



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{me} DJENADI OUIZA
- M^{me} ABBAS NINOUCHE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Améliorations des propriétés thermomécaniques
d'un blend à base du PHBV/PP chargé par du
Dioxyde de titane

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M Azouz l'Hachemi	Département de Chimie	Examineur
M ^{me} Djerada	Département de Chimie	Examineur
M ^{me} Hamour	Département de génie des procédés	Encadrant

****Remerciement ****

Nos vifs, chaleureux et sincères remerciements vont à notre promotrice Dr Noura Hamour.

C'est un grand honneur qu'elle m'a fait en acceptant de m'encadrer.

D'une part pour le temps passé à m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques, son expérience et sa vision de la recherche

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à.....

A ma très chère mère la source de tendresse, l'exemple du dévouement qui n'a cessé un seul instant de m'encourager et de croire en moi ;

A mon cher père à qui j'exprime toute gratitude et respect, aucune dédicace ne serait être assez éloquente, pour exprimer ce qu'ils méritent pour toutes les sacrifices, qu'ils ne cessent point de faire depuis ma naissance, durant toute mon enfance et qui se poursuit au jour d'aujourd'hui à mon âge adulte, Je leur dédie ce travaille en témoignage de mon profond amour, puisse dieu le tout puissant les préserver et leur accorder santé, longue vie et bonheur infini.

A mes cher frère et mes très chères sœurs, source de mon bonheur : Farid , zoubir ,Fahim , soufiane ,saida et Rachida .

A mes belles sœur : saida , bahia et samra

A mes anges adorés : Sid Alli , abd-elkarim , farah , younas , fariel , imed , amine

A mes copine : sabrina , ahlem , tiziri, zahoua , sissa et lina

A ma belle famille ould youcef : abd –elkadeur ,nora ,lyes ,nacim , soraya , et sa petite princesse maya

La famille drouche : ahmed , djidji , anais

A toute ma famille et à tout ce qui me sont chers ; A ma binôme ouiza et sa famille.

Ninouche

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à.....

*Je Dédie ce modeste travail A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa
Bonne éducation et de ses dévouements*

A ma très très chère mère

A celui qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer de bonnes conditions

Mon très très cher père

*Aucune dédicace ne pourrais exprimer mon respect ma confédération et mes
profond sentiment envers eux*

A mon très cher frère et ma petite chère sœur

Ma source de joie et de bonheur

*A toute ma famille et amis pour leur soutien tout au long de mon parcours
universitaire,*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de
votre soutien infallible, Merci d'être toujours là pour moi.*

Ouiza

Liste des abréviations

AM : Anhydride Maléique

ATG : L'analyse thermogravimétrique

CH₃COOH : Acide Acétique

DMTA : analyse thermique mécanique dynamique

DTG : L'analyse thermogravimétrique dérivée

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HV : HydroxyValérate

ISO : Organisation Internationale De Normalisation

MEB : microscopie électronique à balayage

PCL : Poly(ϵ -caprolactone)

PE : polyéthylène

PEA : Polyester amides

PEG : polyéthylène glycol

PET : Polyéthylène téréphtalate

PH : Potentiel d'hydrogène

PHA : poly hydroxy alcanoates

PHB : poly (3-hydroxybutyrate)

PHBV : poly [3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate]

PHBV-g-MA : poly [3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate] greffé anhydride maléique

PLA : poly(acide lactique)

PP : polypropylène

T_f (°C) : Température de fusion

Liste des figures

Figure 1 : Produit à base Polymères synthétiques

Figure 2 : produit à base polymères Naturels

Figure 3 : Polypropylène

Figure 4 : Voies, types et procédés de polymérisation

Figure 5 : Les différentes structure des homopolymères : a) entoilé, b) branchés, c) linéair

Figure 6 : La formule chimique du polypropylène

Figure 7 : Structures du polypropylène : atactique ; syndiotactique ; isostatique.

Figure 8 : Principe de la polymérisation Ziegler-Natta

Figure 9 : Représente quelques exemples d'application du polypropylène

Figure 10 : Classification des polymères biodégradable

Figure 11 : Principale Structure Des Phas

Figure 12 : Synthèse des PHAs dans le cytoplasme de la bact

Figure 13 : Structure chimique du PHBV

Figure14 : : La biosynthèse du PHB et du PHBV

Figure 15 : Représente l'usage du PHBV dans les emballages alimentaires est la fabrication des gélules

Figure 16 : Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée (a), les phases A et B sont co-continues (b) ou la phase A est continue (c)

Figure 17 : La structure anatase

Figure 18 : La structure cristalline de la brookite.

Figure 19 : La structure cristalline du Rutile

Figure 20 : Application de TiO₂ dans des différents domaine

Figure 21 : Les granulés du PHBV vierge

Figure 22 : Les granulés du PP vierge

Figure 23 : Photos de la mini extrudeuse avec la presse à injection

Figure 24 : Schéma du traitement thermique par recuit

Figure 25 : Spectromètre infrarouge

Figure 26 : L'appareil d'analyse ATG/DTG.

Figure 27 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.

Figure 28 : Photo de la machine de traction utilisée

- Figure 29** : Appareillage de mesure de l'indice de fluidité.
- Figure 30** : Spectres IRTF de PHBV vierge et PHBV traité
- Figure 31** : Spectres IRTF de PP vierge et PP traité
- Figure 32** : Spectres IRTF de PP/PHBV vierge et PP/PHBV traité
- Figure 33** : Spectres IRTF de PP/PHBV/TiO₂ vierge et PP/PHBV/TiO₂ traité
- Figure 34** : Spectres IRTF de PP/PHBV/MA Vierge et PP/PHBV/MA Traité
- Figure 35** : Spectres IRTF de PP/PHBV/ TiO₂/MA Vierge et PP/PHBV/ TiO₂/MA Traité
- Figure 36** : Thermo grammes ATG du PHBV et PP vierge
- Figure 37** : Thermo grammes DTG du PHBV et PP vierge
- Figure 38** : Thermo grammes ATG du formulations (F1, F2, F3, F4, F5, F6) non traité
- Figure 39** : Thermo grammes DTG du formulations (F1, F2, F3, F4, F5, F6) non traité
- Figure 40** : Thermo grammes DTG du formulations (F1, F2, F3, F4, F5, F6) traité
- Figure 41** : Thermo grammes DTG du formulations (F1, F2, F3, F4, F5, F6) traité
- Figure 42** : Évolution du module d'Young
- Figure 43** : Évolution la Contrainte à la rupture
- Figure 44** : Évolution de l'allongement à la rupture
- Figure 45** : Évolution de l'indice de fluidité

Liste des Schémas

Schéma 1 : Structure moléculaire du peroxyde benzoyle.

Schéma 2 : Structure moléculaire de l'anhydride maléique (MA)

Liste des tableaux

Tableau 1 : Types de polymérisation (radicalaire, anionique, cationique).

Tableau 2 : Les modes de copolymères.

Tableau 3 : Propriétés du polypropylène

Tableau 4 : Présentation des différents types de PHAs par valeur de masse

Tableau 5 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO₂

Tableau 6 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂

Tableau 7 : Différents paramètres

Tableau 8 : Indice de réfraction

Tableau 9 : Constante diélectrique

Tableau 10 : Caractéristiques de PHBV

Tableau 11 : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P)

Tableau 12 : Caractéristiques de l'anhydride maléique

Tableau 13 : Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle

Tableau 14 : Différentes formulations préparées

Tableau 15 : Les principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène

Tableau 16 : Résultats thermiques de l'ATG/DTG

Tableau 17 : Les valeurs du teste de l'indice de fluidité des films (F1, F2, F3, F4, F5, F6)

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I Généralité sur les polymères	
I.1. Introduction	5
I.2. Définition d'un polymère	6
I.3. Elaboration des Polymères	7
I.3.1. Les deux grandes méthodes	8
I.3.1.1. La polycondensation	8
I.3.1.2. La polymérisation en chaîne	8
I.4. Les types de polymères	9
I.4.1. Les homopolymères	9
I.4.2. Les copolymères	10
I.4.2.1. Types de copolymères	10
I.5. Classification des polymères.....	10
I.5.1. Origine.....	11
I.5.2. Structure et dimensionnalité.....	11
I.5.3. Leur nature chimique	11
I.5.4. Comportements thermiques	12
I.6. Domaine d'application	13
I.7. Le Polypropylène	13
I.7.1. Définition du polypropylène (PP)	13
I.7.2. Synthèse du polypropylène	14
I.7.3. Propriétés et applications du polypropylène	15
Références bibliographiques	16
Chapitre II Les bio polymères	
II.1. Généralité	19
II.2. Définition d'un bio polymère	19
II.3. Classification des polymères biodégradables	20
II.3.1. Les polymères biodégradables issu des ressources fossiles	20
II.3.2. Les Matériaux biodégradable issu des ressources renouvelables	20
II.3.2.1. Polymères synthétiques	21
II.3.2.2. Polymères naturels ou bio polymère	21
II.3.2.3. Polymère d'origine bactériennes	22

II.4. Polyhydroxyalcanoate PHA	23
II.4.1. Structure et types des PHAs	23
II.4.2. Synthèse des PHAs	25
II.4.2.1. Présentation de PHBV.....	26
II.4.2.2. Biosynthèse de PHBV	26
II.4.2.3. Propriété de PHBV	28
II.4.2.4. Applications du PHBV	28
Références bibliographiques	31
Chapitre III Mélanges des polymères	
III. 1. Mélanges des polymères	33
III.1.1. Introduction	33
III.1.2. Intérêt des mélanges	33
III. 1. 3. Morphologie des mélanges polymères	34
III. 1. 4. Comptabilisation des mélanges de polymères	35
III. 1.5. Méthodes de préparation des mélanges de polymères (techniques de mélangeage)	36
III. 1.5.1. Le malaxage à l'état fondu	36
III. 1.5.2. Mélange en solution	37
III. 1.6. Propriétés des mélanges de polymères	37
III.2. Présentation de dioxyde de titane (TiO ₂)	38
III.2.1. Définition	38
III.2.2. Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO ₂	38
III.2.2.1. La structure anatase	38
III.2.2.2. La structure brookite	39
III.2.2.3. La structure rutile	40
III.2.2.4 Caractérisation atomiques	40
III.2.2.5 Caractérisation physiques des différentes structures de TiO ₂	40
III.2.2.6 Caractérisation thermiques	41
III.2.2.7 Caractéristiques optiques	42
III.2.2.8 Caractéristiques électriques	42
III.2.3. Applications de dioxyde de titane (TiO ₂)	42
III.3. Propriétés des mélanges PHBV/polymères	44
III.4. Propriétés des mélanges PP/TiO ₂	46
III.4.1. Effet de la teneur	46

III.4.2. Effet de la taille	47
III.4.3. Effet de l'agent de compatibilisation.....	47
III.4.4. Effet du procédé de malaxage	48
III.4.5. Traitement de surface	48
III.4.6. Effet du traitement thermique	50
III.4.6.1. Le recuit	50
III.4.6.1.1 . Effet du recuit	50
Références bibliographiques	52
Chapitre IV Matériaux utilisés et techniques expérimentales	
IV 1. Matériaux utilisés	56
IV 1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	56
IV 1.2. Polypropylène (PP).....	57
IV 1.3. L'anhydride maléique	58
IV 1.4. Le peroxyde de benzoyle	59
IV 1.5. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	59
IV 1.6. Préparation des mélanges par extrusion	60
IV 1.7. Traitements thermiques des échantillons	61
IV 1.7.1. Mode opératoire du traitement thermique par recuit	61
IV.2. Techniques de caractérisation	62
IV.2.2. Caractérisation thermique	63
IV.2.3. Caractérisation mécanique	64
IV.2.3. Caractérisation rhéologique.....	66
Références bibliographiques	68
Chapitre V Résultats et Discussions	
V.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	69
V.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	73
V.3 Test de traction	78
V.4. Mesures de l'Indice de Fluidité	80
Références bibliographiques	82
Conclusion générale	85

Introduction générale

Introduction

Tout au long de l'histoire, les hommes ont exploité les polymères élaborés par la nature, comme la soie, la laine ou la cellulose. Dans les années 50, avec les progrès de la chimie, les dérivés du pétrole ont donné naissance à un grand nombre de polymères synthétiques thermoplastiques, tels que le polystyrène, le polypropylène et le polyéthylène, employés de nos jours dans quasiment tous les domaines de la vie quotidienne et de l'industrie [1, 2].

Or, on se rend compte, de plus en plus souvent, que l'usage des polymères d'une durée de vie longue pour les applications de courte durée dans des secteurs tels que l'emballage (26% des emballages sont en plastique) n'est nullement justifié, en raison notamment du souci croissant de préserver les écosystèmes. La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de la pétrochimie. Etant donné leur longue durée de vie dans la nature, les matières plastiques traditionnelles, abandonnées çà et là, constituent une source importante de pollution pour l'environnement et représentent une menace pour les écosystèmes avec des effets à long terme et à retardement. La recherche de solutions visant à remplacer les polymères non dégradables par des plastiques biodégradables, en particulier pour l'emballage et les objets jetables, présente un intérêt majeur aussi bien pour les responsables politiques que pour le secteur du plastique [1].

Cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux de l'environnement, composés de matières premières renouvelables et à courte durée de vie qu'on surnomme les polymères biodégradables [2].

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des microorganismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues [3]. Autrement dit, les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement [4].

Parmi les polymères biodégradables susceptibles de constituer une alternative intéressante aux polymères dits pétrochimiques, il y a les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) qui sont des

thermoplastiques aliphatiques et semi-cristallins produits par fermentation bactérienne. Ils sont commercialisés sous différentes appellations, ils sont biocompatibles et biorésorbables.

Parmi les PHA, le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [3] est l'un des copolymères les plus utilisés en raison de sa température de fusion plus basse et de ses propriétés mécaniques améliorées [5] .

Les mélanges de polymères constituent un point fort de l'innovation et du développement dans les domaines des matériaux plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples et plurifonctionnels, les chercheurs ont développés toute une gamme de mélanges de polymères. Développer un mélange à partir des polymères existants revient considérablement moins cher que mettre au point une nouvelle molécule. En effet, les polymères forment en général des mélanges immiscibles, caractérisés par l'existence d'une tension à l'interface entre les phases limitant les propriétés mécaniques de ces matériaux. Un moyen efficace pour améliorer les propriétés mécaniques d'un mélange immiscible est de modifier l'interface (la compatibilisation). Cette modification permet d'améliorer l'adhésion entre les phases et entraîne une diminution de la taille des particules de la phase dispersée. Elle est faite par l'introduction d'un composé tensioactif (agent interfacial) qui migre à l'interface des phases et qui possède une affinité avec les deux polymères du matériau. En utilisant cette technique, de nombreuses propriétés peuvent être améliorées.

Les matières plastiques sont soumises à des sollicitations aussi diverses que leurs utilisations, d'où la nécessité d'améliorer leurs propriétés par des traitements thermiques. Il a été trouvé que ces traitements sont efficaces dans l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques polymères [6,7]. Il a été également trouvé que la présence des contraintes résiduelles compressives sur la surface des échantillons polymériques peut diminuer leur sensibilité aux rayures, aux défauts de surface et améliorer leurs propriétés mécaniques. Ils limitent également la croissance des fissures à partir des défauts de surface.

Pour cela, différentes recherches établies par R.A.Varin [8] sur le polypropylène (PP) ont montré que le traitement par recuit fait augmenter les propriétés en traction des polymères. Ce qui fait augmenter le taux de cristallinité et améliorer certaines propriétés mécaniques et thermiques.

Dans le cas du mélange l'effet du traitement thermique n'a pas encore été étudié. En ce qui nous concerne, il est donc primordial de connaître l'effet des contraintes thermiques sur les différentes propriétés du mélange. Parmi la diversité des mélanges, notre étude se focalisera sur les mélanges à matrice semi-cristalline (polypropylène), renforcée par une charges (TiO₂)

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet du traitement thermique (recuit) sur les propriétés mécaniques, physiques, thermiques (Polypropylène/PHBV)

Les objectifs que nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de cinq chapitres :

Le Premier et le deuxième chapitre aborde les connaissances sur les polymères et les rappels bibliographiques sur les polymères biodégradables et leur origine dans la nature.

Le troisième chapitre donne un aperçu sur la miscibilité des mélanges polymères respectivement.

Le quatrième chapitre présente d'une part les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des différentes matériaux, ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser (IRTF, ATG, IF, traction), Le cinquième chapitre est relatif aux principaux résultats obtenus et leurs interprétations, suivi par une conclusion générale et des perspectives de recherche.

Références bibliographiques

- [1] : David L, « Introduction a La Physique Des Polymères », Dunod , Paris, (2012) ,S Etienne
- [2] : Jandura P , Kokta B V , and Riedl B , « Cellulose Fibers/Polyethylene Hybrid Composites:Effect of Long Chain Organic Acid Cellulose Esters and Organic Peroxide on Rheology and Tensile Properties », Journal of Rein Plastics and Composi , 20 (8): 697-717 , (2001).
- [3] : Kumar V , Dev A , « Synthesis of chain extended lactic acid/polypropylene glycol copolymer », Journal Mater Environ Sci 4:828–831 Gupta AP (2013).
- [4] : Bordes P , Pollet E , Avérous L , « Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems », Prog , Polym , Sci , 34:125–155 , (2009).
- [5] : Sarazin , Li G , Orts W , Favis B , Polymère , , pp. 599 – 609 , 49 (2008).References de pha
- [6] : Rouabah F , Fois M , Ibos L , Boudenne A , Picard C , D. Dadache D , and Haddaoui N, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II : Influence of titanium dioxide content and free quenching on pigmented Polycarbonate », Journal of Applied Poly , Sci , 106, (2007) .
- [7] : Rouabah F , Fois M , Ibos L , Boudenne A , Picard C , D. Dadache D , and Haddaoui N, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II : Influence of free quenching », Journal of Applied Poly , Sci , 109, p1505-1514 , (2008).
- [8] : Varin R A , Djokovic D , «The effect of Annealing at 135°C on the Mechanical Properties of Injection Molded High Density Polyethylene–Polypropylene Blends», Polym ,Eng ,Sci, 28,p 22 , (1988).

Chapitre I

Généralité sur les polymères

I.1. Introduction

On utilise les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, depuis des siècles. Ces matériaux comprennent le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie. D'autres polymères naturels, tels que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose, jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux et des animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux. Dans certains usages, le métal ou le bois ont été remplacés par des plastiques aux propriétés satisfaisantes et moins coûteux. [1].



Figure I.1 : Produit à base polymères synthétiques



Figure I.2 : Produit à base polymères naturels

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- ✓ leur faible densité allée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées
- ✓ leur faible coût de production
- ✓ leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels)
- ✓ leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques

I .2. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, dénommées monomères. Leur masse molaire est très élevée et souvent supérieure à 10 000 g/mol, Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1966 par Berthelot lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène [2].

- ✓ On appelle aussi le polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène (Figure 3) liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes [3] .

I.3.1. Les deux grandes méthodes

- ✓ Par réaction de polymérisation en chaîne (polyaddition)
- ✓ Par réaction de polymérisation par étapes (polycondensation)

I.3.1.1 La polycondensation

La polycondensation est la réaction entre corps à plusieurs fonctions tendant à former des macromolécules avec élimination d'un sous-produit, l'eau en général

Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules [5].

I.3.1.2 La polymérisation en chaîne

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0.1 seconde)

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- ✓ L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.
- ✓ La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.
- ✓ La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée.

La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs régis électifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition. Elle permet le contrôle de la structure moléculaire des polymères et permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires [6].

Tableau I.1 : Types de polymérisation (radicalaire, anionique, cationique)

Type de Polymérisation	Centre actif	Amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	Peroxyde (péroxyde de benzoyle) Dérivés azoïques (AIBN) Benzoïne Systèmes redox	Chimique Photochimique Thermique Radiochimique
Anionique	Anion	Dérivées d'organométalliques Bases	Chimique
Cationique	Cation	Acides (Lewis et Brønsted)	Chimique

I.4. Les types de polymères

Il existe deux types de polymères :

- ✓ Les homopolymères ;
- ✓ Les copolymères.

I.4.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Nous citons comme exemple (polypropylène) [7]

Il existe, au sein des homopolymères, différents types ;

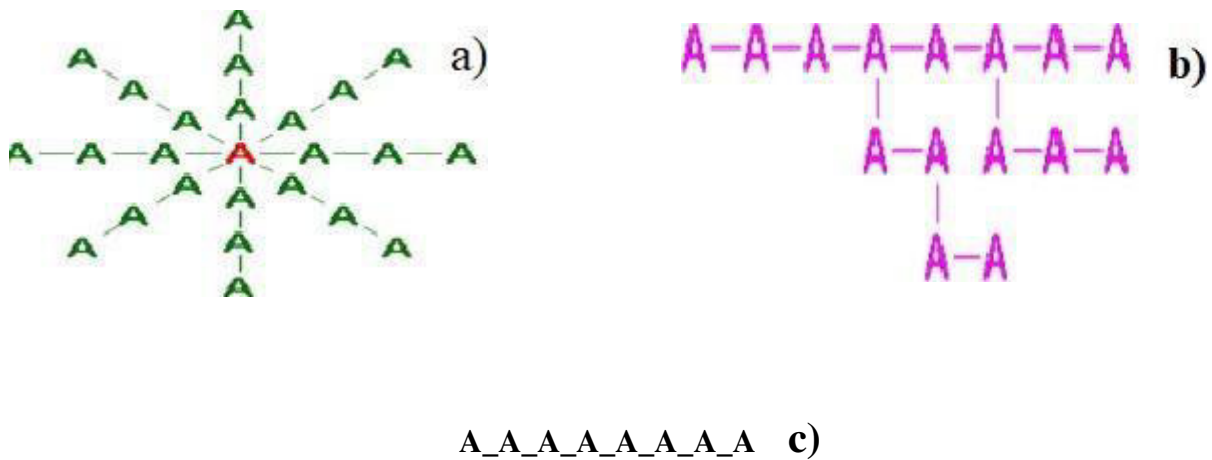


Figure I.5 : Les différentes structure des homopolymères : a) entoilé, b) branchés, c) linéaires

I.4 .2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères

I.4.2.1. Types de copolymères

A et B seront deux unités différentes du copolymère :

Tableau I.2 : Les modes de copolymères [8]

Mode	Forme
le mode statistique.	A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
le mode alterné.	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
le mode séquencé.	A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B
le mode greffé	A-A-A-A-A-A-A B-B-B-B-B-B-B-B-B-B

I .5. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification selon les propriétés retenues pour les caractériser

Nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes selon leur :

I.5.1. Origine

Nous pouvons les classer en trois catégories :

- ✓ **Les polymères naturels** : sont issus des règnes végétaux ou animaux. Leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux lourds ont assuré une place de premier ordre depuis les trois dernières décades [9]
- ✓ **Les polymères artificiels** : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.
- ✓ **Les polymères synthétiques** : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

I.5.2. Structure et dimensionnalité

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- ✓ **Polymères linéaires (ou monodimensionnels)**: pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondant à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peuvent être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère [10].
- ✓ **Polymères bidimensionnels** : dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine ...) dans le domaine des polymères synthétiques se sont encore des curiosités de laboratoire.

Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples .
- ✓ **Polymères tridimensionnels** : qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) par voie physique ou chimique, de polymère linéaire [11] .

I.5.3. Leur nature chimique

- ✓ **Polymères minéraux** : sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme, le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre, ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles [12] .
- ✓ **Polymères organiques** : c'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante, les principaux polymères organiques desynthèse

sont : les polyoléfines, les polyvinyles, les polyamides, les polyesters, les polyacryliques et les poly diènes.

- ✓ **Polymères mixtes** : sont doués de propriétés intéressantes dont l'une bonne résistance thermique (300-350°C). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux . Selon les polyméristes la classification selon la structure est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, celles mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par la dimensionnalité des systèmes polymériques. Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les bio polymères [13].

I.5.4. Comportements thermiques

- ✓ **Thermodurcissables** Ils sont de structures réticulées, formant un réseau 3D, des liaisons covalentes assurant les pontages entre les chaînes et ayant des résistances mécaniques et thermiques plus élevées que celles des thermoplastiques, souvent fragiles. Ils sont Infusibles, donc non recyclable. Ils sont rigides jusqu'à la température de décomposition. Les résines thermodurcissables les plus répandues sont les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques [14,15].
- ✓ **Thermoplastiques** Ils sont caractérisés par une structure linéaire ou ramifiée, amorphe ou semi cristalline. Ils sont des matériaux généralement ductiles, recyclables, fusibles à haute température. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans les composites sont : les polyéthylènes téréphtalates (PET), les polybutylènes téréphtalate (PBT), les polycarbonates (PC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) [20, 21]. Les propriétés de chaque polymère sont variables, qu'ils agissent de PP rigide ou souple, de PE haute densité, basse densité ou de PVC [14,15]. et par conséquent la matrice n'apporte pas les mêmes performances.
- ✓ **Thermoélastiques** Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique) [16].

Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- ✓ **Le polyisoprène** : NR (caoutchouc naturel).
- ✓ **Le polyisoprène** de synthèse : IR.
- ✓ **Le polychloroprène** (Néoprène).
- ✓ **Les polysiloxanes** (silicones).

I.6. Domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant que la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères comme matériaux en trois grandes catégories :

- ✓ Les polymères de grande diffusion (encore appelés polymères de commodité) dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le PVC et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.
- ✓ Les polymères techniques ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques.). Pour de nombreuses applications, les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille.

Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs... etc [17].

I.7. Le Polypropylène

I.7.1. Définition du polypropylène (PP)

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du monomère propylène (voir la figure 8). 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 atactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue [18,19,20].

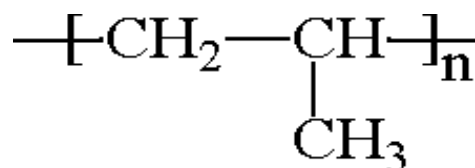


Figure I. 6 : La formule chimique du polypropylène.

La présence d'un carbone asymétrique permet l'obtention de polymères de tacticité différente en fonction de la position des groupements méthyles et quand :

- ✓ La position des méthyles est aléatoire le long de la chaîne, le polypropylène est dit atactique.
- ✓ La position des méthyles sont tous situés du même côté, alors il est isotactique.
- ✓ La position des méthyles est alternativement positionnée d'un côté, puis de l'autre de la chaîne, alors il est dit syndiotactique [21].

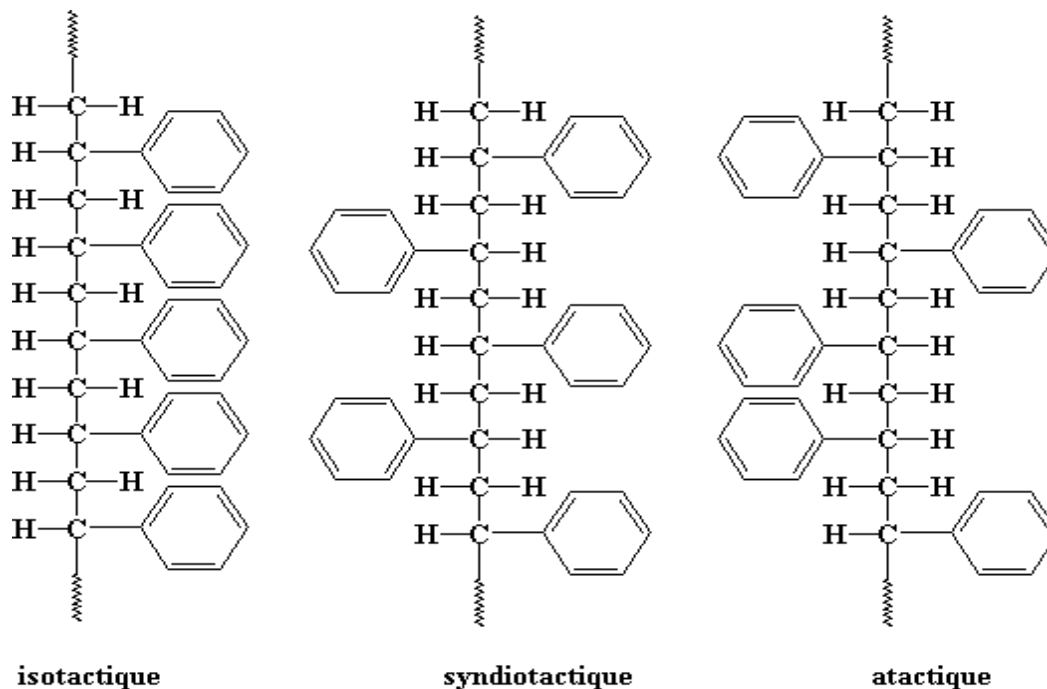


Figure I.7 : Structures du polypropylène : atactique ; syndiotactique ; isotactique.

I.7.2. Synthèse du polypropylène

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Cette réaction n'est possible qu'en présence de catalyseurs tels que des oxydes métalliques ou de catalyseurs Ziegler-Natta. Ces derniers sont les plus utilisés dans l'industrie, ils permettent un meilleur degré de stéréorégularité et un meilleur rendement [22]. Ils ont été mis au point par Karl Ziegler et Giulio Natta qui ont reçu le Prix Nobel en 1963 pour ces travaux [23].

De nombreux auteurs ont essayé de décrire le mécanisme mis en jeu lors de la polymérisation avec les catalyseurs Ziegler Natta mais il reste de nombreuses controverses. Comme cela est décrit sur la Figure 9, il est nécessaire d'ouvrir la double liaison pour provoquer un enchaînement des unités monomères. Il semblerait que les molécules de catalyseurs doivent se

fragmenter le plus possible pour être mieux dispersées dans le mélange réactionnel mais aussi pour fournir le plus de sites actifs pour le monomère. C'est une réaction très exothermique.

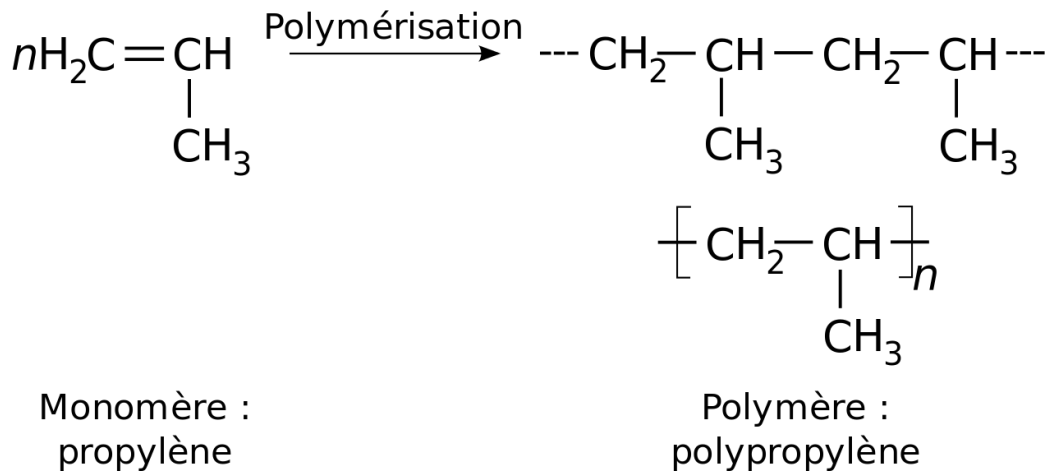


Figure I.8 : Principe de la polymérisation Ziegler-Natta

Après polymérisation du monomère, un mélange de polypropylène atactique et isotactique est obtenu. Avant l'ajout de charges pour l'utilisation finale, le polymère est purifié pour garder un matériau stéréo-régulier. Depuis leur mise au point, les procédés industriels pour produire du polypropylène n'ont pas cessé de s'améliorer pour une production moins coûteuse d'un matériau toujours plus performant. Trois procédés de production se distinguent en fonction du milieu réactionnel utilisé [24].

- ✓ Procédé en suspension : le propylène est polymérisé à l'état liquide entre 60 et 80°C, le catalyseur est lui aussi mis en suspension avant d'être ajouté pour la synthèse.
- ✓ Procédé en masse : dans ce cas, on évite la présence de diluant inerte, la polymérisation a lieu dans la même gamme de température.
- ✓ Procédé en phase gazeuse : de même que pour le procédé en masse, pas besoin de diluant.

I.7.3. Propriétés et applications du polypropylène

L'amélioration constante des méthodes de production et la possibilité de faire varier ses propriétés en le Co-polymérisant et en l'additionnant de charges font du polypropylène un polymère très prisé par les industriels. Il se retrouve aussi bien dans le secteur de l'emballage que dans celui de l'industrie automobile, de l'électroménager ou des textiles [25]. Le polypropylène est caractérisé par sa grande rigidité, en raison de sa structure très régulière (voir le tableau 4), le PP isotactique est le plus cristallin ce qui lui confère de meilleures propriétés mécaniques, de par ses propriétés semblables à celle d'une cire par contre le PP atactique est utilisé pour fabriquer des colles thermo fusibles [26].

Tableau I.3 : Propriétés du polypropylène [27].

Les propriétés du pp	Les mesures
Masse volumique	0.900 à 0.905 g/ cm ³
Temperature de fusion	140 à 150 c°
Temperature de cristallisation	100 à 120 c°
Resistance en traction a 23° C	30 -35 MPa
Temperature de fragilité	-50 à +20 c°
Module de rigidité en flexion	500 – 2000 MPa

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 : (voir la figure 11)

- ✓ 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.



Figure I.9 : Représente quelques exemples d'application du polypropylène.

Références bibliographiques

- [1] : William D, Callister Jr, « Science et génie des matériaux », John Wiley et Sons, Inc. (2007).
- [2] : Coppens T, de Decker Jonathan, Debruycker Vincent, Guissart Céline, Lavendomme Roy, Ozkan Alp, Van Overmeir Laureline, Verhaegen François, Service Sciences des Polymères, Printemps des Sciences Bruxelles (2010).
- [3] : Teraoka I, « Polymer Solutions, An introduction to physical properties », Ed, Polytechnic , University Brooklyn , New York, (2000).
- [4] : Société Francophone de Biomatériaux Dentaires P, Weiss, Université Médicale Virtuelle Francophone (2010).
- [5] « Vieillissement chimique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3152.
- [6] : <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-vulgarisation-polymeres-synthetiques-709/page/5/>.
- [7] : Jouenne S, « option chimie et physicochimie des polymères », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [8] : William D, Callister Jr, « science et génie des matériaux », Wiley J et Sons, Inc. (2006).
- [9] : Yoo T W, Yoon H G, Choi S J, Kim M S, Kim Y H, Kim W N, Macro mol, Res ,18(6), 583, (2010).
- [10] : Setiawan A H, Aulia F, « Development of more friendly food packaging materials base on polypropylene through blending with polylacticacid », AIP Conf, Proc, AIP Publishing (2017).
- [11] : Yoo T W, Yoon H G, Choi S J, Kim M S, Kim Y H, Kim W N, Macro mol, Res ,18(6), 583, (2010).
- [12] : Jiang Q, Pei X, Wu L, Lin J H, Li T, Peng H, Mater, Rev, in press, (2018).
- [13] : Li Q, Wu C, Zhu P, Vinyl Addit J ,Technol , 17, 260, (2011).
- [14] : Choudhary P, Mohanty S, Nayak S K, Unnikrishnan L, Appl J, Poly,Sci ,121, 322 , (2011).

- [15] : Ishak Z M, Chow W, Takeichi T, Eur , Poly , J, 44, 1023, (2008) .
- [16] : Phua Y, Chow W, Mohd Ishak Z , Exp. Poly , Lett , 7, 340, (2013) .
- [17] : <http://thesis.univbiskra.dz/2721/4/Chapitre%20I%20%28G%C3%A9n%C3%A9ralit%C3%A9%29.pdf> .
- [18] : Devi R, Gogoi K, Konwar B K, Maji T K, Poly , Bull ,70, 1397, (2013) .
- [19] : Devi R R, Maji T K, Wood Sci , Technol. 47, 1135, (2013) .
- [20] : As'habi L, Jafari S H, Khonakdar H A, Häussler L, Wagenknecht U, Heinrich G, Thermochim. Acta , 565,102, (2013) .
- [21] : Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, Abe A, Bloch D R, Poly Handbook, 7, Wiley , New York , NY (1989) .
- [22] : Battezzatore D, Bocchini S, Frache A, Expr , Poly. Lett , 5, 849, (2011) .
- [23] : Najafi N, Heuzey M, Carreau P, Poly, Eng, Sci 53, 1053, (2013).
- [24] : Wu D, Cheng Y, Feng S, Yao Z, Zhang M, Ind , Eng , Chem ,Res ,52, 6731, (2013) .
- [25] : Brandrup J , Immergut E H , Grulke E A , Abe A , Bloch D R , Polym , Handbook , Wiley, New York, NY (1989) .
- [26] : Zhang H, Huang J, Yang I, Chen R, Zou W, Lin X, Qu J, rsc adv ,5, 4639, (2015).
- [27] : Rodrigues J A, Parra D F, Lugão A, Therm J, Calorim A ,79 ,379, (2005).

Chapitre II

Les biopolymères

II.1. Généralité

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Nous pouvons classés les polymères en deux grandes familles les copolymères (contiennent au moins deux types de monomères) et les homopolymères (n'en contiennent qu'un seul monomère), selon le nombre moyen des unités de base, appelé degré de polymérisation, nous parlons de hauts polymères (cas d'un degré de polymérisation élevé) ou d'oligomères (degré de polymérisation faible). En 1920 les travaux de Staudinger ont constitués la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules et Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

Bien que les polymères existent à l'état naturel depuis des millions d'années (bois, laine, glucose...), leur synthèse ne s'est développée que depuis la deuxième guerre mondiale. A ce jour, seule une vingtaine de polymères de base, parmi plus de vingt milles commercialisés sont utilisés. Actuellement, la création de nouveaux polymères se poursuit, mais il s'agit essentiellement de produits complexes. En fonction de leur réaction à la chaleur, les polymères peuvent être classés en deux types : - les thermoplastiques qui se déforment sous l'effet de la chaleur. - les thermodurcissables qui durcissent sous le même effet. Cette différence de comportement est due en grande partie à leurs structures moléculaires. Les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes polymères enchevêtrées, qui peuvent se réorganiser de manière plus ou moins importante en réponse à un apport calorifique. Les thermodurcissables forment une matrice covalente qui leur confère une plus grande rigidité ; ce qui les rend plus résistants à des températures relativement élevées (jusqu'à destruction des liaisons covalentes) [1].

II.2. Définition d'un biopolymère

Le développement de nouveaux grades de polyesters s'inscrit dans celui des « biopolymères » et plus généralement des « biomatériaux ». Le terme biopolymère englobe aujourd'hui à la fois des polymères « issus de ressources renouvelables » et des polymères dits « biodégradables ». Le premier aspect est défini par une norme (ASTM, 2005). Cette dernière est basée sur une méthode de mesure du taux de carbone issu de la biomasse. Les termes «

biosourcé », ou « issu de ressources naturelles », ou encore « issu de ressources renouvelables » s'appliquent aux polymères dont la majorité des constituants proviennent de la biomasse. La source peut être végétale ou animale. Ce terme s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA). Les matériaux issus de ressources renouvelables ont été étudiés de façon intensive ces 20 dernières années, et ce pour deux raisons. Tout d'abord la prise de conscience générale de l'épuisement des stocks de pétrole, dont est issue la majorité des plastiques de commodité, a motivé la recherche de sources alternatives pour ces matériaux. Par ailleurs, les attentes de la environnementaux que posent ces composés (notamment la gestion des déchets) [2].

II.3. Classification des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables constituent un domaine à part entière, en expansion Un grand nombre de ces polymères sont synthétisés ou formés dans la nature lors du cycle de croissance de tous les organismes. Certains microorganismes et enzymes capables de les dégrader ont été identifiés, (la figure II.1). Proposé une classification de ces polymères [3].

II.3.1. Les polymères biodégradables issu des ressources fossiles

Les polymères dont les monomères et les polymères sont obtenus de façon classique, par synthèse chimique à partir de ressources fossiles (le polycaprolactone par exemple). La tendance au niveau industriel est toutefois de remplacer la source de ces polymères par des matériaux bio sources. C'est le cas par exemple du poly butylène succincte (PBS) qui était majoritairement issu de ressources fossiles jusqu'à récemment.

II.3.2. Les Matériaux biodégradable issu des ressources renouvelables

Biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles. L'origine des biopolymères peut différer et appartient à l'une des classes suivantes :

- **Végétale** : amidon, cellulose, lignine, protéines végétales (zéine, gluten, et.) ;
- **Animale** : chitine, chitosane, protéines animales (par exemple : gélatine, caséine, et.) ;
- **Microbienne** : issus de la sécrétion de matières premières naturelles (tel le glucose, le sucrose d'acides gras) par des micro-organismes (bactéries) ;

- **Chimique** : (polymérisation ou synthétique) : polymérisation d'entités biologiques provenant de la fermentation de sucres (de betterave, de pomme de terre) tels que l'acide lactique pour donner le poly (acide lactique) PLLA ; qui peut aussi être synthétisé chimiquement. On peut citer d'autres polymères issus des polymérisations par exemple l'acide poly(glycolique) PGA et le polycaprolactone PCL [4].

Les polymères issus des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories :

II.3.2.1. Polymères synthétiques

Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Ils sont caractérisés par la présence du groupe carboxylate d'ester dans le monomère. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation avec ouverture du cycle de la lactone ou de l'anhydrocarboxylate. On y retrouve des polymères de la classe des poly α -hydroxy acide ; des poly ω -hydroxyalkanoates et des poly (alkylène dicarboxylate)

Le plus connu des poly (α -hydroxy acide) est l'acide poly lactique (PLLA) provenant de la polymérisation du monomère acide lactique lui-même issu de fermentation bactérienne de ressources renouvelables. Cette fermentation bactérienne ne peut se produire que dans le vin où dans les produits laitiers. Le PLLA est un polymère très cristallin, transparent ; son point de fusion se situe entre 170 et 180°C et sa température de transition vitreuse autour de 53°C [5].

II.3.2.2. Polymères naturels ou biopolymère

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Comme reprise par l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Énergie (ADEME) en France, la définition de biopolymère fait référence aux polymères de la famille des bioproduits, le terme bio indiquant l'utilisation de ressources biologiques renouvelables et non la biotechnologie. Les bioproduits désignent des produits non alimentaires tirés de la biomasse (plantes, algues, cultures, 14 arbres, organismes marins et déchets biologiques produits par les ménages, la production alimentaire et la production animale) ; En 2010, la production mondiale de biopolymères est approximativement d'un million de tonnes par année, soit moins de 0,4 % du marché des polymères; ce marché connaît une croissance de 30 % annuellement. [6].

II.3.2.3. Polymère d'origine bactériennes

Les polyesters naturels, produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces polymères, des polyhydroxyalcanoates (PHAs), sont sensibles à la dégradation par les microbes : les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement anaérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHAs. Le poly(β -hydroxybutyrate) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que polyester thermoplastique biodégradable. Ce polyester fut commercialisé début des années 1980 sous le nom de Biopol® par ICI Zeneca. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à plus grande échelle. Ces polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de la biosynthèse. [7].

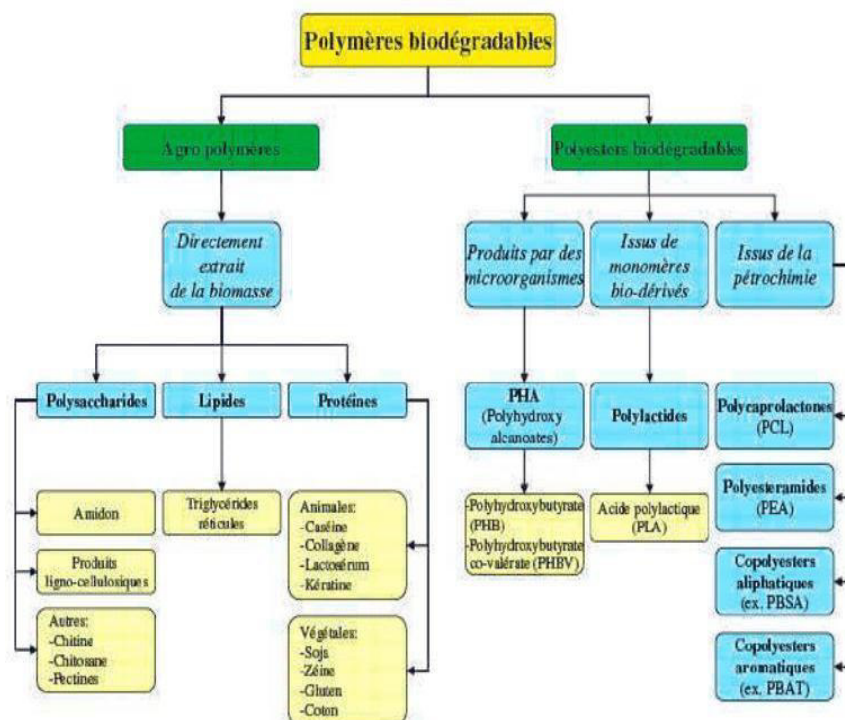


Figure II.10 : Classification des polymères biodégradable

II.4. Polyhydroxyalcanoate PHA

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters naturels qui servent de réserve d'énergie et de source de carbone à de nombreuses bactéries. Les PHA sont des polymères biodégradables et biocompatibles. Grâce à leurs propriétés physicochimiques très variées, ils pourraient être utilisés dans de nombreuses applications. Ils représentent une alternative aux matériaux plastiques non biodégradables actuellement utilisés, mais leurs coûts de production restent encore peu compétitifs [8].

II.4.1. Structure et types des PHAs

Les polyhydroxyalcanoates les plus communs sont le P(3HB) (poly(3-hydroxybutyrate)), le PLA (acide polylactique, poly(acide lactique) ou polylactide), le PGA (acide polyglycolique, poly(acide glycolique) ou polyglycolide), le P(3HV) (poly(3-hydroxyvalérate)) et le P(3-HHx) (poly(3-hydroxyhexanoate)). Suivant la longueur de la chaîne latérale, trois types de PHAs peuvent être différenciés :

- ✓ Si R comporte 1 à 2 atomes de carbones on parle de PHAs à chaîne latérale courte notés *scl*-PHA (*short chain length*-PHA)
- ✓ Si R comporte 3 à 13 atomes de carbones on parle de PHAs à chaîne latérale moyenne notés *mcl*-PHA (*medium chain length*-PHA)

Si R comporte plus de 14 atomes de carbones on parle de PHAs à chaîne latérale longue notés *lcl*-PHA (*long chain length*-PHA).

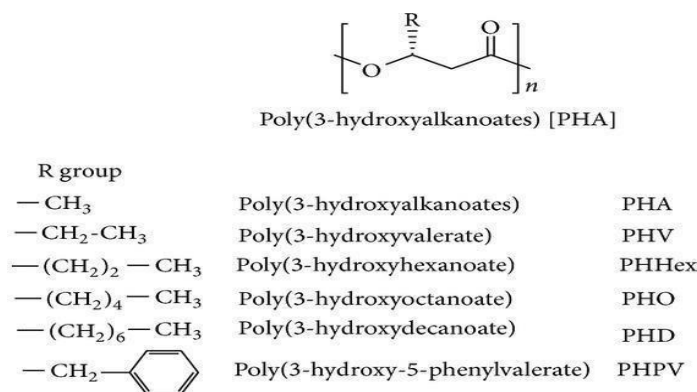


Figure II.11 : Principale structure des PHAs

Tableau I.4 : Présentation des différents types de PHAs par valeur de masse

Valeur de m	Classe de PHA	Nature de R	Nom du PHA	Abréviation
m=0	-	R=H	<u>Acide polyglycolique</u> ou poly(acide glycolique) ou polyglycolide	PGA
		R=CH ₃	<u>Acide polylactique</u> ou poly(acide lactique) ou polylactide	PLA
m=1	PHA-scl	R=H	Poly(3-hydroxypropionate) ou poly(β -hydroxypropionate)	P(3HP) ou P(β HP)
		R=CH ₃	Poly(3-hydroxybutyrate) ou poly(β -hydroxybutyrate)	P(3HB) ou P(β HB)
		R=C ₂ H ₅	Poly(3-hydroxyvalerate) ou Poly(β -hydroxyvalerate)	P(3HV) ou P(β HV)
	PHA-mcl	R=C ₃ H ₇	Poly(3-hydroxyhexanoate) ou Poly(β -hydroxyhexanoate)	P(3HHx) ou P(β HHx)
		R=C ₅ H ₁₁	Poly(3-hydroxyoctoate) ou Poly(β -hydroxyoctoate)	P(3HO) ou P(β HO)
	PHA-lcl	R=C ₁₅ H ₃₁	Poly(3-hydroxyoctadecanoate) ou Poly(β -hydroxyoctadecanoate)	P(3HOD) ou P(β HOD)
m=2	PHA-scl	R=H	Poly(4-hydroxybutyrate) ou Poly(γ -hydroxybutyrate)	P(4HB) ou P(γ HB)
m=3		R=H	Poly(5-hydroxyvalerate) ou Poly(δ -hydroxyvalerate) ou <u>Polybutyrolactone</u>	P(5HV) ou P(δ HV) ou PBL
m=4		R=H	Poly(6-hydroxyhexanoate) ou Poly(ϵ -hydroxyhexanoate) ou <u>Polycaprolactone</u>	P(6HHx) ou P(ϵ HHx) ou PCL

II.4.2. Synthèse des PHAs

Les PHAs constituent une famille regroupant plusieurs polymères créés par des modes de synthèse similaires. Les deux PHAs les plus simples et pertinents pour des applications pratiques, sont l'homopolymère PHB et le copolymère PHBV. Ce dernier est constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxybutyrique et d'un monomère d'acide valérique.

Les polyhydroxyalcanoates de haute masse molaire sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules, sous la forme d'inclusions insolubles, par une grande variété de bactéries. Les bactéries fabriquent et stockent le PHA dans leur cytoplasme afin de pallier les carences en éléments nutritifs nécessaires à la division de la cellule et lorsqu'elles sont mises en présence d'une importante source de carbone (acides gras, alcanes, carbohydrates simples, déchets issus de mélasse de betterave et de canne...). La polymérisation est assurée par une enzyme, nommée « PHA synthase », dont il existe différents types. Une autre enzyme, nommée « PHA dépolymérase », permet de dépolymériser les inclusions de PHA et ainsi de rendre à nouveau disponible l'excès de carbone pour les bactéries qui peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées. Ainsi, on peut voir en Figure II.3 des sections de bactéries remplies d'inclusions de PHA. [9].

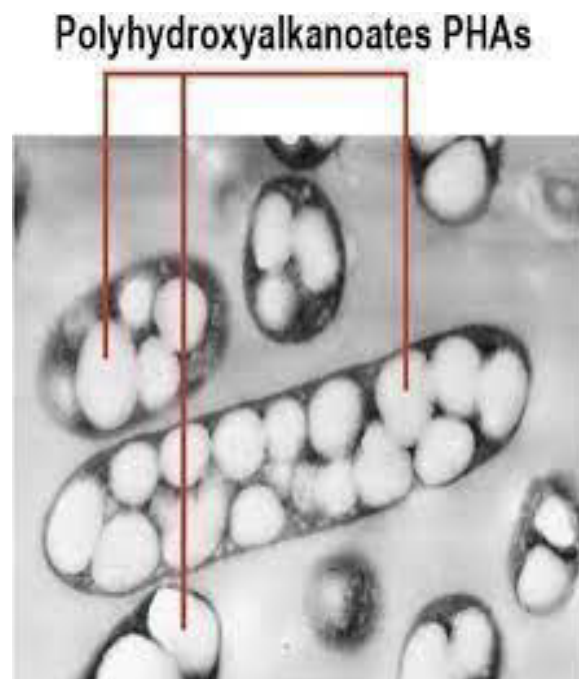


Figure II.12: Synthèse des PHAs dans le cytoplasme de la bactérie

II.4.2.1. Présentation de PHBV

Le PHBV, fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa thermoplasticité.

Le PHBV peut être produit par fermentation bactérienne de bioproduits tels que le glucose contenant de l'acide propionique ou valérique, suivie d'une étape d'extraction et de purification du polymère. Les applications industrielles du PHBV sont très diversifiées mettant en valeur la polyvalence du matériau, telles que : emballages alimentaires (sacs de stockage, sacs à provisions, etc.), films, pièces automobiles, carton enduit, bouteilles d'eau, etc.

Le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant [10].

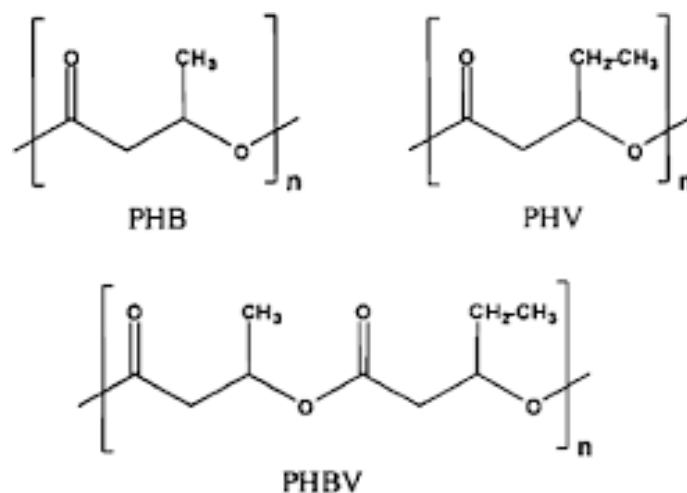


Figure II.13 : Structure chimique du PHBV

II.4.2.2. Biosynthèse de PHBV

La structure du PHBV peut être manipulée par les types de sources de carbone complétées dans le milieu. Dionisi et coll. obtenu un homopolymère de polyhydroxyvalérate (PHV) à partir de propionate et un copolymère (34% HB et 66% HV) à partir d'un mélange

d'acétate et de propionate. Beccari et coll. obtenu un copolymère de HB et HV (50% HB et 50% HV) à partir d'un mélange d'acétate, de propionate, de butyrate et de valérate Plusieurs sources de carbone impaires (par exemple, le propionate et le valérate) ont été ajoutées dans le milieu pour incorporer des unités HV dans le PHBV [11].

La biosynthèse du PHA implique un type différent d'enzymes se liant par une réaction complexe. Les souches bactériennes capables d'accumuler du PHA possèdent les gènes codants capables de la synthèse : la bêta-cétothiolase, l'acétoacétyl-CoA réductase et la polyhydroxyalcanoate synthase (PHAsynthase). La biosynthèse du PHB et du poly3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate (PHBV) commence par la condensation de deux molécules d'acétyloenzymes A avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3 7 kétothiolase (3-kétothiolase). Ceci est suivi par l'action de l'acétoacétyl-CoA réductase qui réduit l'acétoacétyl-CoA en R (-) – 3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA synthase polymérise ensuite le R (-) 3-hydroxybutyryl-CoA pour former du PHB et / ou du R (-) – 3 hydroxyvaléryl CoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV). [12].

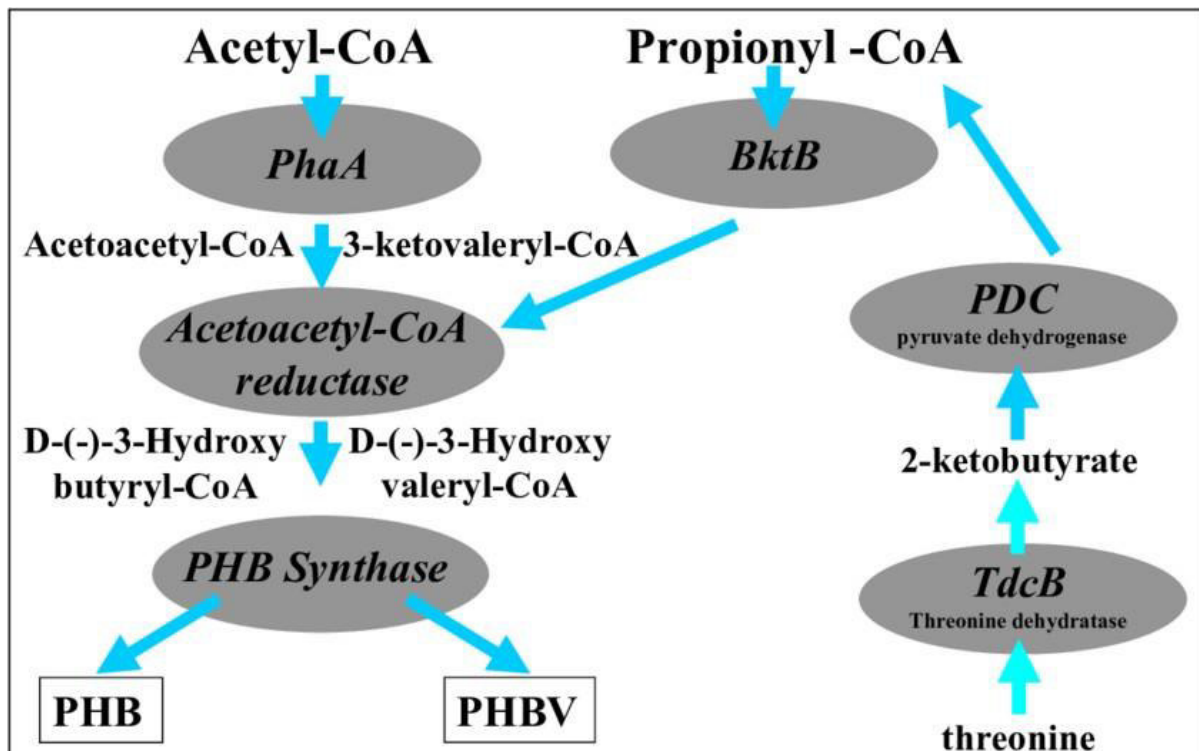


Figure II.14: La biosynthèse du PHB et du PHBV.

II.4.2.3. Propriété de PHBV

Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser ce polymère pour la confection d'une multitude d'objets pour des applications industrielles. En 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 [13]. suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant sa fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui (le rend rigide et cassant De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour. [14].

Le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui (le rend rigide et cassant De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour. [15].

II.4.2.4. Applications du PHBV

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages. En médecine et pharmacie, les applications actuelles des polymères biodégradables comprennent notamment les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structure poreuse en ingénierie tissulaire, car ils ont généralement une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable. Les polymères biodégradables sont également utilisés comme matrices implantables pour la libération contrôlée de médicaments

dans le corps ou en tant que fils résorbables. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires.

Dans le domaine de l'agriculture, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement des paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps [16].

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. Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour diverses applications. En 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.

Le PHBV est biocompatible, c'est-à-dire il peut être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il est aussi biorésorbable, c'est-à-dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. 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. Voici quelques exemples d'applications médicales : médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes.

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce polymère un ingrédient de premier choix pour les applications cosmétiques [17].

Cependant, pour certaines applications, les propriétés du PHBV sont insuffisantes (fragilité, instabilité thermique, perméabilité...) pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature.

L'approche la plus répandue demeure l'incorporation de renforts au sein de la matrice



Figure II.15 : Représente l'usage du PHBV dans les emballages alimentaires est la fabrication des gélule

Références bibliographiques

- [1] : Biron M, Andrew W, « Thermoplastics and Thermoplastic », *Composites*, 31, (2012).
- [2] : Shen L, Worrell E, Patel M, « Present and future development in plastics from biomas », *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, (2010).
- [3] : Chandra R, Rustgi R, « Biodegradable polymers », *Prog. Poly Sci.*, 23(7), 1273, (1998).
- [4] : Avérous L, « Les polymères biodégradables et biosourcés des matériaux pour un futur durable, l'actualité chimique », n° 375-376, (2013).
- [5] : El Hadji Babacar L, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose », thèse de doctorat, Institut National polytechnique de Grenoble, (2008).
- [6] : Élyse R, « Les plastiques biosourcés présentent-ils moins d'impacts négatifs pour l'environnement que les plastiques issus de la pétrochimie », « Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement et développement durable », thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke Montreal Canada, (2014).
- [7] : Rutot D, Philippe D, « Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain », revue scientifique, Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut, (2004).
- [8] : Chanprateep S, « Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates », *Journal Biosci Bioeng*, 110, 621–632, (2010).
- [9] : Kenouch S, « Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances », thèse doctorat, université de Montpellier, (2016).
- [10] : Betancourt A O, « analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse de doctorat, université du Québec à Montréal, (2008).
- [11] : Yuanpeng W, « Biosynthesis and Thermal Properties of PHBV Produced from Levulinic Acid by *Ralstonia eutropha* » *Article de recherche*, (2013).

- [12] : Siteli Y, « Récupération et réutilisation des rejets issus de la production de bioplastique pour la croissance des microorganismes (*C. nector*) producteurs de PHA », Mémoire de Master, Université de Quebec Canada, (2020).
- [13] :Phuong VT, Coltelli MB, Cinelli P, Cifelli M ,Verstichel S, et Lazzeri A, « Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid) /polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt », *Poly*, 55, 4498- 4513, (2011).
- [14] : Oukala F, Ramdan D, « Etude de la biodégradation des mélanges PHBV/PEBD en présence d'un compatibilisant », Université A. Mira – Bejaia, (2020).
- [15] : Maiza M, « Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, (2016).
- [16] : Simar A, « Impact du vieillissement 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 de doctorat, (2014).
- [17] : Malha M, « mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum », Thèse de doctorat, (2013).

Chapitre III

Mélanges des polymères

III. 1. Mélanges des polymères

III.1.1. Introduction

Les mélanges de polymères constituent un point fort de l'innovation et du développement dans les domaines des matériaux plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples et plurifonctionnels, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères.

Développer un mélange à partir des polymères existants revient considérablement moins cher que mettre au point une nouvelle molécule.

III.1.2. Intérêt des mélanges

Les mélanges de polymère s'offrent plusieurs avantages économiques, il est évident qu'élaborer un matériau nouveau à partir de polymère déjà connu est moins coûteux et plus rapide que d'en synthétiser un, dont les propriétés ne sont pas connues à partir d'un monomère ,

Ce qui est recherché c'est l'addition des propriétés favorables des composants en gommant les défauts individuels. Dans d'autres cas l'addition d'un polymère moins onéreux abaisse le prix de l'alliage sans trop perdre sur les propriétés techniques recherchées, c'est le cas du mélange compatible ;

Les premières tentatives de mélangeage de polymères, pour obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants, sont aussi anciennes que les polymères synthétiques eux-mêmes et sont le plus souvent soldées par des échecs attribués à l'absence de miscibilité des polymères entre eux.

Dans les années soixante, la réalisation de structures macromoléculaires nouvelles, telles que copolymères séquencés, greffés, PS choc, ABS a montré que cette non miscibilité des polymères pouvait être mise à profit pour obtenir des propriétés originales différentes de celles des polymères constitutifs.

Ainsi la recherche des relations structures-propriétés des systèmes hétérogènes, a permis de développer de nouveaux matériaux, par simple mélangeage de polymères conventionnels.

Par ailleurs d'un point de vue écologique, les mélanges de polymères sont utilisés pour encourager le recyclage des déchets des matières plastiques.

Les efforts se sont orientés vers le développement de mélanges dont le nombre de constituants peut parfois atteindre six. Ces matériaux sont obtenus par des procédés réactifs ou par contrôle de la stabilité de la morphologie

III .1 .3. Morphologie des mélanges polymères

De par leur nature macromoléculaire, la plupart des polymères sont immiscibles. Ainsi, le mélange de deux polymères donne un système hétérogène avec deux phases distinctes car la miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique gouvernée par l'énergie libre de mélange, ΔG_m qui est définie comme :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m.$$

Un mélange miscible est un système homogène vérifiant l'inéquation suivante : $\Delta < 0$.

En général, la morphologie de ces mélanges multiphasés dépend fortement de leur composition, des propriétés viscoélastiques de chaque constituant, de la tension interfaciale entre les phases et des conditions de mélange.

Aux faibles concentrations, ces mélanges présentent une morphologie constituée d'inclusions (la phase dispersée) contenues dans une matrice (la phase continue). Selon les conditions de mélange de l'ensemble {matrice + inclusions}, les inclusions peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou fibrillaire.

Les mélanges binaires de polymères présentent globalement deux types de morphologie : phase dispersée dans matrice ou co-continuité. A mesure que la quantité de phase dispersée augmente au-dessus du seuil de percolation, la continuité de la phase dispersée augmente et atteint une région de co-continuité. La co-continuité dans un système A/B peut-être définie

comme une gamme de concentration où chaque phase est continue.

Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont résumées sur les illustrations de la Figure III ,16. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères A et B pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- ✓ Une morphologie particulière où le polymère B est dispersé au sein dupolymère A
- ✓ Une morphologie co-continue où les deux phases sont interconnectées
- ✓ Une morphologie particulière, mais correspondant cette fois à la dispersion dupolymère A dans le polymère B

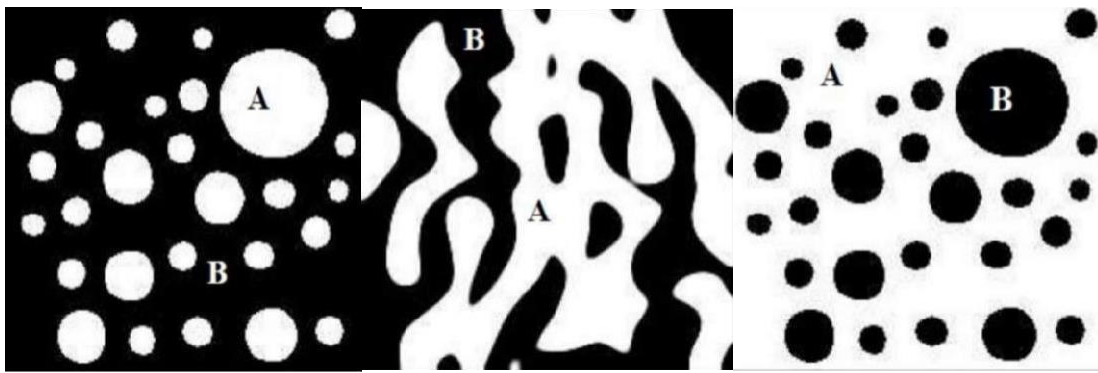


Figure III.16 : Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée (a), les phases A et B sont co-continues (b) ou la phase A est continue (c)

III .1 .4. Comptabilisation des mélanges de polymères

Cette comptabilisation peut se faire par un procédé physique ou chimique, ce qui permet de modifier les propriétés interraciales des mélanges de polymères non miscibles, et d'obtenir une bonne stabilité des phases (en évitant la séparation des constituants du mélange). A travers la comptabilisation les objectifs recherchés sont :la diminution de la tension interraciale pour faciliter la dispersion (mouillage), la stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du mélange et l'augmentation de l'adhésion interraciale entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du

mélange. La compatibilité des mélanges peut être obtenue par différents procédés :

- ✓ Addition d'autres polymères et/ou charge (non réactive) réseaux de polymères interpénétrés (IPN),
- ✓ Addition de copolymère séquencé / copolymérisation partielle, ou extrusion réactive in situ [1].

III .1.5. Méthodes de préparation des mélanges de polymères (techniques de mélangeage)

La structure des mélanges de polymères est très étroitement liée à la technique utilisée pour leurs réalisations.

Les méthodes utilisées pour mélanger un polymère avec un ou plusieurs autres polymères afin d'obtenir une préparation homogène convenable sont principalement de deux sortes :

III .1.5.1. Le malaxage à l'état fondu

C'est la technique la plus importante pour la préparation et également pour la fabrication des mélanges polymériques. Dans ce cas la préparation est complètement fondue et le composé est déjà prêt pour la transformation finale. Au début le principal motif, le critère économique : dans le temps c'est l'amélioration des produits finaux et au temps actuel c'est l'application dans le domaine technique. Les propriétés de base ne sont pas additives mais on peut trouver un compromis convenable.

La majorité des mélanges polymériques sont préparés par des moyens mécaniques :

- ✓ Extrudeuse à double ou à un seul vis.
- ✓ Malaxeur à rouleaux rotatifs (à deux cylindres). Mélangeur interne

Dans ce cas, la température doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion soit efficace. Le cisaillement lié au malaxage peut provoquer une dégradation partielle qui aboutit parfois à la formation de copolymères séquencés ou greffés

III .1.5.2. Mélange en solution

Le mélange peut être aussi réalisé à partir des solutions de deux polymères dans le même solvant.

L'utilisation de cette technique est très limitée à l'échelle de production vu le coût élevé des solvants qui se répercute directement sur le prix des produits finis. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution par évaporation du solvant, par co-précipitation ou par lyophilisation

III .1.6. Propriétés des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont réalisés pour différentes raisons : améliorer une propriété spécifique (exemple résistance à l'impact), faire apparaître certaines propriétés, étendre la performance de la résine à des applications spécifiques de l'ingénierie, telles que l'amélioration du recyclage des déchets. Pour les producteurs de résines, mélanger des polymères, fournit un moyen permettant l'amélioration de la performance d'une résine donnée et par conséquent l'augmentation des ventes.

Par contre, les transformateurs cherchent à générer un ensemble de propriétés pour des applications prédéfinies la tâche la plus difficile et la plus intéressante est le développement de mélanges possédant un ensemble de propriétés bien définies. Pour cela une procédure systématique doit être appliquée.

La procédure commence par la sélection des constituants du mélange qui possèdent au moins une propriété recherchée. Cette tâche peut être facilitée par une liste de résines et leur contribution principale dans le mélange.

L'expérience indique que l'addition d'un polymère à un autre peut induire une réponse spécifique. Donc la stratégie pour modifier un polymère est de sélectionner un modificateur causant ainsi l'effet désiré.

Ensuite, il faut sélectionner le meilleur modificateur parmi ceux qui pourraient convenir. La sélection est basée sur le principe de compensation des propriétés.

Les mélanges non compatibles sont introduits afin de réduire les tensions interfaciales. Enfin, la méthode de fabrication est choisie, du fait que la performance d'un mélange ne dépend pas seulement des propriétés des ingrédients et de la composition, mais aussi la morphologie, l'objectif principal de cette étape est de générer et maintenir la morphologie désirée en sélectionnant les méthodes de comptabilisation, de formulation et de mise en œuvre.

Le facteur économique doit être considéré à chacune des étapes. Une approche alternative

consiste à déterminer le rapport coût/performance pour différentes compositions. L'un des problèmes les plus sérieux est de trouver des données fiables concernant les performances du mélange à long terme et son vieillissement [2].

III.2. Présentation de dioxyde de titane (TiO_2)

III.2.1. Définition

Parmi les produits non toxiques les plus utilisés dans le monde, l'oxyde de titane avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an ; il est le pigment blanc le plus utilisé qui remplace le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. A cause de leur intérêt industriel dans la technologie moderne ; ses propriétés exceptionnelles et différentes applications classiques comme la peinture, la production du plastique et du papier, 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud [3].

III.2.2. Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO_2

III.2.2.1. La structure anatase

Le rutile et le brookite aussi bien que l'anatase ont des structures différentes. L'anatase est stable jusqu'à environ 800 °C, puis il se transformera automatiquement en rutile. Plusieurs propriétés sont identiques pour l'anatase et le rutile tel que la dureté et la densité [4]. L'anatase se cristallise sous la structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, mais les distances moyennes Ti-O (1,917 Å) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile. Cette structure est stable à des températures plus basses contrairement aux celles de la formation du rutile et du brookite. La phase anatase est largement utilisée pour sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutilés. Suivant notre recherche bibliographique cette phase a été peu étudiée, qui ne reflète pas leur intérêt dans des domaines intéressants tels que la photocatalyse et la technologie des cellules solaires. Parmi les travaux récents, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs analyses ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [5].

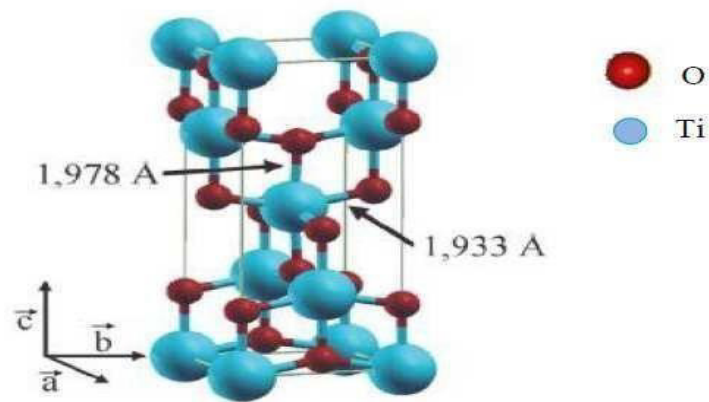


Figure III.17 : La structure anatase

III.2.2.2. La structure brookite

La phase de la brookite est orthorhombique d'une structure plus complexe, cependant les distances Ti–O soient similaires aux celles des autres structures. La brookite montre une stabilité à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la couleur, la dureté et la densité ; jusqu'au l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [6].

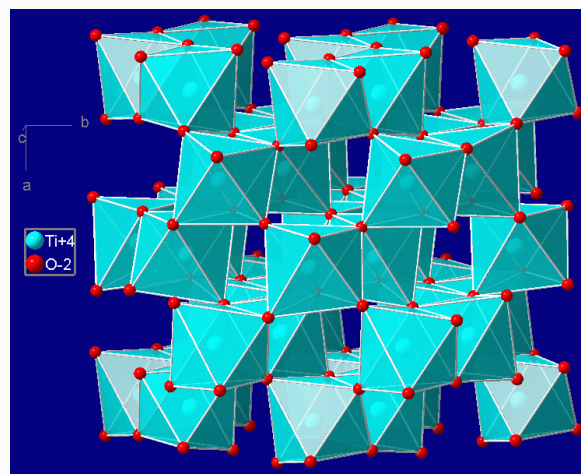


Figure III.18 : La structure cristalline de la brookite.

III.2.2.3. La structure rutile

La structure la plus stable du dioxyde de titane est le rutile, qu'il se produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , sa conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,959 \text{ \AA}$ pour la liaison $Ti-O$, et de $2,96 \text{ \AA}$ et $3,57 \text{ \AA}$ pour les liaisons $Ti-Ti$. Cette phase présente des activités photovoltaïque et photo-catalytique intéressantes [7].

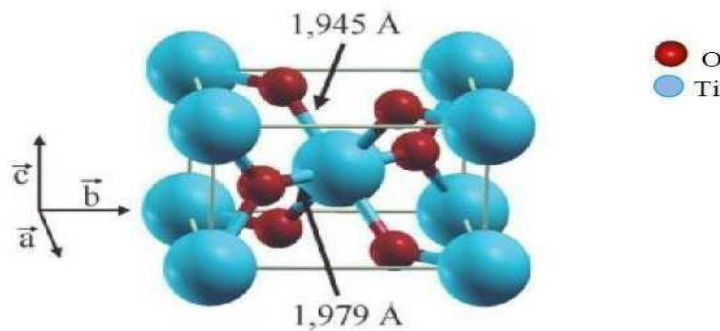


Figure III.19: La structure cristalline du Rutile.

III.2.2.4 Caractérisation atomiques

Tableau III.5 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO_2

Elément	Rayon atomique (nm)
O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

Elément	Rayon ionique (nm)
O (-2)	0.14
Ti (+4)	0.064

III.2.2.5 Caractérisation physiques des différentes structures de TiO_2

Les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane :

Tableau III.6 : Caractéristiques des différentes structures de TiO₂

Propriétés	Anatase	Rutile	brookite
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 μm	0.17 à 0.24 μm	/
Colleur	Bleu	Bleu à crème	Brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique (g.cm ⁻³)	3.84	4.26	4.17
La masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
La liaison Ti- O(Å)	1.917	1.959	1.9
=	/	2.96	/
La structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a = b 3.784 C = 9.514	a = b = 4.549 C = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 C = 5.145
Densité voluique (Kg/m ³)m	3830	4240	4170

III.2.2.6 Caractérisation thermiques

Tableau III.7 : Différents paramètres

Les structures	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (à la pression pO ₂ 101.325 KPa)	Capacité calorifique standard C _{0p} , 298.15 J/ (mol °C)
Rutile	1870	2927	55,06
Anatase	–	–	55,52

III.2.2.7 Caractéristiques optiques

Tableau III.8 : Indice de réfraction

	N_g	N_m	N_p
TiO₂ (rutile)	2.9467	–	2.6506
TiO₂ (anatase)	2.5688	–	2.6584
TiO₂ (brookite)	2.8090	–	2.6770

III.2.2.8 Caractéristiques électriques

Tableau III.9 : Constante diélectrique

	Fréquence (Hz)	Température (K)	Constante Diélectrique
Rutile, perpendiculaire à l'axe optique	10^8	290-295	86
Rutile, parallèle à l'axe Optique	–	290-295	170
Rutile, perpendiculaire à l'axe c	10^4	298	160
Rutile, le long de l'axe c	10^7	303	100

Résistivité volumique à 25 °C (Ohm Cm) : 10^{13} - 10^{18}

III.2.3. Applications de dioxyde de titane (TiO₂)

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO₂ 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 voir la figure III.16

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'infirmier définitivement une toxicité du TiO₂ pour l'environnement ou pour les êtres humains [8]. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO₂ auraient un impact sur sa toxicité [9].

Le TiO₂ peut être super hydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), auto nettoyant 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 [10].

Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO₂ peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO, H₂) ou d'humidité [11]. TiO₂ est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion , en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [12].

- ✓ Utilisation de TiO₂ dans les pigments pour peinture



- ✓ Utilisation de TiO₂ dans les dentifrices



- ✓ Utilisation de TiO₂ dans les crème pour protection Solaire



- ✓ Utilisation de TIO₂ comme super hydrophile

(dans les miroirs de retraceurs)



- ✓ Utilisation de de tio2 auto nettoyant pour différentes



Figure III.20: Application de TIO₂ dans des différents domaines

III.3. 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 [13]. ont étudié les propriétés des mélanges PHBV/ poly(éthylène succinate) (PES) préparés par voie solvant. Les résultats ont montré que le PHBV et le PES sont immiscibles et recristallisent 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 a été observée pour les mélanges.[14]. 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. [15]. 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 (80MPa). 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/POE 50/50.

Russo et al [16]. 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 [17].**

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 cm^{-1} et 1710 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 auteurs ont

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

III.4. Propriétés des mélanges PP/TiO₂

Propriétés du composite PP/TiO₂ Par ailleurs, il a été également rapporté que la séquence de mélangeage des ingrédients d'un matériau composite peut aussi influencer la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange PP/NR

En effet, il a été également mentionné que le mélange PA6/EPR/EPR-g-MA préparé par une séquence de mélangeage à une seule étape présente une morphologie grossière (c'est – à-dire une morphologie présentant des domaines dispersés d'EPR de grande taille) et une résistance aux chocs très faible, alors que le même mélange PA6/EPR/EPR-g-MA préparé par une séquence de mélangeage à deux étapes présente une morphologie fine (présentant des domaines dispersés d'EPR de petite taille) et une résistance aux chocs excellente

III.4.1. Effet de la teneur

La teneur a un effet direct sur les propriétés mécaniques, Esthappan et Col [18]. ont noté que ces dernières augmentent avec l'accroissement de la concentration de TiO₂ ; une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi qu'une augmentation de la cristallisation. Mina et Col. [19].

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 [20]. 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 [21]. 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 TiO₂. 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 TiO₂.

III.4.2. Effet de la taille

Wacharawichanant et Col [22]. 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 pas apport aux particules de taille moindre

III.4.3. 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 [23]. 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 TiO₂ 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 TiO₂, 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. [24]. ont mis en évidence que la présence de nanoparticules de TiO₂ 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 D'un autre côté, Serrano et Col. [25]. ont mis en évidence que la présence de nanoparticules de TiO₂ 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 (PP) et les nanoparticules de

III.4.4. 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 TiO₂ et de la matrice PP dans les composites iPP / TiO₂ 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. [26], indiquent la diffusion de particules de TiO₂ dans la matrice PP et confirment un changement d'un système cristallin à trois phases (formes α , β et γ) de l'échantillon PP vierge à une seule phase (forme α) dans les composites en raison de l'addition d'une charge. L'augmentation de la micro dureté avec l'accroissement de la teneur TiO₂ dans les composites révèle une bonne adhésion entre les particules de TiO₂ et les cristallites PP. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) montrent également une bonne adhérence entre la charge et la matrice PP et présentent une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi que la diminution de la résistivité électrique. Wacharawichanant et Col. [27], ont préparé leurs composites PP / TiO₂ 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 [28], qui ont assuré le malaxage du composite PP/TiO₂ 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 TiO₂ est le double de celui qui est nécessaire pour celui avec 10% en poids de TiO₂.

III.4.5. 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 [29], 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 TiO₂ non traité (P-TiO₂) a une très mauvaise distribution comparée au TiO₂ dont la surface a été modifiée (t-TiO₂) ou par rapport au SMBTiO₂ 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 TiO₂ modifié peut améliorer les propriétés mécaniques du mélange PP / PA6 / PP-g- MAH ; mais contrairement, le p-TiO₂ réduit les propriétés mécaniques, et l'amélioration apportée par le SMB-TiO₂ est plus significative que celle du t-TiO₂. Avec l'ajout de SMB-TiO₂, 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 [30]. Ont examiné les effets des particules de TiO₂ de surface modifiée sur les propriétés mécaniques et antibactériennes des composites à matrice polypropylène. Des modifications de surface des particules de TiO₂ pur ont été réalisées de deux manières : (1) en les revêtant avec le SEBS-g-MA et le silane ; (2) en enrobant (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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 [31].

Le PP et le polyéthylène haute densité (PEHD) a été renforcés avec des particules de TiO₂ de taille nanométrique 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 TiO₂ 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 TiO₂. 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.

III.4.6. Effet du traitement thermique

L'effet des traitements thermiques sur les mélanges PP/PHBV TiO₂/MA est un domaine très peu exploré, et de ce fait nous allons essayer de citer quelques travaux qui se rapprochent à cet axe

III.4.6.1. Le recuit

Le recuit est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles engendrées durant le refroidissement. Il s'effectue par chauffage d'un matériau suivi par un refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ce qui permet au matériau de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre

III.4.6.1.1 . Effet du recuit

Selon Wu et Col. [15], le recuit induit l'amélioration de la structure cristalline de la matrice à des températures relativement basses (<130°C) et la transition de la phase β à α à une température supérieure (150° C). Les valeurs des propriétés mécaniques montrent que le recuit est favorable au renforcement de la rigidité et la résistance à la rupture en même temps.

Koch et Col. [16], ont trouvé que le recuit des matériaux conduit à des transformations de la morphologie entraînant une augmentation de la micro dureté. Jusqu'à une température de recuit de 70° C, la dureté augmente légèrement, un recuit à des températures plus élevées conduit à une augmentation beaucoup plus importante de la micro dureté. Ceci est dû à une amélioration de la capacité des chaînes courtes à se réarranger dans des structures cristallines. La dureté des échantillons recuits ($T_a = 140^\circ\text{C}$) est contrôlée par le rapport entre la longueur des chaînes amorphes et les chaînes cristallines.

Han et Col. [17], qui ont étudié l'effet du recuit sur un composite à base de polypropylène iso tactique chargé avec du carbonate de calcium (CaCO₃) et un agent de nucléation qui favorise l'apparition de la phase β (β -NA). Ils sont arrivés à trouver que les propriétés microstructurales et physiques des échantillons de iPP/CaCO₃ / β -NA obtenus avant et après avoir été recuit à différentes températures (90-150 °C) et différentes durées de recuit (3-12 h) ont été comparées. Le comportement de cristallisation de la matrice iPP est principalement déterminé par l'agent de nucléation plutôt que par la charge. La résistance à la rupture s'est avérée être très dépendante

de la température de recuit (T_a) et de sa durée (t_a), à des valeurs basses de T_a (140°C), bien que le nombre de segments de la chaîne dans cette région diminue. Outre, la majorité de la phase β est remplacée par la phase α en raison du processus de recristallisation, et que les lamelles α plus stables avec une plus grande épaisseur sont observées. En conséquence, une grande détérioration de la résistance aux chocs est notée. D'autres travaux prouvent qu'un temps de recuit (t_a) plus long est bénéfique pour l'amélioration de la résistance à la rupture. Après avoir été recuit, et en raison de la réorganisation de la structure cristalline et l'accroissement du taux de cristallinité, la rigidité augmente elle aussi.

D'un autre côté, des nanocomposites à base PP contenant différentes charges à base de carbone ont été préparés par malaxage à l'état fondu par Garzón et Col [18]. L'effet du type de particules ajoutées à la matrice de polypropylène et le processus de recuit sur le comportement électrique de matériaux PP / TrGO (oxyde de graphène réduit thermiquement) ont été étudiés. L'effet du recuit sur les composites PP / CNT (nanotubes de carbone) et de PP / G(graphite) montre une augmentation significative de la conductivité électrique. Cependant, les nanocomposites PP / TrGO ne montrent pas de changement dans la conductivité électrique après avoir subi un recuit, possiblement à cause de la structure rugueuse « wrinkled structure » qui produit une augmentation considérable de la résistance à la réorientation au cours du recuit. En ajoutant une seconde structure de carbone (CNT) pour les composites PP / TrGO, une augmentation de la conductivité peut encore être observée.

Dudić et Col.[19] . ont noté que le recuit de l'iPP au dessus de $T_a=335K$, conduit à l'apparition de la phase α caractérisée par une basse température de fusion. D'autres travaux ont démontré que les valeurs des températures de fusion ainsi que les valeurs d'enthalpies de cette phase ont tendance à saturer avec l'accroissement de la température de recuit. Ces températures de saturation sont, généralement, au dessus de la température de recuit de 10K, tandis que les enthalpies augmentent avec la température de recuit. Ces changements de propriétés sont étroitement liés à la présence d'une phase smectique.

Un recuit court (< 30 minutes) à une température de 370K favorise la croissance des cristaux de la phase α , tandis que plus hautes températures de recuit conduisent à des lamelles plus épaisses.

Références bibliographiques

- [1] : Qiu Z , Ikehara T, Nishi T, «Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide) » ,Polymer (Guildf), 2799–2806 ,44 (2003) .
- [2] : <http://thesis.univ-biskra.dz/896/3/chap%201.pdf>
- [3] : MecherI F, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires », thèse de Master académique, Université de Ouargla, (2014).
- [4] : Ahn Y U, and al, Mater L, 143, 4578 (2003).
- [5] : Berger H, Tang H, Levy F, Crystal J, Growth J, 108, 103 (1993).
- [6] : Castaneda L, Alonso J C, Ortiz A, Andrade E, Saniger J M, Bañuelos J G, Mater, Chem, Physics ,938,77 (2002).
- [7] : Fujishima A, Honda K, Nature, 238 (1972).
- [8] : Boelter F, Simmons C, Hewett P, « 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, p194-209,(2010) .
- [9] : Simon-Deckers A, « Effets Biologiques De Nanoparticules Manufacturées : Influence De Leur Caractéristiques », thèse de doctorat, Paris, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, (2008).
- [10] : Feng X, Zhai J, Jiang L, « The Fabrication And Switchable Superhydrophobicity Of TiO₂ Nanorod Films », Angewandte Chemie (International ed. In English), 44, p5115–5118, (2005).
- [11] : Varghese O, « Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes », Sensors and Actuators B, Chemical ,93, p 338–344, (2003).
- [12] : Bach U, Comte P, Moser J E, Weisso F, Grätzel M, « Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies », Nature, 395, p 583-585, (1998).

- [14] : Miao L, Qiu Z, Yang W, Ikehara T, Fully biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) /poly (ethylene succinate) blends : Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* , 68 :446–57, (2008).
- [15] : Se 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 (3hydroxybutyrate- co -4-hydroxybutyrate) (P3/4HB) bleds, *J Appl Polym Sci*, 117 :838-48, (2010).
- [16] : Bianco A, Calderone M, Cacciotti I, Electrospun, « PHBV/PEO co-solution blends : Microstructure, thermal and mechanical properties », *Mater Sci Eng C*, 33 :1067–77, (2013).
- [17] : Pietro R, Vetrano B, Acierno D, Mauro M, « Thermal and Structural Characterization of Biodégradable Blends Filled With Halloysite Nanotubes », *Poly,Compos* ,34 :1460–70, (2012).
- [18] : Paola S, Dominico A, Pietro R, « Photooxidative Weathering of Biodegradable Nanocomposite Films Containing Halloysite », *Poly, Compos*,(2015).
- [19] : Esthappan S K, Kuttappan S K, Joseph R, « Thermal And Mechanical Properties Of Polypropylene/Titanium Dioxide Nanocomposite Fibers », *Materials and Design*, 37, p 537–542, (2012).
- [20] : Mina Md F, Seema S, Matin R, Raha man Md J, « Improved Performa Nce Of Isotactic Polypropylene/Titanium Dioxide Composites : Effect Of Processing Cond Itions And Filler Content », *Polymer Degradation and Stability*, 94, p 183–188, (2000).
- [21] : Bhuiyan A H, Mina M F, Seema S, Khan M M, « Structural, Elastic And Thermal Properties Of Titanium Dioxide Filled Isotactic Polypropylene », *Journal of polymer research*, 18, p 1073-1079, (2011).
- [22] : Esthappan S K, Kuttappan S K, Joseph R, « Effect Of Titanium Dioxide On The Therm Al Ageing Of Polypropylene », *Polymer Degradation and Stability* ,97, p615–620, (2012).
- [23] : Wacharawichanant S, Thongyai S, Siripattanasak T, Tipsri T, « Effect Of Mixing Conditions And Particle Sizes Of Titanium Dioxide On Mechanical And Morphological Properties Of Polypropylene/Titanium Dioxide Composites », *Iranian Polymer Journal*,18,

p607-616, (2009).

- [24] : Ammar Mouhoub W, « Amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et physiques d'un composite a base de polypropylène charge par du dioxyde de titane : role du traitement thermique et de l'épaisseur », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, (2014).
- [25] : Serrano C, Ressia J A, Vallés E M, « Interfacial agent effect on rheological response and crystallite characteristics in germicidal polypropylene/titanium dioxide nanocomposites », *Polymer international*, 61, p 1655–1665, (2012).
- [26]: Altan M, Yildirim H, Uysal A, « Tensile Properties Of Polypropylene/Metal Oxide Nano Composites », *The Online Journal of Science and Technology*, 1, p 25-30, (2011).
- [27]: Wacharawichanant S, Thongyai S, Siripattanasak T, Tipsri T, « Effect Of Mixing Conditions And Particle Sizes Of Titanium Dioxide On Mechanical And Morphological Properties Of Polypropylene/Titanium Dioxide Composites », *Iranian Polymer Journal*, 18, p607-616, (2009).
- [28]: Bhuiyan A H, Mina M F, Seema S, Khan M M, « Structural, Elastic And Thermal Properties Of Titanium Dioxide Filled Isotactic Polypropylene », *Journal of polymer research*, 18, p 1073-1079, (2011).
- [29]: Li D, You Y, Li R, Deng X, « Effects of Nanometer-TiO₂ Surface Modification and Concentration On the Mechanical Performances of polypropylene /polyamide Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene composite », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32, p 1820, (2013).
- [30]: Altan M, Yildirim H, « Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Polypropylene/TiO₂ Nano-Composites: Effects of Surface Modification », *Journal of Materials Science & Technology*, 28, p 686–692, (2012).
- [31]: Altan M, Yildirim H, « Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene and High Density Polyethylene Matrix Composites Reinforced with Surface Modified Nano Sized TiO₂, World A, Particles » « Développement de Conducting Polymers for Separations », Thèse de Doctorat, Université de Wollongong - New South Wales, Australie, (2010).
- [31] :Wu H, Li X, Chen J, « Reinforcement And Toughening Of Polypropylene/Organic Montmorillonite Nanocomposite Using B-Nucleating Agent And Annealing », *Composites*:

Part B,44, p 439–445, (2013).

[32] : Koch T, Seidler S, Halwax E, « Microhardness Of Quenched And Annealed Isotactic Polypropylene », Journal of Materials Science & Technology , 42, p 53185326,(2007).

[33] : Han L , Li X, Li Y, « Influence Of Annealing On Microstructure And Physical Properties Of Isotactic Polypropylene/Calcium Carbonate Composites With B-Phase Nucleating Agent », Materials Science and Engineering A, 527, p3176–3185,(2010).

Chapitre IV

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physicochimiques des matériaux utilisés sont fournies, suivies par la présentation des méthodes de mise en œuvre des échantillons à base de PHBV et du polypropylène.

IV 1. Matériaux utilisés

IV 1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (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. Le PHI 002 est recyclable, compostable industriellement selon la norme **ASTM D6400** et spécifiquement élaboré pour les applications d'injection moulage.



Figure IV.21 : Les granulés du PHBV vierge.

Tableau IV.10 : Caractéristiques de PHBV [1].

	Méthode	Unité	Valeur
Propriétés Générales			
Densité	ISO 1183	/	1.25
MFI (190°C ; 2.16kg)	ISO 1133	g/10min	5-15
Propriétés optiques	/	/	Opaque
Propriétés thermiques			
Température de fusion	DSC	°C	170-176
HDT Méthode B120	ISO 75-2	°C	73
Vicat méthode A50	ISO 306	°C	124
Propriétés mécaniques			
Contrainte de traction au seuil élastique	ISO 527	MPa	31
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	39
Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	2
Module en flexion	ISO 178	MPa	3520-4170
Choc Charpy (entaillé)	ISO 179	Kj/m ²	1.3
Dureté (15s)	ISO 868	Shore D	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.22 : Les granulés du PP vierge

Les principales propriétés de ce polypropylène, telle qu'elles sont présentées sur la fiche technique du fournisseur, sont résumées dans le tableau IV. 11

Tableau IV.11 : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P).

Propriétés typiques	Norme	Unité	Valeur
Propriétés physiques			
Indice de fluidité (230°C, 2.16 kg)	ISO 1238	g/10 min	3
Densité	ISO 1183		0,9
Propriétés mécaniques			
Module de flexion	ISO 790A	MPa	1480
Contrainte au seuil d'écoulement	ISO 638	MPa	35
Allongement au seuil d'écoulement	ISO 638	%	11,5
Résistance aux chocs Izod (Notched) à 23°C	ISO 256	J/m	35
Dureté shore D	ISO 785	Rockwell	102R
Propriétés thermiques			
Point de fusion		°C	175
Point de ramollissement Vicat (9.8 N)	ISO 1525B	°C	155

IV 1.3. L'anhydride maléique

La structure moléculaire de l'anhydride maléique est représentée sur le Schéma IV.1 et ses principales caractéristiques sont résumées sur le tableau IV.13.

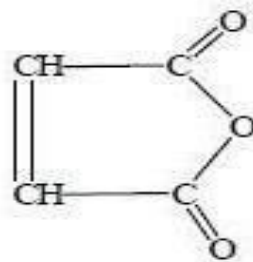


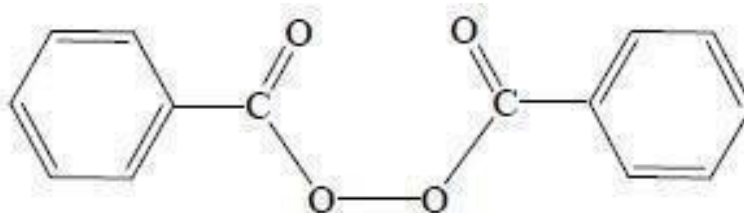
Schéma IV.1: Structure moléculaire de l'anhydride maléique (MA)

Tableau IV.12 : Caractéristiques de l'anhydride maléique.

la formule chimique	$C_4H_2O_3$
La masse moléculaire	98,06 g/mol
Le point de fusion	52 -54 C°
La pureté	99,5 %

IV 1.4. Le peroxyde de benzoyle

La réaction de greffage du polyhydroxycanoate sur « MA » a été initiée en utilisant le peroxyde de benzoyle, sa structure moléculaire est présentée en schéma IV. 2 et ses principales caractéristiques sont données sur le tableau IV.12.

**Schéma IV.2 :** Structure moléculaire du peroxyde benzoyle.**Tableau IV.13 :** Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle.

La formule chimique	$C_{14}H_{10}O_4$
La masse moléculaire	242,23 g/mol
Le point de fusion	103-105 C°
L'absorption d'eau	25 %

IV 1.5. Le dioxyde de titane (TiO₂)

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/cm³, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieure à 50 µm.

IV 1.6. Préparation des mélanges par extrusion

Deux 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 8 mn 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.14

Tableau IV.14 : 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 ₂	0	0	0	0,1	0	0,1

F1 = PHBV Vierge

F2= PP Vierge

F3 = Formulation avec 30% de PP et 70% de PHBV

F4 = Formulation avec 30% de PP, 69% de PHBV, et 1% de TiO₂

F5 = Formulation avec 30% de PP, 68.8% de PHBV, 1% de AM et 0.2% de POB

F6 = Formulation avec 30% de PP, 67.8% de PHBV, 1% de AM, 0.2% de POB et 1% de TiO₂



Figure IV.23 : Photos de la mini extrudeuse bis- vis co-rotative

IV 1.7. Traitements thermiques des échantillons

IV 1.7.1. Mode opératoire du traitement thermique par recuit

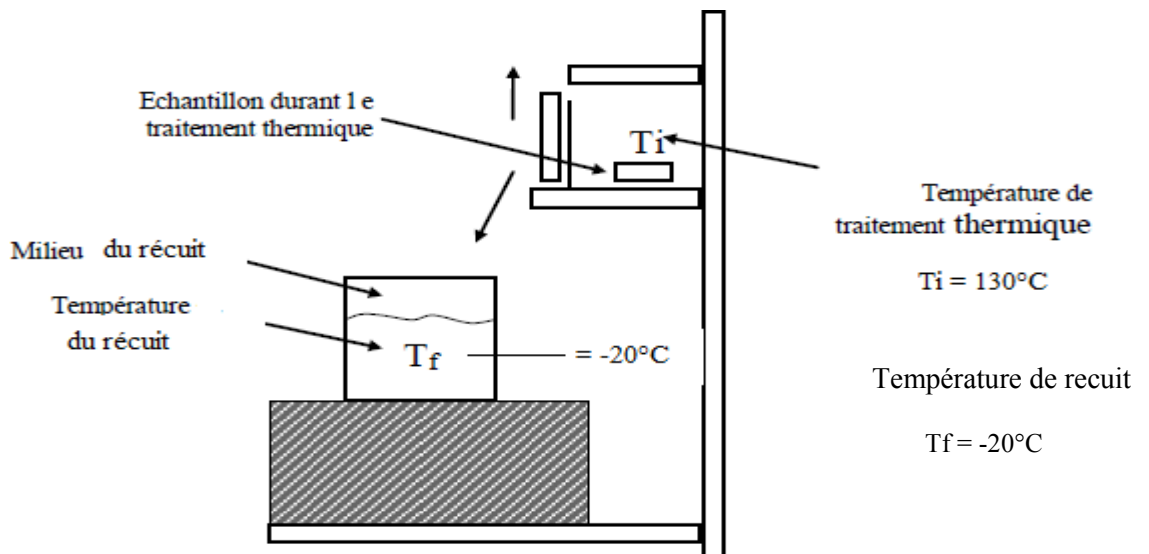


Figure IV.24 : Schéma du traitement thermique par recuit

Les échantillons du PP, PHBV et leurs mélanges chargés avec l'anhydride maléique et le dioxyde de titane, subissent un traitement thermique dans une étuve à 130°C durant 1h30, pour permettre à toutes orientations moléculaires de se relaxer, puis trempés rapidement dans l'eau à -20°C .

Le temps de transfert des éprouvettes à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau doit être le minimum possible. Les éprouvettes vont séjourner dans le bain pendant 5 minutes.

IV.2. Techniques de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description, des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons, à savoir :

- L'analyse spectrale IR à transformée de Fourier (IRTF).
- Les propriétés thermiques : l'analyse thermogravimétrie (ATG/DTG).
- Les propriétés mécaniques : teste de traction. ➤ Propriétés rhéologiques : indice de fluidité ➤ Les propriétés physiques : perméabilité à l'eau.

IV.2.1. Caractérisation spectroscopique

❖ Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge (IR) à transformé de Fourier (IRTF) est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber [2] .

$$A = \epsilon.l.C$$

Avec :

- C : concentration de l'espace absorbante (mol.m).
- l : longueur de trajet optique (m).
- ϵ : coefficient d'extinction molaire de l'espace absorbée.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transforme de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications

de structure des polymères résultant le traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

Le spectre IR-TF ont été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « **SHIMADZU FTIR-8400S** », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans le domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des films de 150 μm d'épaisseur.

Nous exposons l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge (IR). Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. On traite le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibra-rotationnelle. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit.



Figure IV.25 : Spectromètre infrarouge.

IV.2.2. Caractérisation thermique

❖ Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants [3].

La décomposition thermique des formulations étudiées a été enregistrée dans un intervalle de température 25-700 °C à 10°C/mn et sous flux d'azote à l'aide d'un appareil **SETARAM TGDTA92**.



Figure IV.26 : L'appareil d'analyse ATG/DTG.

IV.2.3. Caractérisation mécanique

❖ 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 laquelle 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.27, représente la courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères en général.

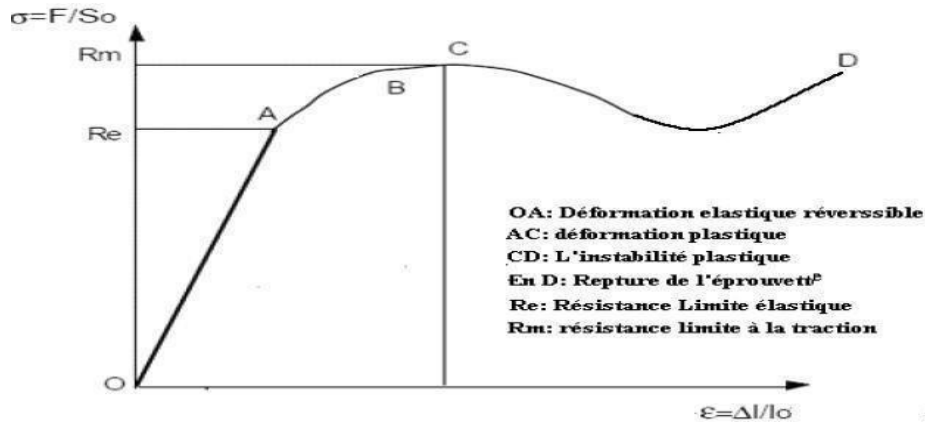


Figure IV.27 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.

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 donnée par la formule suivante :

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

Avec :

- δ : 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 :

- ε : 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.28.

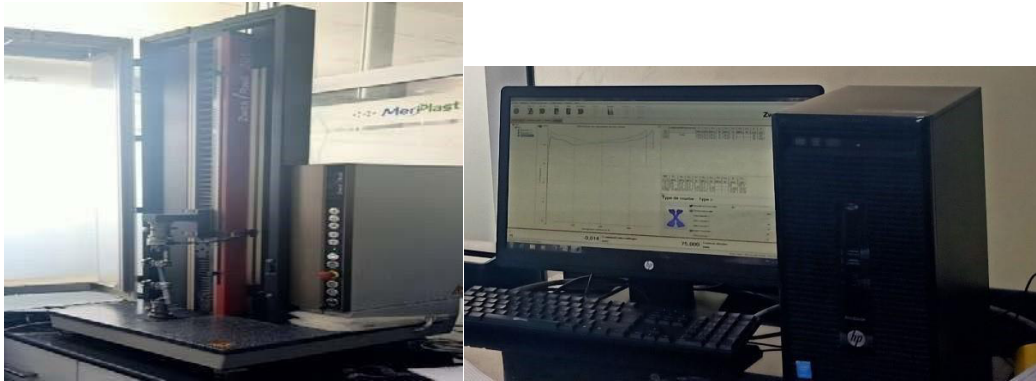


Figure IV.28 : Photo de la machine de traction utilisée

IV.2.3. Caractérisation rhéologique

❖ 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.29 : Appareillage de mesure de l'indice de fluidité.

Références bibliographiques

[1] : Fiche Technique Nature Plast, PHI 002.

[2] : Lasmi S, « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène », Silic, université setif,1, (2014).

[3] : Marois Y, Zhang Z, Vert M, et coll, biomed J,mater, Res,(2000).

Chapitre V

Résultats et Discussions

V.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La comparaison des spectres FTIR (Absorbance en fonction du nombre d'ondes) des films vierges et traités, du (PHBV, PP, PHBV / PP, PHBV/PP/MA, PHBV /PP/TiO₂, PHBV /PP/MA/TiO₂) trempés à une température -20 °C sont représentés respectivement dans les figures ci-dessous :

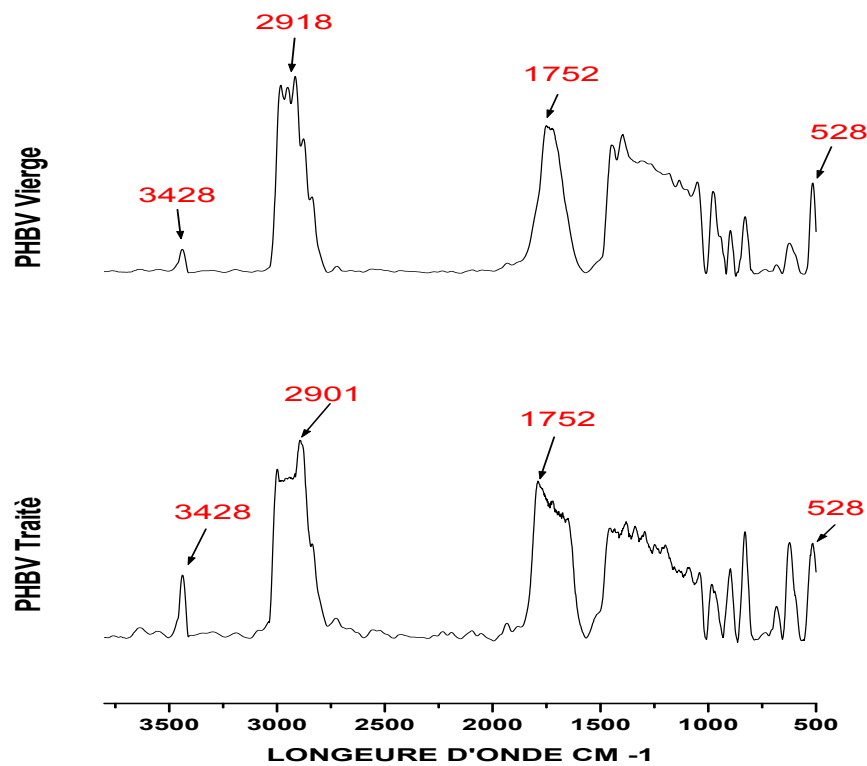


Figure V.30 : Spectres IRTF de PHBV vierge et PHBV traité

La figure V.30 présente le spectre IRTF du PHBV vierge et PHBV traité respectivement, le spectre du PHBV vierge révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment.

- Un pic assez étroit situé à 3452 cm⁻¹ caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison -OH,
- Une série de bandes avec des pics centrés à 2994 cm⁻¹, 2942 cm⁻¹ et 2895 cm⁻¹ ; attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH₃, d'élongation symétrique du groupement CH₂ et de l'élongation symétrique du CH₃ ;
- Une bande très intense centrée à 1752 cm⁻¹ attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters,

- Une très large bande avec des pics à 1471 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} et 1302 cm^{-1} correspondants respectivement aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement $\text{C}=\text{O}$ des esters, à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{H}$;
- Une série de pics entre 1000 cm^{-1} et 800 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons $\text{C}-\text{C}$.

La comparaison des deux spectres de PHBV traité avec celui du PHBV vierge révèle l'existence des mêmes bandes d'absorption. Cependant, on observe un léger changement de la bande des carbonyles situé à l'entour de 1752 cm^{-1} et une augmentation de la bande d'absorption des groupements OH située à l'entour de 3400 cm^{-1} . Cette évolution est probablement due à l'évaporation des molécules d'eau piégée dans la structure de la matrice dumélange [1,2].

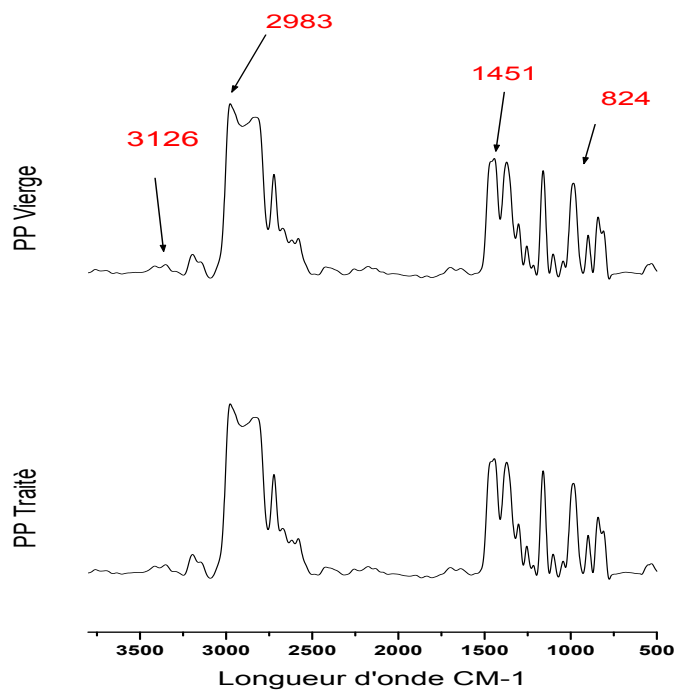


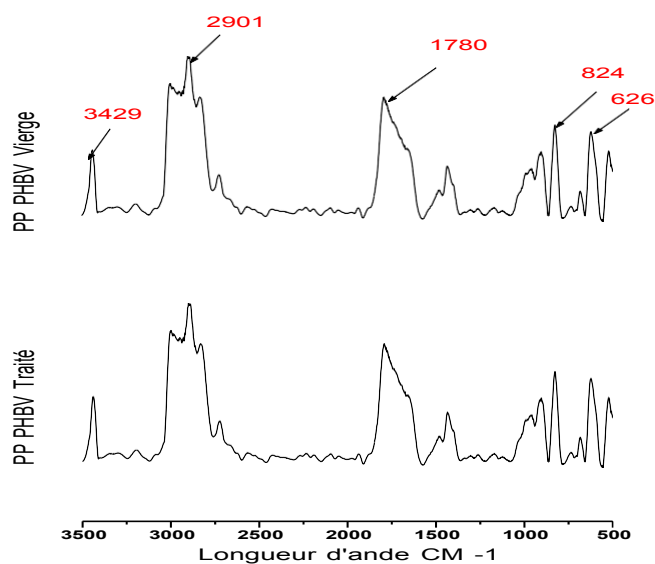
Figure V.31 : Spectre IRTF du PP vierge et PP traité

A partir du spectre IRTF du PP représenté dans la figure V.31 on distingue Les principales bandes d'absorption du polypropylène qui sont résumés dans le tableau V.15 [3].

Tableau V.15 : Les principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène

Fréquence de vibrations (cm^{-1})	Attribution	
2955	CH_3	Elongation asymétrique
2916	CH_2	Elongation asymétrique
2840	CH_3	Elongation asymétrique
1465	CH_2	Déformation de cisaillement
1375	CH_3	Déformation symétrique
1200	C-C	Déformation en élongation
1156	CH_3	Balancement

A partir du spectre figure 31, on observe après traitement du PP révèle l'existence des mêmes bandes d'absorption, cependant, le traitement thermique n'a pas affecté la structure chimique.

**Figure V.32** : Spectres IRTF de PP/PHBV vierge et PP/PHBV traité

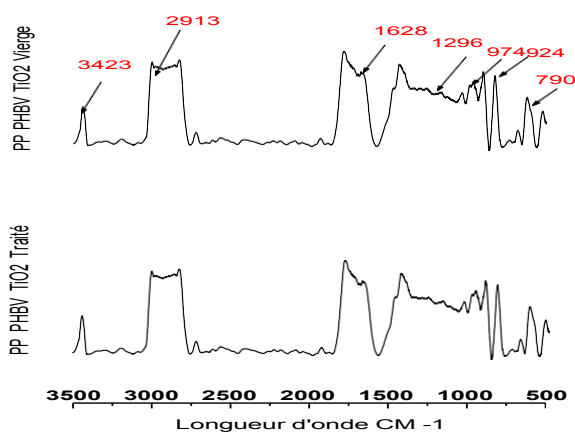


Figure V.33 : Spectres IRTF de PP/PHBV/TiO₂ vierge et PP/PHBV/TiO₂ traité

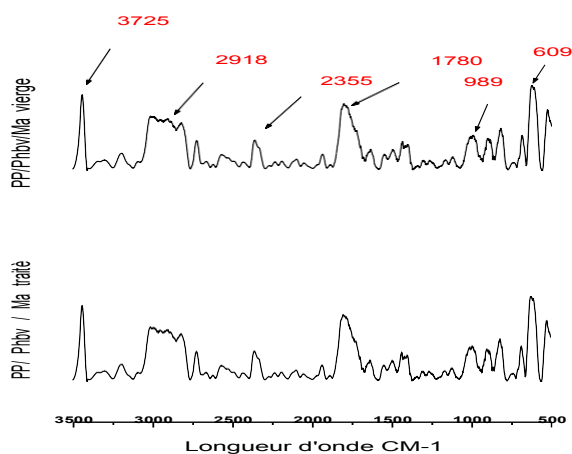


Figure V.34 : Spectres IRTF de PP/PHBV/MA Vierge et PP/PHBV/MA Traité

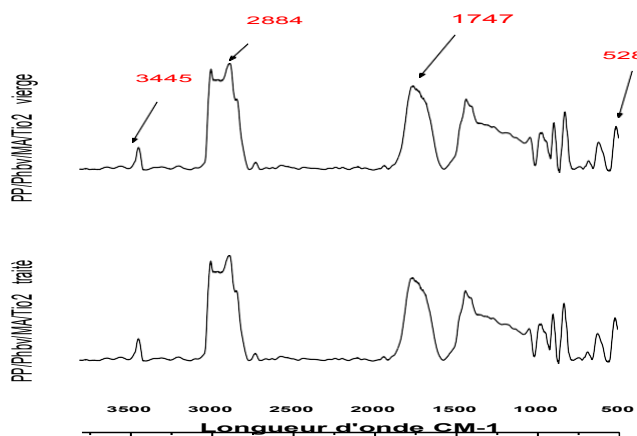


Figure V.35 : Spectres IRTF de PP/PHBV/ TIO₂/MA Vierge et PP/PHBV/ TIO₂/MA Traité

D'après les figures (V. 32 .33.34 et 35) on observe que les spectres IRTF des différents mélanges avant le traitement thermique présentent les mêmes bandes d'absorption. Cependant la présence de l'anhydride maléique et de dioxyde de titane montre plusieurs changements dans les bandes d'absorptions et leurs intensités ce qui confirme l'existence d'interactions moléculaires entre le PP/PHBV et l'AM et le TiO₂ durant le processus de préparation.

Dans le cas du traitement thermique, les spectres IRTF des différentes formulations présentent mêmes bandes d'absorption, cependant, le traitement thermique n'a pas affecté la structure chimique cela explique que le traitement thermique est un traitement physique permet à toutes orientations moléculaires de se relaxer.

V.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

La stabilité thermique est définie comme la température maximale supportée par le matériau sans perte de masse irréversible. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG) de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics, Les figures 36 et 37 illustrent, respectivement, les courbes de décomposition thermique (TG) et les courbes de leurs dérivées du Premier ordre (DTG) pour le PP /PHBV, les températures caractéristiques les plus importantes des différents matériaux

D'après la figure 36 la perte de masse du PP et du PHBV a eu lieu à une seule étape régulière, pour atteindre vers la fin de très faibles masses qui sont de l'ordre de 0,85 pour le PP et 1,35 pour le PHBV ces résultats sont confirmés en figure 37 par la présence d'un seul pic dans la courbe DTG correspondante, ceux résultats sont en accord avec ceux trouvés en littératures [4,5].

il peut être remarqué que le PP se montre plus stable que le PHBV ou la différence entre les températures correspondantes au début de leur dégradation est d'environ 80°C pour le PP (T₅= 421°C) et de (T₅= 262°C) pour le PHBV, d'autre part, la décomposition du PP a eu lieu sur un intervalle de température plus grand que celui du PHBV, ce qui indique que la réaction de décomposition du PHBV est plus rapide que celle du PP. Donc la dégradation thermique du PHBV aboutit à une grande perte de masse de (96%) que le PP (98%)

D'après les littératures [6,7,8]. La dégradation thermique du PP se produit par un clivage aléatoire des chaînes et suit un mécanisme radicalaire. Les principaux produits de pyrolyse sont

des séries homologues d'alcènes, d'alcane et des diènes [9]. Cependant la dégradation du PHBV est plus complexe sa dégradation à des températures supérieures à 200 °C comprend des réactions de trans-estérification intramoléculaire, qui conduisent à la formation des oligomères cyclique et acrylique, ainsi que des et fragmentation qui conduisent à l'acétaldéhyde et au dioxyde de carbone.

Concernant les mélanges PHBV/PP, les courbes thermogravimétriques montrent pour toutes les formulations, un processus de dégradation en deux étapes, confirmé par les courbes DTG figure V.38. par la présence de deux pics distincts. La température du premier pic de décomposition se trouve à proximité du pic du PHBV pur alors que le 2ème pic est proche de celui du PP pur. Ainsi la perte de masse initiale du mélange PHBV/PP est principalement due à la décomposition du PHBV tandis que la deuxième étape de dégradation thermique est due à la décomposition du PP. De telles constatations ont été faites au cours de la dégradation thermique des mélanges étudiés par [17,18]. Ces auteurs suggèrent que la dégradation thermique de chaque composant des mélanges étudiés se fait indépendamment c'est-à-dire qu'elle n'est pas affectée par la présence de l'autre composant.

Les quantités négligeables des masses résiduelles à 600°C obtenues après la seconde étape de la décomposition, indique une dégradation complète des matériaux, quoique le résidu au-delà de 600°C augmente avec l'augmentation de la teneur en PHBV.

D'après les résultats du tableau des différentes formulations du mélange PP/PHBV comptabilisé et chargé avec TiO₂, on observe un décalage de la température de début de décomposition vers des valeurs plus élevés [10 ,11]. Ceci indique l'amélioration de la stabilité thermique de la matrice PP/PHBV, Cela est expliqué par un effet barrière thermique des particules de TiO₂ qui a lieu tous au long de ce processus de dégradation [12].

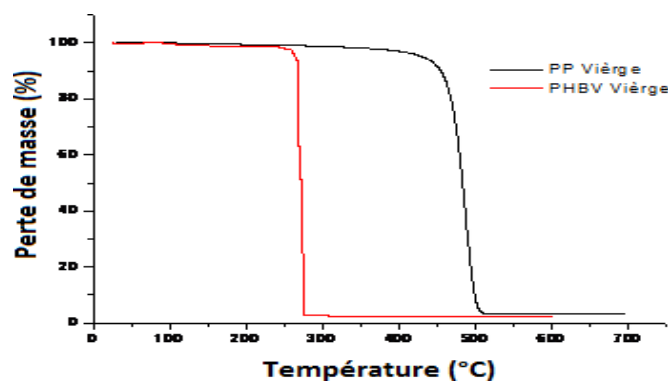


Figure V.36 : Thermogrammes ATG du PHBV et PP vierge

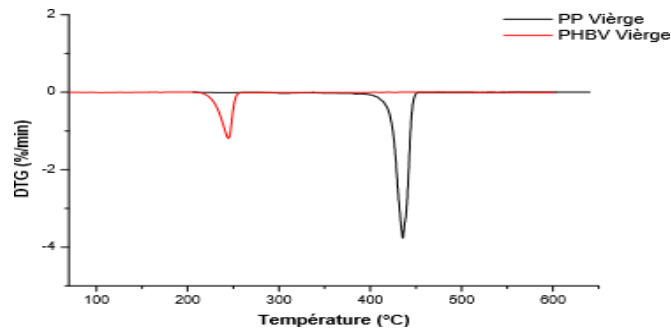


Figure V.37 : Thermogrammes DTG du PHBV et PP vierge

Tableau V.15 : Résultats thermiques de l'ATG/DTG.

Sample	T _d (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	V _{max} (%/min)	Taux de résidu (%)
F1	262	272	280	1.17	1.35
F2	421	434	440	3.41	0.85
F3	184	270	268	3.5	1.25
F4	232	270	269	4.94	1.6
F5	238	273	270	4.17	1.85
F6	243	270	272	5.28	8.68
Traités					
F3	251	273	272	5,60	0,45
F4	248	271	267	4,46	4,86
F5	244	272	271	5 ,32	0,73
F6	251	277	283	1 ,58	0,51

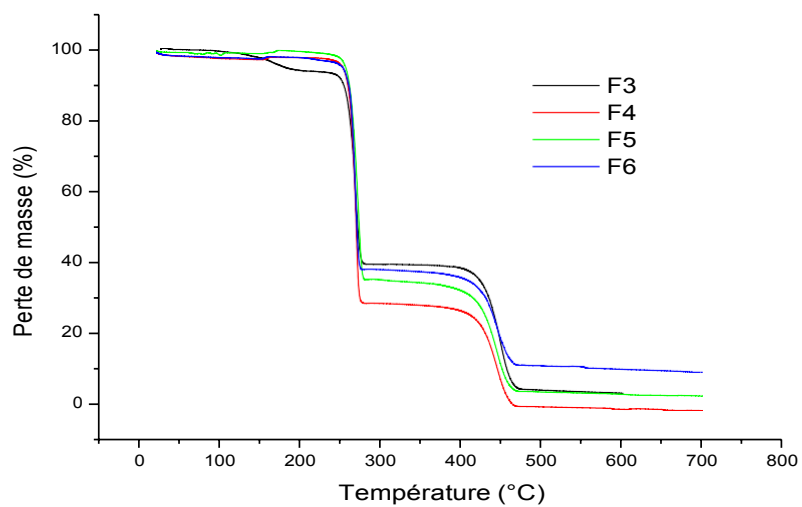


Figure V.38 : Thermogrammes ATG des formulations (F1,F2,F3,F4,F5,F6) non traité

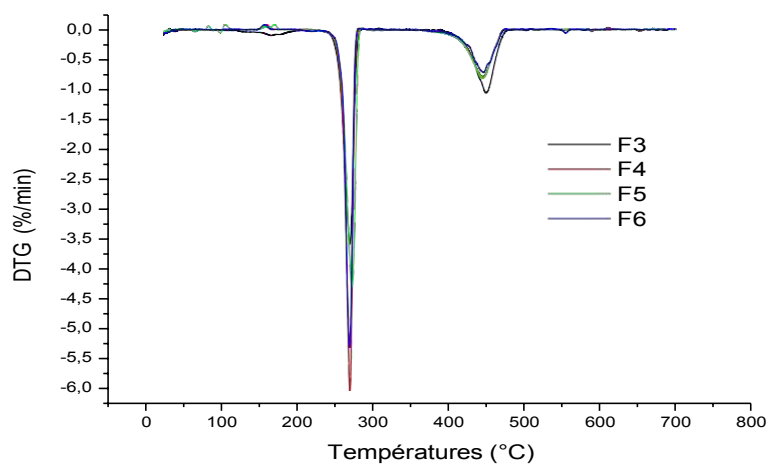


Figure V.39 : Thermogrammes DTG des formulations (F1,F2,F3,F4,F5,F6) non traité

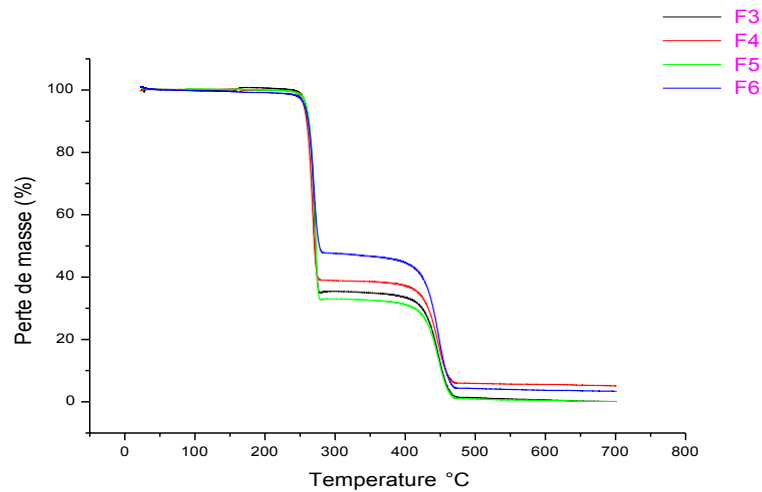


Figure IV.40 : Thermo grammes DTG des formulations (F1,F2,F3,F4,F5,F6) traité

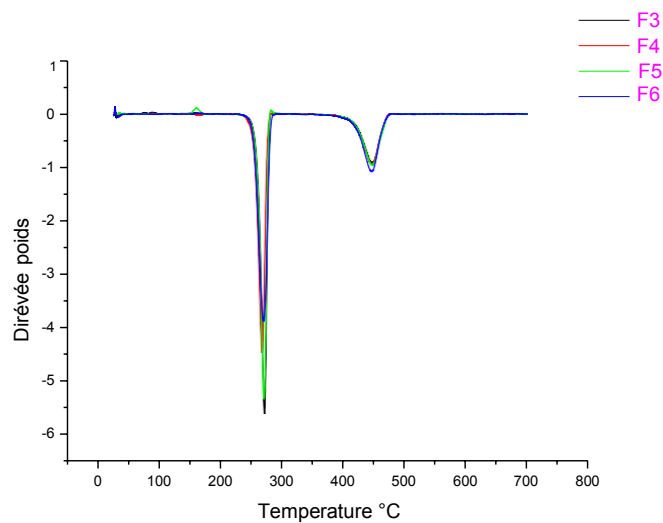


Figure V.41 : Thermo grammes DTG des formulations (F1, F2, F3, F4, F5, F6) traité

Les courbes ATG et DTG des formulations traitées sont présentés en figure V.40 et V.41, nous observons clairement que les profils de dégradation thermique suivent une même tendance (deux perte de masse) que précédemment. D'après les résultats du tableau on remarque qu'après le recuit des mélanges (F3, F4, F5, F6) conduit à une augmentation de température de début de dégradation (T_d), Cette constatation montre que le recuit à -20°C a une bonne tenue en température. Ceci peut être attribué au volume libre important qui empêchent le dégagement des produits volatiles Ceci est probablement dû une bonne stabilité thermique à cette température [13].

V.3 Test de traction

La caractérisation mécanique des composites est réalisée par le test de traction qui nous a permis de déterminer le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte qui est traduit par le module d'Young, l'allongement et la contrainte à la rupture. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations et de déterminer la nature du matériau (rigide ou souple).

➤ **FNT = formule non traitée** , **FT = formule traitée.**

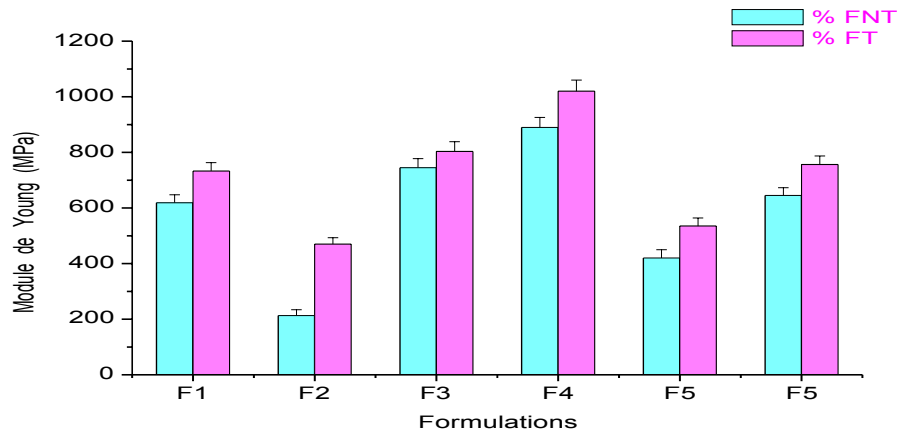


Figure V.42 : Évolution du module d'Young

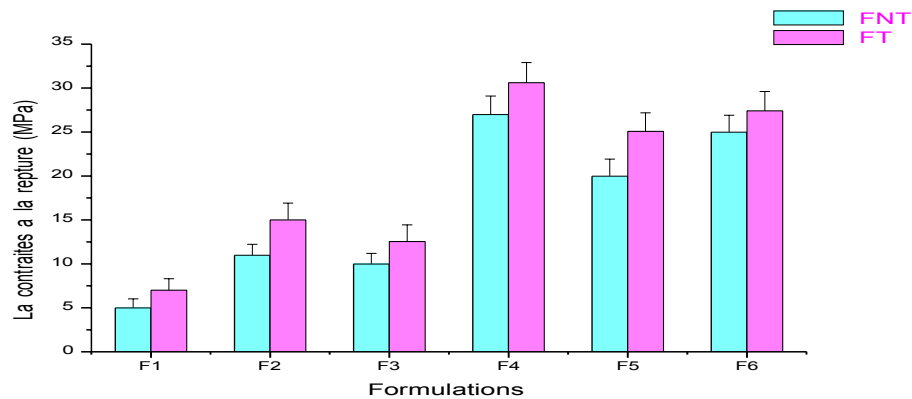


Figure V.43 : Évolution de la contrainte à la rupture

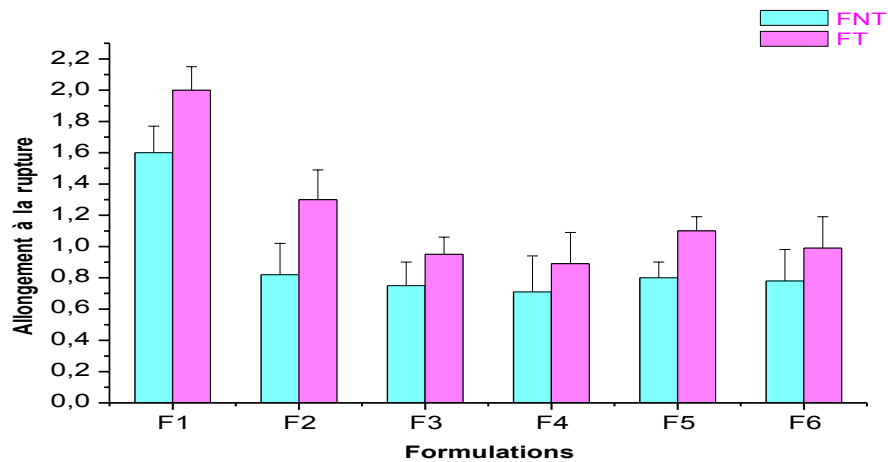


Figure V.44 : Évolution de l'allongement à la rupture

Le traitement thermique induit des variations importantes dans les propriétés mécaniques. Les résultats de la contrainte à la rupture figure V.42, sont élevés par rapport aux valeurs des mélanges vierges. Des résultats similaires ont été trouvés par Steer & Rietch [14]. Ils ont montré que le recuit a un effet sur la contrainte, ils ont trouvées les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc c'est probablement les contraintes d'origines structurales, cela s'explique en grande partie par le gain important de cristallinité liée à ce traitement thermique même explication ont été trouvé par R.Saffel et al [15].

Concernant les résultats du module de young illustré en figure V.43, on observe une augmentation après traitement. Cette dernière peut être expliquée par le fait que les chaînes sont allongées et la rigidité est importante. Puisque le module est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie d'interaction, celui-ci est d'autant plus élevé que la cohésion est proche de son optimum [16, 17].

On remarque que la valeur de l'allongement à la rupture figure V.44, augmente pour les formulations traitées. Et comme les valeurs de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) sont minimales cela veut dire que la ductilité sous ces dernières conditions est très faible. Même résultat ont été trouvé par Argon et al [18]. Ils ont réalisé une série d'expériences portant sur des polymères hautement cristallisables, dans ces matériaux la phase amorphe est dispersée et allongée entre la phase cristalline, Ils ont trouvé que la phase cristalline se déforme par glissement cristallographique, car la phase amorphe permet un glissement actif à longue

distance dans les cristallites. Les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits, qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées [19,20].

V.4. Mesures de l'Indice de Fluidité

L'indice de fluidité (IF ou MFI) est le test le plus couramment utilisé dans l'industrie des polymères et parfois la seule information rhéologique utilisée [21]. Il est indicatif des caractéristiques d'écoulement et donc de la transférabilité du polymère à l'état fondu [22].

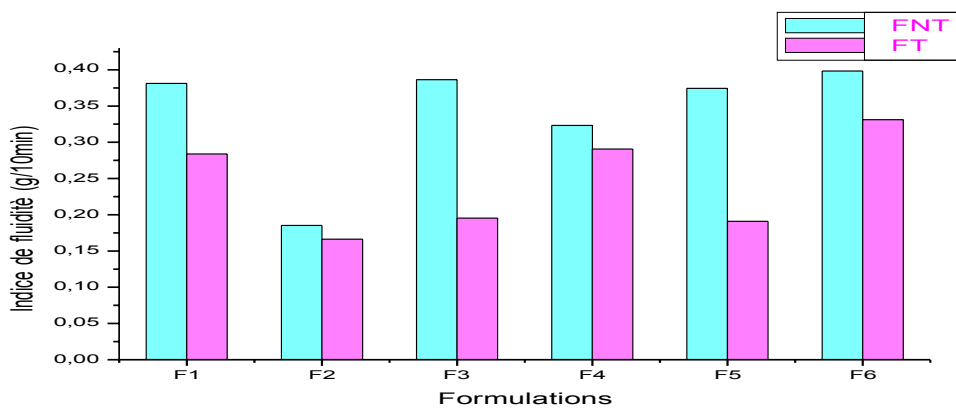


Figure V.45 : Évaluation de l'indice de fluidité

Tableau V.16 : les valeurs du teste de l'indice de fluidité des films (F1, F2, F3, F4, F5, F6)

Echantillons	MFI (g/10min) vierge	MFI (g /10min) traité
F1	0,3812	0.2840
F2	0 ,1854	0.1665
F3	0.3865	0.1955
F4	0.3233	0.1910
F5	0.3745	0.2908
F6	0.3983	0.3318

La figure 45, illustre clairement que le traitement de différentes formulations (F1, F2, F3, F4, F5, F6) provoque une diminution d'une manière considérable des valeurs de l'indice de fluidité après traitement thermique. Des résultats similaires en été trouvé par V. MASSARDIER [22]. Ils ont attribué cette diminution à l'augmentation de la masse moléculaire de ses derniers, ce résultat peut s'expliquer par le développement des interactions à l'interface entre les composants

de ces mélanges, ces interactions peuvent être d'ordre physique. Les liaisons d'ordre physiques sont associées à la diminution de la tension interraciale entre les composants des mélanges, peuvent aussi affecter le mouvement des chaînes polymériques, et par conséquent, augmenter la viscosité du mélange, et ainsi réduire la mobilité des chaînes et les valeurs du MFI.

Références bibliographiques

- [1] : Benaniba M.T , par du dioxyde de titane : role du traitement thermique et de l'épaisseur « amélioration des propriétés thermique et mécaniques et physiques d'un composite a base de polypropylène charge magister », université ferhat abbas Sétif ,(2014).
- [2] : Evaerx kandare, « Study of the thermal de ccm posit cm of flame retaded uns aiturated polyester resms ,polymer de degradation and stasility, (2006).
- [3] : Karger-Kocsis J, Varga J, « Polypropylene : Structure, Blends and Composites », In Structure and Morphology, Chapman & Hall, London, (1995).
- [4] : Boukerrou A, Krim S, Djidjelli H, Ihamouchen C, Martinez J, Juan, « Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour, study and characterization of composites materials », Journal of Applied Poly Sci,122, 1382–1394, (2011).
- [5] : Li X, H hang, Li J, Su J L, Zou Su J, Komarneni S, Wang Y, Improing the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene, Applied Catalysis A General 455, 114-121, (2013).
- [6] : Zong R, Wang Z, Liu N, Hu Y, Liao G, « Thermal de gradation Kinetics of polyethylene and silane-crsslinked polyethylene », Journal of applied poly sci,98(3), 1172-1179, (2005).
- [7] : Borah J, Chakib T, « Effect oforgano-montmorillonte addition on the dynamic and capillary rheology of Lldpe/ema blends », Applied Clay Sci, 59, 42-49, (2012).
- [8] : Smith C, Les mesures pyrolyse, In : Recueil des technique instrumetales pour la chimie analytique, (1997).
- [9] : Omura M, Shirai Y, Nishida H, Endo T, « Thermal degradation behavior of poly (lactic acid) in a blend with polyethylene », Industrial engineering chemistry research, 45(9), 2949-2953, (2006).
- [10] : Grisa A, Zeni M, Structural Analysis of (LDPE) and (HDPE) Films Bioderated in Sanitary Landfill-II Macromolecular Syposia, 245-246(1), 607-610, (2006).
- [11] : Zhang B, Chen J, Zhang X, Shen C, « Crystal Morphology And Structure Of β -Form Of Isotactic Polypropylene Under Supercooled Extrusion », Journal of Applied Poly Sci,120, p

3255–3264, (2011).

[12]: Kakudo M, Kasai N, X-Ray Diffraction by Polymers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1972).

[13] : Nishimoto S, Kagiya T, Material Design of Radiation Resistant Polypropylene: Part II, Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment, Polymer Degradation and Stability ,14, p199–208, (1986).

[14] : Rouabah F, Fois M, Ibos L, Boudenne A, Picard C, Dadache D, Haddaoui N, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II : Influence of titanium dioxide content and free quenching on pigmented Polycarbonate », Journal of Applied Poly Sci, 106, p, (2007).

[15]: Norton D R, Filger DT, « The spherulitic and lamellar morphology of melt crystallized isotactic polypropylene », Poly ,26, p704, (1985).

[16]: Argon A S, Bessonov M I, Linn L, Vanscon G L, «. Mödling of plastic deformation and evolution of anisotropy in semicristalline polymers », Mater, Sci, Eng, 189, p1- 35, (1994).

[17]: Bowden P B, Young R J, « Déformation mechanisms in crystalline polymers », Journal. Mat, Sci, 19, p2034, (1974).

[18]: Keller A, Pope D P, « Identification of structural processes in deformation of Polyethylene », Journal Mater, Sci, 6, p454, (1971).

[19]: Broutman L J, and Krishnakumar M, Polymer Engineering and Science, 116, p74, (1976).

[20]: Norton D R, Filger D T, « The spherulitic and lamellar morphology of melt crystallized isotactic polypropylene », Poly, 26, p704, (1985).

[21]: Argon A S, Bessonov M I, Linn L, Vanscon G L, « Modeling of plastic deformation and evolution of anisotropy in semicristalline polymers», Mater.Sci. Eng,189, p1- 35, (2005).

[22]: Macosko CW, Rheology: principles, measurements, and applications, Wiley-VCH, New York, (1994).

[23] : Abdel-Bary E M, Handbook of Plastic Films, Rapra Technology, Shrewsbury, (2003).

[24] : Massardier V, « Etat de l'art concernant la compatibilité des Matières plastiques », Rapport Final, Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires, Insa de Lyon, France, pp73, (2001).

[25] : Rouabah F, Fois M, Ibos L, Boudenne A, Picard C, Dadache D, and Haddaoui N, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II : Influence of titanium dioxide content and free quenching on pigmented Polycarbonate », Journal of Applied Poly, Sci, 109, p1505-1514, (2008).

Conclusion générale

L'histoire thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles qui affectent directement les propriétés des matériaux. D'une manière générale, nous pouvons dresser ici un bilan des principales conclusions et perspective.

➤ **Effet de recuit sur les propriétés mécaniques**

✓ Les résultats de la contrainte à la rupture sont élevés par rapport aux valeurs des mélanges vierges. Ils ont montré que le recuit a un effet sur la contrainte, pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc c'est probablement les contraintes d'origines structurales qui dominent.

- ✓ Concernant les résultats du module de young, nous avons observés une augmentation.

Cette dernière peut être expliquée par le fait que les chaines sont allongées et la rigidité est importante.

✓ La valeur de l'allongement à la rupture augmente pour les formulations non traitées. Et comme les valeurs de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) sont minimales cela veut dire que la ductilité sous ces dernières conditions est très faible

➤ **Effet de la température de recuit sur les propriétés thermiques**

a) **Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique montre que le recuit à -20°C a une bonne tenue en température. Ceci peut être attribué au volume libre important qui empêchent le dégagement des produits volatiles.

➤ **Effet du traitement thermique sur IRTF**

Les spectres IR des mélanges (PHBV, PP, PHBV / PP, PHBV/PP/MA, PHBV /PP/TIO₂, PHBV /PP/ MA/TIO₂) recuits à La température -20°C sont presque identiques pour tous les échantillons étudiés.

Comme perspectives à ce travail, il nous paraît important de développer les points suivants :

✓ Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres des techniques qui n'ont pas fait partie de notre étude expérimentale, telles que la mesure des contraintes résiduelles par les méthodes la DRX, DSC

✓ Il serait également intéressant d'appliquer l'étude de caractérisation par AMD pour confirmer l'existence de modes de relaxation et étudier la variation de l'intensité du pic alpha en fonction de la température de trempe.

✓ Mesure des propriétés thermo physiques par la méthode périodique pour voir l'application de ce mélange dans le domaine d'isolation.

✓ Il sera intéressant d'élargir l'effet de recuit avec des températures plus basses. Ceci permettra d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de recuit pour induire des contraintes structurales et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques des mélanges.

Résumé

Les polymères constituent une des classes les plus importantes, se substituant de plus en plus aux autres matériaux, à cause de leur faible densité et de leur faible coût de mise en œuvre (facilité et économie d'énergie). Dans ce mémoire nous avons étudié différents mélanges à base de PHBV avec les autres polymères ce qui nous a permis de développer un blende base PHBV et PP.

L'objectif de cette étude est d'avoir un mélange avec des propriétés améliorées.

Mot clés : PHBV, PP, polymères, blende

Abstract

Polymers are one of the most important classes, replacing more and more other materials, because of their low density and low cost of implementation (ease and energy saving). In this thesis we studied different PHBV-based blends with other polymers, which allowed us to develop PHBV and PP base blend.

The objective of this study is to have a mixture with improved properties.

Key words: PHBV, PP, polymers, blend.