leur sacrifices durant toutes mes années d'étude.*

*Je remercie infiniment mon encadreur Madame Hammour pour sa patience, sa disponibilité, et ces précieux conseils qui m'ont permis d'accomplir cette recherche.*

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

*Nos remerciement vont également à toutes les personnes ayant participé de près ou de loís à la réalisation de ce modeste travail.*



*-Katiba & Lynda-*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mon cher papa RACHID particulièrement, pour le goût à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur.*

*A ma chère maman BAHIA, ma source d'amour.*

*A mes soeurs : Nacira, Lila, Salima, Radia, Farida, Saïda*

*et frères : Karim, Abdelghani, Salah, Abdelhaq*

*A mes princesses : Kenza, Meriem, Arij et Marinelle*

*Et à mes neveux*

*A toutes mes copines*

*Sans oublier toute la promotion Génie des procédés en général et spécialité Polymère en particulier*

*LYNDA*



# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers parents en témoignage de ma reconnaissance  
pour leur patience, leurs sacrifices et leurs soutiens tout au  
long de mes études*

*A mes sœurs, mes frère et pour tout ma famille*

*A mon fiancé Mourad*

*A mes amis*

*A tous ceux qui me sont chère, ils se reconnaîtront.*



*Katiba*

# *Sommaire*

## *Sommaire*

---

Remerciements

**Dédicace**

**Sommaire**

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

**Introduction Générale..... 1**

### **Chapitre I**

#### **Généralités sur polymères et les biopolymères**

I.1. Généralités sur les polymères.....	5
I.1.1. Définition des polymères .....	5
I.1.2. . Grandes familles de polymère.....	5
I.1.3. Applications des polymères .....	7
I.2. Présentation de polypropylène .....	9
I.2.1. Définition de polypropylène (pp).....	9
I.2.2. Propriétés et applications du polypropylène .....	10
I.3. Généralités sur les biopolymères .....	12
I.3.1. Définition d'un biopolymère biodégradable .....	12
I.3.2. Différentes classes des polymères biodégradables.....	13
I.3.3. Propriétés des biopolymères et leurs applications .....	14
I.4. Poly (hydroxyalcanoate) (PHA).....	15
I.4.1. Présentation de PHB .....	15
I.4.2. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	15
I.4.3. Biosynthèse de PHBV .....	16
I.4.4. Applications du PHBV.....	16

### **Chapitre II**

#### **Mélange des polymères**

II.1. Mélange des polymères.....	22
II.1.1. Définition des mélanges des polymères .....	22
II.1.2. Importance des polymères et de leur mélange.....	22
II.1.3. Type des mélanges des polymères.....	23
II.1.3.1. Mélanges miscibles.....	23
II.1.3.2. Mélanges non miscibles .....	24

## *Sommaire*

---

II.1.3.3. Mélanges compatibles.....	24
II.1.3.4. Comptabilisation d'un mélange polymères .....	24
II.1.4. Méthode de préparation des mélanges polymériques .....	24
II.1.5. Utilisation des mélanges dans l'industrie .....	25
II.1.6. Compatibilité des polymères .....	25
II.1.7. Objectif de compatibilité des polymères.....	25
II.2. Présentation de dioxyde de titan .....	25
II.2.1. Origine du TiO <sub>2</sub> .....	27
II.2.2. Propriétés structurales de TiO <sub>2</sub> .....	27
II.2.2.1. Propriétés pigmentaires.....	28
II.2.3. Applications .....	29
II.2.4. Propriétés des mélanges PHBV/polymères .....	31
II.2.5. Propriétés des mélanges PP/TiO <sub>2</sub> .....	33
II.2.5.1. Effet de la teneur .....	33
II.2.5.2. Effet de la taille .....	34
II.2.5.3. Effet de l'agent de compatibilisation .....	34
II.2.5.4. Effet du procédé de malaxage.....	35
II.2.5.5. Traitement de surface.....	36

### **Chapitre III**

#### **Vieillessement des polymères**

III.1. Définition .....	44
III.2. Types de vieillissement.....	44
III.2.1. Vieillessement chimique .....	45
III.3. Différents processus du vieillissement.....	45
III.3.1. Vieillessement thermochimique .....	45
III.3.2. Vieillessement photochimique .....	45
III.3.3. Vieillessement hydrolytique.....	46
III.3.3.2. L'hydrolyse .....	48
III.4. Vieillessement en milieu marin .....	48
III.5. Vieillessement des PHA .....	49

## *Sommaire*

---

### **Chapitre IV**

#### **Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

Introduction .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
IV.1. Présentation des produits utilisés .....	54
IV.1.1. PHBV .....	54
IV.1.2. Polypropylène (pp) .....	55
IV.1.3. Comptabilisant anhydride maléique(AM) .....	56
IV.1.4. Peroxyde de benzoyle .....	57
IV.1.5. Dioxyde de titane(TiO <sub>2</sub> ) .....	58
IV.1.6. Préparation des mélanges par extrusion .....	58
IV.2. Dégradation hydrolytique.....	59
IV.3. Techniques de caractérisation .....	59
IV.3.1. Perte de masse.....	59
IV.3.2. Absorption d'eau .....	60
IV.3.3. Essais de traction .....	60
IV.3.4. Indice de fluidité .....	62
IV.3.5. Analyse chimique par FTIR.....	63
IV.3.6. Principe de la spectroscopie infrarouge .....	63

### **Chapitre V**

#### **Résultats et Discussion**

Introduction .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
V.1. Evolution de la perte de masse.....	67
V.2. Evolution de taux d'absorption d'eau .....	68
V.3. Evolution des propriétés mécaniques par traction .....	70
V.4. Evolution d'indice de fluidité (MFI).....	73
V.5. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF.....	74
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>82</b>

## *Liste d'abréviation*

---

### **Listed'abréviation**

**AM** : Anhydride Maléique.

**IF** : Indice de fluidité.

**IRTF** : Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier.

**MPa** :Méga pascal .

**PE** : Polyéthylène.

**PHA** :Polyhydroxycanoates .

**PHB** : poly (3-hydroxybutyrate).

**PHBV** : Polyhydroxycanoate.

**PLA** : Polylactide.

**POB** : peroxyde de benzoyle.

**PP** ; polypropylène.

**PS** : Polystyrène.

**PVC** : Chlorure de vinyle.

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane.

**Liste des tableaux**

<b>Tableau I.1:</b> Utilisation des différents types des polymères .....	8
<b>Tableau I.2:</b> Propriétés du polypropylène .....	11
<b>Tableau I.3:</b> Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications .....	14
<b>Tableau II.1:</b> Indices de réfraction des polymorphes de TiO <sub>2</sub> .....	29
<b>Tableau II.2:</b> Récapitulatifs des applications du TiO <sub>2</sub> . .....	30
<b>Tableau IV.1:</b> Propriétés du PHBV. ....	55
<b>Tableau IV.2:</b> Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P) .....	56
<b>Tableau IV.3:</b> Caractéristiques de l'anhydride maléique. ....	57
<b>Tableau IV.4:</b> Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle .....	57
<b>Tableau IV.5:</b> Différentes formulations préparées. ....	58

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Quelque polymère et application de ce polymère .....	7
<b>Figure I.2</b> : Structure chimique du polypropylène (pp).....	9
<b>Figure I.3</b> : Polymérisation de polypropylène.....	9
<b>Figure I.4</b> : Différents applications du polypropylène (PP) .....	12
<b>Figure I.5</b> : Formule développées des poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates) biodégradables .....	15
<b>Figure I.6</b> : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligènes eutrophus .....	16
<b>Figure I.7</b> : L'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et l'automobile.....	17
<b>Figure I.8</b> : Représente la fabrication des gélules en PHBV.....	18
<b>Figure II.1</b> : Utilisation du titane et de ses composés en 1936 .....	26
<b>Figure II.2</b> : Les principaux domaines d'application du $TiO_2$ .....	26
<b>Figure II.3</b> : Les structures cristallines du $TiO_2$ anatase (a), rutile (b) et brookite (c).....	28
<b>Figure II.4</b> : L'utilisation de $TiO_2$ comme pigment dans la peinture.....	29
<b>Figure III.1</b> : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère .....	44
<b>Figure III.2</b> : Vieillissement hydrolytique .....	46
<b>Figure III.3</b> : Effet de plastification dans une macromolécule .....	47
<b>Figure III.4</b> : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère .....	47
<b>Figure IV.1</b> : Les granulés du PHBV vierge.....	54
<b>Figure IV.2</b> : Les granulés du PP vierge .....	55
<b>Figure IV.3</b> : Structure moléculaire de l'anhydride maléique (AM).....	56
<b>Figure IV.4</b> : Structure moléculaire du peroxyde benzoyle .....	57
<b>Figure IV.5</b> : Photos de la machine extrudeuse bis-visco-rotative.....	59
<b>Figure IV.6</b> : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.....	61
<b>Figure IV.7</b> : Photo de la machine de traction utilisée .....	62
<b>Figure IV.8</b> : Appareillage de mesure de l'indice de fluidité.....	63
<b>Figure IV.9</b> : Spectromètre infrarouge.....	64
<b>Figure V.1</b> : Proposition d'un modèle de dégradation par Sudesh et al. ....	67
<b>Figure V.2</b> : Perte de masse des mélangés PHBV/PP/AM/ $TiO_2$ immergés dans l'eau de mer en fonction de temps.....	68
<b>Figure V.3</b> : Absorption d'eau en fonction de temps. ....	70
<b>Figure V.4</b> : L'évolution de module de Yong de la matrice PP, PHBV et leur mélangés PHBV/PP/MA/ $TiO_2$ avant et après le vieillissement.....	71

## *Liste des figures*

---

<b>Figure V.5 :</b> L'évolution de l'allongement de la matrice PP, PHBV et leur mélanges PHBV/PP/MA/TiO <sub>2</sub> avant et après le vieillissement.....	72
<b>Figure V.6 :</b> Evolution de l'allongement à la rupture des PHBV, PP et leur mélange en fonction du temps .....	73
<b>Figure V.7 :</b> Variation de l'indice de fluidité des composites en fonction du temps de vieillissement.....	74
<b>Figure V.8 :</b> Schéma explicatif de la dégradation enzymatique d'un film selon Numata <i>et al.</i> ....	75
<b>Figure V.9 :</b> Spectre IRTF du PHBV avant et après dégradation au milieu marin. ....	76
<b>Figure V.10 :</b> Spectre IRTF du PP avant et après dégradation au milieu marin .....	77
<b>Figure V.11 :</b> Spectre IRTF du PHBV/PP avant et après dégradation en milieu marin.....	78
<b>Figure V.12 :</b> Spectre IRTF du PHBV/PP/TiO <sub>2</sub> avant et après dégradation en milieu marin.....	78
<b>Figure V.13:</b> Spectre IRTF du PHBV/PP/AM avant et après dégradation en milieu marin. ....	79
<b>Figure V.14 :</b> Spectre IRTF du PHBV/PP/AM/TiO <sub>2</sub> avant et après la dégradation en milieu marin.....	79

# *Introducción General*

## *Introduction Générale*

---

Les polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leurs grandes résistances à la dégradation. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception des produits, soit en utilisant moins de substances nocives dans les matériaux, en réduisant les consommations de ressources non renouvelables ou en augmentant la valorisation des produits en fin de vie [1], il sont produits en très grande quantité pour les applications aussi larges que diversifiées touchant à tous les domaines technologiques.

Les mélanges des polymères sont constituent actuellement une force l'innovation et de développement dans le domaine des matériaux plastiques [2]. En effet, l'immiscibilité entre a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Heureusement, on sait aujourd'hui qu'il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité pour obtenir d'excellentes propriétés : au contraire une démixtion et une morphologie diphasiques contrôlées peuvent être à l'origine de synergie surprenante. On parle alors non plus de miscibilité, mais de compatibilité [3]. Les mélanges de polymère sont intéressants car leurs propriétés que l'on peut donc faire varier avec la composition de mélange.

Selon la littérature, très peu de résultats sont publiés sur les mélanges PHBV /PP. Il sera donc intéressant d'étudier ce mélange en profondeur, chaque constituant peut contribuer par ces propriétés à rendre l'autre constituant de plus en plus intéressant. Il est permis d'avoir un matériau dont les propriétés sont plus performantes comparant les deux polymères pris séparément.

Le renforcement de cette famille de polymères par l'ajout de l'anhydride maléique et le TiO<sub>2</sub> 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.

Cependant, ces applications font confronter les matériaux aux différents paramètres.

L'objectif de notre travail est c'est le vieillissement Hydrothermique d'une blend à base d'un biopolymère en milieu marin [4,5] qui peuvent entraîner seuls ou combinés, une "dégradation" des biocomposites.

En conséquence, l'étude de la durabilité du PHBV/PP et leur mélange dans le milieu marin 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 du PHBV/PP et leur mélange n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux scientifiques comme l'ont été les aspects liés à la synthèse des polymères et l'étude des relations structure/propriétés [6].

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 PHBV /PP et leur mélange, préparés par voie fondue.
2. Une étude sur la durabilité de ces biocomposites par vieillissement hydrothermique en milieu marin.

Pour réaliser ces deux objectifs principaux, de nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées avant et après vieillissement comprenant les mesures rhéologiques, perte de masse absorption d'eau, les tests de traction, indice de fluidité et la spectroscopie IR-TF.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est un rappel bibliographique dans lequel nous avons présenté en première partie est consacrée à une étude bibliographique sur les polymères et en particulier sur le polypropylène (pp). La deuxième partie porte sur l'étude de biopolymère en cas particulier le PHBV.

Le deuxième chapitre donnera un aperçu sur la miscibilité des mélanges et une présentation de la nanocharge TiO<sub>2</sub>.

Le troisième chapitre est axé sur l'étude de la dégradation hygrothermique accélérée des mélanges PHBV/PP dans une enceinte de vieillissement hydrothermique.

Le quatrième chapitre est relatif à la présentation des matériaux utilisés, la préparation des échantillons, et la description des techniques expérimentales utilisées.

Le cinquième chapitre consacré à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

## **Références bibliographiques**

[1]: M.ontanille, Y.ghanou, chimie et physico-chimie des polymères ,3éme édition, ed : Dunod **2013**.

[2]: P Phukon, J.P.Saikia, B.K.Konwar, « Bio-plastic (P-3B-3HV) form Bacillus circulans (MTCC8167) and its biodegradation », Colloids and Surfaces B : Biointerface, 92,30-34.**2012**.

[3]: M.R.Nanda, M.Misra, A .K Mohanty, «theeffects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, Macromol».Colloid interfaces B : Biointerface, 92,30-34.**2012**.

[4] 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**.

[5] 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**.

[6] M. S. Nikolic, N. Djordjevic, and J. Rogan, “Influence of clay organic modifier on morphology and performance of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites,” J.Serbian Chem. Soc., vol. 80, pp. 529–547, **2015**.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur polymères et les biopolymères*

**I.1. Généralités sur les polymères****I.1.1. Définition des polymères**

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, formé par la répétition d'un très grand nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires le plus souvent covalentes [1].

**I.1.2. Les grandes familles de polymère**

On distingue trois grandes familles de polymère, les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables.

**A. Les thermoplastiques**

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le rotomoulage.

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.[2].

**B. Thermodurcissables**

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurcis.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...) [2].

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80°C à +150°C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide. La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Ce pendant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques [3].

**C. Elastomères**

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [4].

I.1.3. Applications des polymères

L'usage des polymères est en pleine expansion. Ils sont très utilisés dans beaucoup d'industries comme l'aéronautique, la cryogénie, les transports, les articles de sports ou d'électroménager et bien d'autres domaines tels que le secteur médical par exemple. On les retrouve dans beaucoup de produits de la vie courantes comme la peinture, les caoutchoucs, les plastiques, les fibres artificielles de synthèse pour le textile, le papier, les articles ménagers,....etc.(voir Figure I.1)



Figure I.1 :Quelque polymère et application de ce polymère [5]

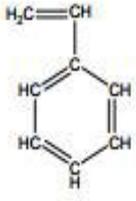
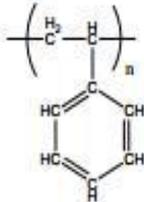
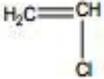
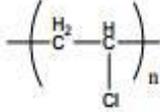
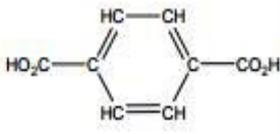
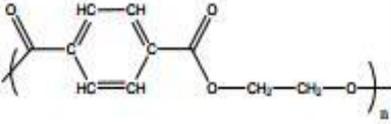
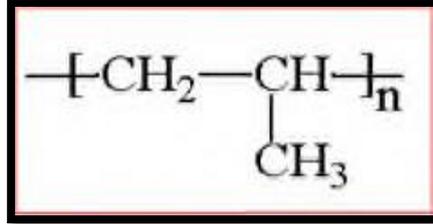
	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle  Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	 chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool  Diacide :   Diol ou dialcool : $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain  Bouteille d'eau minérale

Tableau I.1: Utilisation des différents types des polymères [6]

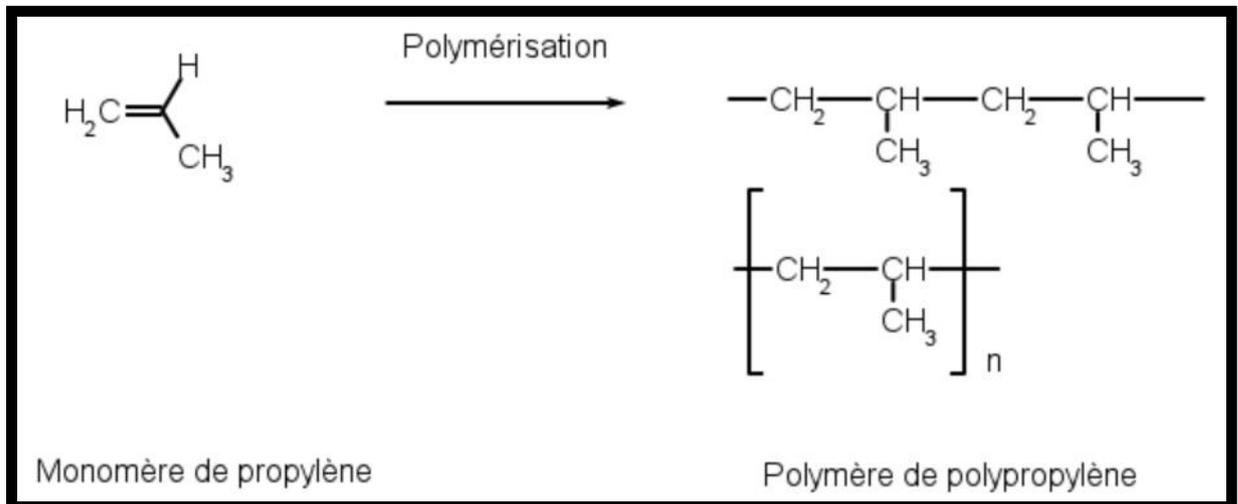
## I.2. Présentation de polypropylène

### I.2.1. Définition de polypropylène (pp)



**Figure I.2 :** Structure chimique du polypropylène (pp).

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines, est un polymère recyclable. Il provient de la polymérisation en chaîne du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta à une pression modérée de 1 à 5MPa et à une température de 50 à 110 °C et qui conduit à l'obtention de conformation isotactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue. [7].Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante:



**Figure I.3 :** Polymérisation de polypropylène [8].

**I.2.2. Propriétés et applications du polypropylène****A. Propriétés chimiques**

- Le PP est très résistant au stress-cracking.
- L'absorption de l'eau par le PP est très faible.
- Bonne inertie chimique.
- Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène [9].

**B. Propriétés thermiques**

- Température de fusion : la température de fusion théorique d'un polymère 1000/0isotactique est de 176°C. La présence pratiquement inévitable de fraction atactique et syndiotactique ramène la température de fusion du PP entre (165°C et 170°C).
- Température de ramollissement : le point de ramollissement est fonction de la cristallinité du polymère considéré, elle est entre (145°C et 155°C) [10].

**C. Propriétés mécaniques**

- Caractéristique en traction : La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.
- La rigidité : La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.
- Résistance au choc : Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température [11].

**D. Propriétés électriques**

Le PP est un polymère non polaire donc c'est un très bon isolant électrique.

Les propriétés électriques du PP ne dépendent ni de la cristallinité ni de la masse moléculaire.

**E. Propriétés physiques**

- Masse volumique : le PP est le plus léger des thermoplastiques courant, avec une masse volumique de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.
- Perméabilité : le PP est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité décroît lorsque le taux de cristallinité augmente [12].

Tableau I.2: Propriétés du polypropylène [13].

Les propriétés du PP	Les mesures
Masse volumique	0.900 à 0.905 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	140 à 150 °C
Température de cristallisation	100 à 120 °C
Résistance en traction à 23°C	30 - 35 MPa
Température de fragilité	-50 à +20 °C
Module de rigidité en flexion	500 - 2000 MPa
Densité	0,902 – 0,906
Absorption de l'eau après 24h (%)	0.01
Vitesse de combustion	Lent

En plus de ces propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, il présente la particularité de pouvoir être recyclé. Ensuite, il trouve une large utilisation dans différents secteurs grâce à ses nombreuses qualités, et sa facilité de mise en forme tels que :

- Les pièces industrielles.
- L'automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques (Bacs de batteries, Pare chocs, Carrosseries moulées)
- Les corps creux, tuyaux eau chaude, câbles.
- Les emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...)
- Les articles ménagers.
- Les jouets.



### I.3.2. Différentes classes des polymères biodégradables

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous (2004) [16] a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (voir le schéma 1) :

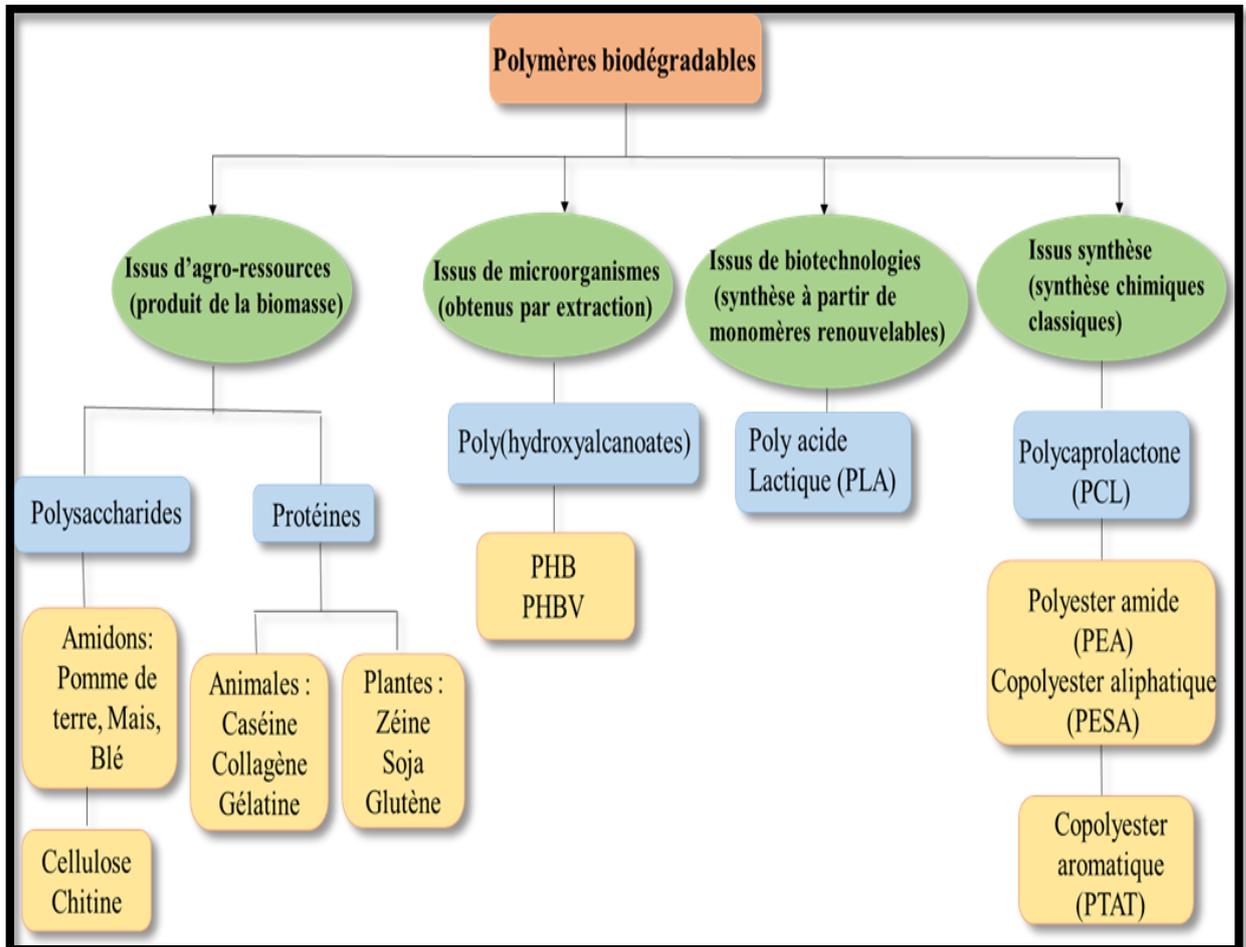


Schéma I.1 : Classification des polymères biodégradables [16]

- Les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.
- Les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction: le polyhydroxyalcanoates (PHA).
- Les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide (PLA).

– Les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique : il s’agit de polyesters tels que le poly ( $\epsilon$ -caprolactone), les polyesters amides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatique.

### I.3.3. Propriétés des biopolymères et leurs applications

De par leur structure chimique, les biopolymères Présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l’emballage, l’agriculture, la construction, l’automobile, l’électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...)

**Tableau I.3:**Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications

<b>Biopolymère</b>	<b>Propriétés particulières</b>	<b>Applications ciblée</b>
Polymères à base d’amidon	Antistatiques, anti condensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de Cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages Alimentaires
Polymères base d’huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anti condensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polymères bactériens (PHA)	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l’eau	Médical, matériau stéosynthétique

## I.4. Poly (hydroxyalcanoate) (PHA)

PHAs des polymères très prometteurs pour de futures applications dans le domaine environnemental ou biomédical. La famille des PHAs est composée de nombreux matériaux à la structure chimique proche, les plus utilisés étant les PHB et PHBV.

### I.4.1. Présentation de PHB

Poly (3-hydroxybutyrate) PHB est homopolymère du 3-hydroxybutyrate qui fait partie de la famille du PHA. Le PHB est un polyester linéaire de l'acide D (-) -3-hydroxybutyrique, découvert par Lemoigne en 1925. Il est accumulé sous forme de granule intracellulaire par une grande variété de microorganismes à Gram négatif dans des conditions de limitation en éléments nutritifs autre que le carbone. Il existe plusieurs facteurs qui peuvent varier le poids moléculaire du PHB comme les conditions de croissance et les méthodes d'extraction.

### I.4.2. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Les PHA constituent une famille regroupant plusieurs polymères créés par des modes de synthèse similaires. Les deux PHA les plus simples, ainsi que les plus pertinents actuellement pour les applications pratiques, sont le PHB et le PHBV. Certains PHA, comme le PHBV, sont des copolymères. Ce dernier est constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxybutyrique et d'un monomère d'acide valérique. Ces monomères ont des propriétés qui diffèrent, c'est la raison pour laquelle un copolymère est créé. La figure I.5 présente les formules développées des poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates).

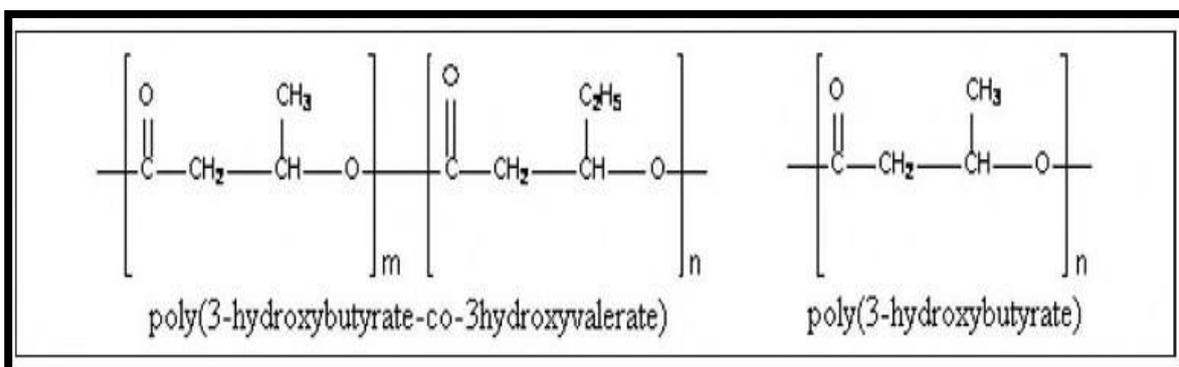


Figure I.5 : Formule développées des poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates) biodégradables [1].

### I.4.3. Biosynthèse de PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate (PHBV), illustrée dans (la figure 12) débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de L'enzyme 3cétouthiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA synthèse polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [18].

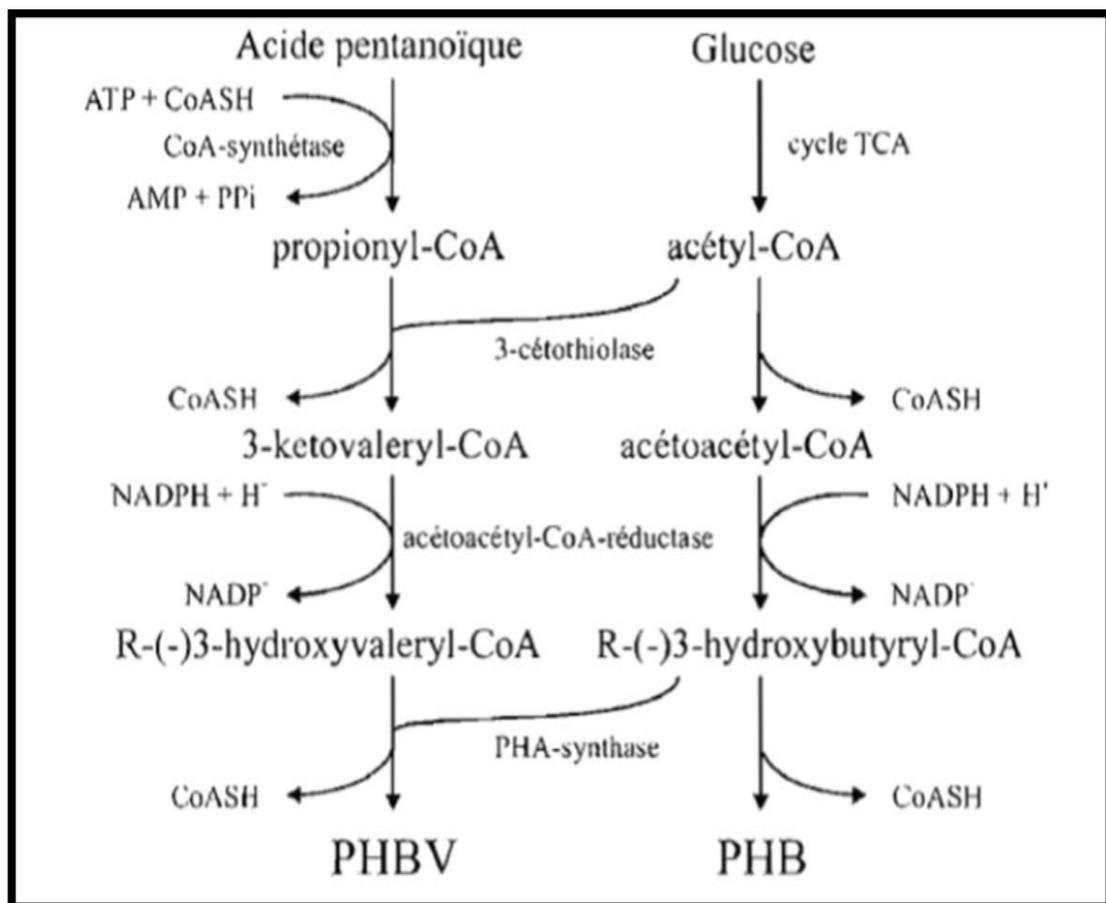


Figure I.6 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligènes eutrophus [19].

### I.4.4. Applications du PHBV

La fabrication des PHA est assez complexe. En effet, les différentes opérations unitaires ne sont pas encore optimisées car le procédé fonctionne toujours en mode discontinu. Les quantités produites sont donc limitées.

Par conséquent, les PHA sont les biopolymères les plus chers du marché (8 à 15euro/kg). Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour divers applications. On effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé, thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner, par exemples: les emballages alimentaires (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions...etc.), films, encre flexographie, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule Automobile ...etc.



**Figure I.7 :**L'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et l'automobile.

Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet, Il est aussi bio-résorbable, c'est-à-dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Notamment le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicaments) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (Breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositif de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes.



**Figure I.8 :** Représente la fabrication des gélules en PHBV.

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellence pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques [19].

Cependant, pour certaines applications les propriétés du PHBV sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature. L'approche la plus répandue reste l'incorporation de nanoparticules au sein de la matrice PHBV.

**Références bibliographiques**

- [1]: Teraoka I, « Polymer Solutions, An introduction to physical properties », Ed, Polytechnic , University Brooklyn , New York, (2000).
- [2]:Dudic,D.,V.Djokovic,andD.Kostoski,Thehigh temperature secondary crystallization of aged isotacticpolypropylene. *PolymerTesting*, 2004.
- [3]: Mitsuishi K., Kodama S. and Kawasaki H. Mechanical properties ofpolypropylenefilledwithcalciumcarbonate. *PolymEng Sci*,1985,vol25.
- [4]: MarisaC.G.Rocha,Antonio H.M.F.T.Silva,FernandaM.B.CoutinhoandAna Lucia N. Silva. Study of composites based on polypropylene and calciumcarbonatebyexperimental design.*PolymerTesting*,2005,vol24.
- [5]: disponible sur le site <https://www.google.com/search>, domaine d'application des polymères
- [6] : A. Houili, Elaboration et caractérisation d'un biocomposite a base de : amidon/charge naturelle, université de Biskra, 2019.
- [7] P.B. Bowden, R.J. Young, Deformation Mechanisms In Crystalline Polymers, *Journal of materials science*, Vol.9, p 2034-2051, 1974.
- [8] M. ontanille, Y. ghanou, Chimie et physico-chimie des polymères, 3eme édition, ed : DUNOD 2013.
- [9] M. Kakudo, N. Kasai, "X-Ray Diffraction By Polymers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam", 1972
- [10] S. Nishimoto, T. Kagiya, Material Design of Radiation Resistant Polypropylene: Part II, Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 14, p199–208, 1986.
- [11] M. Kakudo, N. Kasai, X-Ray Diffraction By Polymers, Elsevier Publishing Company,Amsterdam, 1972.

- [12] B. Zhang, J. Chen, X. Zhang, C. Shen, Crystal Morphology And Structure Of  $\beta$ -Form Of Isotactic Polypropylene Under Supercooled Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, p 3255–3264, 2011.
- [13] : Rodrigues J A, Parra D F, Lugão A, Therm J, Calorim A ,79 ,379, (2005).
- [14] :M. AITEUR , C. DJEMAOUNE, Elaboration et caractérisation d'un blend à base d'un biopolymère (PHBV), Université Bejaia, 2021.
- [15] : M. nadir, préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane ,2013.
- [16]: LN. Carli, JS. Crespo, RS. Mauler, *Compos Part A Appl Sci Manuf*; 42:1601–8.2011.
- [17] T. Keshavarz, I. Roy, « Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda», *journal of current opinion in microbiology*, 2010
- [18] : A. BETANCOURT, Analyse, extraction et récupération de poly-3- hydroxybutyrate présent dans la biomasse, Université du Québec à Montréal, 2008.
- [19]: T. Keshavarz, Ipsita Roy. « Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda », *J.Curr. Opin. Microbio*, (2010).

## *Chapitre II*

### *Mélange des polymères*

## **II.1. Mélange des polymères**

### **II.1.1. Définition des mélanges des polymères**

Un mélange de polymère est un mélange macroscopiquement homogène d'au moins deux polymères ou copolymères ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [1]. Ce sont des mélanges de polymère de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluri phasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [2].

### **II.1.2. L'importance des polymères et de leur mélange**

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonne propriétés mécanique électriques et thermique, offrent également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés .Il offre aussi des bénéfices économique ;(c'est une nécessité pour plusieurs polymères technique, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc) .Les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélange de polymère sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires peuvent être liés sont aux produits soit aux producteurs[3].

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

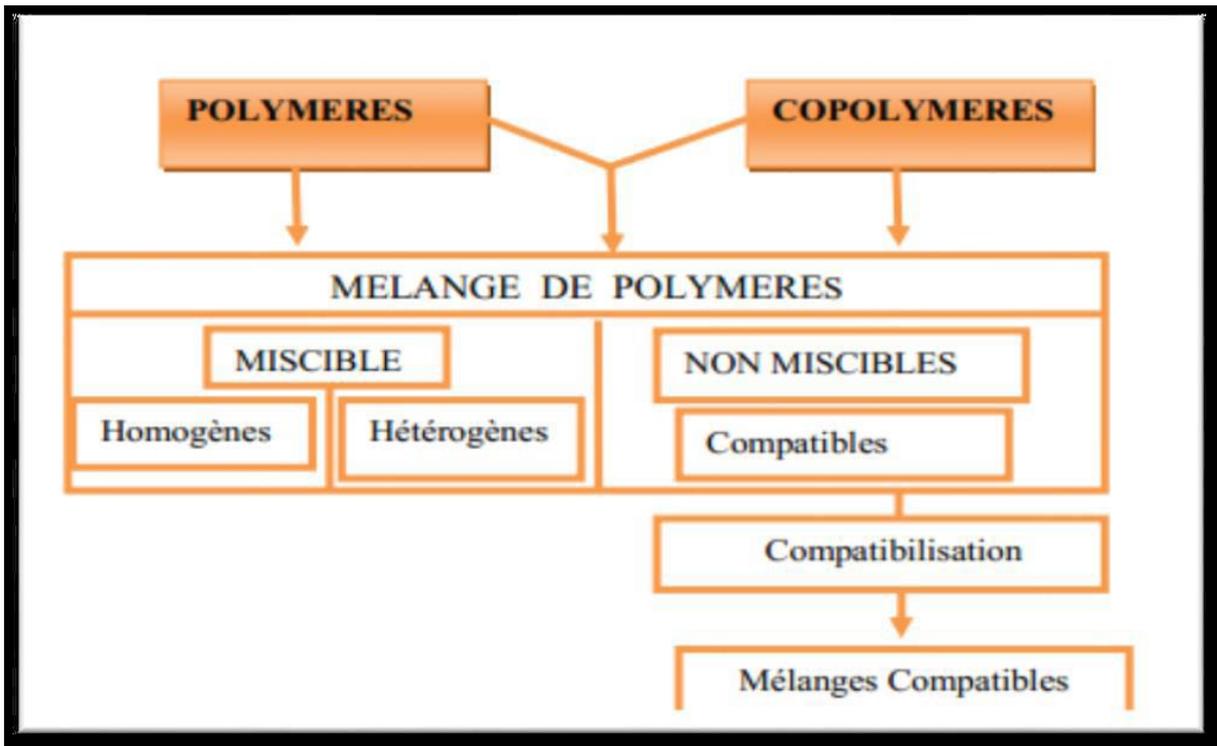
- Développement d'un matériau répondant à des exigences précises ;
- Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher ;
- L'amélioration d'une propriété spécifique ;
- Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client ;
- Recyclage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

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

- Une meilleur transportabilité et uniformité du produit,
- La réduction du nombre de grades devant être stockés ou produit et de ce fait, des économies énormes peuvent être faites sur l'espace et le capital investi [4]

### II.1.3. Type des mélanges des polymères

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscible et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscible. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [5]. (Voir le schéma 1).



**Schéma II. 1** : Représente l'interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [6].

#### II.1.3.1. Mélanges miscibles

Mélanges de polymère se comportant comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masse molaire étroites. Ou bien de nature différente.

**II.1.3.2. Mélanges non miscibles**

Mélange mécanique de deux polymères non miscibles, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés.

**II.1.3.3. Mélanges compatibles**

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant de l'alliage intéressant économiquement, homogène à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interraciales ou/et de la morphologie.

**II.1.3.4. Comptabilisation d'un mélange polymères**

Procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases (éviter la séparation des constituants du mélange).

**II.1.4. Méthode de préparation des mélanges polymériques**

Un mélange polymérique peut être soit en solution soit à l'état fondu.

**A. Mélange à l'état fondu**

La préparation des mélanges polymérique en solution est réaliser à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant ,le mélange peut être récupérer à partir de la solution par précipitation ou par évaporation du solvant cette méthode est fréquemment utilisée dans les étude académique à l'échelle du laboratoire et moins appropriée à l'échelle industrielle vu le cout élevé et la non disponibilité des solvant et, en particulier la difficulté d'enlèvement d'immense quantité des solvant organique parfois toxique[7].

**B. Mélange en solution**

Les procédés les plus couramment utilisé pour le mélange de polymère sont, sans aucun doute, l'extrusion et le malaxage comme montre les figures. Cette technique est la plus utilisée dans la transformation des polymères dans l'industrie et qui présente un intérêt pratique la dégradation thermomécanique du polymère est la principale limitation de cette technique [8].

**II.1.5. Utilisation des mélanges dans l'industrie**

A l'origine, l'objectif des mélanges était l'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance au choc. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux), la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/cout, la diminution du nombre de grandes à produire et des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique). Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les mélanges de polymères peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères.

De nos jours, les mélanges représentent quelques 30% de la consommation mondiale de matière plastique. Cette part est en constante augmentation de près de 10% depuis plus de 10ans [9].

**II.1.6. Compatibilité des polymères**

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie.

**II.1.7. L'objectif de compatibilité des polymères**

Les principales de la comptabilisation sont on génération de la stabilisation d'une morphologie optimale, pour maximiser les performances du produit, la compatibilité doit permette [10] :

- L'optimisation de la tension interfaciale.
- La stabilisation de la morphologie contre les fortes contraintes lors de la transformation.
- L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide.

**II.2. Présentation de dioxyde de titane**

Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne [11], les composés du titane sont largement employés dans de nombreux domaines (figure 2 ).Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de titane « est de loin le composer du titane le plus important et le plus utile », [12]. Depuis sa première commercialisation en 1923 [13], et grâce à ces propriétés physiques

(indice de réfraction et constante diélectrique élevée [14], sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [15], le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels

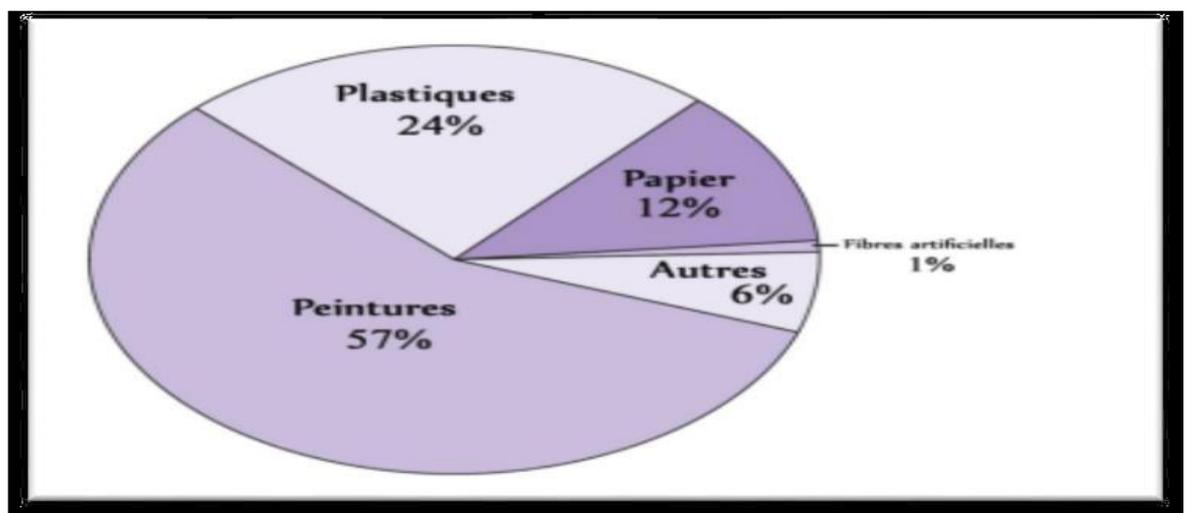
TABLE 2

## Uses of TITANIUM and its compounds

1. Titanium dioxide pigments
2. Titanium alloys
3. Ceramic industry
4. Dyeing industry
5. Leather Industry
6. Analytical
7. Fertilizer
8. Smoke screens
9. Pyrotechnics
10. Therapeutics
11. Glass
12. Abrasives
13. Incandescent media
14. Titanate and tinted  $\text{TiO}_2$  pigments

**Figure II.1 :** Utilisation du titane et de ses composés en 1936 [16].

Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse. La figure 3.5 illustre les domaines d'applications du  $\text{TiO}_2$ .



**Figure II.2 :** Les principaux domaines d'application du  $\text{TiO}_2$  [16]

### II.2.1. Origine du $TiO_2$

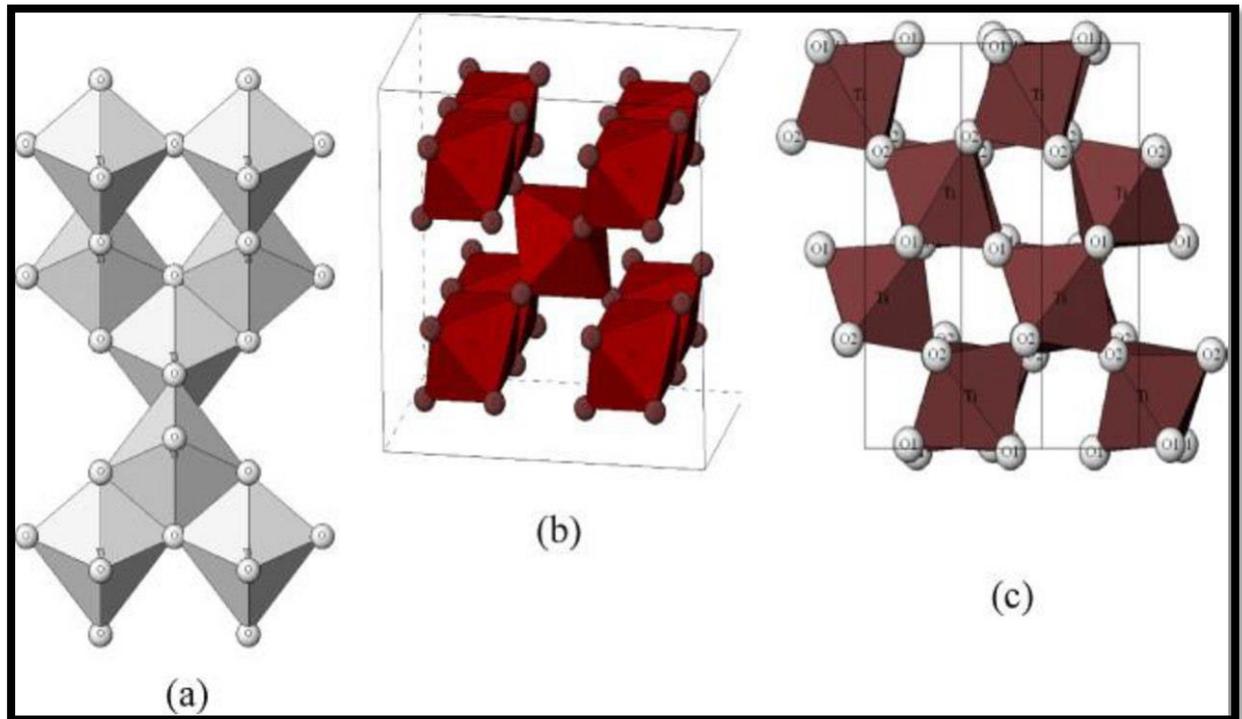
Le titane est le neuvième élément le plus abondant dans la croûte terrestre devant l'hydrogène et derrière le magnésium. Le titane y est majoritairement retrouvé sous sa forme oxydée dans les minerais mixtes tels que l'ilménite ( $FeTiO_3$ ), la pérovskite ( $CaTiO_2$ ) ou bien la titanite ( $CaTiSiO_5$ ). Le titane peut être obtenu par un procédé d'extraction utilisant les chlorures ( $TiCl_4$ ). Le  $TiO_2$  peut également être extrait des différents minerais par des traitements à l'acide sulfurique produisant la surface de titanyle ( $TiOSO_4$ ). Ce composé peut ensuite être hydrolysé et déshydraté pour donner du  $TiO_2$  [17,18].

Notamment, il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastique et dans les papiers, ainsi comme additif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [19].

Dans les dernières temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible cout, et d'autre propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans les couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [20].

### II.2.2. Propriété structurales de $TiO_2$

Le dioxyde de titane  $TiO_2$  peut être trouvé dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui, sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825) [21]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion  $Ti_4^+$  entouré de six ions  $O_2$  figure (4). Il existe deux autres types de structures synthétisées à partir de la phase rutile : le  $TiO_2$  qui possède la structure de  $PbO_2$  et le  $TiO_2(H)$  avec une structure dite « Hollandite » [21].



**Figure II.3 :** Les structures cristallines du TiO<sub>2</sub> anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [22].

L'octaèdre TiO<sub>6</sub> est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Ces trois structures cristallines diffèrent selon le mode d'assemblage du motif octaédrique TiO<sub>6</sub>. Dans la phase rutile, les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs TiO<sub>2</sub>.

Pour la phase anatase, celle-ci est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO<sub>2</sub> qui se partagent leurs sommets. La brookite possède une maille orthorhombique contenant huit motifs TiO<sub>2</sub> dans laquelle les sommets et les arêtes de l'octaèdre sont partagées.

La longueur moyenne des liaisons TiO- est de 1,93 Å dans l'anatase, 1,96 Å dans le rutile et 1,87 Å dans la brookite.

### II.2.2.1. Propriétés pigmentaires

Parmi les trois phases cristallines du TiO<sub>2</sub>, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

**Tableau II.1:**Indices de réfraction des polymorphes de TiO<sub>2</sub>[23].

Indice de Réfraction	Rutile	Anatase	Brookite
	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

Le TiO<sub>2</sub> en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

**Figure II.4 :**L'utilisation de TiO<sub>2</sub> comme pigment dans la peinture.

### II.2.3. Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO<sub>2</sub> nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque.

- Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO<sub>2</sub> pour l'environnement ou pour les êtres humains [24]. Cependant, un nombre

croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO<sub>2</sub> auraient un impact sur sa toxicité [25].

- Le TiO<sub>2</sub> peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,), ou antitâches. Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile[26].

- Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO<sub>2</sub> peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO, H<sub>2</sub>) ou d'humidité [27].

- Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par **Fujishima et Honda** en 1972 [28], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO<sub>2</sub> est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [29]. ( voir Tableau II.2)

**Tableau II.2:** Récapitulatifs des applications du TiO<sub>2</sub>.

Domaine	Application	Propriété
<b>Environnement</b>	Papier peint, peinture, Enduits, rideaux, abat-jour de fenêtre, Ciment, vitres, tuiles, murs de tunnel, lampes de tunnels, murs Insonorisés, désinfection des eaux usagées	Autonettoyant, antibactérien  Purification de l'air  purification de l'eau

<b>Médical</b>	Carrelage, murs des salles d'opérations	Antibactérien, stérilisation Autonettoyant
<b>Energie</b>	Cellules solaires, production d'hydrogène	Conversion de l'énergie solaire, hydrolyse de l'eau

#### II.2.4. Propriétés des mélanges PHBV/polymères

Le principal avantage des mélanges de polymères réside dans le fait que ces derniers peuvent offrir facilement une large gamme de propriétés des matériaux, difficile à réunir sur une seule macromolécule, en variant simplement la composition du mélange ou en créant une synergie entre les différents composants. Ils permettent ainsi de combiner des propriétés présentes dans différents polymères selon les fonctions désirées : résistance aux chocs, résistance mécanique en traction, facilité de mise en œuvre, thermostabilité, tenue au feu, résistance aux agents chimiques, stabilité dimensionnelle, propriétés acoustiques, etc.

**Miao et al.[30]** ont étudié les propriétés des mélanges PHBV/ poly (éthylène succinates) (PES) préparés par voie solvant. Les résultats ont montré que le PHBV et le PES sont immiscibles et cristallisent séparément dans le mélange. Les auteurs ont également rapporté une diminution du module d'Young du PHBV qui passe de 1015 MPa à 828 MPa et 768 MPa pour les mélanges contenant 20 % et 40 % en masse de PES, respectivement. En revanche, il a été observé que le mélange PHBV/PES à 60/40 a enregistré un allongement à la rupture de 66,2%, soit 6 fois plus grand que celui du PHBV vierge qui est de 10 %. En revanche, une augmentation de l'allongement à la rupture et de la ténacité ont été observées pour les mélanges.

**Wang [31]** se sont intéressés à l'étude des propriétés des mélanges à base de PHBV et du poly (3-hydroxybutyrate- co -4 -hydroxybutyrate (PHBB) à différentes compositions, préparés par voie solvant. Les auteurs ont rapporté une diminution du module élastique du

PHBV qui passe de 1407 MPa à 177 MPa en ajoutant 80 % en masse de PHBB. L'allongement à la rupture du PHBV passe de 3% à 957% en ajoutant la même fraction de PHBB.

**Bianco et al. [32]** ont étudié les propriétés des mélanges à base de PHBV et de polyoxyde d'éthylène (POE) préparés par électrospinning à différentes compositions massiques. Les mélanges présentent un module de traction entre 40 et 50 MPa, qui est inférieur à celui du PHBV pur (80 MPa). Les résultats rapportés ont montré une diminution de la résistance à la traction en fonction de la fraction du POE qui passe de 1,8 MPa pour le PHBV pur à 0,4 MPa pour le mélange PHBV/POE50/50.

**Russo et al. [33]** ont étudié les propriétés thermiques et structurales du mélange commercial PHBV/PBAT (polybutylène adipate co-téréphtalate) (30/70 % en masse) renforcé par une halloysite pure de Sigma Aldrich et une halloysite modifiée avec le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MPS), préparés sous forme de films par voie fondue. En se basant sur l'étude des propriétés thermiques, les résultats ont montré que l'introduction de l'HNT (pure ou modifiée) n'affecte pas les propriétés du PBAT. Cependant, le degré de cristallinité du PHBV a augmenté avec l'ajout de la charge qui est d'autant plus marqué avec l'ajout de l'HNT non modifiée. Ces observations ont été confirmées par les résultats de DRX.

Dans leurs travaux, **Scarfato et al. [34]** ont préparé par voie fondue des films de PHBV/PBAT(30/70) et renforcés avec l'HNT pure et modifiée au MPS. Ceux-ci ont été ensuite soumis à la photooxydation dans une chambre climatique. Le vieillissement est réalisé à l'aide d'une lampe UV simulant les conditions naturelles (bande spectrale 200-700 nm générée à 125 W). La température a été fixée à 50 °C et l'humidité relative à 25 % pour une période de 10 jours. Les résultats de la spectroscopie infrarouge révèlent une diminution de l'intensité des bandes centrées à 1270  $\text{cm}^{-1}$  et 1710  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements C-O et C=C, respectivement, qui est dû à l'hydrolyse des fonctions esters du PBAT (constituant majoritaire des mélanges). Les auteurs rapportent que l'ajout de la charge favorisait la dégradation des nanocomposites qui est moins prononcée dans le cas de l'HNT modifiée ce qui laisse à envisager que l'agent silane joue le rôle de protecteur. L'analyse de la structure par DRX des mélanges et des nanocomposites avant et après exposition révèle que la structure cristalline n'a pas été affectée indiquant que la dégradation a eu lieu dans la phase amorphe. En ce qui concerne les propriétés barrières

,les auteur sont constaté que la charge n'augmente pas la perméabilité à l'oxygène en comparant avec les films non chargés .Après vieillissement ,l'effet barrière des mélanges est considérablement diminué par suite des changements moléculaires de la matrice. Ce phénomène n'est pas compensé par la présence de la charge

**Bittmann et al. [35]** ont étudié la morphologie et les propriétés thermiques des mélanges polymères PHBV/PBAT et des nanocomposites PHBV/PBAT/OMMT avec 3% en masse de montmorillonite organiquement modifiée (OMMT) préparés par voie fondue. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X ont montré une bonne dispersion de la charge dans les deux matrices. Les résultats ATG ont montré une amélioration de la stabilité thermique du PHBV avec l'ajout du PBAT et qui est d'avantage améliorée avec l'ajout de 3% en masse de la charge. Cela signifie que cette dernière retarde la décomposition thermique du PHBV et du PBAT. Les résultats de DSC révèlent que le PBAT retarde la cristallisation du PHBV qui est aussi retardée avec l'ajout de la charge. Toutefois, l'incorporation de cette dernière accélère la fusion et augmente le taux de cristallinité.

### II.2.5. Propriétés des mélanges PP/TiO<sub>2</sub>

La présence du TiO<sub>2</sub> procure au mélange PP/TiO<sub>2</sub> de meilleures propriétés. Néanmoins, les facteurs cruciaux cités ci-dessous ont un effet déterminant sur les propriétés finales du matériau.

#### II.2.5.1. Effet de la teneur

La teneur à un effet direct sur les propriétés mécaniques, **Esthappan et Col [36]**. Ont noté que ces dernières augmentent avec l'accroissement de la concentration de TiO<sub>2</sub> ; une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi qu'une augmentation de la cristallisation. **Mina et Col [37]**. Ont trouvé qu'avec l'augmentation de la charge la structure cristalline changeait, la microdureté augmentait, le composite exhibait une meilleure stabilité thermique et que la résistivité électrique du composite diminuait, contrairement à **Bhuiyan et Col [38]**. Qui ont constaté une réduction de la cristallinité et la taille des cristallites causant une diminution de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, ainsi que pour l'augmentation de l'écart interfaciale en raison de l'agglomération des particules dans les matériaux composites, la diminution de la microdureté et la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la teneur en charge indique que les composites sont durcis après l'inclusion de dioxyde de titane.

D'un autre côté, **Esthappan et Col [39]**. Ont effectué des tests de traction avant et après vieillissement thermique qui ont indiqué que la contrainte maximale à la rupture et le module ont sensiblement augmenté après l'addition du TiO<sub>2</sub>. L'allongement à la rupture a diminué avant vieillissement thermique alors qu'il a augmenté après vieillissement thermique. La température de dégradation maximale, le début de la dégradation et le résidu ont été augmentés tandis que la vitesse de dégradation diminue avec l'addition du TiO<sub>2</sub>.

### II.2.5.2. Effet de la taille

**Wacharawichanant et Col [40]**. Quant à eux, ont étudié l'effet de la taille de la charge sur les propriétés mécaniques en utilisant deux tailles différentes de particules, et ont noté que l'addition de particules ayant une grande taille améliore les propriétés mécaniques du composite par rapport aux particules de taille moindre.

### II.2.5.3. Effet de l'agent de compatibilisation

L'ajout d'un agent de compatibilisation aura un effet positif sur les propriétés mécaniques finales du composite.

Les travaux de **Selivin et Col [41]**. Ont amené à trouver que les propriétés mécaniques augmentent de façon linéaire avec l'accroissement de la concentration de la charge suivie d'une diminution au-delà de 15% en poids. Cela montre clairement que le TiO<sub>2</sub> renforce la matrice de polystyrène (PS) efficacement à de faibles teneurs. La diminution des propriétés à des taux de charge plus élevés est due à l'interaction particule-particule qui conduit à l'agglomération. La formulation contenant l'agent de couplage a également montré un comportement similaire. Fait intéressant, les formulations contenant l'agent de couplage ont montré une augmentation des propriétés due à une augmentation de l'interaction entre la charge et la matrice. Comme attendu, les propriétés des matériaux composites diminuent avec la teneur en charge en raison de la nature fragile de la matrice. Les études de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent qu'à un faible taux de TiO<sub>2</sub>, la charge est bien dispersée dans la matrice, mais à des taux de charge plus élevés, tends à s'agglomérer.

D'un autre côté, **Serrano et Col [42]**. Ont mis en évidence que la présence de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> provoque un effet de nucléation au cours de la cristallisation du polymère, ce qui se produit dans un intervalle de température étroit lorsque l'agent de compatibilisation est ajouté, ce qui suggère l'existence d'une amélioration de l'adhérence interfaciale entre la matrice (iPP) et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> lorsque le polypropylène

greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MAH) est incorporé dans la formulation des nanocomposites. Le début de la dégradation dans le composite sans compatibilisant, est déplacée à des températures légèrement inférieures par rapport à iPP en raison de l'effet catalytique de nanoparticules du TiO<sub>2</sub>. Cependant, l'addition de quantités de PP-g-MAH croissantes augmentent la stabilité des composites, et la température de dégradation maximale est déplacée vers des valeurs légèrement plus élevées.

Dans leur étude, **Altan et Col [43]**. Ont utilisé deux oxydes métalliques nanométriques: TiO<sub>2</sub> et ZnO pour améliorer les propriétés de traction des composites à base de polypropylène. L'enrobage des particules avec le Styrène-éthylène-butylène-styrène greffé avec l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) a fourni une meilleure adhérence de surface, et une meilleure dispersion avec le silane. L'addition du TiO<sub>2</sub> augmente la contrainte maximale à la rupture, et le module d'élasticité en raison de sa structure rigide et aussi sa dureté supérieure à celle de ZnO. D'autre part, on s'attendait à ce que l'allongement des composites PP / TiO<sub>2</sub> soient plus faibles en comparaison avec les composites renforcés de ZnO, mais le contraire été obtenu en particulier dans les taux au-dessus de 1%. Cela montre que la compatibilité de SEBS-g-MA était meilleure avec TiO<sub>2</sub> qu'avec ZnO. De plus, des agglomérats de ZnO sont apparus dans certaines régions de la matrice ce qui réduit les propriétés en traction ainsi que la cristallinité des composites PP/ZnO.

#### II.2.5.4. Effet du procédé de malaxage

Le procédé de malaxage est un paramètre très important sur la dispersion des particules au sein de la matrice, et de ce fait, il aura un effet direct sur les propriétés du composite. Une bonne adhérence entre les particules de TiO<sub>2</sub> et de la matrice iPP dans les composites iPP /TiO<sub>2</sub> est obtenue par plusieurs cycles en utilisant une extrudeuse et une machine de moulage par compression plus que par un simple moulage par extrusion (1 cycle).

Des études de diffraction des rayons X et spectroscopie IR menées par **Mina et Col [44]**. Indiquent la diffusion de particules de TiO<sub>2</sub> dans la matrice iPP et confirment un changement d'un système cristallin à trois phases (formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) de l'échantillon iPP vierge à une seule phase (forme  $\alpha$ ) dans les composites en raison de l'addition d'une charge. L'augmentation de la microdureté avec l'accroissement de la teneur TiO<sub>2</sub> dans les composites révèle une bonne adhésion entre les particules de TiO<sub>2</sub> et les cristallites iPP.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) montrent également une bonne adhérence entre la charge et la matrice iPP et présentent une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi que la diminution de la résistivité électrique.

**Wacharawichanant et Col [45]**. Ont préparé leurs composites PP / TiO<sub>2</sub> par malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse à double vis. Les composites à base de PP préparés à une vitesse de 50 tours par minute et deux cycles de mélange ont montré des propriétés mécaniques supérieures à celles préparé à une vitesse de vis de 50 tours par minute et un seul cycle de mélange. La dispersion de particules était relativement efficace lors de l'utilisation de deux cycles de mélange ; une diminution des agrégats de particules dans la matrice est notée.

Vient s'ajouter à cela, les travaux menés **par Huang et Col [46]**. Qui ont assuré le malaxage du composite PP/TiO<sub>2</sub> par un malaxeur à trois vis avec une force de cisaillement élevée. Les résultats ont révélé que les nanoparticules agglomérées peuvent être dispersés parmi la matrice en utilisant un malaxeur à trois vis. Le temps de mélangeage et du couple nécessaire pour le composite à 40% en poids de TiO<sub>2</sub> est le double de celui qui est nécessaire pour celui avec 10% en poids de TiO<sub>2</sub>.

#### **II.2.5.5. Traitement de surface**

Afin d'améliorer la dispersion des particules de charge à travers la matrice, une autre procédure est envisageable ; le traitement de la surface de la charge.

**Li et Col [47]**. Ont étudié l'effet de l'ajout de différents types de dioxyde de titane sur un mélange de polypropylène/polyamide/polypropylène greffé avec l'anhydride maléique (PP/PA6/MAH-g-PP). Il a été démontré que le TiO<sub>2</sub> non traité (P-TiO<sub>2</sub>) a une très mauvaise distribution comparée au TiO<sub>2</sub> dont la surface a été modifiée (t-TiO<sub>2</sub>) ou par rapport au SMB- TiO<sub>2</sub> qui a été synthétisé au laboratoire.

Le SMB est un nouvel agent hyperdispersant avec l'anhydride maléique monoester comme groupe d'ancrage, le méthacrylate de butyle comme chaîne solvable, et de styrène (St) comme groupe fonctionnel. Le TiO<sub>2</sub> modifié peut améliorer les propriétés mécaniques du mélange PP / PA6 / PP-g- MAH ; mais contrairement, le p-TiO<sub>2</sub> réduit les propriétés mécaniques, et l'amélioration apportée par le SMB-TiO<sub>2</sub> est plus significative que celle du t- TiO<sub>2</sub>. Avec l'ajout de SMB-TiO<sub>2</sub>, les propriétés mécaniques augmentent jusqu'à une teneur optimale de 3% en poids. L'amélioration peut être due à l'excellente propriété de

dispersion des nanoparticules ainsi qu'à une augmentation de la force de liaison de l'interface entre les charges et la matrice.

**Altan et Col [48]**. Ont examiné les effets des particules de  $\text{TiO}_2$  de surface modifiée sur les propriétés mécaniques et antibactériennes des composites à matrice polypropylène. Des modifications de surface des particules de  $\text{TiO}_2$  pur ont été réalisées de deux manières : (1) en les revêtant avec le SEBS-g-MA et le silane ; (2) en enrobant les particules avec le silane seulement. Dans chaque cas, l'addition de  $\text{TiO}_2$  augmente la résistance à la traction et le module d'élasticité, mais la résistance aux chocs a montré une variation non monotone. Les particules de  $\text{TiO}_2$  enrobées de SEBS-g-MA et de silane ont des propriétés mécaniques plus élevées grâce à une meilleure adhérence entre la matrice et les particules fournies par les groupes anhydride maléiques (MA) du SEBS-g-MA et une meilleure dispersion due au silane. La présence du SEBS-g-MA, même en très petite quantité, est efficace pour augmenter la résistance aux chocs en raison de sa nature élastomérique, par rapport à son absence. Le silane est efficace pour la dispersion des particules, mais insuffisant à l'adhérence de surface entre la matrice et les particules.

Dans d'autres travaux **d'Altan et Col [49]**. Le PP et le polyéthylène haute densité (PEHD) ont été renforcés avec des particules de  $\text{TiO}_2$  de taille nanométriques ayant subi des modifications de surface. La modification a été apportée par l'enrobage des poudres avec SEBS-GMA et le silane, respectivement. Selon les résultats de DSC des composites à matrice de polyéthylène haute densité PEHD, le  $\text{TiO}_2$  se comporte comme agent de nucléation et le SEBS-g-MA favorise le degré de cristallisation tandis que ce dernier a diminué pour les composites à matrice PP en raison de l'effet gênant du  $\text{TiO}_2$ . Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que la présence de SEBS-g-MA et le silane augmente l'adhérence de surface et de la dispersion sans agglomération.

**Référence bibliographique ch II**

- [1] : L.A.UTRACKI, « Melt flow of polymer blends» ; polym.Eng.and Sci., vol.123, pp.602, 1983.
- [2] : M.Coleman, J.F.Graf, P.Painter, “Spicific Interactions and the Miscibility of Polymer blends.” Paris, Technomic, p 20-46,1991.
- [3] :M. M. Coleman, J.F.Graf, P .Painter, «Specific I nteractions and the Miscibility of polymer blends», Applied Polymer Science, 20-46,1991
- [4] :L. LEIBLER, « Thermodynamique des mélanges de polymères-Aspect théorique-Diagramme de phase», Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris, 38,2003.
- [5] : D .R. PAUL et J.W.BARLOW, «polymer blendsor alloys », international plastics Exposition Conference, Chicago, 1979.
- [6] : W .J .WORK, K .HORIE, et al, «Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials », Pure Applied Clay Science, 76, 11,2004.
- [7] : Z .Horák, I .Fortelný, J.Kolařík, D.Halvatà and A .Sikora, “polymer blends”, Encyclopedia of polymer Science and Technologie, New York, Vol 1, p 1-49,2005.
- [8] : I.Debbah, Study of the compatibility and properties of mixtures of polyolines and polyethylene terephthalate”, These Doctorat, Ferhat Abbas University, sétif, 2010.
- [9] :L.Utracki, «Commercial Polymer Blend», Macromolécules Science, 658 ,1998.
- [10] : A .Utracki, «Compapilization of polymer blends », The Canadian Journalof Chimeical Engineering, Vol.80, p 1008-1016,2002.
- [11] : A .Russel, «The Mineralogical Magazine», The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 30,617-624,1955.
- [12] : R .M .Mckinney, W .H .Madson, «Titanium And Its More Useful Compounds», Journal of Chemical Education, 13,155-159,1936.
- [13] : F.Boelter, C .Simmons, p. Hewett. «Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets

And Packing», Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to humans, 93,194-209,2010.

[14] : X .Rocquefelte, F.Goubin ,H.J .Koo ,M. H .Whangbo,S.Jobic ,«Investigation Of The Origin Of The Empirical Relationship Between Refractive Index And Density On The Basis Of First Principles Calculations For The Refractive Indices Of Various TiO<sub>2</sub> Phases», Inorganic chemistry,43,2246-2251,2004.

[15] : M. P. Cassaletto, G. M .Ingo, S.Kaciulis, G.Mattogno, L.Pandol, G.Scavia, «Surface Studies Of In Vitro Biocompatibility Of Titanium Oxide Coatings », Applied Surface Science, 172,167-177,2001.

[16] :<https://www.image> sur les principaux domaines d'application du TiO<sub>2</sub>.

[17] : T.Sugimoto .X. Zhou, and A.Muramatsu, J.Colloid.Interface.Sci, 259(1) :p.43-52.2003.

[18] : Y .Combres . «Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages».Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition ,1997.

[19] : T. Goudjil. «Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque ».Mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).

[20] : Y .Shimizu, T.Hyodo, M .Egashira, J .Europ Ceramic Society, 24,1389, (2004).

[21] : O .Carp, "photoinduced reactivity of titanium dioxide," Prog. Solid State Chem., vol.32, p 33-177,2004.

[22] :M.Pelaez,N.T.Nolan,S.C.Pillai,M.K.Seery,P.Falaras,A.G.Kontos,P.S.M.Dunlop,J.W. J.Hamilton,J.A.Byrne,K.O'Shea,M.H.Entezari,and D.D Dionysiou,"A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," Appl.Catal.B Environ .vol.125,p331-349,2012.

[23] : H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F.Kermiche, A. Taabouche, K.Boukheddaden, «Propriétés structurales, optiques et électrique des couches minces de TiO<sub>2</sub>dopé Cu obtenues par voie Sol-gel», Afrique Science ,10(1), 10,2014.

[24] : F.Boelter, C.Simmons, p.Hewett. «Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets And Packing», Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 93,194-209,2010.

[25] : A .Simon –Deckers. «Effets biologiques De Nanoparticules Manufacturées : Influence De Leur Caractéristiques», thèse de doctorat, paris : Institut des Sciences et Industrie du Vivant et de l'Environnement, paris, 2008.

[26] :X.Feng, J.Zhai, L.Jiang, «The Fabrication And Switchable Superhydrophobicity Of TiO<sub>2</sub> Nanorod Films», Angewandte Chemie (International ed .in English), 44,5115-5118,2005.

[27] :O.Varghese, «Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes », Sensors and Actuators B : Chemical, 93,338-344,2003.

[28] : A .Fujishima, K.Honda «Electrochemical photolysis Of Water At A Semi-conductor Electrode », Journal of Materials Science & Technology, 238,37-38.1972.

[29] : U.Bach, P.Comte, J.E.Moser, F.Weisso, M.Grätzel. «Solid –State Dye-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficienciers», Journal of Materials Science & Technology, 395,583-585,1998.

[30] : Miao L, Qiu Z, Yang W, Ikehara T. Fully biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly (ethylene succinate) blends : phasebehavoir, crystallization and mechanical properties. React Funct polym2008 ; 68 :446-57.

[31] : Wang X, Chen Z, Chen X, pan J, Xu K.Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(p3/4HB)blends.J Appl Polym Sci 2010 ; 117 :838-48.

[32] : Bianco A, Calderore M, Cacciotti I.Electrospun PHBV/PEO co-solution blends : Microstructure, thermal and mechanical properties.Mater Sci Eng C 2013 ; 33 :1067-77.

[33] : Pietro R, Vetrano B, AciernoD, Mauro M. Thermal and Structural Characterization of Biodegradable Blends Filled With Halloysite Nanotubes .Polym Compos 2015 ; 16.

- [34] : Paola Scarfato, Dominico A, Pietro R. Photooxydative Weathering of biodegradable Nanocomposite Films Containing Halloysite. *Polym Compos* 2015 ; 16.
- [35] : Bittmann B, BouzaR, BrralL, Castro-Lopez M, Dopico-Garcia S. Morphology and thermal behavior of poly (3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. *Polym Compos* 2015 ; 36 :2051-8.
- [36] : C. Decriaud, B. Maurel, and F. Silvestre, Rev. perspect, Blockcopolyme Polyelectrolytes Biodegradation, P : 207-226, (1998).
- [37] : R. Lenz, *Advan .Polym Biodegrad.Sci*, (1993).
- [38] : J.D. Gu, *Recent.Res.Advan.Int.Biodeter.Biodegr*, (2003).
- [39] : Es. Stevens. «What makes green plastics green». *Biocycle* (mars 2003).
- [40] : Plastics Europe (Association of plastics Manufacturers in Europe). *Plastics in Europe .An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe*(2004).
- [41] : Document de travail sur les terres et les eaux «méthodes de compostage au niveau de l'exploitation agricole».
- [42] : Schroeter. «Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (Standardization, labelling, legislation, biowaste management)». *Polym.Degrad .Stab* (1997).
- [43] : R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as packaging Materials. *Macromol.Biosci*(2004).
- [44] : A. Boukerrou, D. Hammiche. Mémoire de master «Effet D'un Renfort Biodegradable Sur Les propriétés physico-Mécaniques D'un biopolymère phbv» : Université A. Mira-Bejaia. 2015.
- [45] : S. Wacharawichanant, S. Thongyi, T. Siripattanasak, T. Tipsri, *J.Polym.Iranian*, Vol 18, p607-616, 2009.
- [46] : A. H. Bhuiyan, M.F. Mina, S. Seema, M.M. Khan, *J.Polym.Res*, Vol.18, p 1073-1079, 2011.
- [47] : D. Li, Y. You, R. Li, X. Deng, *J.Reinforc Plast. Compos*, Vol.32, p 1087-1820, 2013.
- [48] : M. Altan, H. Yildirim, *J.Material.Sci.Technol*, Vol.28, p686-692, 2012.

[49] :M. Altan, H.Yildirim, World Academy of Sci.Eng.Tchnol, Vol.4, p252-257,2010.

*Chapitre III*  
*Vieillessement des*  
*polymères*

### III.1. Définition

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible [1] de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de son interaction avec l'environnement.

Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes,...etc.)[2].

### III.2. Types de vieillissement

Le vieillissement des polymères, est classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

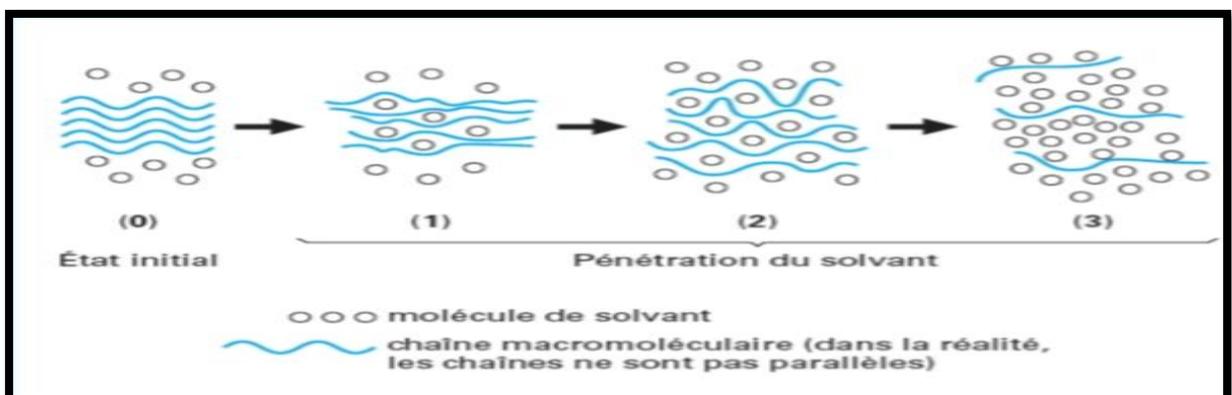
#### III.2.1. Influence de vieillissement physique

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique [2].

Dans ce type de vieillissement on trouve:

- Vieillessement par transfert de masse où une substance entre ou sort du matériau.
- Vieillessement par relaxation structurale [3].

La figure suivante (Figure.1) montre la pénétration d'un solvant dans un polymère



**Figure III.1** : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère[4].

### III.2.1. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique affecte la composition chimique du polymère ou de ses adjuvants par des phénomènes combinés de coupures de chaînes statiques, de dépolymérisation et de réticulation ...La dégradation du matériau est dans ce cas irréversible conduisant également au vieillissement physique du polymère. Parmi les vieillissements chimiques en milieu hygrothermique, on note principalement : l'hydrolyse (interaction de l'eau avec le polymère), la thermolyse (décomposition du polymère avec la chaleur), la thermo-oxydation (interaction de l'oxygène avec le polymère) [5].

### III.3. Différents processus du vieillissement

Ces différents processus sont photochimique, thermochimique, radiochimique, biochimique, ...etc. Parmi eux on peut citer :

#### III.3.1. Vieillessement thermochimique

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de la dépyrolyse [6].

#### III.3.2. Vieillessement photochimique

C'est un vieillissement qui dépend principalement de la lumière (rayons UV). L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire ayant un niveau électronique d'énergie élevée, donc conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas dans l'état fondamental. On peut écrire ce processus :



Avec  $h\nu$  : énergie de photon.

L'énergie absorbée est en suite transférée sur des sites fragiles (ou chromophores) susceptibles de se rompre, généralement au niveau des impuretés et des irrégularités structurales photosensibles.

Le vieillissement photochimique est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau [7].

### III.3.3. Le vieillissement hydrolytique

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistique des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

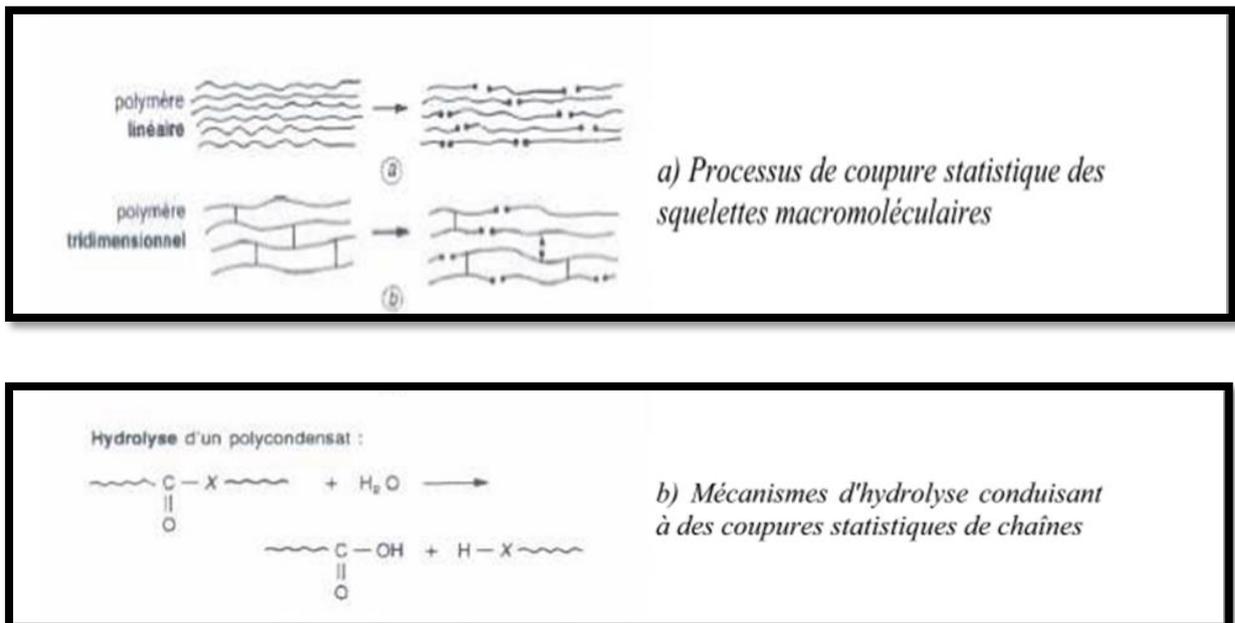


Figure III.2: Vieillessement hydrolytique [8]

L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont la plastification ou le gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires entre groupements polaires. La cohésion mécanique du réseau est altérée, la température de transition vitreuse est diminuée et un gonflement du matériau peut apparaître. Les propriétés mécaniques du matériau peuvent s'en trouver altérées. La prise en eau d'un polymère est liée à son hydrophile [9].

#### A. Plastification

La plastification des polymères est un phénomène physique qui apparaît quand les molécules d'un solvant (par exemple, l'eau) s'intercalent entre les chaînes macromoléculaires, et détruit ou fragilise les liaisons secondaires (van der Waals) responsable de la cohésion du polymère (figure 1) [6].

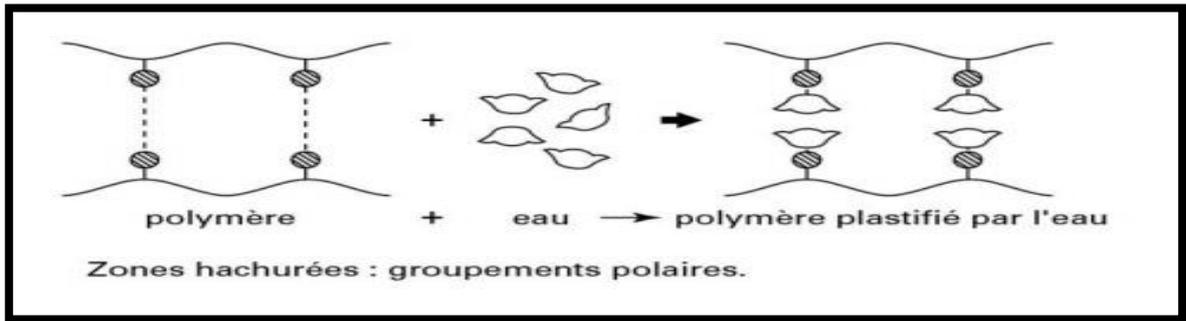


Figure III.3 : Effet de plastification dans une macromolécule [10].

### B. Gonflement

Le gonflement accompagne toute pénétration de solvant dans un polymère. Il peut entraîner des modifications irréversibles dans la structure du matériau lorsqu'il existe en son sein des hétérogénéités qui induisent des contraintes résiduelles entre zones plus ou moins gonflées.

Ce phénomène, appelé gonflement différentiel, peut intervenir par exemple:

Entre les zones amorphes où le solvant pénètre plus facilement, et les zones cristallines qui sont imperméables.

Lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration (en particulier en régime transitoire).

Si le matériau est soumis à des cycles successifs desorption/désorption [6].

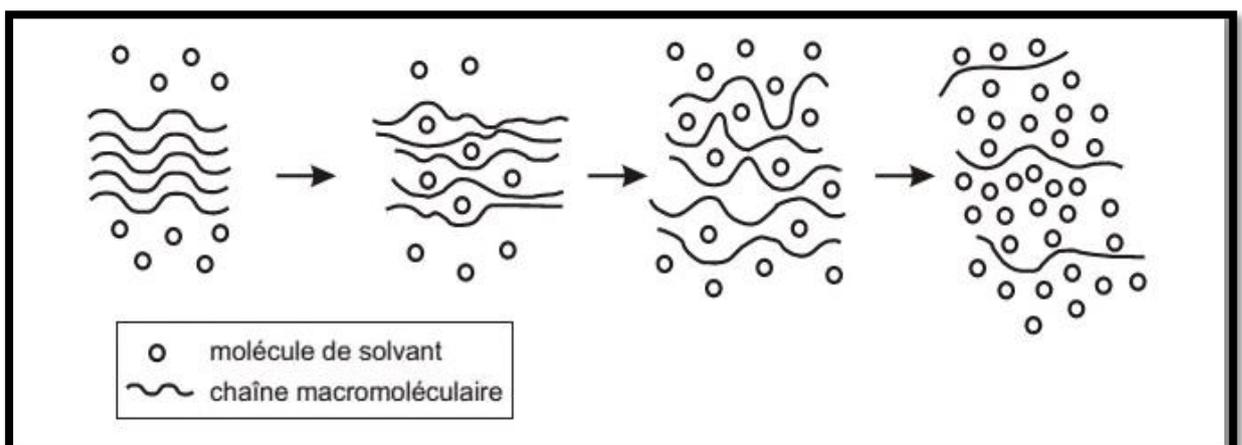


Figure III.4 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [11].

### III.3.3.2. L'hydrolyse

L'hydrolyse est la réaction d'addition d'une molécule d'eau à une chaîne macromoléculaire. Elle se traduit par la rupture de cette chaîne. La masse d'un échantillon hydrolysé est donc supérieure après séchage à la masse initiale de celui-ci. À partir d'un moment, la probabilité pour qu'il y ait deux coupures entre deux nœuds de réticulation devient non négligeable. Un fragment de chaîne macromoléculaire se retrouve ainsi libre dans le réseau. Ce fragment peut se séparer du réseau, il y a alors lessivage. Il se crée un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Mais la perte de fragments de polymère va se traduire par une diminution de la masse de l'échantillon [12].

D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivant



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse. [13]

Notons que l'hydrolyse:

- Est généralement un processus de coupure statistique
- Peut être contrôlée par la diffusion de l'eau dans le cas d'objets épais [14].

### III.4. Vieillessement en milieu marin

L'eau de mer est un système complexe composé de sels minéraux et d'une multitude de microorganisme, constituant la faune et la flore marine. Le comportement diffusif de l'eau dans l'échantillon différera selon le type d'eau considérée (eau distillée, eau de mer.....) [15] dans la littérature, certains auteurs ont étudié au vieillissement marin de biopolymère dans l'eau de mer même si les temps d'exposition sont relativement courts.

**Volova et al [16]** ont étudié l'influence de la géométrie de l'échantillon de PHBV sur sa dégradation en milieu marin et c'est le film, qui offre une surface de contact plus grande, qui est dégradé le plus rapidement, *i.e.* 54% de perte de masse après 160 jours d'immersion contre 13% pour les granulés.

**Tsujiet al. [17]** ont comparé la dégradation de PHA et PLA dans deux types d'eau de mer et dans tous les cas, les PHA se dégradent avec plus de 60% de perte de masse en eau de mer naturelle après 5 semaines. La perte de masse du PLA étudié sous deux formes

morphologiques différentes, amorphe et cristalline, est insignifiante, même après 10 semaines. Cependant, la déformation à la rupture du PLA amorphe a diminué de plus de 50% alors que celle du PLA cristallin est quasiment stable.

### **III.5. Vieillessement des PHA**

Les PHA peuvent être dégradés de trois manières :dégradation hydrolytique, dégradation thermique et biodégradation. Bien que les PHB soient assez imperméables à l'eau, la dégradation hydrolytique demeure possible. Celle-ci se fait néanmoins de manière relativement lente, bien que plus rapide pour les PHBV. Afin d'accélérer le processus de dégradation, il est possible d'ajouter d'autres polymères ou des plastifiants. De hautes températures, de même qu'un milieu alcalin peuvent accélérer le rythme de dégradation hydrolytique. Les PHA peuvent se biodégrader dans divers environnements, comme dans le sol, la boue, le compost, l'eau douce et salée. Des microorganismes, plus particulièrement des bactéries et des champignons, sont présents dans ces environnements pour dégrader la matière, ce polymère peut être biodégradé par ces microorganismes en cinq ou six semaines, étant métabolisés en dioxyde de carbone et en eau, en présence d'oxygène, et en méthane, en absence d'oxygène.

Les PHA peuvent être hydrolysés vers leurs propres monomères par des enzymes secrétées par plusieurs bactéries et champignons. Ainsi, il est difficile de distinguer parfaitement la biodégradabilité de la dégradation hydrolytique, puisque toutes les deux sont favorisées par des microorganismes. Plusieurs facteurs influencent la biodégradation : le taux d'humidité, la température, de même que l'activité microbienne jouent un rôle prépondérant dans le processus. Des facteurs internes, comme la structure, la surface de contact et les propriétés du matériau, influent sur le rythme de biodégradation .La dégradation thermique représente la dernière méthode de dégradation des PHA.

La faible stabilité thermique des PHA, plus particulièrement du PHB et du PHBV, constitue un frein important aux procédés conventionnels de mise en forme. La température de ramollissement, soit la température de mise en forme, est de 190 °C. La dégradation thermique débute dès que cette température est dépassée. Il est alors impossible d'éviter une décomposition substantielle se traduisant par une diminution de la masse moléculaire [18].

**Morgan Deroine et al [19]** ont étudié le vieillissement accéléré par l'eau de mer du poly(3hydroxybutyrateco-3hydroxyvalérate), pour but d'établir une base de référence pour

la prédiction de la durée de vie du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) en milieu marin, au moyen de la caractérisation mécanique et physico-chimique d'échantillons immergés dans des eaux continuellement renouvelées et eau de mer naturelle filtrée en laboratoire à différentes températures (4, 25 et 40 C). L'augmentation de la température de vieillissement favorise la prise d'eau et provoque l'hydrolyse. La perte de poids des spécimens de PHBV était plus élevée dans des conditions naturelles. Les résultats indiquent une dégradation se produisant initialement à la surface des échantillons et que la mesure de la rugosité couplée à la perte de poids peut fournir une technique utile pour suivre la dégradation du PHBV en immersion dans l'eau de mer. De plus, ce mécanisme de dégradation doit être pris en compte dans toute méthodologie pour prédire la durée de vie.

**Références bibliographiques**

- [1] : C. IHAMOUCHE, « Etude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive », thèse de doctorat, université de Bejaïa, 05/12/2013.
- [2] : J. VERDU « Vieillessement physique des plastiques » technique de l'ingénieur.
- [3] : P. LEMOINE « vieillessement de la matière organique : des polymères à la biologie », Compte rendu des 4es entretiens de la physique, 18 Janvier 2000
- [4] : B. FAYOLLE, J. VERDU, Vieillessement physique des matériaux polymères, Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [5] : A. SIMAR, « Impact du vieillessement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice », thèse doctorat, 04/12/2014.
- [6] : N. HAMOUR, « Elaboration et Caractérisation des composites polypropylène/ Fibre d'alfa » thèse de doctorat, Université de Bejaia 2015.
- [7] : J. VERDU « Différents types de vieillessement chimique des plastiques », technique de l'ingénieur
- [8] : C. REGRAIN, « Comportement, endommagement et fissuration par fluage du Polyamide 6: étude expérimentale et modélisation », Paris, 2009.
- [9] : A. SEYNI, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage », thèse de doctorat, université de Toulouse, 11/12/2008
- [10] : A. ZAIDI, « étude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillessement) », mémoire de magister, 28/02/2014.
- [11] : A. GUIU, « Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins: adhésion et vieillessement », thèse de doctorat, 03/04/2002.
- [12] : O. Mario, « Etude du vieillessement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement », thèse de doctorat, 11/05/2007.

[13]: 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, 28 janvier 2008.

[14]: E. RICHAUD, JACQUES VERDU « Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation », technique de l'ingénieur, 2011.

[15]: Y. B. Luo, X.-L. Wang, and Y.-Z. Wang, "Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the long term hydrolytic degradation behavior of PLA," *Polymer Degradation and Stability*, 97, 721-728, 2012.

[16]: T.G Volova, A.N Boyandin, A.D Vasiliev, V.A Karpov, S.V Prudnikova, O.V Mishukova, U.A Boyarskikh, M.L Filipenko, V.P Rudnev, B.Bá Xuân, V.Việt Dũng, and I.I Gitelson, Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 12, 2350– 2359, 2010.

[17]: H. Tsuji and K. Suzuyoshi, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone), poly [(R)-3-hydroxybutyrate], and poly (L-lactide) films in controlled static seawater," *Polymer Degradation and Stability*, 75, 347–355, 2002.

[18]: L. Gélinas « plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques », université de SHERBROOKE, 05/2013.

[19]: M. Deroiné, A. Le Duigou, Y. Marie Corre, P-Yves Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard, Seawater accelerated ageing of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), *Polymer Degradation and stability* (2014) 237-247

## *Chapitre IV*

### *Matériaux utilisés et techniques expérimentales*

## **IV.1. Présentation des produits utilisés**

### **IV.1.1. PHBV**

Le polymère utilisé est le Polyhydroxyalcanoate (**GRADE : PHI 002**), issue à plus de 90% (selon la norme ASTM D6866) de ressources végétales annuellement renouvelables



**Figure IV.1** :Les granulés du PHBV vierge.

Tableau IV.1: Propriétés du PHBV.

	Méthode	Unité	Valeur
<b>Propriétés Générales</b>			
Densité	ISO1183	/	1,25
MFI(190°C;2,16kg)	ISO1133	g/10 min	5-15
Propriétés optiques	/	/	Opaque
<b>Propriétés thermiques</b>			
Température de fusion	DSC	°C	170-176
HDT Méthode B120	ISO75-2	°C	73
Vicat méthode A50	ISO306	°C	124
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Contrainte de traction au seuil élastique	ISO527	MPa	31
Contrainte de traction à rupture	ISO527	MPa	39
Allongement en traction à rupture	ISO527	%	2
Module en flexion	ISO178	MPa	3520-4170
Choc Charpy(entaillé)	ISO179	Kj/m <sup>2</sup>	1,3
Dureté(15s)	ISO868	ShoreD	76

#### IV.1.2. Polypropylène (pp)

Le polypropylène isostatique utilisé est un homopolymère produit par SABIC en Arabie Saoudite et commercialisé sous le nom de «PP500P».



Figure IV.2: Les granulés du PP vierge

Les principales propriétés de ce polypropylène, telle qu'elles sont présentées sur la

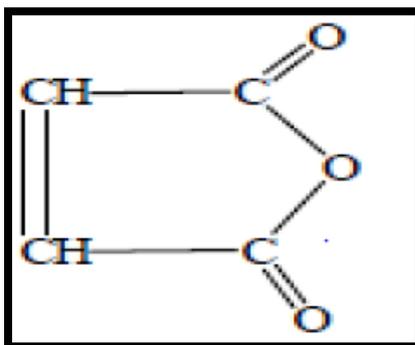
fournisseur sont résumées dans le tableau IV. 2.

**Tableau IV.2:** Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P) [1].

Propriétés typiques	Norme	Unité	Valeur
<b>Propriétés physiques</b>			
Indice de fluidité (230°C, 2.16kg)	ISO1238	g/10min	3
Densité	ISO1183		0,9
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Module de flexion	ISO790A	MPa	1480
Contrainte au seuil d'écoulement	ISO638	MPa	35
Allongement au seuil d'écoulement	ISO638	%	11,5
Résistance aux chocs Izod (Notched) à 23°C	ISO256	J/m	35
Dureté shore D	ISO785	Rockwell	102R
<b>Propriétés thermiques</b>			
Point de fusion		°C	175
Point de ramollissement Vicat (9.8N)	ISO1525B	°C	155

### IV.1.3. Comptabilisant anhydride maléique (AM)

La structure moléculaire de l'anhydride maléique est représentée sur le schéma IV.1 et ses principales caractéristiques sont résumées sur le tableau IV.3.



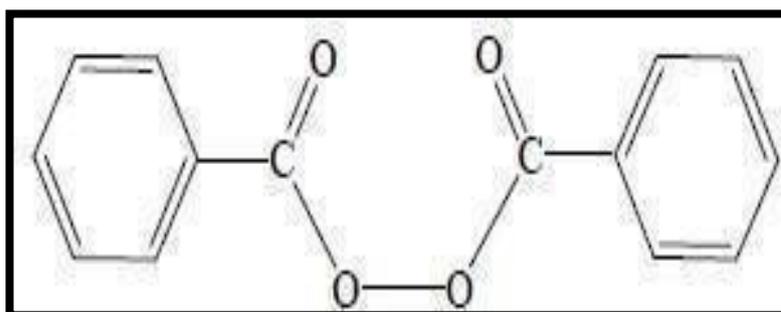
**Figure IV.3:** Structure moléculaire de l'anhydride maléique (AM)

**Tableau IV.3:**Caractéristiques de l'anhydride maléique.

La formule chimique	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
La masse moléculaire	98,06 g/mol
Le point de fusion	52 -54 C°
La pureté	99,5 %

#### IV.1.4. Peroxyde de benzoyle

La réaction de greffage du polyhydroxyalcanoate sur « MA » a été initiée en utilisant le peroxyde de benzoyle, sa structure moléculaire est présentée en figure IV. 4 et ses principales caractéristiques sont données sur le tableau IV.4

**Figure IV.4:**Structure moléculaire du peroxyde de benzoyle**Tableau IV.4:**Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle

La formule chimique	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
La masse moléculaire	242,23g/mol
Le point de fusion	103-105C°
L'absorption d'eau	25%

#### IV.1.5. Dioxyde de titane(TiO<sub>2</sub>)

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane. Il est largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment de type rutile de chez Pro labo, ayant une densité de 4,17g/cm<sup>3</sup>, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieure à 50µm.

#### IV.1.6. Préparation des mélanges par extrusion

Six formulations à base de Polyhydroxyalcanoate et de polypropylène, à l'aide de peroxyde de benzoyle comme amorceur, ont été préparées, en présence et en absence de l'anhydride maléique AM. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une mini-extrudeuse bis- vis co-rotative, le profil de température est de 176° C . Tous les échantillons sont produits avec le même temps de séjour 8mn et on obtient des films d'épaisseur de 150 micromètre à l'aide d'une presse à compression.

Les compositions massiques de différentes formulations sont présentées dans le tableau IV.5

**Tableau IV.5:** Différentes formulations préparées.

Formulations Ingrédients	F1(g)	F2(g)	F3(g)	F4(g)	F5(g)	F6(g)
PHBV	10	0	7	6,9	6.88	6.78
PP	0	10	3	3	3	3
AM	0	0	0	0	0.1	0,1
POB	0	0	0	0	0.02	0,02
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0,1	0	0,1

F1= PHBV vierge

F2= PP vierge

F3=Formulationavec30%dePPet70%dePHBV

F4=Formulationavec30%dePP, 69%dePHBV, et1%deTiO2

F5=Formulationavec30%dePP,68.8%de PHBV,1%deAMet0.2%dePOB

F6=Formulationavec30%dePP, 67.8%dePHBV,1%deAM,0.2%dePOBet1%deTiO2



**Figure IV.5 :**Photo de la mini extrudeuse bis-vis co-rotative

## **IV.2. Dégradation hydrolytique**

Les films obtenus à base des mélange (PHBV, PP, TiO<sub>2</sub>, MA) ont été découpé sous forme rectangulaire puis immergés dans deux béciers, contient de l'eau de mer, sont maintenues sous agitation à température T=100°C pendant 10 jours. Les échantillons ont été enlevés et essuyé avec de papier absorbant chaque jour et pesé afin de déterminer le taux d'absorption d'eau ainsi que sa perte de masse.

## **IV.3. Techniques de caractérisation**

### **IV.3.1. Perte de masse**

Sachant que la dégradation des échantillons plastiques peut s'exprimer par une variation notable de leurs masses, il est possible de suivre le phénomène de biodégradation par le calcul de la perte de masse en utilisant la relation suivante[2]:

$$P(\%) = ((m_i - m_f) / m_i) \times 100$$

P: perte de masse

en pourcentage.

$m_i$  : masse de l'échantillon avant la dégradation

$m_f$  :masse de l'échantillon après la dégradation

Pour réaliser ce test, les films ont régulièrement prélevés du milieu d'incubation, rincés à l'eau distillée, séchés avec du papier absorbant puis pesés à l'aide d'une balance analytique de précision ( $\Delta m=0.1$  mg).

### IV.3.2. Absorption d'eau

Les films destinés à la mesure de l'absorption d'eau sont découpés sous forme rectangulaire et testés la méthode ASTM D570-81.

Les films sont séchés dans l'étuve à 50°C pendant 24h, refroidis dans un dessiccateur puisimmédiatement pesés avec précision de l'ordre 0.1 mg. Cette pesée est désignée  $m_i$ . Leséchantillons pesés sont ensuite immergés dans l'eau distillée, maintenus à une température de25°C, pendant une durée de 08 semaines.

Pendant cette période, les films sont régulièrement prélevés de l'eau, l'excès d'eau étant éliminé avec du papier absorbant. Puis pesés immédiatement avec la balance (la masse mesurée est  $m_f$ ). Chaque valeur de  $m_f$  est une valeur moyenne de 3 ou 4 mesures. Le pourcentage d'eau absorbée est déterminé par la formule suivante[2]:

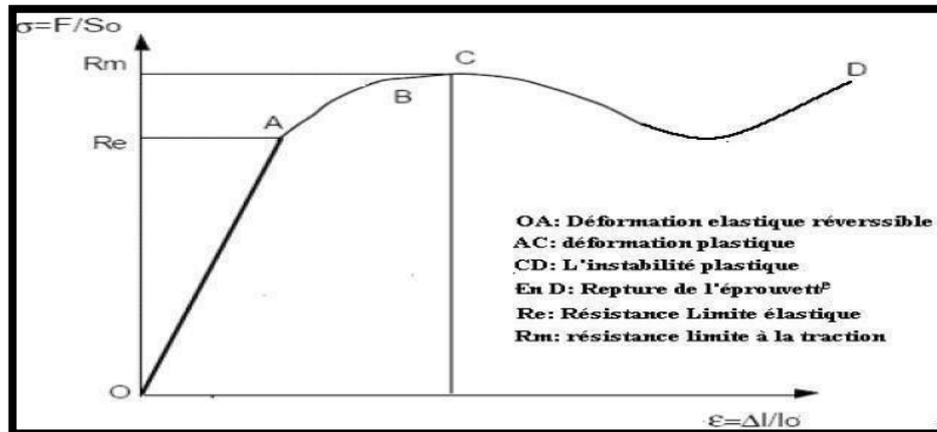
$$\%abs = ((m_f - m_i) / m_i) \times 100$$

### IV.3.3. Essais de traction

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre des films de forme «50 x 10 mm», dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des films est effectuée au niveau d'usine de «Sarl Meriplast » à Bejaïa à l'aide d'une machine de traction de type **BTC-FR 2,5TN.D09**, selon la norme DIN EN ISO 527-1. La vitesse de déformation est maintenue constante à 60 mm/min et la force à la quelle est se mise les films est de 0.5N.

La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure IV.5, représente la courbe théorique

contrainte /déformation des matériaux polymères en général.



**Figure IV.6:** Courbe théorique contrainte /déformation des matériaux polymères.

La pente de la partie linéaire OA représente le module d'Young (E) exprimé en MPa ou en GPa, appelé aussi ou module d'élasticité. On appelle loi de Hooke la relation

$$\sigma_{\text{élastique}} = E * \varepsilon_{\text{élastique}}$$

La contrainte à la quelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donné par la formule suivante:

$$\delta = \frac{F}{S}$$

Avec :

- $\delta$  : Contrainte à la rupture.
- S : Section de l'éprouvette.
- F : La force d'étirement.

L'allongement à la rupture correspondant est exprimé en %, selon la formule suivante :

$$\varepsilon \% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Avec :

- $\varepsilon$ : Allongement à la rupture.
- L : Longueur finale de l'éprouvette.
- $L_0$  : Longueur initiale de l'éprouvette.

La photo de la machine de traction utilisée est illustrée sur la figure IV.7.

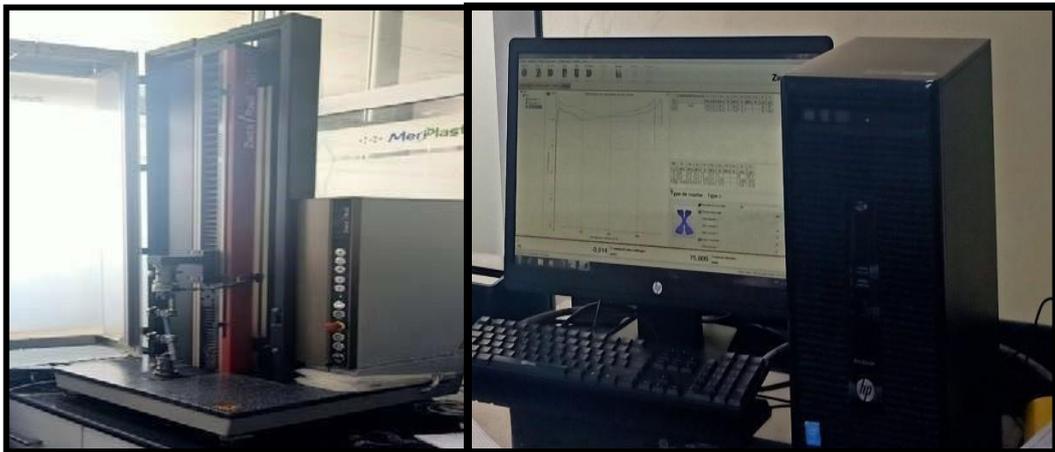


Figure IV.7 : Photo de la machine de traction utilisée

#### IV.3.4. Indice de fluidité

La fluidité est l'aptitude de la résine à couler dans le moule dans des conditions de températures et de pression bien définies. Pour déterminer l'indice de fluidité « melt flow index », une méthode simple rapide est adoptée. L'indice de fluidité est mesuré à l'aide d'un appareil «*CEAST* » qui consiste à déterminer la quantité de matière qui s'écoule à travers une filière de diamètre et de longueur donnée, placée dans un four, sous un poids spécifique (2.16 Kg) selon la norme : ISO 1133 et sous une température de 190 °C, pendant un temps de 10 minutes. La photo d'un fluidimètre utilisé est illustrée sur la figure IV.29. La formule de l'indice de fluidité est donnée par la formulation suivante :

$$IF = 600 * \frac{\text{masse de l'extruât}}{\text{temps d'écoulement}} \quad (\text{g/10min})$$



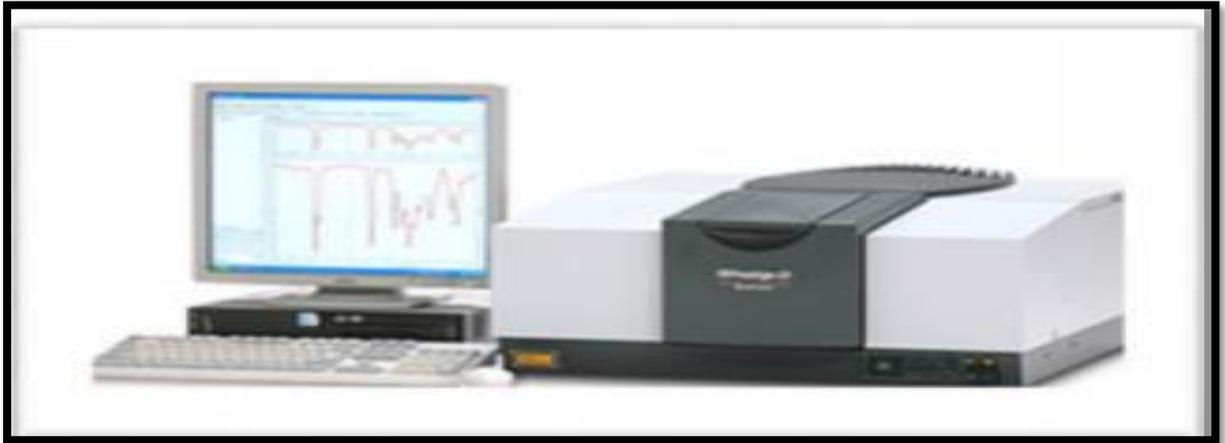
Figure IV.8 : Appareillage de mesure de l'indice de fluidité.

### IV.3.5. Analyse chimique par FTIR

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible pour la plupart des molécules existantes [3]

### IV.3.6. Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la fréquence de vibration de la liaison chimique dans une molécule. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.



**Figure IV.9** : Spectromètre infrarouge.

**Références bibliographiques**

- [1] N.HAMOUR, Elaboration et Caractérisation des composites Polypropylène /Fibre d'alfa, thèse doctorat université A.MIRA DE BEJAIA.
- [2] S.Djellali. Élaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA », Université Setif1, 2014.
- [3] L.Mounir, cours de spectroscopie infrarouge ; Directeur du laboratoire de Recherche LGVRNAQ. Université de Bouira, 2014.

# *Chapitre V*

## *Résultats et Discussion*

### V.1. Evolution de la perte de masse

La figure V.2 représente l'évolution de la perte de masse des différentes formulations des mélanges PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/MA dans l'eau de mer pour une période de 10 jours. D'après cette figure on remarque une perte de masse plus élevée pour la formulation PHBV pur, ce résultat confirme la dégradation du PHBV.

La modification de la surface peut être la conséquence d'un lessivage des produits de dégradation associée à l'hydrolyse des chaînes proches de la surface ou plus probablement à un mécanisme d'érosion de la surface due à une attaque enzymatique, déjà observé dans la littérature dans le cas d'un vieillissement marin [1], [2], [3]. En effet, l'eau de mer est un système complexe riche en sels minéraux et microorganismes. Ces derniers attaquent et érodent petit à petit la surface des éprouvettes via un mécanisme de dégradation enzymatique qui engendre une perte de masse très importante des éprouvettes vieillies en conditions naturelles en comparaison des éprouvettes vieillies en eau de mer filtrée et renouvelée. Concernant les cuves à différentes températures, l'eau de mer est filtrée. Les microorganismes susceptibles d'attaquer la surface des PHBV ont donc une probabilité plus faible d'être présents et le renouvellement de l'eau ne favorise pas la colonisation de la surface.

Les microorganismes, naturellement présent dans l'eau de mer, sont donc capables de dégrader le PHBV en surface. Sudesh et Abe [4] ont proposé un mécanisme de dégradation qui se déroule en deux étapes (Figure V.1).

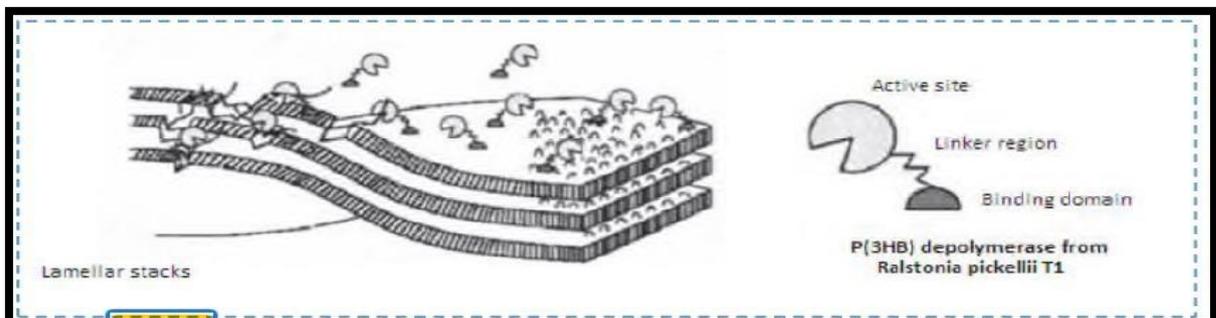


Figure V.1 : Proposition d'un modèle de dégradation par Sudesh et al.[4]

Concernant les formulations contenant le  $\text{TiO}_2$  et MA présente une dégradation moins, comparant à celle de PHBV vierge mais possèdent des pertes de masse supérieure à celle de PHBV/PP cela peut être expliquer que le  $\text{TiO}_2$  contient plusieurs séquences hydrophiles sur la chaîne principale qui peuvent être des sites facilement accessibles par les microorganismes ou par leurs produits de sécrétion, la formulation du PP vierge n'est pas vraiment affecté par les micro- organismes même après 10 jours d'immersion. Une faible perte de masse est cependant observée vers la fin du test.

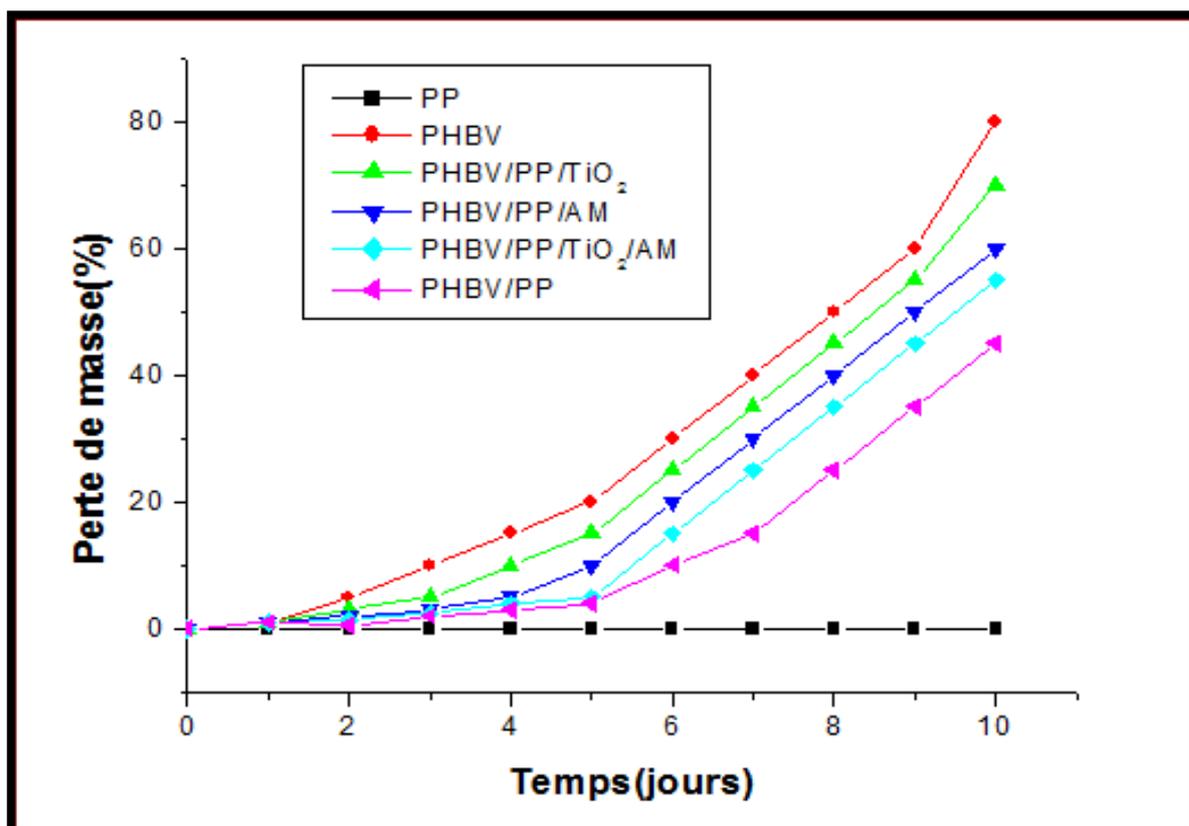


Figure V.2 :Perte de masse des mélangés PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub> immergés dans l'eau de mer en fonction de temps

## V.2. Evolution de taux d'absorption d'eau

La mesure de taux d'absorption par les échantillons est un paramètre important dans le processus de la dégradation dans un milieu liquide .

La variation de taux d'absorption dans l'eau distillé de PP et PHBV et de leur mélange en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillé est illustré en figure V.3.

On observe sur la Figure V.3, une augmentation du taux d'absorption d'eau des échantillons (PHBV/PP, PHBV/PP/TAM, PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>, PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub>) pendant

les premiers jours d'exposition, suivi d'un plateau de saturation à partir de 20 jours, ces formulations ont subi une dégradation à partir de 40 jours cela été confirmé par analyse IRTF. En effet, cette dégradation pourrait être attribuée à un endommagement au sein du polymère [5], à l'incorporation de molécules d'eau via la réaction d'hydrolyse ou via la formation de groupement polaire : à chaque coupure de chaîne, un groupement carboxyle est créé, augmentant ainsi au fur et à mesure le nombre de sites hydrophiles au sein du polymère.

La formulation PHBVvierge présente une grande aptitude à l'absorption d'eau, ce comportement s'explique par le fait que le PHBV est composé de groupements modérément polaires. En immersion à 100 °C, il absorbera d'avantage d'eau que les polymères hydrocarbonés et halogénés de type PE, PC, PET mais nettement moins que les polymères donneurs de liaisons hydrogène de type PA [6]. On remarque également que la formulation PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>, les courbes suivent la même tendance mais est plus accessible à l'eau par rapport aux mélanges PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub>, PHBV/PP/AM.

L'incorporation de TiO<sub>2</sub> dans le mélange PHBV/PP lui confère un caractère hydrophile.

En effet, la présence des groupements hydroxyles (OH) dans TiO<sub>2</sub> [7], sont susceptibles de réagir avec l'eau par des liaisons hydrogènes [8]. Par conséquent, la diffusion d'eau du milieu extérieur vers la matrice est renforcée, indiquant un phénomène de scission de chaînes [9]. Cependant la formulation PHBV/PP est moins accessible à l'eau, cette absorption modérée de PP est probablement liée à la nature relativement peu polaire de cette matrice.

Le film de (PP) vierge montre une grande résistance à l'absorption d'eau due au caractère hydrophobe

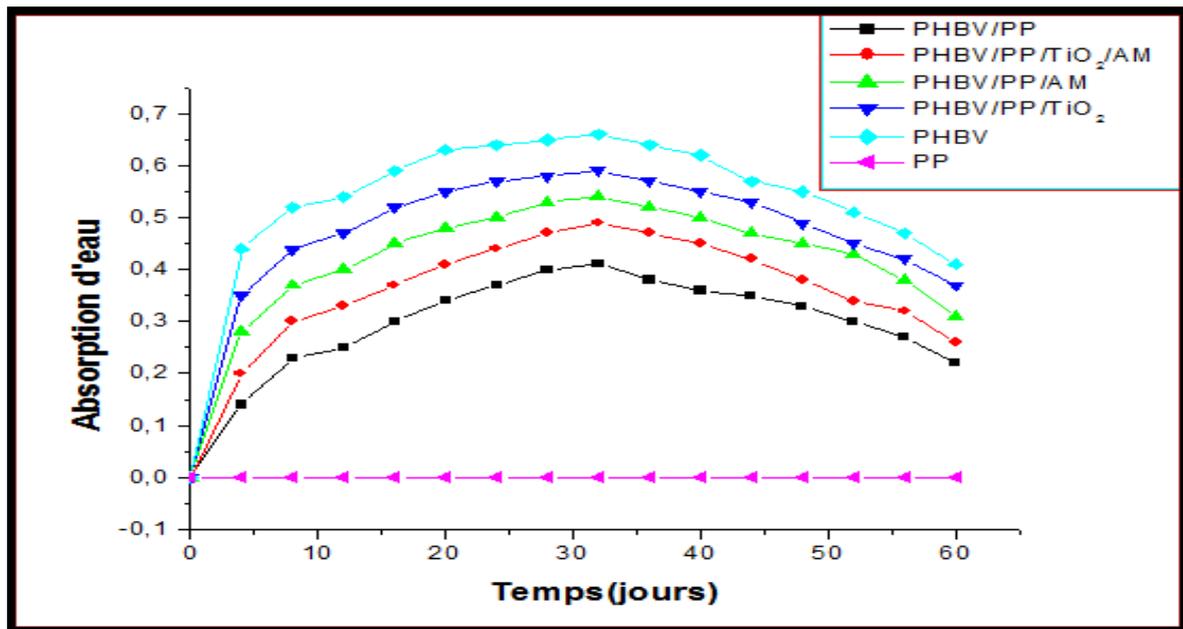


Figure V.3 : Absorption d'eau en fonction de temps.

### V.3. Evolution des propriétés mécaniques par traction

Afin d'évaluer la dégradation de la matrice PP, PHBV et leurs mélanges sous vieillissement hydrothermique accélérée, les propriétés mécaniques ont été suivies par des essais de traction normalisés sur des éprouvettes sous forme de film prélevées. Les résultats sont illustrés dans les Figure (4, 5, 6) et présentent l'évolution du module d'Young, allongement et de la contrainte à la rupture des échantillons vieillis et non vieillis.

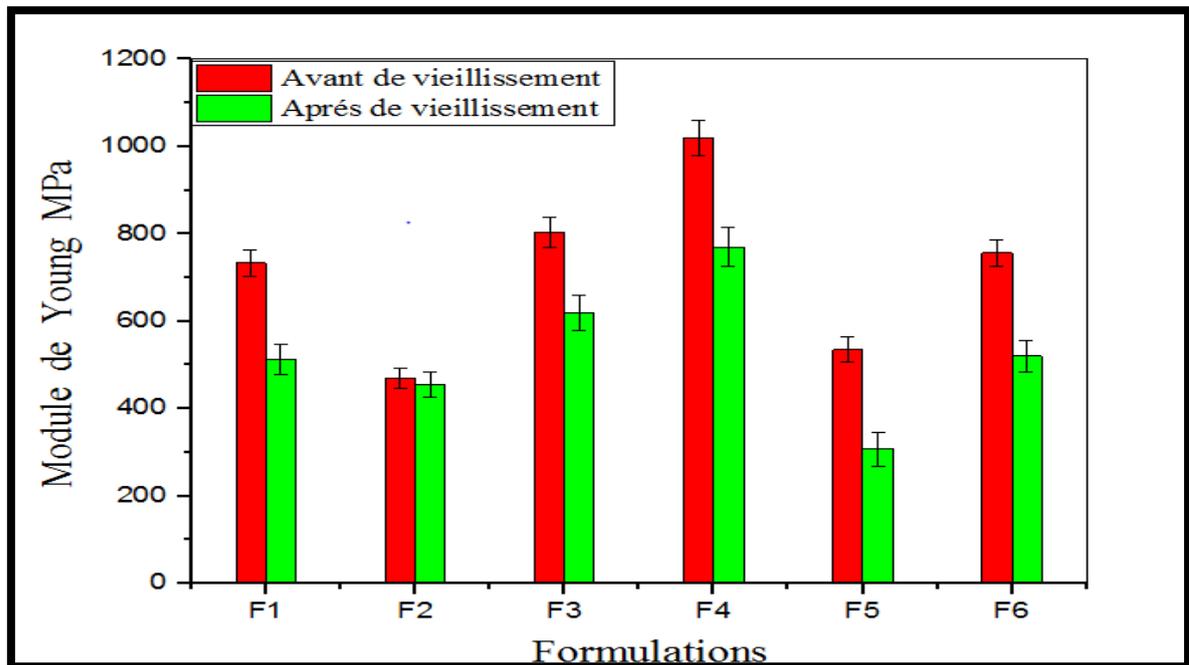
Les résultats illustrés dans les Figure V (4, 5, 6) montrent que les propriétés mécaniques de l'ensemble des échantillons sont affectées par le vieillissement hydrothermique. Ceci se manifeste par leur diminution en fonction du temps d'exposition.

La diminution du module d'Young (figure V.4), l'allongement (figure V.5) et de la contrainte à la rupture (figure V.6) est due à la scission de chaînes par hydrolyse.

D'après la figure V.4, une grande réduction du module d'Young est enregistrée dans le cas de la matrice PHBV vierge elle est de l'ordre de 31%, 23%, 25%, 43%, 32%, elle est négligeable pour le polypropylène.

Globalement, toutes les études publiées dans la littérature mettent en évidence une diminution de cette grandeur lors du processus d'hydrolyse [10]. Ces résultats expliquent

la pénétration des molécules d'eau riche en micro-organisme dans la structure du polymère qui cause leur dégradation.



**Figure V.4:** L'évolution de module de Yong de la matrice PP, PHBV et leur mélanges PHBV/PP/MA/TiO<sub>2</sub> avant et après le vieillissement.

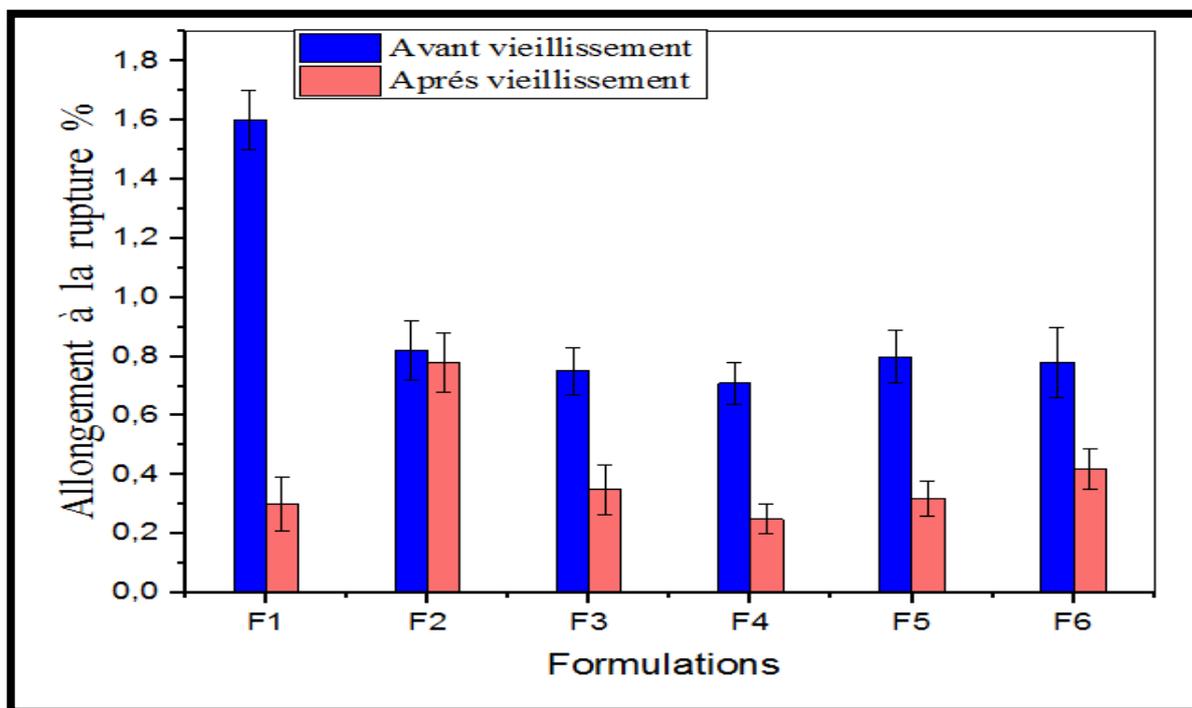
La figure V.5 représente l'évolution de l'allongement à la rupture de la matrice PP, PHBV et leurs mélanges PHBV/PP/MA/TiO<sub>2</sub> avant et après le vieillissement.

On remarque que la tendance de l'ensemble des formulations est caractérisée par une baisse significative de l'allongement à la rupture.

On observe une baisse d'environ 80% pour le PHBV vierge et d'environ 46% à 60% pour les autres mélanges, respectivement.

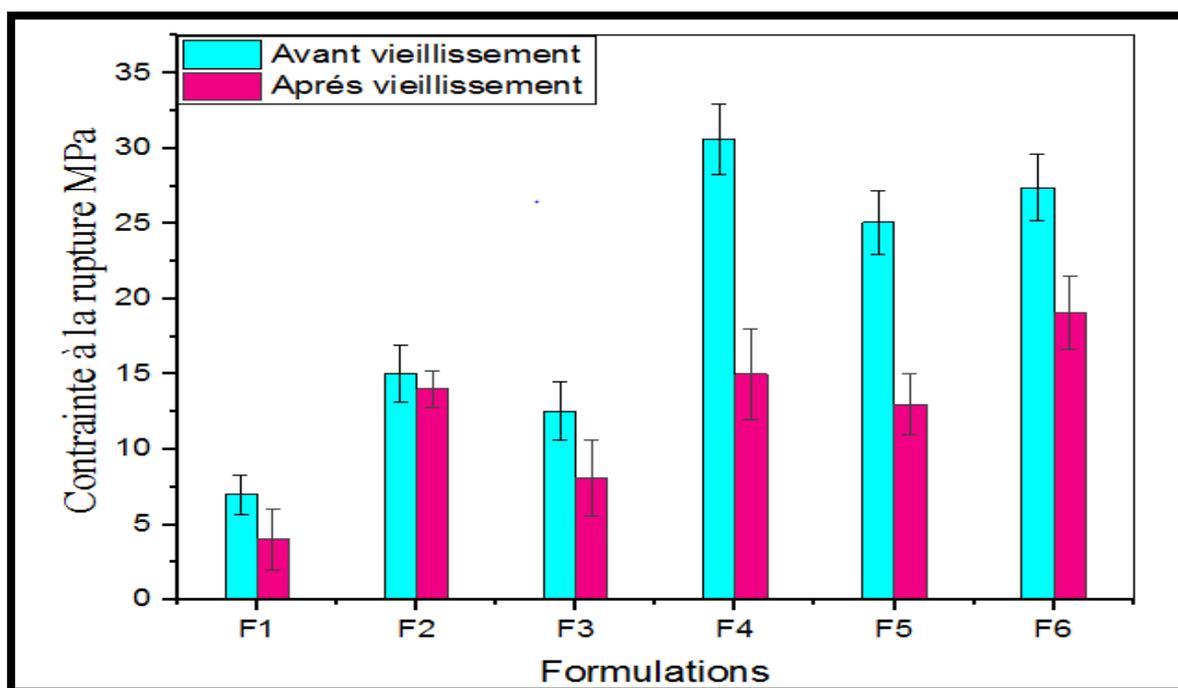
L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que la dégradation de la matrice PHBV sous vieillissement hydrothermique accéléré est plus prononcée par rapport aux mélanges PHBV/PP/MA, PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> et PHBV/PP/MA/TiO<sub>2</sub>. qui peut s'expliquer par la sorption en eau plus fortes en présence de groupement OH (hydrophile) comme le montre les figure V (4, 5, 6). La pénétration de l'eau aux interfaces charge-matrice peut générer un gonflement différentiel dû à la différence de l'absorption de la matrice et de l'ajout de TiO<sub>2</sub> et l'anhydride maléique, induisant ainsi d'importantes déformations au

biocomposite. Ceci est dû à l'hydrolyse du polymère qui entraîne une chute des masses molaires et donc une fragilisation accrue du matériau.



**Figure V.5:** L'évolution de l'allongement de la matrice PP, PHBV et leur mélanges PHBV/PP/MA/TiO<sub>2</sub> avant et après le vieillissement.

La Figure V.6 présente la courbe d'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps d'exposition à 100 °C. Pendant 10 jours. Pour la PHBV vierge, nous constatons une chute beaucoup plus significative de la contrainte à la rupture; passant de 43% , 36%, 51%, 49%, 31% respectivement. Cette réduction indique une dégradation des échantillons, elle est plus prononcée pour le PHBV seule suivi des formulations PHBV/PP, PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>, PHBV/PP/AM, PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub>, le polypropylène perd 1% de sa valeur initiale. La présence de TiO<sub>2</sub> et l'anhydride maléique dans le mélange accélère le processus de scission de chaînes (réduction du poids moléculaire) par hydrolyse. Un comportement similaire a été observé par certains auteurs [11,12].



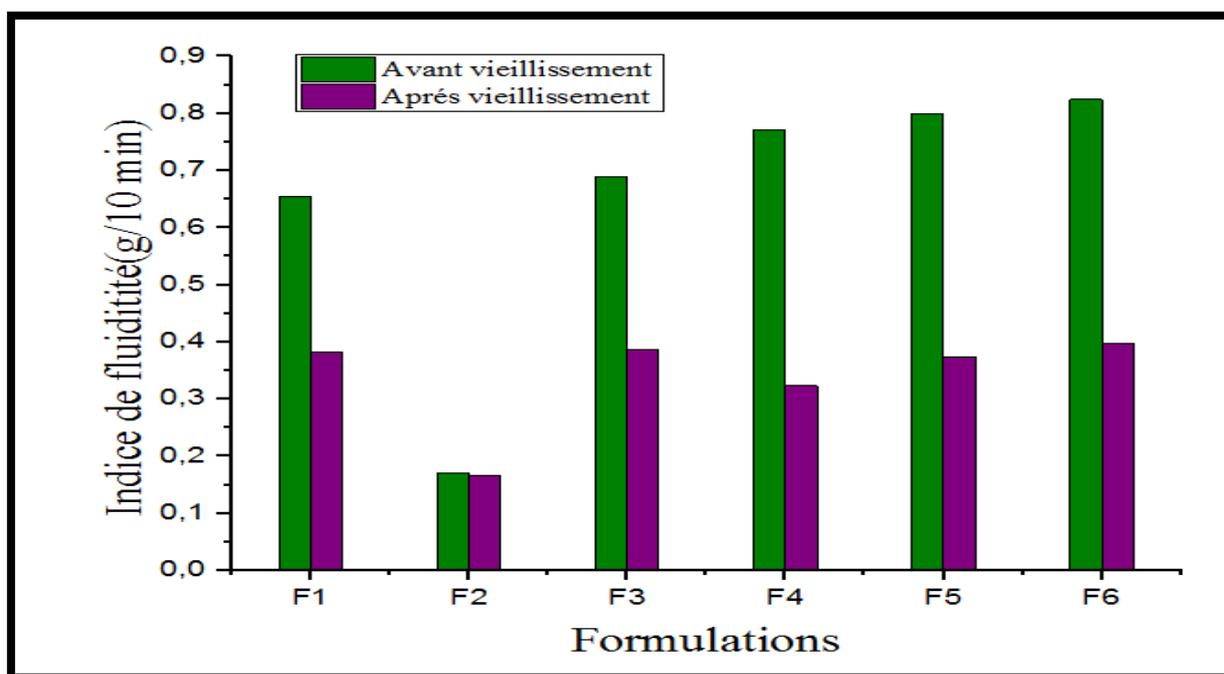
**Figure V.6:** Evolution de l'allongement à la rupture des PHBV, PP et leur mélange en fonction du temps

#### V.4. Evolution d'indice de fluidité (MFI)

L'indice de fluidité (MFI ou IF) est le teste le plus utilisé dans l'industrie des polymères et la seule information rhéologique utilisée [13].

La figure V.7 illustre les résultats des valeurs de l'indices de fluidité des mélanges PHBV /PP/MA/ TiO<sub>2</sub> non vieillis et vieillis à l'eau de mer pendant 10 jour à 100 C°.

Cette figure montre après vieillissement une valeur presque négligeable pour la formulation du polypropylène, pour les autres formulations, une variation plus importantes sur cette grandeur notamment pour la formulation du PHBV et celle contenant le TiO<sub>2</sub> et l'anhydride maléique. Ces résultats peuvent être expliqués probablement à la réduction de la longueur des chaines macromoléculaire par la réaction d'hydrolyse ce qui facilite leurs écoulements. [14].



**Figure V.7:** Variation de l'indice de fluidité des composites en fonction du temps de vieillissement

### V.5. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IR-TF

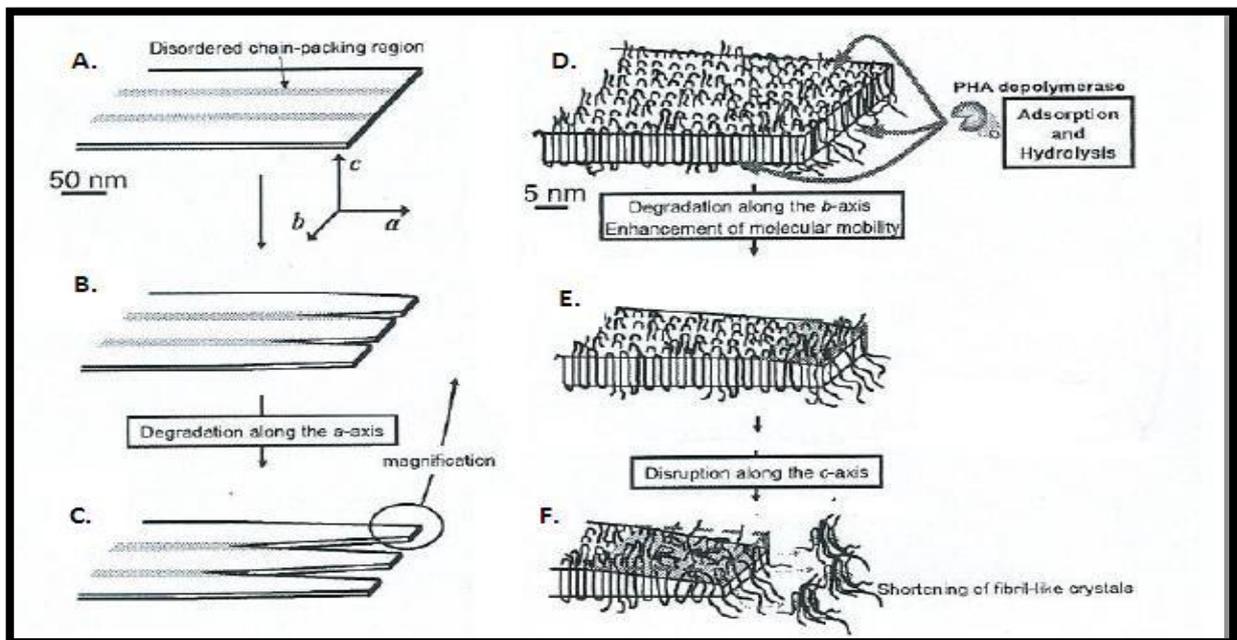
Les changements induits par le vieillissement hydrothermique accéléré à 100°C sur la structure chimique de PHBV/PP et leurs mélanges ont été caractérisés par spectroscopie IR-TF en mode Absorbance.

Les spectres IR-TF des échantillons PHBV vierge avant exposition (Figure V.9), montrent la présence d'une bande à 3439  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux élongations de vibration des liaisons -O-H. Un allongement asymétrique et symétrique de groupes C-O-C est observé à 1400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. Les bandes d'absorption situées dans la plage de 2910 à  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des liaisons (-C-H) des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. Ceci est en accord avec les données de la littérature [15,16].

Après vieillissement, le spectre de PHBV vierge présente une dégradation totale de la structure chimique. Cependant, le PHBV beaucoup plus sensible au milieu d'immersion, se dégrade principalement en surface selon un mécanisme d'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes comme cela a déjà été observé dans la littérature [17]. Un nombre important d'enzymes est utilisé, dépendant du type de liaisons à hydrolyser. En général, ce sont des dépolymérase. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont

affectées par ce type de réaction (Van der Zee, 1997). Les produits de dégradation d'un hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside dans le type de catalyse mise en œuvre. A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Ainsi, avec une hydrolyse enzymatique, la masse du polymère décroît.

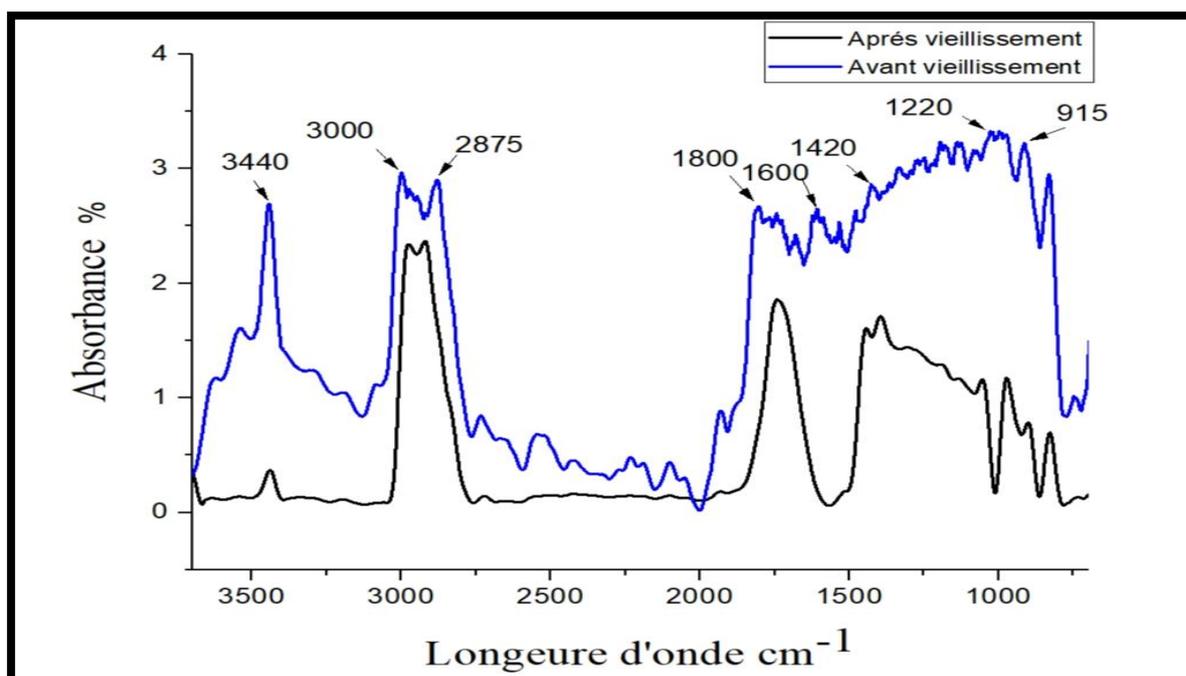
Numata et al. [18] ont proposé un schéma explicatif qui reflète bien les mécanismes de dégradation associés aux films de PHBV (Figure V.8). Dans ce cas, l'adsorption des PHA dépolymérase est uniforme à la surface du film. Les enzymes secrétées hydrolysent majoritairement les chaînes présentes dans la phase amorphe (Figure V.8 B et C) puis toutes les chaînes présentes à la surface (Figure V.8 D E et F). La surface du film est ainsi



érodée très rapidement.

**Figure V.8:** Schéma explicatif de la dégradation enzymatique d'un film selon Numata *et al.*

[18].



**Figure V.9:** Spectre IRTF du PHBV avant et après dégradation au milieu marin.

Concernant le spectre du polypropylène vierge, illustré en figure V.10 présente les principales bandes d'absorption.

Un pic assez étroit situé à  $3200\text{ cm}^{-1}$  caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison OH.

Une bande large avec un pic à  $2978\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des groupements CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>.

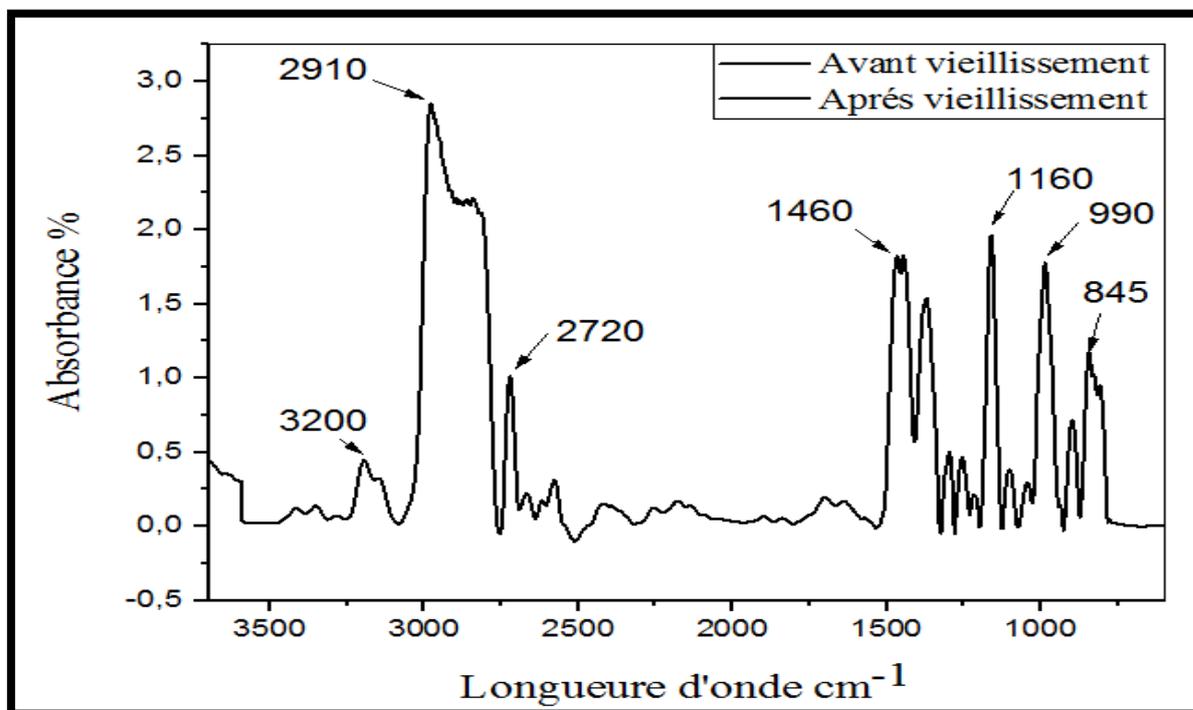
Une bande d'absorption à  $2726\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation des groupes C-H.

Une bande d'absorption à  $1454\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation d'élongation de groupement C-C et C-H,

Une bande d'absorption à  $1160\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C.

Une série de pics entre  $1000$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux déformations en élongations des liaisons C-C et C-H.

Concernant le spectre du polypropylène après vieillissement on constate aucun changement dans la structure chimique n'a été effectuée preuve que le PP n'a pas subi une dégradation.



**Figure V.10 :** Spectre IRTF du PP avant et après dégradation au milieu marin

L'analyse des spectres IR-TF enregistrés sur les films du mélange PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub>, montre une grande similitude avec ceux de la matrice PHBV avant vieillissement. En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption ceci est clairement illustré en Figure (11, 12, 13,14) qui correspond aux spectres enregistrés, respectivement.

Cependant, après vieillissement on observe des bandes d'intensité moins élevées pour les mélanges PHBV/PP, PHBV/PP/AM (voir figure 11,13), mais plus prononcées presque dégradées pour les mélanges chargés avec le TiO<sub>2</sub>, 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.

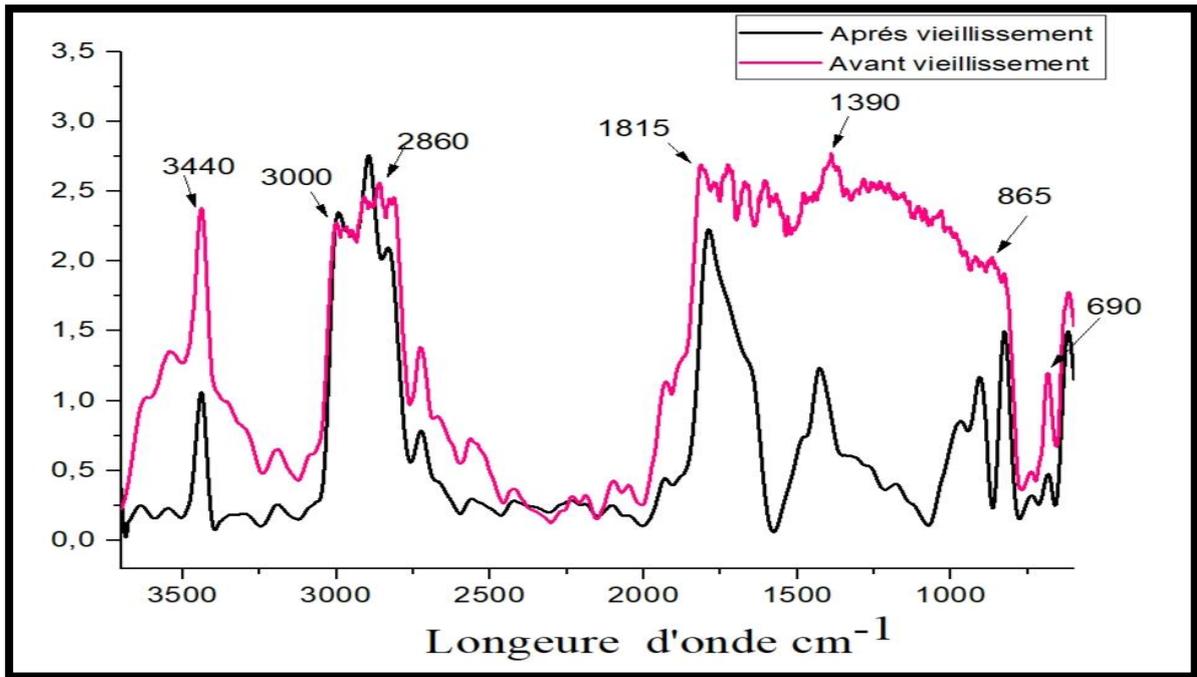


Figure V.11: Spectre IRTF du PHBV/PP avant et après dégradation en milieu marin.

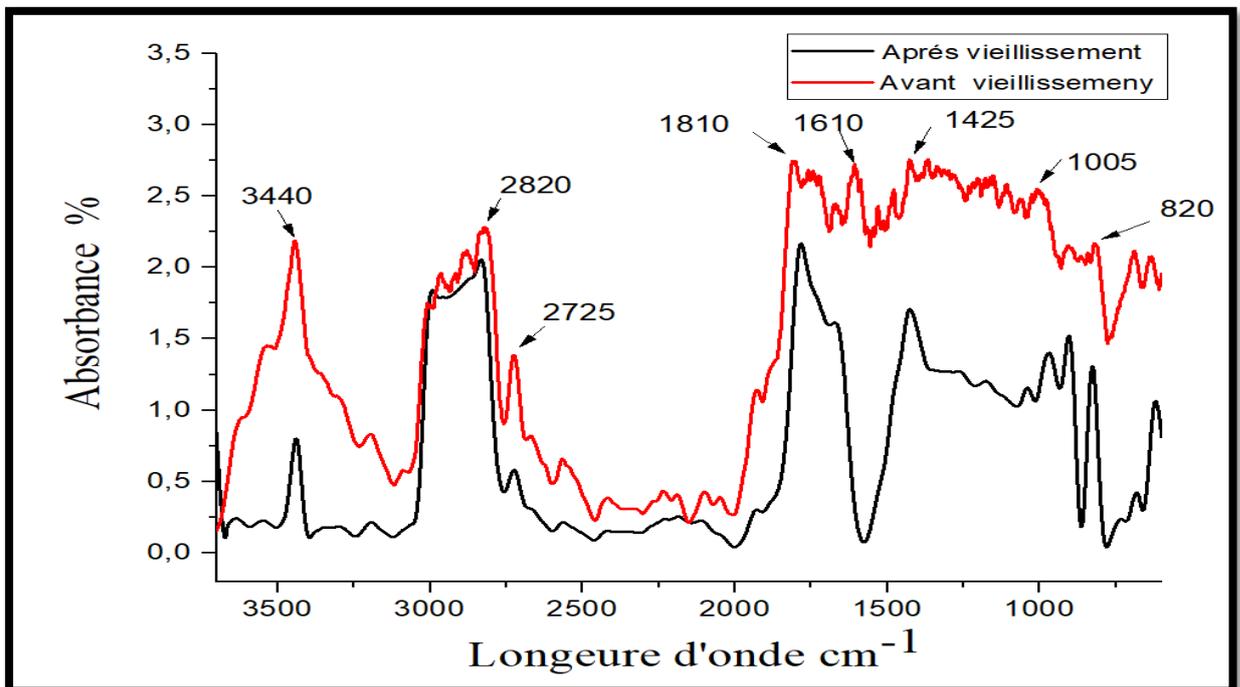


Figure V.12 : Spectre IRTF du PHBV/PP/TiO2 avant et après dégradation en milieu marin.

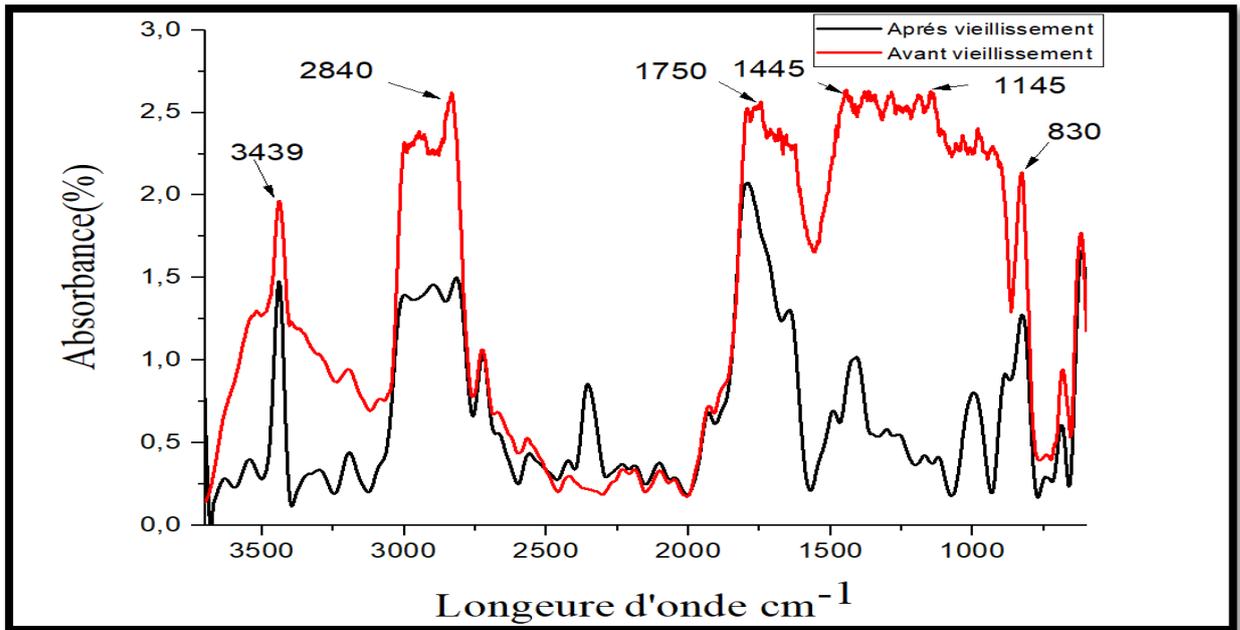


Figure V.13: Spectre IRTF du PHBV/PP/AM avant et après dégradation en milieu marin.

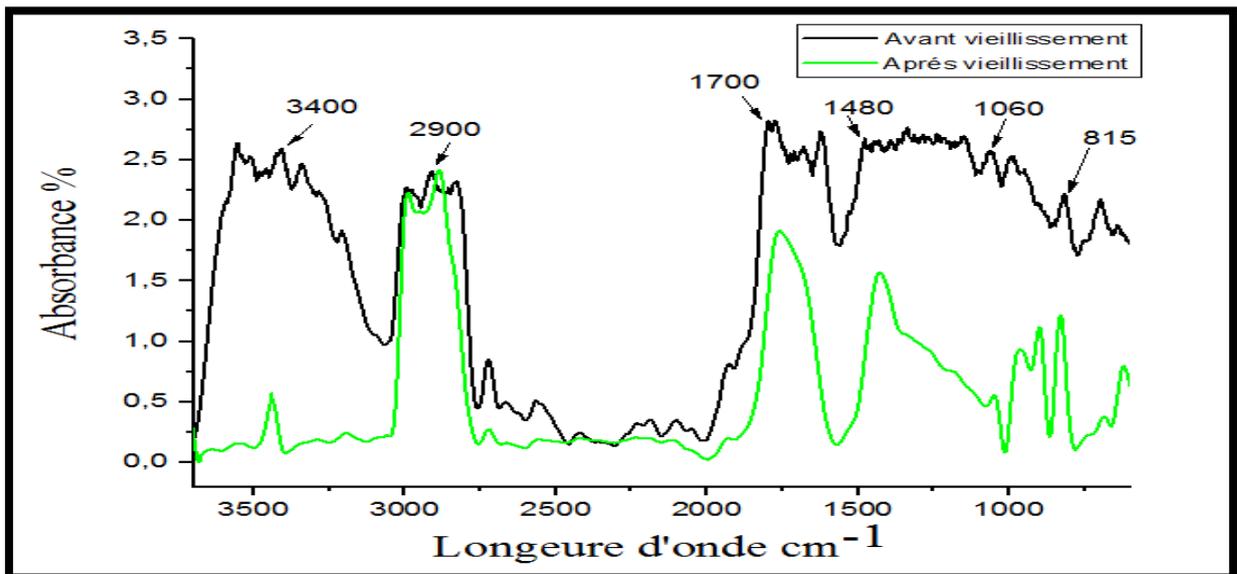


Figure V.14: Spectre IRTF du PHBV/PP/AM/TiO2 avant et après la dégradation en milieu marin.

**Références bibliographiques**

- [1]: D. Karst and Y. Yang, “Molecular modeling study of the resistance of PLA to hydrolysis based on the blending of PLLA and PDLA,” *Polymer*, 47, 13, 4845–4850, 2006.
- [2]: S. H. Imam, S. H. Gordon, R. L. Shogren, T. R. Tosteson, N. S. Govind, and R. V. Greene, “Degradation of Starch–Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-Co- $\beta$ -Hydroxyvalerate) Bioplastic in Tropical Coastal Waters,” *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 2, 431–437, 1999.
- [3]: G. Tomasi, M. Scandola, B. H. Briese, and D. Jendrossek, “Enzymatic Degradation of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) by a Depolymerase from *Pseudomonas lemoignei*,” *Macromolecules*, 29, 2, 507–513, 1996.
- [4]: C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, “The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly( $\epsilon$ -caprolactone),” *Polymer*, 41, 4, 1297–1304, 2000.
- [5]: V. Berthé, L. Ferry, J. C. Bénézet, and A. Bergeret, “Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior,” *Polymer Degradation and Stability*, 95, 3, 262–269, 2010.
- [6]: A. Ochoa, Maria Terisa Ulloa, Eduardo Alvarez, Daniel Caniel Canales, Paula A. Zapata poly(lactid) /TiO<sub>2</sub> nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials C 57 (2015)314-120.
- [7]: F. von Burkersroda, L. Schedl, and A. Göpferich, “Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion,” *Biomaterials*, 23, 21, 4221–4231, 2002 .
- [8]: 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.
- [9]: Q. Zhou and M. Xanthos, “Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, pp. 1450–1459, 2008.
- [10]: 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.

- [11] 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.
- [12] M. Khalid A.C, T. Ratnan B, T.G. Chuah A, Salmiaton Ali A, Thomas. *Material and designe* 29, 173 -178, 2007.
- [13] A. Viksne, A.K. Bledzki, M. Letman, L. Rence. *Composites, Part A* 36, 789–797, 2005.
- [14] 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.
- [15] D. Campos França, D. Diniz Morais, Bezerra, E. B, M. Renate, and W. R., “Photodegradation Mechanisms on Poly ( $\epsilon$ -caprolactone ) ( PCL ),” *Mater. Research.*, vol. 21, pp. 1–8, 2018.
- [16] C. G. Jaffredo, J.-F. Carpentier, and S. M. Guillaume, “Organocatalyzed controlled ROP of  $\beta$ -lactones towards poly(hydroxyalkanoate)s: from  $\beta$ -butyrolactone to benzyl  $\beta$ -malolactone polymers,” *Polym. Chem.*, 4, 13, 3837–3850, 2013.
- [17] D. Karst and Y. Yang, “Molecular modeling study of the resistance of PLA to hydrolysis based on the blending of PLLA and PDLA,” *Polymer*, 47, 13, 4845–4850, 2006.
- [18] Y. Doi, Y. Kanesawa, N. Tanahashi, and Y. Kumagai, “Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment,” *Polymer Degradation and Stability*, 36, 2, 173–177, 1992.

# *Conclusion Générale*

## *Conclusion Générale*

---

L'utilisation des matières plastiques est en constante évolution depuis les années 50, répondant à une forte demande dans de nombreux domaines. De par leurs propriétés versatiles, les matières plastiques sont devenues omniprésentes dans notre société, en accord avec l'évolution de notre mode de consommation. Cependant, l'aspect de fin de vie de ces matériaux a été négligé et ils sont à l'origine de certains problèmes environnementaux actuels comme la pollution...etc. Dans un contexte de réduction générale des déchets, il est donc nécessaire de repenser la conception mais aussi la fin de vie des matériaux plastiques et notamment ceux utilisés dans le secteur de l'emballage.

Dans ce manuscrit, le vieillissement hydrothermique de biopolymère présente un des plus fort potentiel de développement à l'heure actuelle a été étudié, le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et leur mélange PP/PHBV/TiO<sub>2</sub>/Anhydride maléique. La détermination de leur comportement en milieu aqueux est essentielle si l'on souhaite proposer des alternatives aux polymères traditionnels.

L'étude bibliographique a mis en avant l'intérêt d'utiliser ces polymères biosourcés et biodégradables ainsi que les enjeux de leur développement. Cependant, un des freins à leur développement demeure la faible connaissance de leur durée de vie lorsqu'ils sont exposés à différents types d'environnements comme le milieu marin. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donc permis de contribuer à accroître les connaissances du comportement de ces biopolymères en eau distillée mais aussi et surtout en milieu marin sur des temps plus longs.

Les résultats ont révélé que le PHBV, beaucoup plus sensible au milieu d'immersion, se dégrade principalement en surface via une érosion liée à une attaque enzymatique. La perte de masse 10 jours atteint même plus de 80%.

La présence de l'anhydride maléique et le TiO<sub>2</sub> dans les mélanges PHBV/PP améliore leur dégradabilité, Par conséquent, des diminutions plus remarquées des propriétés mécaniques et rhéologiques ont été observées.

# *Vieillessement d'un blend à base d'un biopolymère en milieu marin (PHBV/PP).*

## *Résumé*

Dans ce travail, le polypropylène a été mélangé avec le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) afin d'améliorer la dégradation du blend. Ce mélange étant incompatible, pour pallier ce problème, un compatibilisant (anhydride maléique AM) et une charge (dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>) ont été ajoutés afin d'améliorer les interactions entre les homopolymères. La présence de l'anhydride maléique et le TiO<sub>2</sub> dans les mélanges PHBV/PP accélère leur dégradation après vieillissement hydrothermique.

Les propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges PHBV/PP ont été examinées par la spectroscopie (IRTF), l'indice de fluidité (IF), le test de traction, l'absorption d'eau et la perte de masse.

Les résultats ont révélé que le PHBV, beaucoup plus sensible au milieu d'immersion, se dégrade principalement en surface via une érosion liée à une attaque enzymatique.

**Mot clés :** Biopolymères, Compatibilisation, Mélanges de polymères, vieillissement hydrothermique.

## *Abstract*

In this work, polypropylene was mixed with poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) to improve the degradation of the Blend. This mixture being incompatible, to overcome this problem, a compatibilizer (maleic anhydride AM) and a filler (titanium dioxide) have been added in order to improve the interactions between the homopolymers. The presence of maleic anhydride and TiO<sub>2</sub> in the PHBV/PP mixtures their degradation after hydrothermal aging

The mechanical and rheological properties of PHBV/PP blends were examined by IRTF spectroscopy, IF, tensile test, water absorption and mass loss.

The results revealed that PHBV, which is much more sensitive to the immersion medium, degrades mainly on the surface via erosion linked to an enzymatic attack.

**Keywords:** biopolymers, compatibilization, blending of polymers hydrothermal ageing.