



**REPUBLIQUE ALGERIENNE
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master II en génie des procédés

Option : Polymères et Composites

Thème

**Effet du vieillissement hydrolytique sur les propriétés des
biocomposites PHBV/Farine de grignons d'olive (OHF).**

Réalisé par :

BELGUENDOZ Ouarda

BOUABOUD Hamida

Encadré par :

ZAIDI Lynda

TOUATI Naima

Promotion 2014/2015

Remerciements

On tient à la fin de ce travail à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la foi et de nous avoir permis d'en arriver là.

On remercie infiniment M^{me} TOUATI Naïma et M^{me} ZAIDI Lynda nos encadrateurs pour nous avoir guidé et qui nous ont aidé jusqu'à la fin de ce travail.

Nos sincères remerciements au présidente M^{me} REMILI Cherifa, nous avons eu la chance et le privilège de travailler sous votre direction, de profiter de votre enseignement de qualité et de votre sagesse. Et à M^r. ZEMBOUAI Tdris pour avoir accepté de corriger et jurer notre travail.

Nous remercions également tous les doctorants de laboratoire des matériaux polymères avancés « LMPA », qui ont aidé de près ou de loin par leur connaissance : M. CHIKH Amirouche, M^{lle} HASSAINI Leïla et BENOBEIDALLAH Baya.

Dédicaces

À mes parents Abderrahmene et Messaouda.

Pour votre amour...

Pour tous vos sacrifices...

Pour tous l'enseignement que vous m'avez transmis...

En témoignage de mon éternelle reconnaissance.

À mes frères et sœurs

Amar, Nacer et Djamel

Fatima, Karima et Amel

En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.

Que Dieu vous protège et vous prête bonne santé et longue vie.

À mes très chers Fouad et Adem

À mes nièces : Hiba et Sondos

À ma grande mère, mes oncles et tantes

À toute la famille Belquendouz et Bensalem

À mon binôme Hamida

À tous ceux qui j'aime et m'aiment.

OUARDA.

Dédicace

Au nom du Dieu le miséricordieux par essence et par excellence, je dédie ce travail :

À ma très chère mère Fatima

Tu es l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

À la mémoire de mon père Larbi et ma grande mère Aïdjida

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. À mon chère frère Yacine, son épouse Nassima et leur petite fille Narimane.

À mon très cher mari Mahmoud, que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle. et à ma petite fille Ciline que j'aime beaucoup.

À toute la famille Talbi surtout ma tante Nora et ma grande mère Zahra.

À toute la famille BOUABOUD et DEFFAÏ surtout ma belle-mère Asaldja

À tous mes amis Hassiba, Nawal, Chafiaa, Razika, Linda, Farida. . . .

Et mon binôme Ouarda.

Hamida.

Liste de figures

Figure I.1. Classification des polymères biodégradables (d'après Avérous, 2004).

Figure I.2. Représentation de la structure chimique des polyhydroxyalcanoates.

Figure I.3. Unité monomérique (HA) des polyhydroxyalcanoates (PHA).

Figure I.4. Formules développées des poly (β -hydroxyalcanoates) biodégradables.

Figure I.5. Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.

Figure I.6. Classification des différents types de composites.

Figure I.7. Différentes étapes pour l'obtention de grignon d'olive.

Figure II.1. Mécanisme de biodégradation.

Figure II.2. Vieillissement hydrolytique.

Figure II.3. Effet de plastification dans une molécule.

Figure II.4. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

Figure II.5. Schématisation du gonflement hydrique d'un polymère en présence d'eau.

Figure II.6. Représentation schématique de l'hydrolyse.

Figure II.7. Une molécule d'eau formant un « pont » entre deux sites hydrophiles.

Figure III.1. Spectre IRTF de la farine de grignon d'olive.

Figure III.2. Diffractogramme DRX de l'OHF.

Figure III.3. Bain thermostaté de modèle NB9 2008.

Figure III.4. Cristallisateur contenant des béchers dans lesquels se trouvent les échantillons à température ambiante.

Figure III.5. Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

Figure IV.1. Spectre IRTF du PHBV vierge.

Figure IV.2. Spectre IRTF du PHBV et du PHBV/OHF dans la région 3800-3000 cm^{-1} .

Figure IV.3. Structure moléculaire de la cellulose.

Figure IV.4. Spectres IRTF du PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et du PHBV/OHF-Si.

Figure IV.5. Réaction du silane avec des groupes OH des fibres naturelles.

Figure IV.6. Schéma de la réaction entre la cellulose et le PP-g-MA.

Figure IV.7. Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

Figure IV.8. Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles du PHBV vierge, PHBV/OHF, PHBV/OHF-Si et PHBV/MA-OHF.

Figure IV.9. Courbes ATG du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si.

Figure IV.10. Spectres IRTF du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des hydroperoxydes (3800-3000 cm^{-1}) à température ambiante.

Figure IV.11. Spectres IRTF du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à température ambiante.

Figure IV.12. Spectres IRTF du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des hydroperoxydes (3800-3000 cm^{-1}) à 40 °C.

Figure IV.13. Spectres IRTF du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à 40 °C.

Figure IV.14. Diagrammes de diffraction des rayons X du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si à température ambiante.

Figure IV.15. Diagrammes de diffraction des rayons X du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si à T= 40°C.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les différents types de polymères biodégradables.

Tableau I.2. Aperçu de la famille des biopolymères d'origine naturel.

Tableau I.3. Structure générale des PHA (homopolymères).

Tableau I.4. Principaux copolymères de PHA.

Tableau I.5. Propriétés physiques et mécaniques des polyesters commerciaux.

Tableau I.6. Production de biocomposites dans l'Union européenne en 2012.

Tableau II.1. Principaux types de processus de vieillissement et de couplage.

Tableau III.1. Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P.

Tableau III.2. Composition chimique de la farine de grignons d'olive.

Tableau III.3. Les pics caractéristiques de la cellulose et plan cristallographique correspondants.

Tableau III.4. Formulations élaborées et codes utilisés.

Tableau IV.1. Taux de cristallinité du PHBV et des composites.

Tableau IV.2. Température de début de dégradation des différentes formulations.

Tableau IV.3. Variation des taux de cristallinité des différentes formulations au cours du vieillissement.

Liste des abréviations

y : Perte de masse du matériau.

m_0 : Masse initiale.

k_0 : Le facteur pré-exponentiel.

ΔH : Energie d'activation apparente.

UV : Lumière ultraviolette

PVC : Polychlorure de vinyle.

PHBV: Poly (HydroxyButyrateco-hydroxyValérate).

PHA: Polyhydroxyalcanoate.

PCL: Poly (ε-caprolactone).

PHB: Poly Hydroxy Butyrate.

PHV: Poly Hydroxy Valérate.

HV: Hydroxy Valérate.

PP: Polypropylène.

OHF: Olive husk flour.

PEC: Carbonate de polyester.

PE : Polyéthylène.

PET: Polyéthylène téréphtalate.

PLA: Poly (acide lactique).

WPC: Wood-Plastic Composites.

NFC: Natural-Fiber Composites.

DSC : Differential scanning calorimetry

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

ATR : Réflexion totale atténuée.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

MAPP : Polypropylène greffé par l'anhydride maléique.

T_d : Température de début de décomposition.

T_g : Température de transition vitreuse.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères et les biocomposites PHBV/OHF

I.1. Les biopolymères	3
I.1.1. Définition d'un biopolymère	3
I.1.2. Classification des polymères biodégradables	5
I.1.2.1. Matériaux biodégradables issus des ressources fossiles	5
I.1.2.2. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables	6
I.1.3. Familles des polymères biodégradables.....	7
I.1.3.1. Les polymères naturels ou biopolymères.....	7
I.1.3.2. Les polymères d'origine bactérienne	8
I.1.3.3. Les polymères synthétiques	8
I.1.4. Polyhydroxyalcanoate (PHA)	8
I.1.4.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	11
I.1.4.2. Biosynthèse de PHBV.....	11
I.1.4.3. Synthèse chimique du PHBV.....	12
I.1.4.4. Propriétés du PHBV	13
I.1.4.5. Applications du PHBV	14
I.2. Les biocomposites	16
I.2.1. Définition	16
I.2.2. Constituants d'un composite.....	17
I.2.2.1. Matrice polymère	17
I.2.2.2. La charge.....	18
I.2.2.3. Grignon d'olive	18
I.2.2.4. La modification de la charge cellulosique	20
a. Méthodes chimiques	20
b. Les traitements	21

I.2.3. Méthodes d'élaboration des biocomposites	22
I.2.4. Propriétés des composites	22
I.2.5. Applications	23

Chapitre II : Vieillessement des polymères

II.1. Définition	24
II.1.1. Vieillessement physique.....	24
II.1.2. Vieillessement chimique	25
II.2. Tests de vieillessement.....	25
II.2.1. Vieillessement naturel	25
II.2.2. Vieillessement accéléré	25
II.3. Mécanisme de vieillessement	27
II.3.1. Photo-oxydation.....	27
II.3.2. Vieillessement thermochimique	27
II.3.3. Biodégradation.....	27
II.3.4. Vieillessement hydrolytique.....	28
a) Plastification.....	29
b) Gonflement.....	30
II.3.4.1. Hydrolyse.....	31
II.3.4.2. Hydrophilie.....	32
II.3.4.3. Absorption de l'eau	33
II.4. Vieillessement des PHA.....	34

Chapitre III : Protocole expérimental

III. 1. Matériaux utilisés	36
III.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)	36
III.1.2. Farine de grignon d'olive (OHF)	36
III.1.3. Eau de mer.....	39
III.2. Préparation des films biocomposites PHBV/OHF	39
III.3. Vieillissement des films biocomposites PHBV/OHF	40
III.4. Techniques de caractérisation	41
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	41
III.4.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	43
III.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	44

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Caractérisation des biocomposites	45
IV.1.1. Caractérisation de la structure moléculaire du films PHBV et des films biocomposites PHBV/OHF par spectroscopie IRTF	45
a) Caractérisation chimique du PHBV vierge.....	45
b) Effet de l'ajout de la farine de grignon d'olive sur la structure de PHBV	46
c) Effet de la modification sur la structure chimique du PHBV	47
IV.1.2. Caractérisation de la cristallinité par DRX	48
IV.1.3. Caractérisation des propriétés thermiques des films PHBV, PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et PHBV/OHF-Si par analyse thermogravimétrique (ATG)	51
IV.2. Effet du vieillissement hydrolytique sur les films PHBV	52
IV.2.1. Evolution de la structure chimique par IRTF.....	52
IV.2.2. Evolution de la cristallinité par DRX.....	56
Conclusion générale	61
Perspectives	62

Introduction

L'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique n'a pas cessé d'augmenter depuis plusieurs décennies. Ainsi, ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, les applications médicales, etc. Néanmoins, aujourd'hui, la société est confrontée à des préoccupations environnementales sur les polymères à base du pétrole, puisque ces matériaux ne sont pas respectueux de l'environnement, non seulement en raison de l'utilisation du pétrole comme matières premières pour la production de ces matériaux, mais aussi en raison de leur cinétique de dégradation lente et de la quantité de déchets qu'ils génèrent. Il existe plusieurs voies pour valoriser les déchets plastiques en fin de vie. Par exemple, le recyclage ou l'incinération; l'innovation la plus prometteuse reste cependant le développement de polymères biosourcés. Parmi les différents polymères entrant dans cette définition des bioplastiques, les polyesters regroupent un grand nombre de polymères d'origine renouvelables et biodégradables tels que l'acide polylactique (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA) dont les plus connus sur le marché sont le Poly(HydroxyButyrate) (PHB) ou le Poly (3-HydroxyButyrate-co-3-Valérate) (PHBV) [1].

En effet, ils sont entièrement biosynthétisés par des bactéries à partir de ressources renouvelables et sont biodégradables. Le secteur visé d'application est essentiellement le domaine de l'emballage mais les PHA peuvent être également utilisés dans le domaine biomédical ou dans le pharmaceutique en raison de leur biocompatibilité, biorésorbabilité et les propriétés non toxiques.

Néanmoins, la mise en œuvre et la fragilité de certains PHA restent le problème majeur dans certaines applications. Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été développées pour améliorer les propriétés de ces deux biopolymères, telles que la copolymérisation, la modification chimique ou l'incorporation de nombreuses charges (renforts), qui modulent à la fois la biodégradation et les propriétés mécaniques des produits finaux. Le développement des matériaux composites à matrice polymère et à fibre naturelle (PHBV/Farine de grignons d'olive (OHF)) occupent une place grandissante dans notre univers quotidien, grâce aux nombreux avantages qu'ils présentent, à savoir, la légèreté, le coût, la résistance, la facilité de la mise en œuvre, la biodégradabilité ... ainsi, ils permettent de répondre à des besoins parfois contradictoires que les matériaux classiques ne peuvent satisfaire [2]. Une des difficultés de la fabrication des biocomposites est de créer une bonne

adhésion interfaciale de la fibre à la matrice polymère. La cellulose, principal composant de la fibre végétale est peu compatible à cause de son caractère hydrophile avec les matrices thermoplastiques ce qui nécessite l'incorporation d'un agent compatibilisant ou une modification chimique de la charge par des alkoxy-silanes.

Toutefois, au cours de leur service, les biocomposites PHBV/OHF sont confrontés à des conditions d'utilisation sévères (UV, humidité, température...), ce qui conduit à la dégradation du matériau qui se manifeste par un jaunissement, une diminution de la masse molaire, une perte des propriétés mécaniques et un état de fragilisation des matériaux biocomposites. C'est là que la durabilité des biocomposites devient un domaine de recherche très important. En effet, la compréhension du comportement et le mécanisme de la dégradation est indispensable afin de prédire la durée de vie du matériau, ou bien afin de faire disparaître le matériau à la fin de son service pour limiter la pollution générée par les déchets engendrés par leur utilisation. D'après la littérature, peu de travaux ont été menés sur le vieillissement hydrolytique des biocomposites PHBV/OHF.

Par conséquent, le présent travail porte sur les objectifs suivants:

- L'étude de la structure chimique, de la cristallinité et de la stabilité thermique des composites PHBV/grignon d'olive en présence de PHBV-g-MA comme agent modifiant et des composites PHBV/grignon d'olive fonctionnalisée par des alkoxy-silanes.
- L'étude du vieillissement hydrolytique des composites PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et PHBV/OHF-Si dans l'eau de mer à température ambiante et à 40°C.

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

- ✓ Le chapitre I : Généralités sur les biopolymères et les biocomposites.
- ✓ Le chapitre II : Vieillissement des polymères.
- ✓ Le chapitre III : Protocole expérimental.
- ✓ Le chapitre IV : Résultats et discussion.

Enfin, on termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I :

Généralités sur les biopolymères et les biocomposites PHBV/OHF

Les composites à matrice biopolymère ont suscité un grand intérêt dans différents domaines, car ils présentent une amélioration remarquable des propriétés par rapport aux polymères purs. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tel que la dispersion de charge, l'adhésion inter faciale ...etc.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les biopolymères en particulier le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) en présentant quelques généralités sur les composites à base de biopolymères.

I.1. Les biopolymères

La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de ressources pétrochimiques. Ces ressources ne cessent de diminuer et leur prix est fluctuant car très dépendant des cours du pétrole. Leur durée de vie, qui peut être un avantage pour certaines applications à durée d'utilisation longue, peut aussi être un inconvénient dans le domaine de l'emballage. En effet, la courte durée d'utilisation des emballages entraîne une quantité importante de déchets [2].

Le contexte écologique et économique actuel met l'accent sur la nécessité de substituer les matériaux plastiques d'origine pétrochimique par des matériaux plastiques biodégradables issus d'une biomasse renouvelable.

I.1.1. Définition d'un biopolymère

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle [3]. Ces biopolymères peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. La biodégradation est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique [4].

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes: l'origine biosourcée du matériau, (i.e. ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (i.e. biodégradable). Il regroupe 3 familles de polymères : les polymères

biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradables et les polymères non biosourcés mais biodégradables [2].

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 [5]. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [6].

De nombreux travaux de recherche ont développé une alternative visant la minimisation des quantités de matières plastiques non dégradables et leur substitution par des polymères biodégradables. L'utilisation des biopolymères à base de ressources renouvelables permet l'obtention non seulement d'un produit biodégradable mais aussi d'un plastique à faible coût. Il existe plusieurs types de biopolymères qui sont illustrés dans le tableau I.1 [4].

Tableau I.1. Les différents types de polymères biodégradables.

Polymère	Famille	Polymère	Famille
Amidon	A base d'amidon	Gluten	A partir de polypeptides
Copolymère aliphatique-aromatique	Polymère de synthèse	Protéines de soja	A partir de polypeptides
Copolyester de diacide et glycols	Polymère de synthèse	Polylactides	A partir de fermentation de sucres
Polycaprolacones	Polycaprolactones	PHB	Polymères bactériens
Blend de PCL et amidon thermoplastique	Polycaprolactones	PHA	Polymères bactériens
Amidon de farine de sigle	A partir de farine de céréales	PVA	Polyvinylalcools
Amidon plastifié	A partir de farine de céréales	Diacétate de cellulose	Dérivés de cellulose

Au cours de la dernière décennie, une attention considérable a été portée sur les polymères biosourcés et biodégradables. La production mondiale des polymères biodégradables est en croissance depuis 1990, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle et cette croissance s'est particulièrement accélérée ces dernières années [7].

I.1.2. Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [8,9]. La figure I.1 présente la classification de ces polymères.

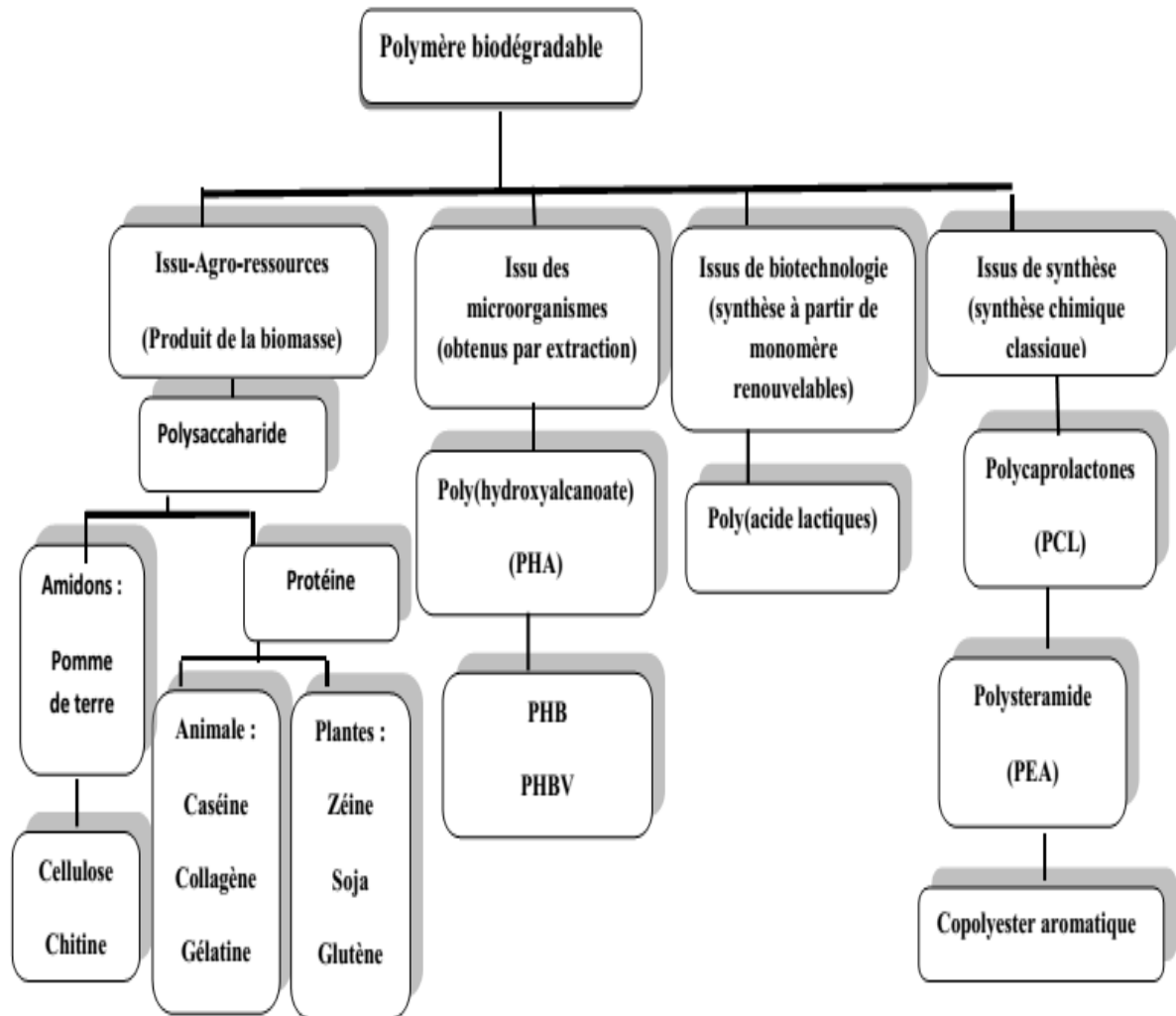


Figure I.1. Classification des polymères biodégradables [5,8].

I.1.2.1. Matériaux biodégradables issus des ressources fossiles (pétrochimiques)

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le

carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [8].

L'utilisation des polymères biodégradables issus de la pétrochimie présente des inconvénients non négligeables. Tout d'abord, étant d'origine fossile, leur dégradation produit du CO₂ qui est renvoyé dans l'atmosphère, contribuant de ce fait à l'augmentation de l'effet de serre. Ensuite, il convient de se soucier de la disponibilité de ces matières premières, qui sont loin d'être inépuisables et dont le prix ne cesse d'augmenter [8].

I.1.2.2. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci [6].

Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [8]:

- Les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels les Polyhydroxyalcanoates (PHA).
- Les polymères issus directement des ressources végétales: polysaccharides, protéines et lipides; exemple les amidons.
- Les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques: le poly (acide lactique) noté PLA.

Ces biopolymères, aussi dénommés biomatériaux, sont synthétisés dans les plantes ou les microorganismes par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. Ils présentent en outre l'avantage non négligeable, de ne pas contribuer à l'augmentation de l'effet de serre. En effet, le CO₂ issu de leur dégradation réintègre le cycle biologique où il permet de synthétiser de nouvelles biomolécules via le processus de la photosynthèse. Le bilan global en CO₂ peut ainsi être nul et sans effet négatif sur notre environnement [8].

Le tableau I.2 suivant c'est un aperçu de la famille des biopolymères d'origine naturel.

Tableau I.2. Aperçu de la famille des biopolymères d'origine naturel [10].

Polyesters PLA (polymères d'acides lactiques) PHA (polyhydroxyalcanoates)	Polysaccharides (plantes/algues) Amidon, Cellulose, Pectine, Agar, Alginate Carraghénane, Konjac, Gommés
Protéines Zéine, Gluten, Polyacides aminés Silks, Collagène/gélatine, Élastine Résiline, Adhésives, Sérum d'albumine Soya, caséine	Polysaccharides (animal) Acide hyaluronique, Chitine / chitosane Lipides / surfactants Acétoglycérides, cires, Emulsan
Polysaccharides bactériens Gellane, Dextrane, Xanthane Curdlane, Lévané, Polygalactosamine Celluloses bactériennes	Polyphénols Lignines, Tannins, Acides humiques Autres polymères Shellac PGA (poly-gamma-glutamique) Polymères synthétisés à partir de graisses et d'huiles (ex : nylon à partir de l'huile de ricin)
Polysaccharides fongiques Glucane de levure Pullulane, Elsinane	

I.1.3. Familles des polymères biodégradables

On distingue généralement trois grandes familles de polymères biodégradables [6]:

- Polymères naturels ;
- Polymères d'origine bactérienne ;
- Polymères d'origine chimique ou synthétique

I.1.3.1. Les polymères naturels ou biopolymères

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issus des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé) ou de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine). Enfin, on pourrait citer les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel) [6].

I.1.3.2. Les polymères d'origine bactérienne

Ces polymères sont issus de fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le PHB [Poly (hydroxy-butyrates)], le PHV [Poly (hydroxy-valérate)] et le PHBV [Poly (3-hydroxy butyrates-co-3-hydroxy-valérate)]. Certains les appellent semi-biosynthétiques. La synthèse de ces polymères peut également être réalisée dans la plante grâce à une modification génétique. On les appelle alors les bio-synthétiques [6].

I.1.3.3. Les polymères synthétiques

Obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère (exclusivement l'acide lactique) nécessaire à la synthèse du PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

Les biopolymères peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. C'est le cas, par exemple, du produit RESOMER, commercialisé par la firme Boehringer Ingelheim, qui est un copolymère des dimères lactide (issu du PLA) et glycolide (issu de l'Acide Glycolique) [6].

I.1.4. Polyhydroxyalcanoate (PHA)

Au cours de ces dernières décennies, les polymères dérivés du pétrole ont pris une place prépondérante dans la vie de tous les jours, l'exploitation intensive des matières plastiques d'origine pétrochimique conventionnelle dans des domaines aussi variés que l'emballage se traduit par l'accumulation de plastique dans notre environnement qui est source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes, la durée de vie d'un sac plastique abandonné en sol étant estimée à 200 ans, leurs dégradations produisent du CO₂ qui est envoyé dans l'atmosphère contribuant à l'augmentation de l'effet de serre (réchauffement climatique). Une alternative serait de minimiser les quantités de matière plastique non dégradables par des substituts biodégradables et éco-compatibles [11].

Les polyhydroxyalcanoates (PHAs) dotés de plusieurs propriétés thermoplastiques et biodégradables apparaissent comme des candidats prometteurs pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie [12], ces propriétés physiques sont remarquablement semblables à celle de polypropylène (PP). Ces biomatériaux sont produits par une grande variété de bactéries qui le stockent comme réserve énergétique intracellulaire, [11,13].

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polymères thermoplastiques naturels produits par de nombreux microorganismes. Leur structure chimique générale est donnée sur la Figure I.2 suivante :

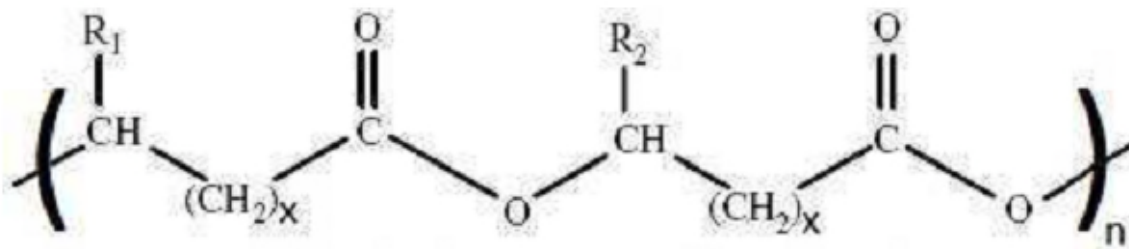


Figure I.2. Représentation de la structure chimique des polyhydroxyalcanoates [5].

Les Polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters linéaires biosourcés et biodégradables produits par des bactéries [14] à partir de la fermentation de sucres ou de lipides [2].

La longueur des groupes alkyles (R_1 et R_2) peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaînes courtes (scl) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues pour plus de 14 atomes de carbone. Les valeurs pour x varient de 1 à 4 selon les PHA et le degré de polymérisation n peut être compris entre 100 et 30 000 [5].

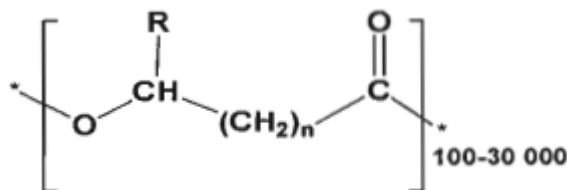


Figure I.3. Unité monomérique (HA) des polyhydroxyalcanoates (PHA) [10].

Le tableau I.3 suivant montre la structure générale des PHA.

Tableau I.3. Structure générale des PHA (homopolymères) [10].

n	R	Homopolymère	Acronyme
1	hydrogène	poly -3-hydroxypropionate (3HP)	PHP
	méthyle	poly -3-hydroxybutyrate (3HB)	PHB
	éthyle	poly -3-hydroxyvalérate (3HV)	PHV
	propyle	poly -3-hydroxycaproate (3HC)	PHC
	butyle	poly -3-hydroxyhéxanoate (3HH)	PHH
	pentyle	poly -3-hydroxyoctanoate (3HO)	PHO
	hexyle	poly -3-hydroxynonanoate (3HN)	PHN
	heptyle	poly -3-hydroxydécanoate (3HD)	PHD
	octyle	poly -3-hydroxyundécanoate (3HUD)	PHUD
	nonyle	poly -3-hydroxydodécanoate (3HDD)	PHDD
2	hydrogène	poly -4-hydroxybutyrate (4HB)	P4HB
3	hydrogène	poly -5-hydroxyvalérate (5HV)	P5HV

Tableau I.4. Principaux copolymères de PHA [15].

Conventional abbreviations (short)	Full abbreviations	Structures
PHB	P(3HB)	Homopolymer
PHV	P(3HV)	Homopolymer
PHBV	P(3HB-co-3HV)	Copolymer
PHBH _x	P(3HB-co-3HH _x)	Copolymer
PHBO	P(3HB-co-3HO)	Copolymer
PHBD	P(3HB-co-3HD)	Copolymer
PHBO _d	P(3HB-co-3HO _d)	Copolymer

En général, les propriétés des PHA comme plastiques trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, la pharmacie, la médecine, l'électronique, de l'automobile ...etc.

Les copolymères de PHA varient dans le type et la proportion de monomères, et sont en général aléatoire dans l'ordre. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou P (3HB-co-

3HV) est basée sur un agencement aléatoire de deux monomères avec R_1 =méthyle et R_2 =éthyle.

I.1.4.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Les PHA constituent une famille regroupant plusieurs polymères créés par des modes de synthèse similaires. Les deux PHA les plus simples, ainsi que les plus pertinents actuellement pour les applications pratiques, sont le PHB et le PHBV. Certains PHA, comme le PHBV, sont des copolymères. Ce dernier est constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxybutyrique et d'un monomère d'acide valérique. Ces monomères ont des propriétés qui diffèrent, c'est la raison pour laquelle un copolymère est créé. La figure I.4 présente les formules développées des poly (β -hydroxyalcanoates).

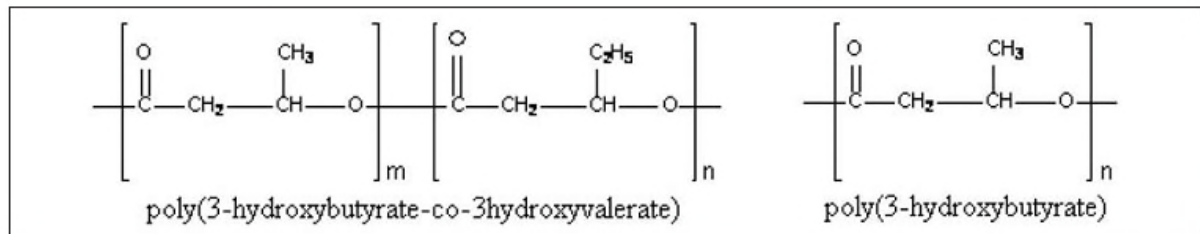


Figure I.4. Formule développées des poly (β -hydroxyalcanoates) biodégradables [16].

I.1.4.2. Biosynthèse de PHBV

La biosynthèse de poly3-hydroxybutyrate débute avec la condensation de deux molécules d'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) en l'acétoacétyl-CoA par la présence de l'enzyme 3-cétothiolase. Ceci est suivi de l'action de l'acétoacétyl-CoA réductase qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvaleryl-CoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [10,11] comme le montre la figure I.5.

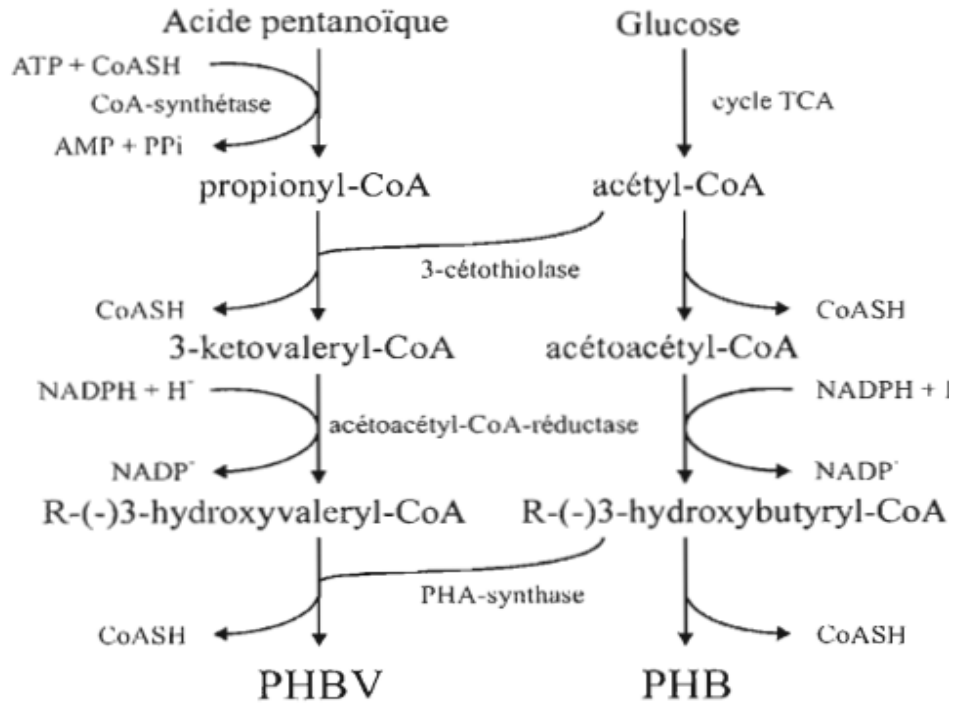


Figure I.5. Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [10].

I.1.4.3. Synthèse chimique du PHBV

La majorité des PHA peut être chimiquement synthétisée à partir des lactones substituées appropriées. La polymérisation par ouverture de cycle des lactones est généralement effectuée avec du zinc ou de l'aluminium comme catalyseur, avec de l'eau comme Co-catalyseur. Plusieurs itinéraires alternatifs ont été également étudiés, par exemple le PHBV peut être produit par la polymérisation du butyrolactone et du valérolactone favorisée par un catalyseur oligomère d'aluminoxane. Plus récemment, plusieurs études ont démontré la possibilité de produire les PHA par polymérisation par ouverture de cycle des lactones catalysée par des enzymes comme voie d'élaboration plus environnementale que la précédente. Concernant la stéréochimie, les PHA synthétique peuvent être presque identique aux biopolymères bactériens correspondants et ceci fait que ces matériaux ont un excellent comportement de biodégradation [17].

En raison de la spécificité de la synthèse de PHA, l'itinéraire de biosynthèse ne permet pas beaucoup de contrôle de composition et de structure dans des copolyesters de PHA. En revanche, la synthèse chimique peut permettre un meilleur contrôle et un réglage fin de la structure et de la composition finale des polyesters. Cependant, la biosynthèse du PHA mène

à des poids moléculaires beaucoup plus élevés en comparaison avec ceux obtenus suivant des méthodes chimiques. Ainsi, bien qu'académiquement intéressant, dû aux coûts élevés de monomères de lactone les homologues synthétiques des PHA bactériens sont peu susceptibles d'être concurrentiels avec les PHA produits par fermentation. D'ailleurs, puisque la biosynthèse du PHA est conduite par des micro-organismes développés dans un soluté contenant des ressources renouvelables tels que l'amidon, le glucose, le sucrose, les acides gras, et même les nutriments en eaux usées résiduaires à 30-37 °C et la pression atmosphérique, c'est évidemment une méthode de production plus favorable à l'environnement et plus viable économiquement [17].

I.1.4.4. Propriétés du PHBV

Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage. Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [2].

Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile. La température de fusion du PHBV diminue en fonction du taux de HV [2].

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de copolymère HV. La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est-à-dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [2].

La température de ramollissement du PHBV est plus faible. Sa grande imperméabilité à l'eau constitue une propriété intéressante dans le domaine de l'emballage. Les propriétés des matériaux peuvent être ajustées en variant les proportions de valérate dans le copolymère PHBV [18]. En effet, une augmentation des proportions de celui-ci permet d'augmenter la résistance aux impacts, ainsi que de diminuer la température de ramollissement, la résistance à la traction et la perméabilité à l'eau [14].

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a

toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courant en PHBV comme les couverts, articles ménagers... ont une couleur plaisante et une surface brillante [10].

Le tableau I.5. Présente les propriétés physiques et mécaniques des polyesters commerciaux [13].

Tableau I.5. Propriétés physiques et mécaniques des polyesters commerciaux [13].

	PLA Dow-Cargill (NatureWorks)	PHBV Monsanto (Biopol D400G - HV=7 mol%)	PCL Solvay (CAPA 680)	PEA Bayer (BAK 1095)	PBSA Showa (Bionolle 3000)	PBAT Eastman (Estar bio 14766)
Density	1.25	1.25	1.11	1.07	1.23	1.21
Melting point (°C) ^a	152	153	65	112	114	110-115
Glass transition (°C) ^a	58	5	-61	-29	-45	-30
Crystallinity ^b (in %)	0-1	51	67	33	41	20-35
Modulus (MPa) (NFT 51-035)	2050	900	190	262	249	52
Elongation at break (%) (NFT 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Tensile stress at break or max. (MPa) (NFT 51-035)	-	-	14	17	19	9
Biodegradation ^c (Mineralization in %)	100	100	100	100	90	100
Water permeability WVTR at 25°C (g/m ² /day)	172	21	177	680	330	550
Surface tension (γ) (mN/m)	50	-	51	59	56	53
γ_d (dispersive component)	37	-	41	37	43	43
γ_p (polar component)	13	-	11	22	14	11

^a measured by DSC

^b determined on granules, before processing.

^c after 60 days in controlled composting according to ASTM 5336.

I.1.4.5. 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 [19].

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 [20].

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 PHBV.

I.2. Les biocomposites

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique... C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites.

Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications.

De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères).

I.2.1. Définition

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite.

Auparavant, les matériaux composites étaient les plus souvent des matrices thermoplastiques ou thermodurcissables renforcées par des fibres de carbone, de verre,...toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcées par des fibres naturels attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et l'épuisement du pétrole, tout en développant des composites à moindre prix.

Le domaine des composites est vaste et ceux-ci peuvent être divisés en trois types : les composites renforcés par des particules, les composites renforcés par des fibres et les composites structuraux [19] comme le montre la figure I.6.

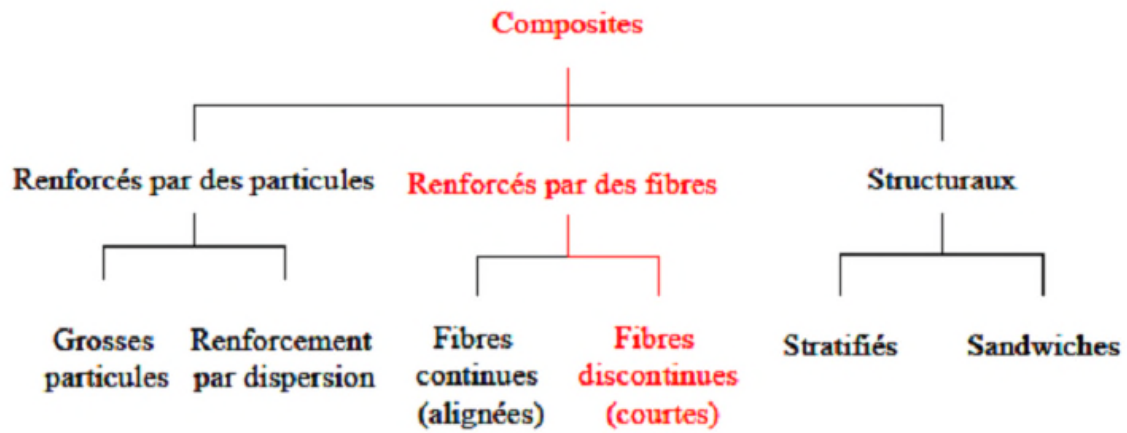


Figure I.6. Classification des différents types de composites.

I.2.2. Constituants d'un composite

I.2.2.1. Matrice polymère

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables.

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle [21].

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu [21].

I.2.2.2. La charge

La charge consiste en une phase rigide introduite, entre autres, pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Le renforcement lié à la présence de charges permet d'accroître le domaine d'application des élastomères [22].

Ainsi selon les applications et le renforcement souhaité, différents types de charge peuvent être utilisés [22] :

- Très peu renforçantes: craie naturelle, talc
- Semi-renforçantes : Kaolins, silicoaluminates, carbonates de calcium (étanchéité)
- Renforçantes : Noir de carbone, silice (pneumatique).

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé [21]:

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...),
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression, aux cisaillements...),
- propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance)
- facilité de mise en œuvre,
- réduction du coût...

I.2.2.3. Grignon d'olive

L'industrie oléicole engendre, en plus de l'huile comme produit principale, de grandes quantités de sous-produits. 100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons et 75 litres de margine.

La valorisation de ces résidus est devenue une nécessité pour éviter la pollution qui de plus en plus sérieuse.

La figure I.7 résume les différentes étapes pour l'obtention de grignon d'olive.

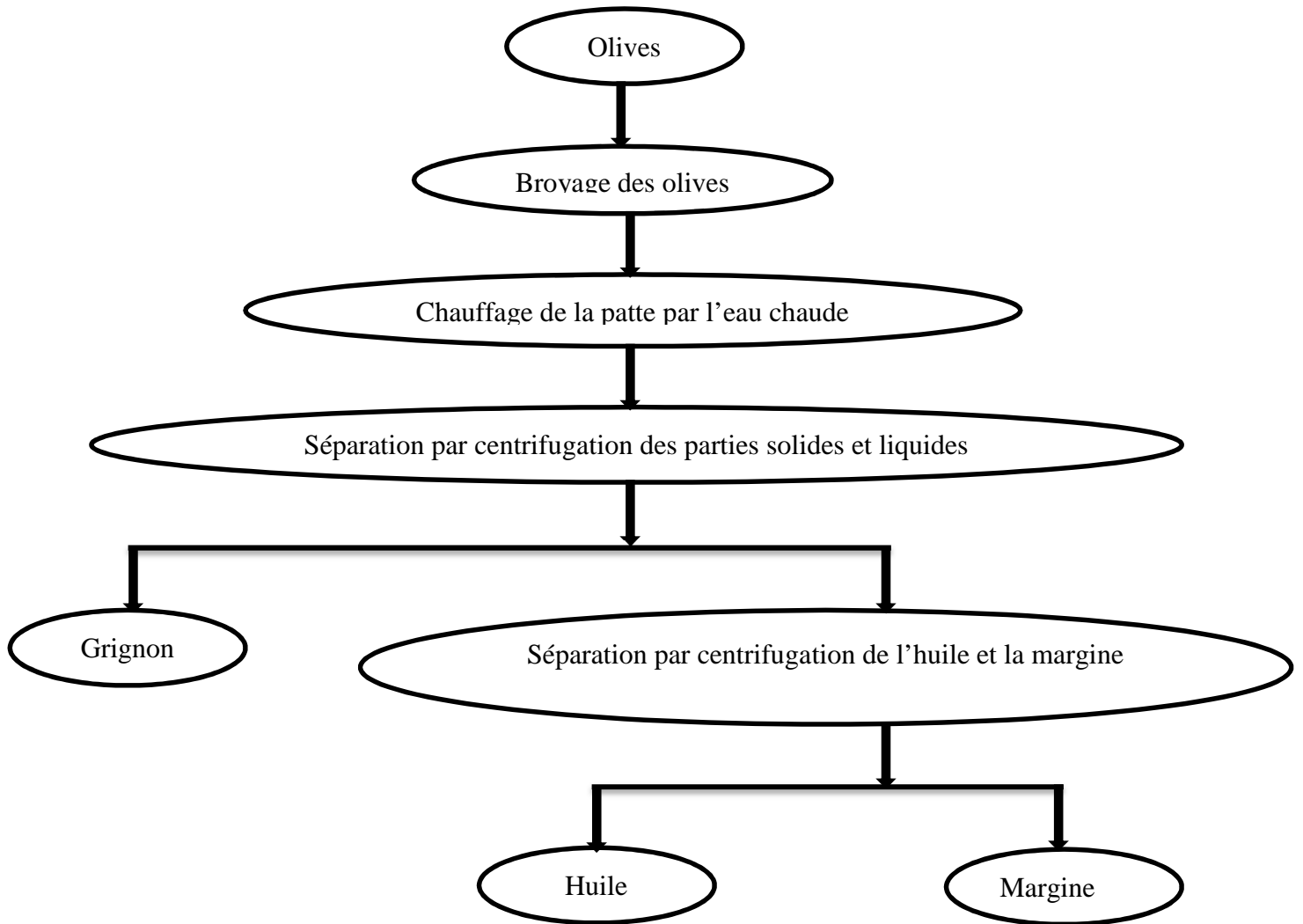


Figure I.7. Différentes étapes pour l'obtention de grignon d'olive [23].

La farine de grignon d'olive est une de plusieurs matériaux lignocellulosiques, c'est un résidu industriel agricole produit au cours du processus de broyage d'olive dans les pays oléicoles comme l'Algérie [24].

Les matériaux lignocellulosiques présentent plusieurs caractéristiques importantes, y compris la faible densité, le faible traitement, l'abondance, et certainement la biodégradabilité. Malgré ces avantages, l'utilisation de la farine de bois a été limitée en raison de sa haute capacité d'absorption de l'humidité l'instabilité thermique au cours de la mise en œuvre la mauvaise mouillabilité [25].

Le problème principal est la compatibilité interfaciale entre les fibres lignocellulosiques et les polymères thermoplastiques, qui dépend du traitement préparatoire souvent exigé afin d'augmenter l'adhérence entre les deux composants. Plusieurs stratégies ont été examinées pour améliorer la stabilité dimensionnelle des composites et l'adhérence entre les charges lignocellulosiques et la matrice polymère. La modification des fibres et/ou de la matrice se fait par des méthodes physiques et chimiques [24]. La méthode la plus simple consiste à utiliser des copolymères greffés à base d'anhydride maléique, tels que le polypropylène maléisé en tant qu'agent compatibilisant afin d'améliorer la compatibilité interfaciale. Des améliorations des propriétés mécaniques et la résistance à l'humidité sont généralement obtenues lorsque des copolymères maléisés sont utilisés comme compatibilisant [1].

I.2.2.4. Modification de charge cellulosique

Le principal constituant des fibres végétales est la cellulose qui est un polymère semi-cristallin [12].

De nombreuses méthodes et procédés sont mis en œuvre pour avoir une meilleure adhésion entre la matrice et la charge. Ils peuvent être rassemblés en deux catégories : les traitements physiques et les méthodes chimiques.

a. Méthodes chimiques

Il existe différentes méthodes chimiques :

L'acétylation de la fibre lignocellulosique permet d'augmenter sa stabilité thermique et de favoriser le mouillage à l'interface [26]. L'acétylation est basée sur la réaction des groupes hydroxyles des parois lignocellulosiques avec de l'anhydride acétique ou propénoïque à température élevée. Le prétraitement des fibres par des groupes acétyle avec des substitués de l'anhydride acétique des groupes hydroxyles de la paroi cellulaire, modifient les propriétés de ces fibres afin qu'ils deviennent hydrophobes . Les groupes hydroxyles qui réagissent avec le réactif sont ceux de la lignine et hémicelluloses (matériau amorphe), alors que les groupes hydroxyles de la cellulose cristalline sont très denses par la présence des liaisons hydrogènes, ce qui empêche la diffusion du réactif et donne lieu donc à des degrés très faibles du taux de réaction [20].

Des modifications chimiques des fibres peuvent également être obtenues grâce à l'ajout d'agents de liaison, molécules permettant d'augmenter l'affinité des fibres de bois avec la matrice. L'utilisation d'un ou de plusieurs de ces composés est courante, voire systématique, lorsque la matrice du composite est le PP et le PE. Dans ces derniers cas, on emploie comme agent de liaison le même polymère greffé par de l'anhydride maléique [26].

Les agents de couplage permettent généralement d'améliorer le degré de réticulation et d'offrir un collage parfait à l'interface. Parmi les divers agents de couplage, ceux de type silane sont efficaces dans la modification de la nature d'interface fibre-matrice. Le Silane de greffage est basé sur l'utilisation des réactifs qui portent des groupes de terminaisons réactifs capables de réagir avec la matrice, sur une extrémité, et avec les groupes hydroxyles de la fibre à l'autre extrémité [20].

Et d'autres méthodes telle que Le traitement alcalin, Traitement peroxyde, Copolymérisations par greffage...etc.

b. Les traitements physiques

Modifient les propriétés structurales et superficielles des fibres et influencent surtout l'adhérence mécanique avec la matrice. Ils comprennent en particulier :

- la fibrillation en surface, notamment par mercerisage (traitement alcalin),
- la décharge corona,
- et le traitement par plasma froid.

Le traitement des fibres végétales par une solution de soude concentrée fait gonfler la cellulose et rend la fibre plus rugueuse. Seul, ce procédé permet d'augmenter les propriétés mécaniques d'un composite à matrice thermoplastique mais il peut aussi être appliqué avant l'ajout d'un agent de liaison ou avant toute réaction chimique sur la cellulose puisqu'il rend les sites de réaction plus disponibles.

Le traitement par décharge corona active l'oxydation en surface de la fibre. Ce procédé modifie l'énergie de surface des fibres cellulosiques et, dans le cas du bois augmente le nombre de groupements aldéhydes. Le traitement par plasma froid aboutit aux mêmes effets. Une grande variété de modifications de surface peut être mise en œuvre en fonction du type et de la nature du gaz utilisé [26].

I.2.3. Méthodes d'élaboration des biocomposites

Quel que soit le type de particules incorporées dans le polymère, une problématique reste commune : élaborer des composites en optimisant la dispersion des charges. Trois principales méthodes d'élaboration des composites peuvent être utilisées : la polymérisation in-situ, la voie solvant et la voie fondue.

La première méthode consiste à introduire les particules lors d'une réaction de polymérisation ; les charges sont mélangées aux monomères nécessaires à la réaction chimique. La polymérisation s'effectue la plupart du temps sous agitation aux ultrasons pour assurer une bonne dispersion des particules. Cette méthode présente l'avantage d'offrir des composites très homogènes mais n'est raisonnablement réalisable que dans le cas de certains polymères.

La voie solvant permet une élaboration simplifiée des composites: sous l'action d'un solvant, le polymère est dissout. Les particules sont introduites dans ce mélange à faible viscosité qui subit, par la suite, une agitation aux ultrasons. La précipitation est la dernière étape et permet de figer l'état de dispersion des particules dans le polymère.

Dans le cas plus particulier des polymères thermoplastiques, la voie fondue est envisagée quand la toxicité des solvants est trop importante et/ou pour des applications à grande échelle. La voie fondue consiste à élever la température du polymère au-dessus de sa température de fusion et à incorporer les particules. Les extrudeuses mono ou bi-vis permettent de disperser les particules dans le polymère [21].

A l'échelle technique la majorité des biocomposites sont des thermoplastiques, ce qui permet l'utilisation des procédés tel que le moulage par injection ou l'extrusion [27].

I.2.4. Propriétés des composites

Les propriétés de ces matériaux composites sont plus avantageuses que la somme de celles des parties qui les compose [28]. Elles sont intimement liées aux propriétés de ces composants mais également à l'interface [29].

Elles dépendent aussi de la nature de la matrice et des renforts et de [22] :

- la fraction volumique de chacun des constituants.
- la morphologie et de la dispersion des renforts.

- la qualité de l'adhésion de la matrice sur les renforts.

I.2.5. Applications

Depuis quelques années, le marché des matériaux composites ne cesse de croître. De nombreux secteurs d'activité intègrent ces nouveaux matériaux dans la conception de leurs produits : le médical, le sport, l'automobile, l'énergie verte, etc. Nouvelles sources d'innovations, les matériaux composites offrent de nouvelles opportunités de croissance pour l'industrie [30].

Ils sont également utilisés dans la construction de bâtiments, dans l'emballage et dans les meubles et dans l'industrie automobile pour la fabrication des composantes non structurales de véhicules telles que les tablettes arrière, les garnitures de portière ou les habillages de coffre, les dossiers de siège.

Le tableau I.6 montre la production de biocomposites en Europe en 2012 à la fois par grande catégorie (WPC ou NFC) et par grande application.

Tableau I.6. Production de biocomposites dans l'Union européenne en 2012 [30].

Composites Bois Plastique (WPC)	260.000
Platelage (planchers extérieurs)	174.000
Automobile	60.000
Bardage et clôtures	16.000
Applications techniques	5.000
Mobilier	2.500
Biens de consommation	2.500
Composites à base de fibres naturelles (NFC)	92.000
Automobile	90.000
Autres	2.000
Total Biocomposites	352.000
Part de marché biocomposites	15%
Production de composites en Europe, volume total (verre, carbone, WPC et NFC)	2.400.000

Chapitre II :

Vieillessement des polymères

II.1. Définition

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible [24] de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de son interaction avec l'environnement [31], de sollicitations mécaniques ou alors de couplage entre les différents facteurs. Le vieillissement des polymères, est classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seules la configuration spatiale et/ou la composition du matériau sont affectées. Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules [2] le tableau II.1 montre les principaux types de processus de vieillissement et de couplage.

Tableau II.1. Principaux types de processus de vieillissement et de couplage [2].

	Vieillessement physique	Vieillessement chimique
<i>Pas d'interaction avec l'environnement</i>	Relaxation structurale migration d'adjuvants	Vieillessement thermique anaérobie
<i>Interaction avec l'environnement</i>	Vieillessement en milieu liquide : plastification par l'eau	Thermo-oxydation, vieillessement en milieu liquide
<i>Couplage physico-chimique</i>	Extraction d'adjuvants en milieu liquide	Plastification et hydrolyse avec perte de stabilisant
<i>Couplage mécanique et physico-chimique</i>	Fissuration sous contrainte, chocs hydrothermiques	Vieillessement sous contraintes

II.1.1. Vieillessement physique

Le vieillissement physique n'est pas, comme le vieillissement chimique, le résultat d'une altération de la structure chimique du réseau macromoléculaire. Seule leur organisation dans l'espace est modifiée et le plus souvent de façon réversible. Parmi les vieillissements physiques recensés dans la littérature, on note essentiellement : la relaxation structurale, la migration d'adjuvants (pas d'interaction avec l'environnement) et l'absorption de solvants (interaction avec l'environnement) [19].

Le vieillissement physique est donc un processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier.

Le vieillissement physique peut résulter :

- de modification de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation, de contrainte, cristallisation...)
- de phénomène de transport (pénétration de solvant, migration d'adjuvants)
- de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).

II.1.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique affecte la composition chimique du polymère ou de ses adjuvants par des phénomènes combinés de coupures de chaînes statiques, de dépolymérisation et de réticulation... La dégradation du matériau est dans ce cas irréversible conduisant également au vieillissement physique du polymère. Parmi les vieillissements chimiques en milieu hygrothermique, on note principalement : l'hydrolyse (interaction de l'eau avec le polymère, la thermolyse (décomposition du polymère avec la chaleur), la thermo-oxydation (interaction de l'oxygène avec le polymère) [19].

II.2. Tests de vieillissement

II.2.1. Vieillessement naturel

Comme pour la plupart des matériaux, les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps. Ce vieillissement naturel se manifeste parfois par un changement de couleur, d'ailleurs quelquefois imputable aux colorants dont ils sont les supports, par une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration de différents objets et même leur réduction en poussière, dans le cas des isolants des machines électriques. On peut signaler aussi l'instabilité latente de certains PVC qui stockés dans l'obscurité se colorant et dégagent des odeurs désagréables. Ce phénomène après une période d'induction lente, s'accélérait par l'apparition de peroxydes [29].

II.2.2. Vieillessement accéléré

Dans des conditions d'utilisation, le vieillissement risque de durer plusieurs années. Donc, on fait appel aux méthodes de laboratoire c.-à-d. au vieillissement accéléré. Ces

méthodes font intervenir une simulation aussi fidèle que possible de l'environnement des objets en utilisation normale, mais les paramètres sont fixés à un niveau tel que le vieillissement se trouve accéléré. Les expériences de ce type peuvent servir :

- A une étude de mécanisme réactionnel
- A une comparaison de matériaux
- A une prévision des durées de vie

Les WPCs sont de plus en plus utilisés dans les applications extérieures où l'exposition aux UV est devenue un sujet de préoccupation. K.L. Pickering et al se sont intéressés à l'altération des performances des composites polypropylènes / Kraft causé par le vieillissement accéléré (humidité / lumière ultraviolette (UV)) sur une période de 1000 h. Les composites ont été fabriqués par extrusion suivie de moulage par injection, contenant 40% en poids fibre des fibres de Kraft et 3% en poids d'un polypropylène maléique (MAPP) utilisé comme agent de couplage. Pour les composites traités la résistance à la traction, la force d'impact et ainsi que la stabilité thermique se trouvent améliorées par rapport à ceux non traités. Le taux de cristallinité augmente en raison de l'enlèvement de la lignine et l'hémicellulose qui permet un meilleur conditionnement des microfibrilles de cellulose qui fourniraient un meilleur substrat pour la croissance des cristaux. Après vieillissement accéléré, la résistance à la traction et le module de Young diminuent pour les composites à la fois traités et non traités, cette diminution est principalement attribuée aux scissions des chaînes du PP et à la dégradation de la lignine [24].

- **Paramètres déterminants pour le vieillissement**

La vitesse de dégradation des polymères est déterminée par différents paramètres tels que :

- Température,
- Pureté du polymère,
- Epaisseur ou la section du matériau,
- Présence d'agents modifiants,
- Présence d'agents anti UV.

La progression de dégradation dépend notamment de la perméabilité du polymère à

l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties vitreuses et élevée dans les parties caoutchouteuses. D'une manière générale, la dégradation se manifeste dans un premier temps sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène. Dans le cas des fibres textiles, le rapport surface/volume étant élevé, le phénomène de dégradation est très important. De plus, l'efficacité d'un agent anti-UV déposé à la surface du produit peut être considérablement diminuée par son extraction lors du lavage. L'emploi de stabilisant de faible masse moléculaire conduit à son appauvrissement rapide en surface. Il est préférable d'utiliser des composés de masse moléculaire plus élevée qui sont plus difficilement extractibles du produit [23].

II.3. Mécanisme de vieillissement

II.3.1. Photo-oxydation

Lorsque les produits à base de polymères sont exposés au rayonnement ultraviolet, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents, soit dans le polymère même, soit dans ses additifs ou ses impuretés.

Cette absorption peut provoquer une photolyse qui correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. Le mécanisme est réalisé selon Bolland et Gee (amorçage, propagation et terminaison).

II.3.2. Vieillissement thermochimique

Correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse [32].

II.3.3. Biodégradation

Le terme biodégradation est réservé au processus de dégradation d'un composé organique mettant en jeu des microorganismes (bactéries, moisissures,...) qui agissent à travers leurs systèmes enzymatiques. Les produits finaux de la biodégradation sont des composés simples tels que H_2O , CO_2 et CH_4 , ou encore des produits organiques simples (métabolites) tels que des acides organiques etc... Si la biodégradation du substrat organique est totale, c'est à dire qu'elle résulte uniquement de la formation de produits inorganiques tels que H_2O , CO_2 et CH_4 , on parle de minéralisation. Le terme biodégradabilité regroupe les

qualités nécessaires à une substance pour subir un processus d'altération microbienne [10,33].

L'altération microbienne ou bioaltération est une dégradation superficielle qui provoque des modifications des propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux. Elle concerne non seulement les substances organiques mais aussi les substances inorganiques et résulte soit des attaques enzymatiques (action directe des micro-organismes), soit des modifications chimiques de l'environnement telles qu'une variation de pH qui ont pour conséquence l'altération physique et/ou chimique (action indirecte) [10,34].

Les étapes de la biodégradation sont résumées dans la figure II.1.

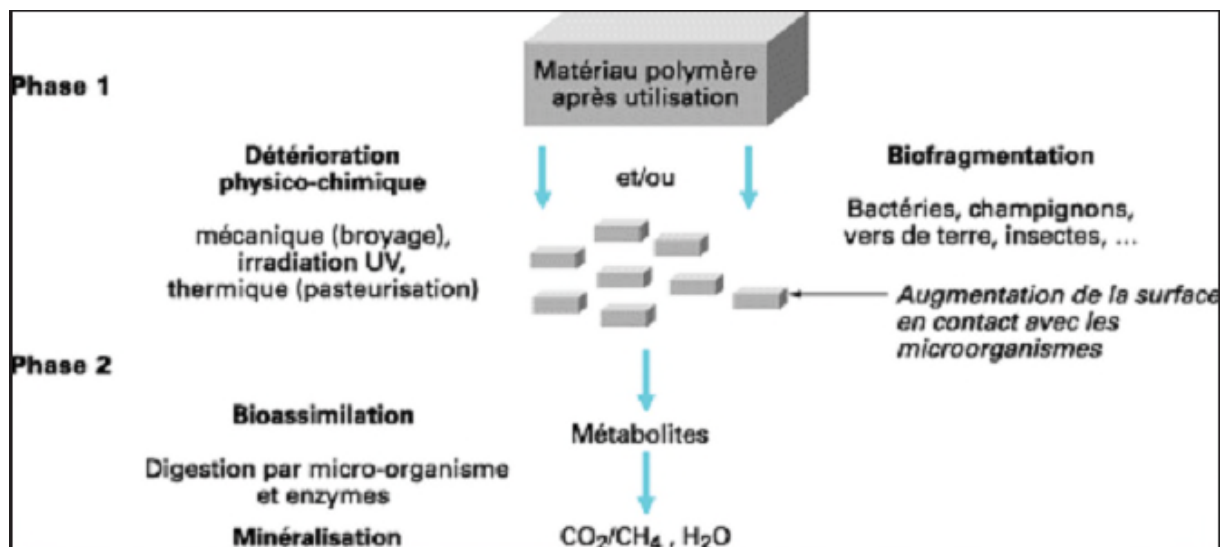


Figure II.1. Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles [34].

II.3.4. Vieillissement hydrolytique

Les molécules d'eau ont pour caractéristiques principales d'être de petite taille et d'être polaires, c'est à dire qu'elles auront fortement tendance à créer des liaisons hydrogène. Le vieillissement hydrolytique concerne particulièrement les polymères contenant des hétéro-atomes (azote ou oxygène) [25]. La figure II.2 suivante illustre les mécanismes d'hydrolyse.

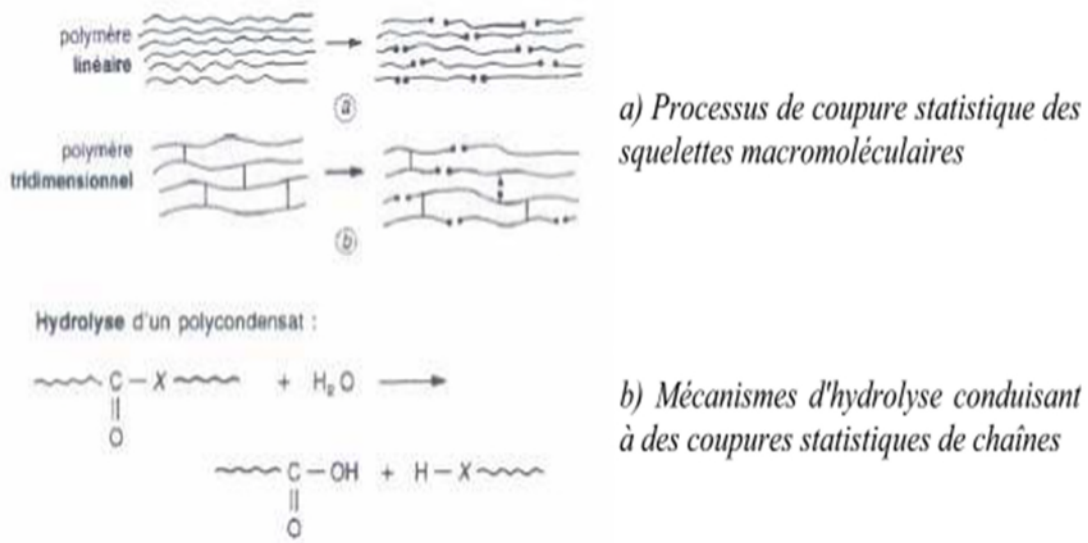


Figure II.2. Vieillessement hydrolytique [25].

L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont la plastification ou le gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires entre groupements polaires. La cohésion mécanique du réseau est altérée, la température de transition vitreuse est diminuée et un gonflement du matériau peut apparaître. Les propriétés mécaniques du matériau peuvent s'en trouver altérées. La prise en eau d'un polymère est liée à son hydrophilie [14].

a) Plastification

Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. Les groupements polaires du polymère vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de plastification, cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Les propriétés mécaniques (généralement les modules d'Young et du module de cisaillement ainsi qu'une baisse de T_g , le phénomène est réversible [1].

La plastification s'accompagne aussi de gonflements, qui dans le cas des composites, conduit à l'apparition de contraintes qui peuvent produire des déchaussements de fibres et des

délamination, ce phénomène est d'autant plus important que la résistance de l'interface est faible [1] comme le montre la figure II.3.

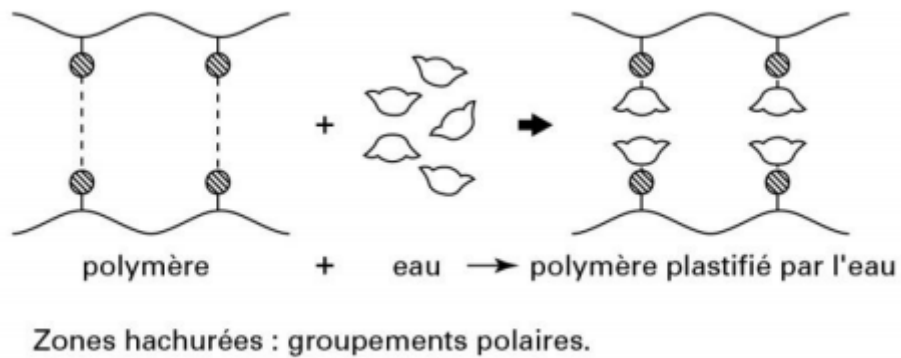


Figure II.3. Effet de plastification dans une macromolécule [2].

b) Gonflement

Lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère, il va faire augmenter le volume de celui-ci d'une quantité au moins égale au volume de solvant absorbé (voir la figure II.4 et II.5). Il arrive que dans les premiers temps de vieillissement, le gonflement observé soit inférieur au volume d'eau qui a pénétré dans la matrice. Ces effets sont attribués à la diffusion initiale du solvant dans les porosités [31].

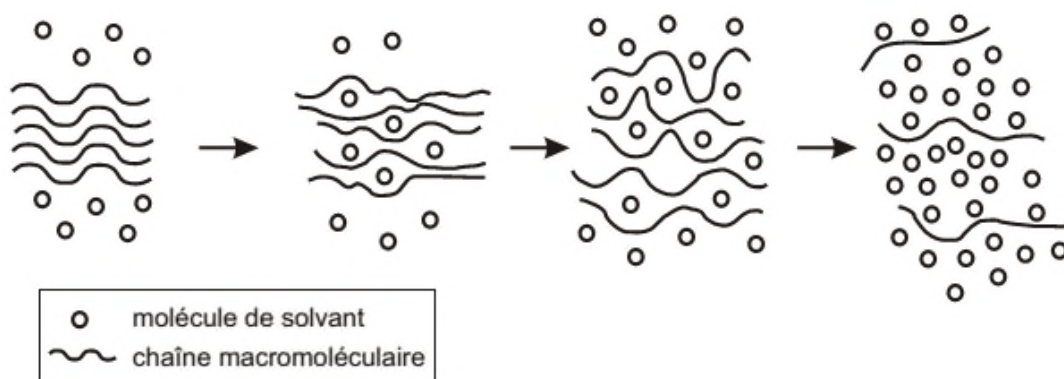


Figure II.4. Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [28,31].

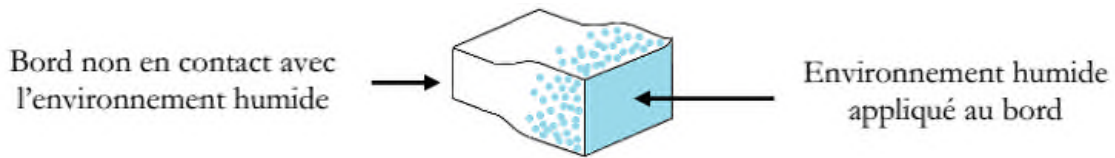


Figure II.5. Schématisation du gonflement hydrique d'un polymère en présence d'eau [19].

La durabilité des matériaux ou la constante de performance durant leur cycle de vie dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini [35].

II.3.4.1. L'hydrolyse

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère. Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques à long terme est la dégradation de la résine et de l'interface par hydrolyse [1].

L'hydrolyse est la réaction d'addition d'une molécule d'eau à une chaîne macromoléculaire. Elle se traduit par la rupture de cette chaîne (voir la figure II.6). La masse d'un échantillon hydrolysé est donc supérieure après séchage à la masse initiale de celui-ci. À partir d'un moment, la probabilité pour qu'il y ait deux coupures entre deux nœuds de réticulation devient non négligeable. Un fragment de chaîne macromoléculaire se retrouve ainsi libre dans le réseau. Ce fragment peut se séparer du réseau, il y a alors lessivage. Il se crée un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Mais la perte de fragments de polymère va se traduire par une diminution de la masse de l'échantillon [31].

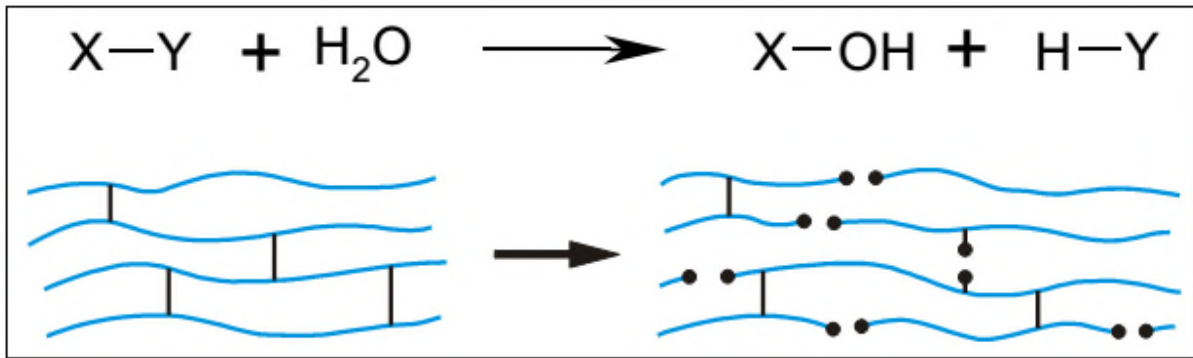


Figure II.6. Représentation schématique de l'hydrolyse [31].

Le cas "idéal", le plus simple, est obtenu quand la diffusion du solvant se fait simplement par interactions physiques pures. Le solvant pénètre dans le polymère jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (w_∞). La diffusion est réversible, au moins du point de vue gravimétrique. Lorsque des réactions chimiques se produisent, les courbes de gravimétrie vont dévier du modèle "idéal". Cela va affecter la quantité maximum pouvant être absorbée, la vitesse de diffusion, la masse après dessiccation. Les réactions d'hydrolyse provoquent des coupures de chaînes dont les mouvements sont alors facilités. La mobilité moléculaire étant accrue, la température de transition vitreuse T_g est diminuée. Les valeurs des modules sont elles aussi abaissées [31].

II.3.4.2. Hydrophilie

La nature plus ou moins polaire d'un polymère (selon les groupements chimiques qui le constituent) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires, comme l'eau. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, on parle d'absorption. Dans le cas des polymères amorphes et en raison de l'absence de toute structure cristalline, l'espace entre les chaînes moléculaires est important comparé à la taille des molécules d'eau. Ces dernières peuvent se déplacer dans les interstices. De plus dans les composites, leur déplacement est facilité par les porosités et les défauts de cohésion qui peuvent apparaître aux interfaces matrice-polymère [1].

L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Dans la littérature, on trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » (la place laissée entre les molécules et non occupée par les vibrations des atomes les constituants) et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogène [1].

II.3.4.3. Absorption de l'eau

Le comportement des polymères vis-à-vis de l'eau peut être totalement différent. Le Polyéthylène n'absorbe quasiment pas d'eau alors que le poly (vinyl alcool) est soluble dans l'eau. De même, les quantités absorbées peuvent considérablement varier dans une même famille de polymère. Une multitude de travaux ont traité de l'absorption de l'eau par les polymères et ont tenté de l'expliquer [36].

Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que de l'eau peut interagir à la surface de cristaux, il est généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase amorphe d'un polymère. La synthèse des résultats de mesure de densité ou de gonflement de polymères non solubles dans l'eau, en dessous de leur T_g , indique que la densité d'un système polymère hydraté augmente avec sa teneur en eau (par exemple la cellulose). Jamais il n'est fait état d'une réduction du volume, ou contraction, du système polymère hydraté lors de l'absorption d'eau. Hormis Rowe et al, qui présentent une variation de densité linéairement dépendante de la teneur en eau, la densité d'un polymère ou son gonflement ne varie généralement pas linéairement avec sa teneur en eau. Le taux de gonflement par molécule d'eau absorbée, i.e. le volume partiel de l'eau, est fonction de la teneur en eau, et systématiquement calculé comme étant inférieur au volume partiel de l'eau liquide, i.e. $\sim 30 \text{ \AA}^3/\text{molécule}$ [36].

L'eau est présente dans les polymères sous différentes formes, ou plutôt sous différents modes d'interaction : l'eau libre, l'eau liée par une liaison hydrogène au polymère, l'eau liée par deux liaisons H au polymère (voir figure II.7), l'eau formant une liaison H avec le polymère et une liaison H avec une autre H_2O , ou encore l'eau en clusters [36].



Figure II.7. Une molécule d'eau formant un « pont » entre 2 sites hydrophiles.

II.4. Vieillessement des PHA

Les PHA peuvent être dégradés de trois manières : dégradation hydrolytique, dégradation thermique et biodégradation. Bien que les PHB soient assez imperméables à l'eau, la dégradation hydrolytique demeure possible. Celle-ci se fait néanmoins de manière relativement lente, bien que plus rapide pour les PHBV. Afin d'accélérer le processus de dégradation, il est possible d'ajouter d'autres polymères ou des plastifiants. De hautes températures, de même qu'un milieu alcalin peuvent accélérer le rythme de dégradation hydrolytique. Les PHA peuvent se biodégrader dans divers environnements, comme dans le sol, la boue, le compost, l'eau douce et salée. Des microorganismes, plus particulièrement des bactéries et des champignons, sont présents dans ces environnements pour dégrader la matière, ce polymère peut être biodégradé par ces microorganismes en cinq ou six semaines, étant métabolisé en dioxyde de carbone et en eau, en présence d'oxygène, et en méthane, en absence d'oxygène. Les PHA peuvent être hydrolysés vers leurs propres monomères par des enzymes secrétées par plusieurs bactéries et champignons. Ainsi, il est difficile de distinguer parfaitement la biodégradabilité de la dégradation hydrolytique, puisque toutes les deux sont favorisées par des microorganismes. Plusieurs facteurs influencent la biodégradation : le taux d'humidité, la température, de même que l'activité microbienne jouent un rôle prépondérant dans le processus. Des facteurs internes, comme la structure, la surface de contact et les propriétés du matériau, influent sur le rythme de biodégradation. La dégradation thermique représente la dernière méthode de dégradation des PHA. La faible stabilité thermique des PHA, plus particulièrement du PHB et du PHBV, constitue un frein important aux procédés conventionnels de mise en forme. La température de ramollissement, soit la température de mise en forme, est de 190 °C. La dégradation thermique débute dès que cette température est dépassée. Il est alors impossible d'éviter une décomposition substantielle se traduisant par une diminution de la masse moléculaire [37].

Morgan Deroiné et all [38] ont étudié le vieillissement accéléré du PHBV (ENMAT Y1000P) dans l'eau de mer, les essais de vieillissement ont été réalisés sous deux conditions: l'immersion dans l'eau de mer naturelle et filtré (à 4, 25 et 40°C) pour une année. Il a remarqué que la dégradation est plus rapide dans les conditions naturelles en mer avec une perte plus élevée de poids mais sans perdre de façon significative leurs propriétés mécaniques et pour les échantillons immergés dans l'eau filtrée le taux de diffusion augmente avec l'augmentation de la température avec une faible perte de poids, et cela est dû à la filtration de

l'eau qui limite l'action des bactéries qui dégrade le PHBV dans ce cas cette perte de poids est causée par hydrolyse. Cette étude a révélé la présence de deux mécanismes de dégradation se produisant en parallèle et le type de ce dernier est en fonction de la température et de milieu.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés et le protocole expérimental suivi pour l'étude des biocomposites à base de PHBV chargé de la farine de grignons d'olives à différentes formulations et leur vieillissement hydrolytique dans l'eau de mer à différentes températures.

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV utilisé est de grade Y1000P produit par Tianan Biologic Material sous le nom commercial Enmattm.

Y1000P est une résine de grade moulage par injection conçu pour fournir un écoulement facile pendant le moulage, c'est un produit semi-cristallin résistant à la chaleur.

Les principales propriétés du polymère sont données dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P (données de Tianan) [39].

Densité	1,25
L'allongement à la rupture (%)	2,5-4
Module de Young	2800-3500 (rigide)
Température de fusion DSC (°C)	145-150

III.1.2 Farine de grignons d'olive (OHF)

Les grignons d'olive brut ont été récupérés au niveau d'une huilerie dans la région d'AKBOU (Bejaia), ce grignon a subi plusieurs prés-traitements : à savoir lavage avec l'eau chaude à 60°C, séchage naturel pendant 15 jours, étuvage à 105 °C pendant une semaine, broyage et tamisage pour avoir une granulométrie \leq à 50 μ m.

La composition chimique de la farine de grignons d'olive, a été déterminée au niveau du laboratoire des matériaux polymères avancées, Université de Bejaia (voir le tableau III.2).

Tableau III.2. Composition chimique de la farine de grignons d'olive.

Composition	% en masse
Cellulose	39 ±0,5
Lignine	20,52±0,4
contenu organique	8,5±0,8
Charge minérale	3±0,2

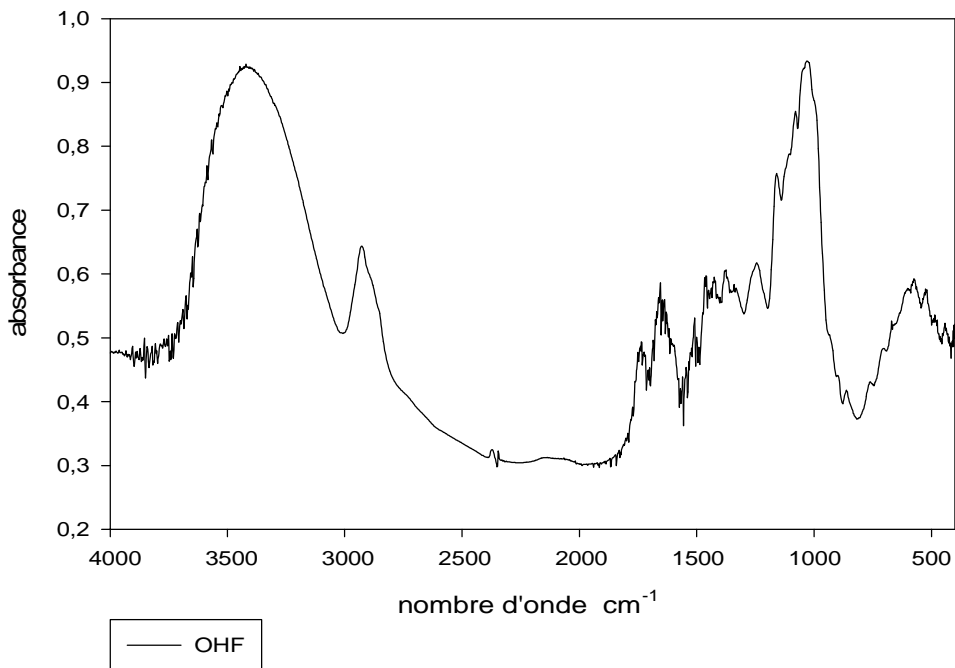


Figure III.1. Spectre IRTF de la farine de grignon d'olive.

Le spectre IRTF de la farine de grignon d'olive présenté dans la figure III.1 précédente révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment :

- Une bande large et intense située entre 3550 et 3200 cm⁻¹ contenant deux pics intenses à 3439 cm⁻¹ et 3340 cm⁻¹ attribué à la vibration d'élongation des hydroxyles O-H.
- Une bande moins intense centrée à 2908 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H du groupe CH₂.

- Un pic observé à 1733 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupements carbonyles C=O.
- Une autre bande qui suit la précédente située aux alentours de 1570 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} démontrant la vibration d'élongation des hydroxyles O-H de l'eau.
- Apparition d'une bande un peu large située entre 1440 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} où on voit le pic à 1439 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation asymétrique des liaisons C-H du cycle aromatique.
- Un pic très intense situé à 1048 cm^{-1} témoignant la vibration de déformation des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose.
- Un pic situé à 598 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation des hydroxyles O-H hors plan des polysaccharides.

Les groupements enregistrés pour la farine de grignon d'olive non traitée sont presque identiques à ceux enregistrés par **BOUKERROU, A et col [40]**.

- **Structure cristalline de l'OHF**

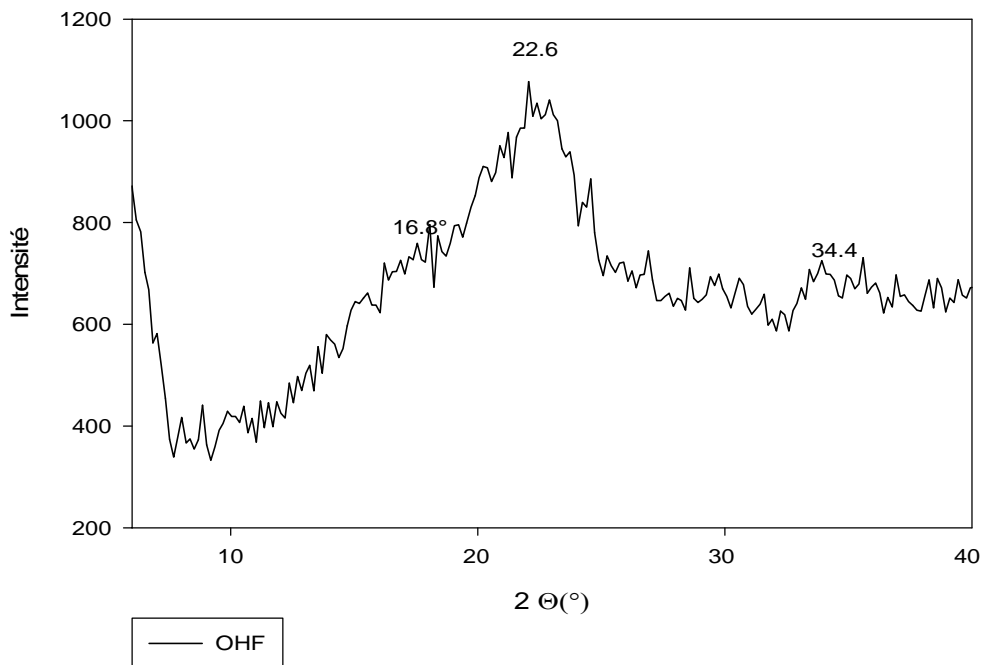


Figure III.2. Diagramme de diffraction des rayons X de l'OHF.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l’OHF présenté dans la figure III.2 montre que la structure cristalline de l’OHF est identique à celle des fibres de curaua. **Marcia A.S. Spinacé et col [41]** ont caractérisé les fibres de curaua par DRX, ils ont observé l’apparition de trois pics à $2\theta = 16, 22.6$ et 34.7 ceux-ci sont caractéristique de la forme polymorphe cristalline de la cellulose et le tableau III.3 résume les plans cristallographiques correspondants.

Tableau III.3. Les pics caractéristiques de la cellulose et plan cristallographique correspondants.

2θ	Plan correspondant
16	110
22,6	002
34,7	023 ou 004

III.1.3.L’eau de mer

L’eau de mer utilisée dans notre étude provient de la plage de MAGHRA (Béjaia).

Le taux de salinité de cette eau est de 29,7‰ (mesurée en utilisant le multimètre)

PH= 8,32

Conductivité= 53,8 ms/cm.

III.2. Préparation des films biocomposites PHBV/OHF

Pour la préparation des échantillons, plusieurs étapes de transformations ont été menées tels que la réalisation des composites PHBV/OHF par voie « fondue » dans un mélangeur interne, le broyage des extrudas, et la mise en forme des granulés par moulage par compression .

Pour la mise en œuvre les granulés de PHBV sont préalablement étuvés pendant 12h sous vide à 60°C et la charge est étuvée pendant 24h à une température de 105°C afin de diminuer au maximum le taux d’humidité. Le PHBV et la charge sont ensuite pesés de telle sorte on aura 20% en masse de charge dans le mélange. Puis, mélangés manuellement avant d’être incorporés dans le mélangeur interne. Les vis du mélangeur sont mises en rotation. Une fois le mélange terminé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l’état fondu à l’aide de spatules avant de la refroidir à température ambiante. Le mélange est broyé. Pour

éviter toute contamination, la chambre et les rotors sont nettoyés avant de préparer de nouveaux échantillons. Les différents paramètres ajustables sont la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange qui sont fixés comme suit : 180°C, 40 tr/min et 10 min, respectivement. La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des films utilisables pour l'expérience de vieillissement . La presse hydraulique utilisée est manuelle et constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux .

Les échantillons préalablement broyés et étuvés sont protégés par un film de Téflon et placés entre deux plaques métalliques à 180°C. Après une phase de préchauffage des plaques de 2 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement d'une manière homogène, une pression de 50 bars est exercée pendant 2minutes, puis le refroidissement à l'air libre.

Ces films de différentes formulations ont été préparés au niveau de laboratoire de LIMATB de Bretagne sud à l'orient. Les codes des différentes formulations utilisées sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Formulations et codes utilisés.

	PHBV (%)	OHF (% par rapport à la masse de PHBV)	AM (% par rapport à la masse de composite)
PHBV vierge	100	0	0
PHBV/OHF	80	20	0
PHBV/MA-OHF	80	20	5
PHBV/OHF-Si	80	20	0

III.3.Vieillissement des films biocomposites PHBV/OHF

Les films obtenus sont coupés avec une dimension de 3cm/3cm et pesés puis immergés dans des béciers contenant l'eau de mer qui sont également plongés dans l'eau distillée (pour ne pas endommager le bain) à température ambiante et à 40°C (dans un bain thermostaté) comme le montrent les deux figures III.3 et III.4.

Le prélèvement des échantillons se fait chaque 15 jour dans une période de 45 jours de suivi de vieillissement. Les échantillons sont récupérés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés pendant 6h à 40°C et pesés avant chaque analyse.



Figure III.3. Bain thermostaté de modèle NB9 2008.

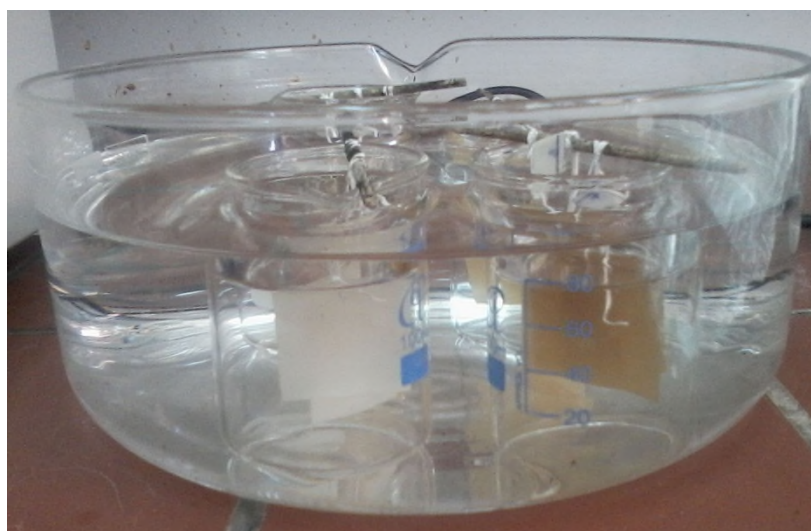


Figure III.4. Cristallisateur contenant des béchers dans lesquels se trouve les échantillons à température ambiante.

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon. La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée[42] :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots \dots \dots \text{Eq1}$$

où λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident, d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure III.5).

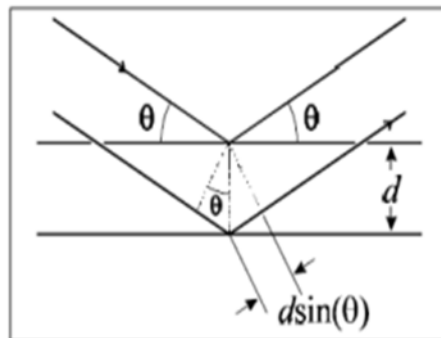


Figure III.5. Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

La diffraction est généralement donnée en fonction de l'angle θ , mais elle peut aussi être donnée en fonction du vecteur de diffusion $\vec{Q}_z = \vec{k}_d - \vec{k}$ qui vérifie :

$$Q_z = (4\pi \sin\theta) / \lambda \dots \dots \dots \text{Eq2}$$

Ainsi une expérience de DRX permet de tracer un spectre comportent des pics dont les positions en θ correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux. En mesurant la largeur des pics à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) on peut avoir une idée de la taille des cristallites L en appliquant la formule de Scherrer :

$$L = (k \lambda) / (\Delta(2\theta)\cos\theta) \dots \dots \dots \text{Eq3}$$

Où k est un facteur de forme qui vaut 0.89 (on utilise souvent la valeur arrondie 0.9) et $\Delta(2\theta)$ est la valeur de la largeur à mi-hauteur. On peut ainsi remonter aux nombres de plans cristallins sachant que :

$$L = n * d_{hkl} \dots \dots \dots \text{Eq4}$$

La méthode de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer le taux de cristallinité des composites à l'aide d'un logiciel « X'PertHingScore ».

III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \zeta \cdot L \cdot C \dots \dots \dots \text{Eq5}$$

Avec :

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

L(m) : longueur du trajet.

ζ (mol⁻¹.m²) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

Cette technique permet l'identification des groupements contenus dans les chaînes polymères ainsi que les différentes transformations induites par les différents modes de vieillissement. Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon) [22].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZOU FTIR-8400S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹, dans la région 4000 à 400 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de film.

III.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de suivre la dégradation thermique d'un produit en fonction de la température dans une atmosphère donnée. L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer au cours du temps la masse d'un échantillon soumis à une variation de température. Une nacelle contenant l'échantillon est placée dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz vecteur de composition et de débit total contrôlés. A partir des mesures de poids de l'échantillon à chaque instant, les thermogrammes sont tracés. L'allure générale d'un thermogramme est schématisée sur la figure III.6. En effet, avant le début de la dégradation, la masse de l'échantillon est constante. Puis, lorsque le produit se dégrade, la masse diminue.

Enfin, cette dernière se stabilise vers la valeur zéro ou non selon si il reste un résidu du produit analysé ou non [43] la figure III.6 montre l'allure générale d'un thermogramme ATG.

L'appareil utilisé est de marque LINSEIS STA PT 1600, selon les conditions de l'expérience suivantes :

Vitesse de chauffe : 5°C/min.

Intervalle de température : 10°C.

Masse moyenne des échantillons : 19,7793mg.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la caractérisation de la structure moléculaire par spectroscopie IRTF, de la cristallinité par DRX et de la stabilité thermique par ATG des films biocomposites PHBV/OHF élaborés par voie fondue. En deuxième lieu, à l'étude de l'effet de vieillissement hydrolytique sur la structure moléculaire et la cristallinité de ces films.

IV.1. Caractérisation des biocomposites

IV.1.1. Caractérisation de la structure moléculaire du film PHBV et des films biocomposites PHBV/OHF par spectroscopie IRTF

a) Caractérisation chimique du PHBV vierge

La figure IV.1 ci-dessous représente le spectre IRTF du film PHBV vierge enregistré dans la région entre 4000-400 cm^{-1} , le spectre IRTF révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment [44,45] :

- Un pic assez étroit situé à 3437 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison –OH.
- Une série de bandes avec des pics centrés à 2983, 2924 et 2875 cm^{-1} , attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation symétrique du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3 .
- Une bande large très intense centrée à 1764 cm^{-1} attribuée à l'élongation des groupements carbonyle $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester du PHBV.
- Une très large bande avec des pics à 1463, 1365 et 1265 cm^{-1} correspondants dans l'ordre aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement $\text{C}=\text{O}$ des esters et à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.
- Une série de pics entre 1000 et 800 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons $\text{C}-\text{C}$.

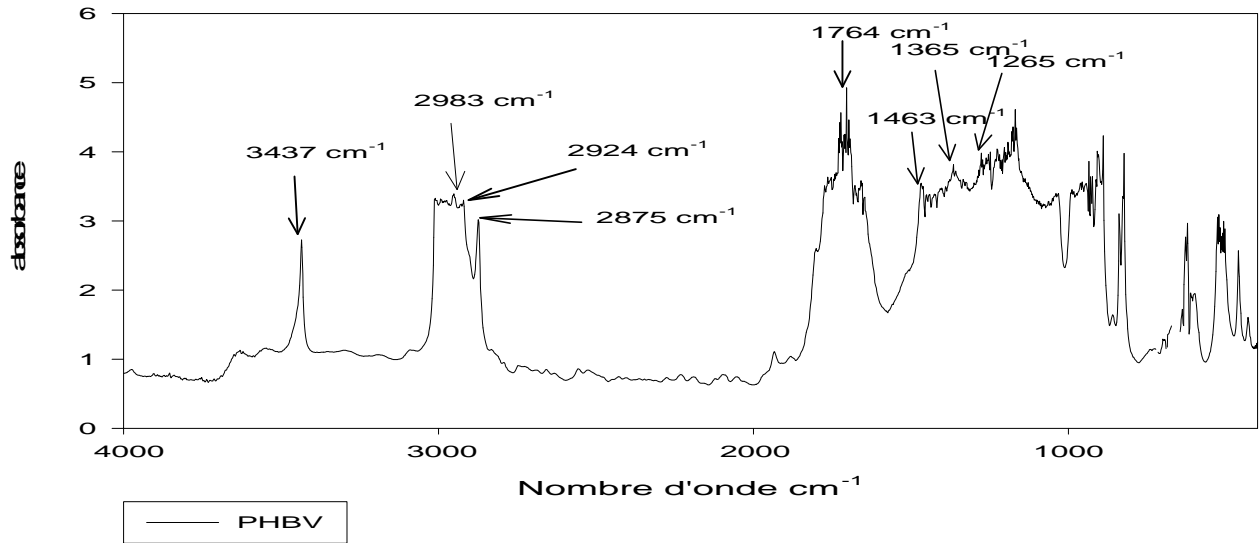


Figure IV.1. Spectre IRTF du film PHBV vierge.

b) Effet de l'ajout de la farine de grignon d'olive sur la structure de PHBV

La figure IV.2 montre les spectres IRTF du PHBV et du PHBV/OHF enregistrés dans la région 3800-3000 cm⁻¹ (région des hydroperoxydes).

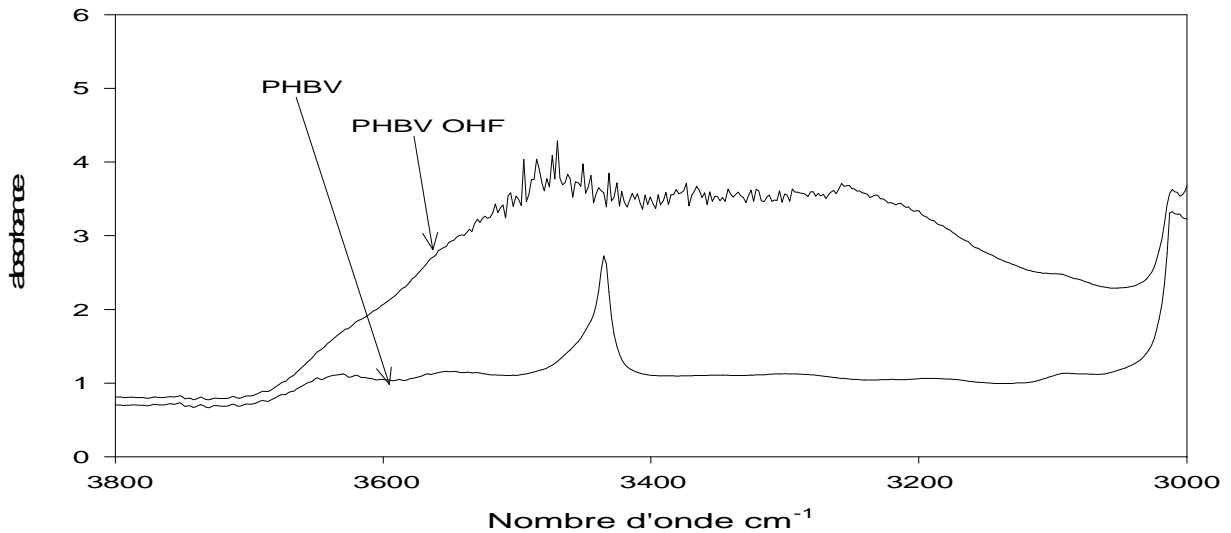


Figure IV.2. Spectres IRTF du PHBV et du PHBV/OHF dans la région 3800-3000 cm⁻¹.

On remarque l'apparition d'une nouvelle bande large caractéristique des groupements O-H due à l'ajout de la charge qui contient une grande proportion de la cellulose, dont la structure

moléculaire contient des groupements hydroxyles comme présentée dans la figure IV.3 ci-dessous.

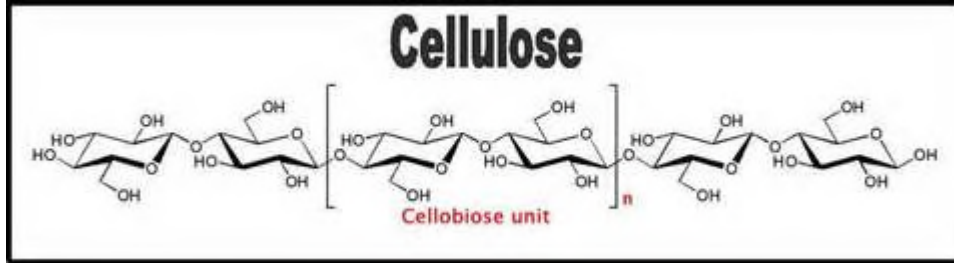


Figure IV.3. Structure moléculaire de la cellulose.

c) Effet de la modification sur la structure chimique du PHBV

Spectres IRTF des films PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et PHBV/OHF-Si sont illustrés sur la figure IV.4.

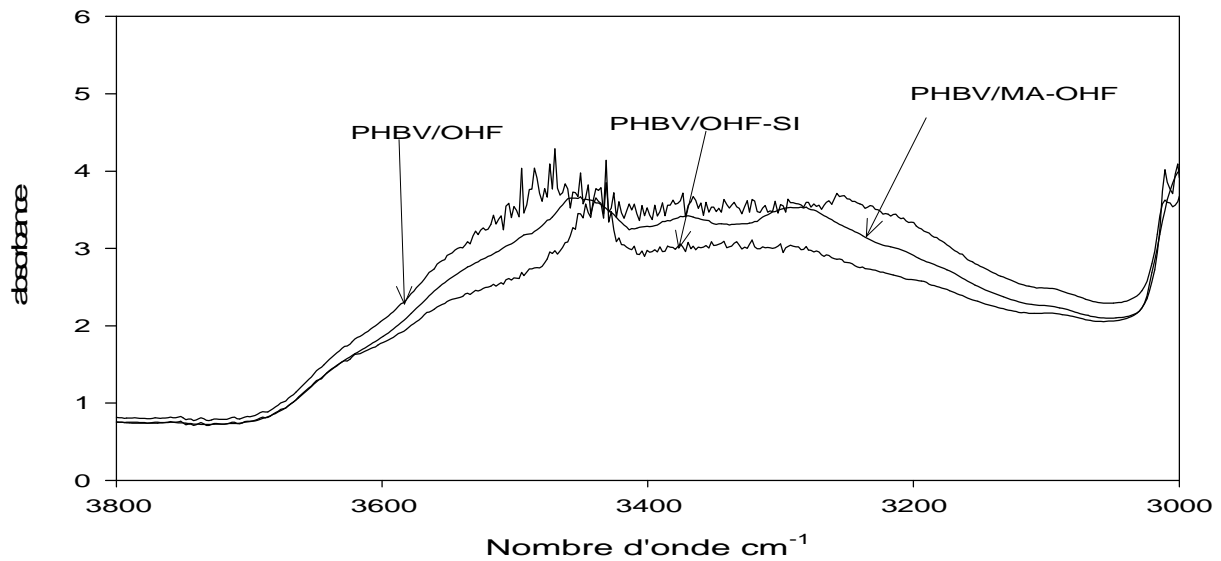


Figure IV.4. Spectres IRTF du PHBV/OHF, du PHBV/MA-OHF et du PHBV/OHF-Si.

En comparant entre les spectres IRTF du PHBV/OHF non modifiée et modifiée avec l'anhydride où les silanes, on note une diminution de l'absorbance dans la région 3800-3000 cm^{-1} . D'après la littérature [46,47], cette diminution est due à la réaction des silanes avec les groupements OH des fibres, les liaisons hydrogènes sont remplacées par des liaisons covalentes C-O-Si, comme montré en figure IV.5.

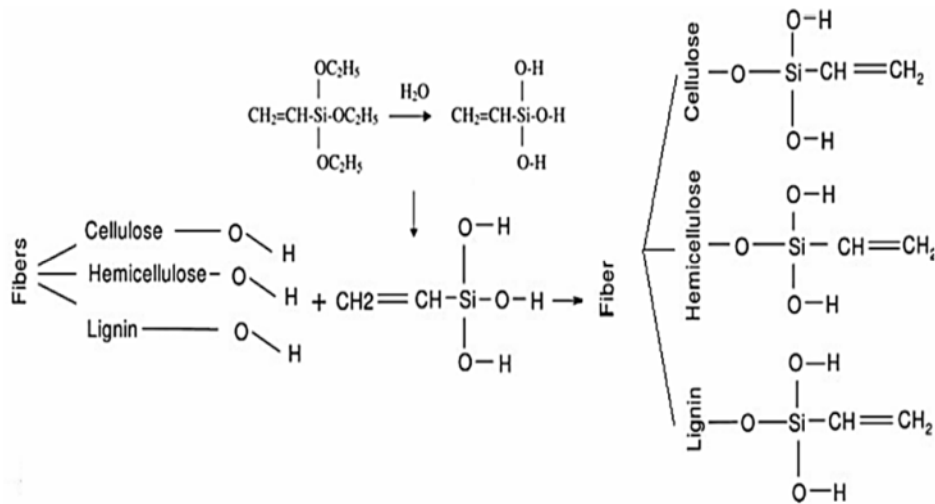


Figure IV.5. Réaction du silane avec des groupes OH des fibres naturelles.

La diminution de la bande d'absorption dans la région $3800-3000\text{ cm}^{-1}$ avec l'ajout du PHBV-g-MA est due aux interactions des groupements OH de la cellulose avec l'anhydride maléique, selon l'hypothèse donnée dans la littérature [46] 1% des hydroxyles de la cellulose superficielles sont accessibles dans les réactions de greffage avec des agents de couplage. La figure IV.6 montre clairement un exemple de la réaction entre cellulose et l'agent PP-g-MA.

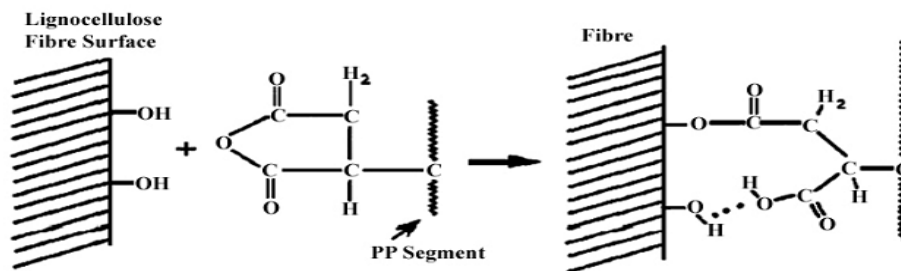


Figure IV.6. Schéma de la réaction entre la cellulose et l'agent PP-g-MA.

IV.1.2. Caractérisation de la cristallinité par DRX

La figure IV.7 montre le diagramme de diffraction des rayons X aux grandes angles ($2\theta=13-30^\circ$) du film PHBV vierge.

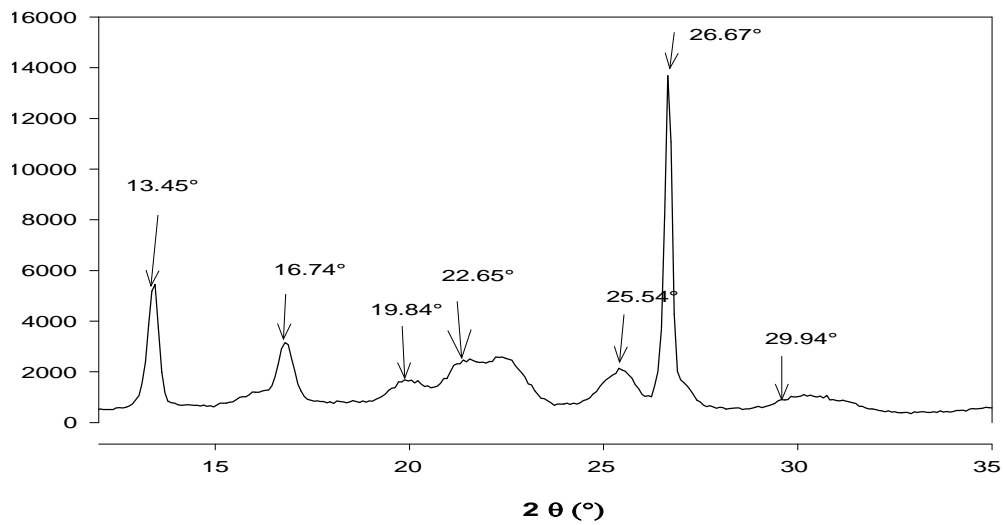


Figure IV.7. Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

Le diagramme DRX du film PHBV montre plusieurs pics aux angles $2\theta = 13,45^\circ ; 16,74^\circ ; 19,84^\circ ; 22,65^\circ ; 25,54^\circ ; 26,67^\circ ; 29,94^\circ$ correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (101), (111), (121) (040) et (002) de la phase cristalline orthorhombique qui justifie la présence d'une phase cristalline [48-50].

- **Effet de l'ajout de la farine de grignon d'olive et la modification chimique sur la cristallinité du PHBV.**

La figure IV.8 montre les diffractogrammes obtenus pour le PHBV vierge, PHBV/OHF, PHBV/OHF-Si et PHBV/MA-OHF.

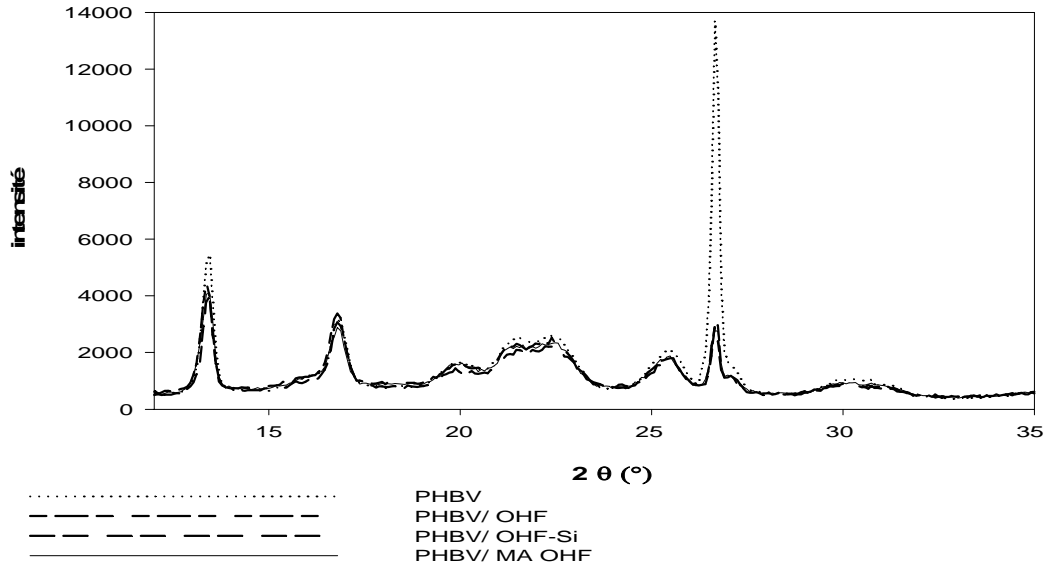


Figure IV.8. Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles du PHBV vierge, PHBV/OHF, du PHBV/OHF-Si et du PHBV/MA-OHF.

Après l'ajout de la farine de grignon d'olive à la matrice polymère PHBV, on remarque une diminution de l'intensité des pics caractéristiques du PHBV, ce qui signifie une diminution de taux de cristallinité qui est d'environ 12% cette diminution est plus prononcée pour la formulation PHBV/MA-OHF soit une diminution de 41%. L'explication pourrait être une diminution de l'arrangement des chaînes PHBV, à la rupture des bandes d'hydrogène de PHBV.

Selon l'étude réalisée par **Boukerrou et col [40]**, sur les films composites PP/OHF, leur résultat a montré que l'augmentation du taux de la farine de grignon d'olive OHF dans la matrice polymère PP engendre une diminution de taux de cristallinité des composites et cela a été attribué à l'augmentation de la proportion de la phase amorphe. En d'autre terme la farine de grignon d'olive utilisée dans cette étude contient une proportion importante d'hémicellulose et de lignine qui se présentent à l'état amorphe.

Des résultats similaires ont été rapportés par **V. Tserki et col [51]**. Les auteurs ont attribué ce comportement au traitement avec l'anhydride maléique qui conduit à une réduction de taux de

crystallinité. Par ailleurs, le pourcentage de cristallinité diminue avec l'augmentation du taux de greffage, cette diminution peut être expliquée par l'estérification de la cellulose avec différents réactifs chimiques qui a lieu dans les régions amorphes et se déroule en deux étapes (diffusion et réaction). Le premier réactif réagit avec l'extrémité de chaîne sur la surface des cristallites, comme il ne peut pas se diffuser dans la région cristalline cela résulte une ouverture de certaines liaisons hydrogène dans les chaînes de cellulose. Ce qui conduit à la formation de nouvelle cellulose amorphe. Un comportement similaire a été trouvé par **Liao et col [52]**.

Concernant la formulation traité avec les silanes, on remarque une augmentation de taux de cristallinité soit de 7% par rapport au composite PHBV/OHF non traité ce résultat suggère que le silane a un effet nucléon sur le PHBV.

Tableau IV.1. Taux de cristallinité du PHBV et des composites.

Formulation	Taux de cristallinité (%)	Pourcentages de variation (%)
PHBV	65,79	
PHBV/OHF	57,69	12
PHBV/MA-OHF	38,8	41
PHBV/OHF-Si	61,27	7

IV.1.3. Caractérisation des propriétés thermiques des films PHBV, PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et PHBV/OHF-Si par analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.9 montre les courbes ATG du PHBV, PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et du PHBV/OHF-Si. Les matériaux composites présentent des courbes similaires à la courbe du PHBV vierge cependant l'ajout de la charge réduit la température de début de décomposition du PHBV, en effet celle-ci passe de 257°C pour PHBV à 252°C pour PHBV/OHF.

M.A. Berthet et col [53] ont attribué cette baisse de la stabilité thermique à la réduction de la masse moléculaire de PHBV par hydrolyse des chaînes du PHBV induite par la dégradation de la charge qui produit de l'eau, de l'alcool et les carboxylates ce qui favorise par la suite les réaction de scission de chaînes du polymère. Cette dégradation génère des molécules d'eau qui pourrait être responsable de la formation des petits trous dans les films.

Pour PHBV/OHF traité avec l’anhydride maléique et les silanes, on constate d’après le tableau IV.2 qui présente les températures de début de dégradation une amélioration de la stabilité thermique par rapport au PHBV/OHF non traité et ce qui est en accord avec la littérature [54].

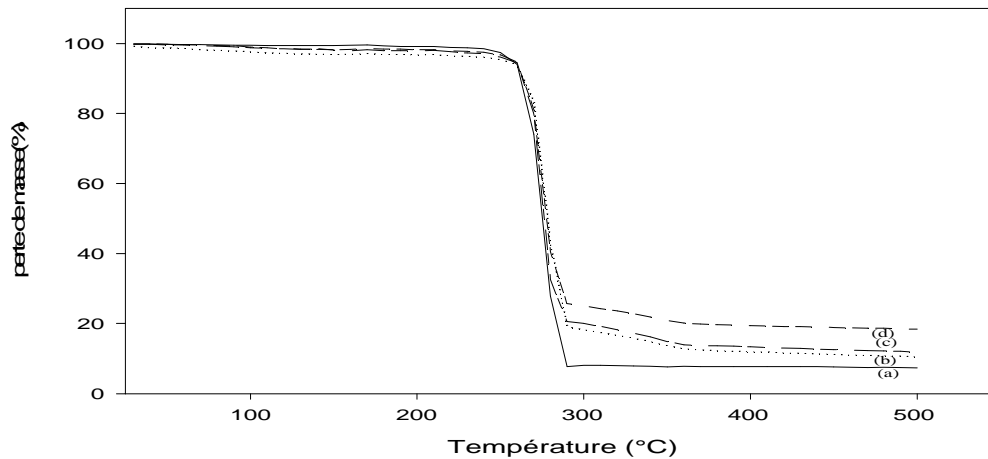


Figure IV.9. Courbes ATG du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et du (d) PHBV/OHF-Si.

Tableau IV.2. Température de début de dégradation des différentes formulations

Formulation	Température T_d (°C) à 5%
PHBV	257
PHBV/OHF	252
PHBV/MA-OHF	257
PHBV/OHF-Si	256

IV.2. Effet du vieillissement hydrolytique sur les films PHBV

IV.2.1. Evolution de la structure chimique par IRTF

La figure IV.10 présente l’évolution des spectres IRTF du PHBV vierge, du PHBV/OHF, du PHBV/MA-OHF et du PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des hydroperoxydes avant et après immersion dans l’eau de mer pendant 45 jours. On observe une diminution de l’intensité de la bande d’absorption caractéristique des hydroxyles après immersion dans l’eau de mer pendant 45 jours à température ambiante et ce pour l’ensemble des formulations.

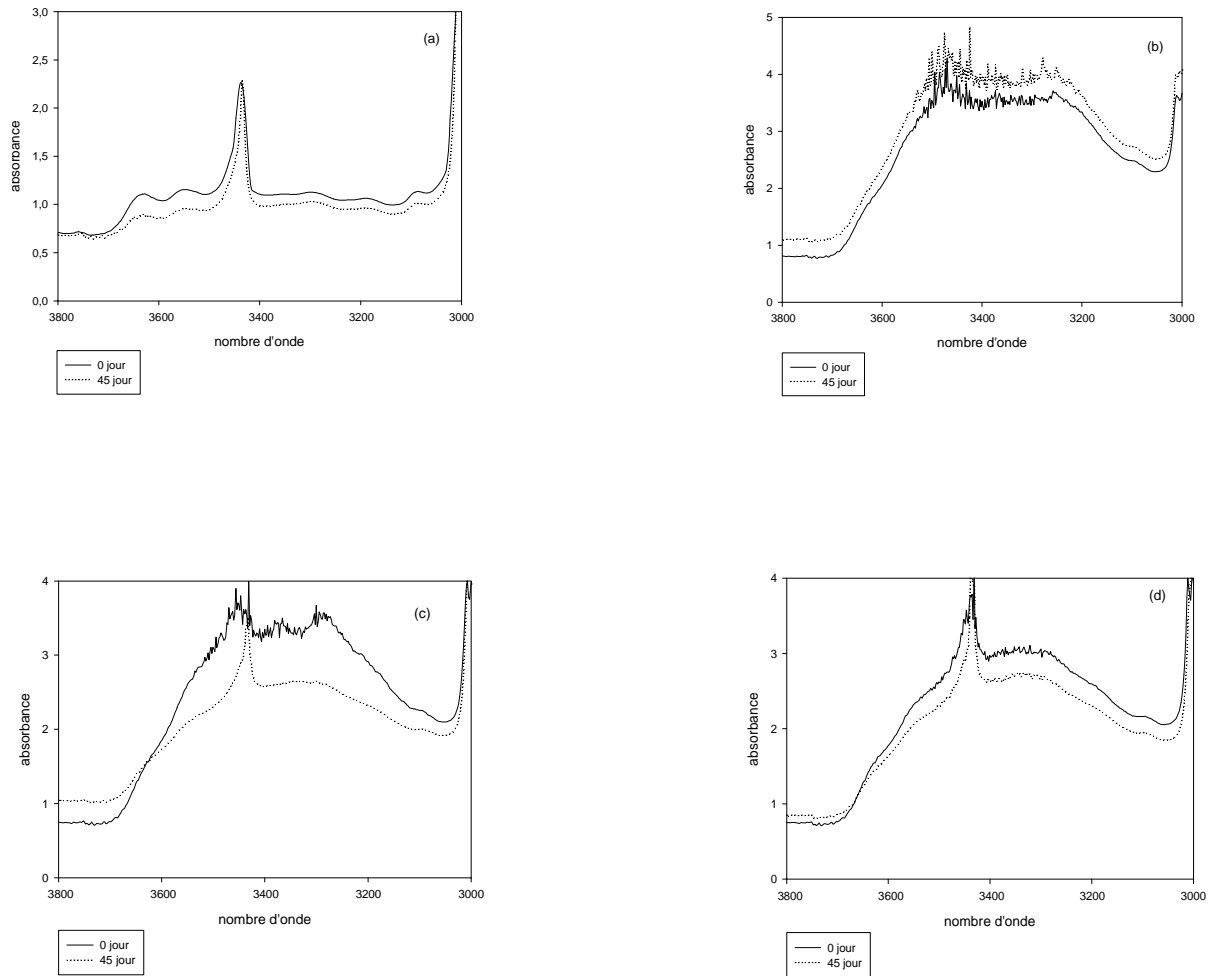


Figure IV.10. Spectres IRTF du (a)PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des hydroxyles (3800-3000 cm^{-1}) à température ambiante.

On note également (voir la figure IV.11) une diminution de la bande d'absorption caractéristique des carbonyles après immersion dans l'eau de mer pendant 45 jours à température ambiante pour l'ensemble des formulations.

Ce résultat suggère une décomposition des groupements hydroxyles et carboxyles indiquant un début de dégradation hydrolytique.

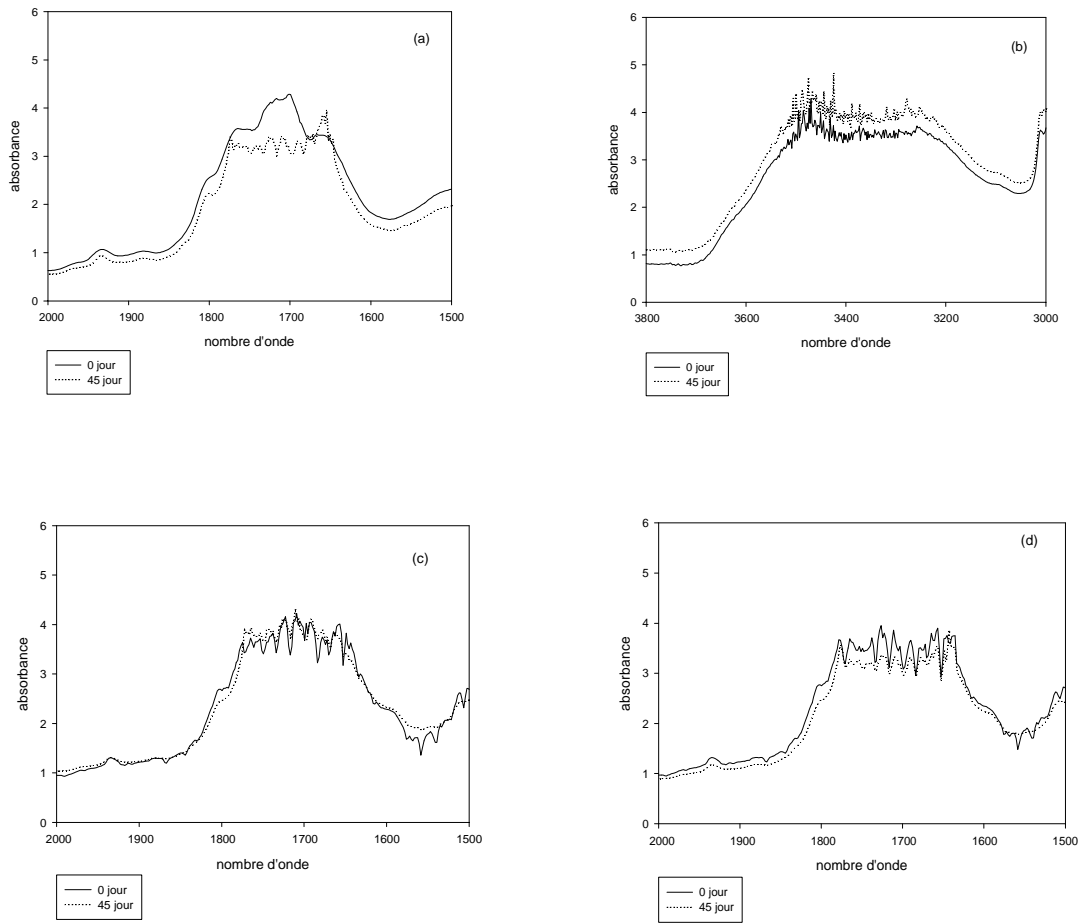


Figure IV.11. Spectres IRTF du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et du (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des carbonyles ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) à température ambiante.

Le temps d’immersion de 45 jours dans l’eau de mer n’a pas permis d’évaluer de la charge et de la modification chimique par AM ou par les silanes.

Les figures IV.12 et IV.13 présentent les spectres IRTF du PHBV vierge, PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et du PHBV/OHF-Si respectivement dans la région des hydroperoxydes ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$) et des carbonyles ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) à 40°C .

On note une tendance similaire à celle observée à température ambiante. L’effet accéléré du vieillissement hydrolytique par la température n’a pas pu être relevé dans notre étude, probablement dû au temps d’immersion qui est assez court dans ce mode de vieillissement.

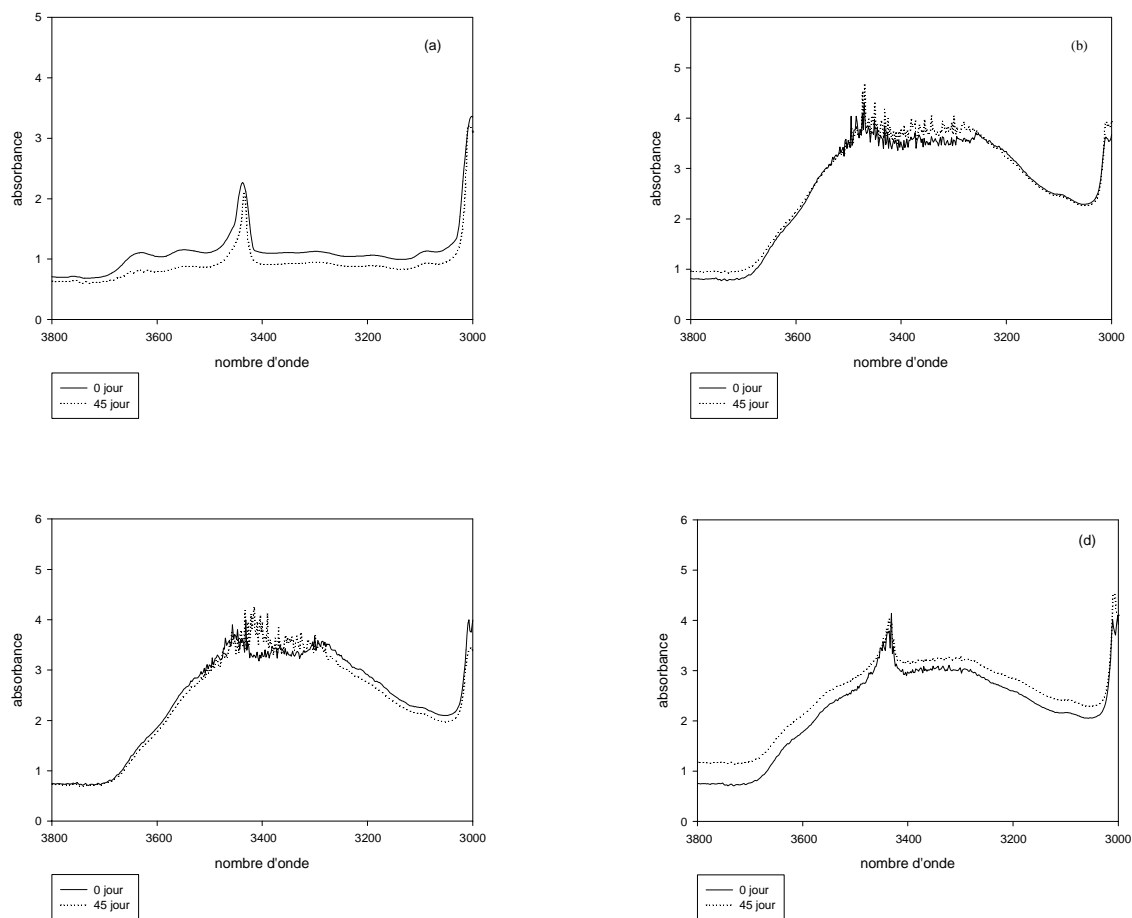


Figure IV.12. Spectres IRTF du (a)PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et du (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des hydroxyles (3800-3000 cm^{-1}) à 40 °C.

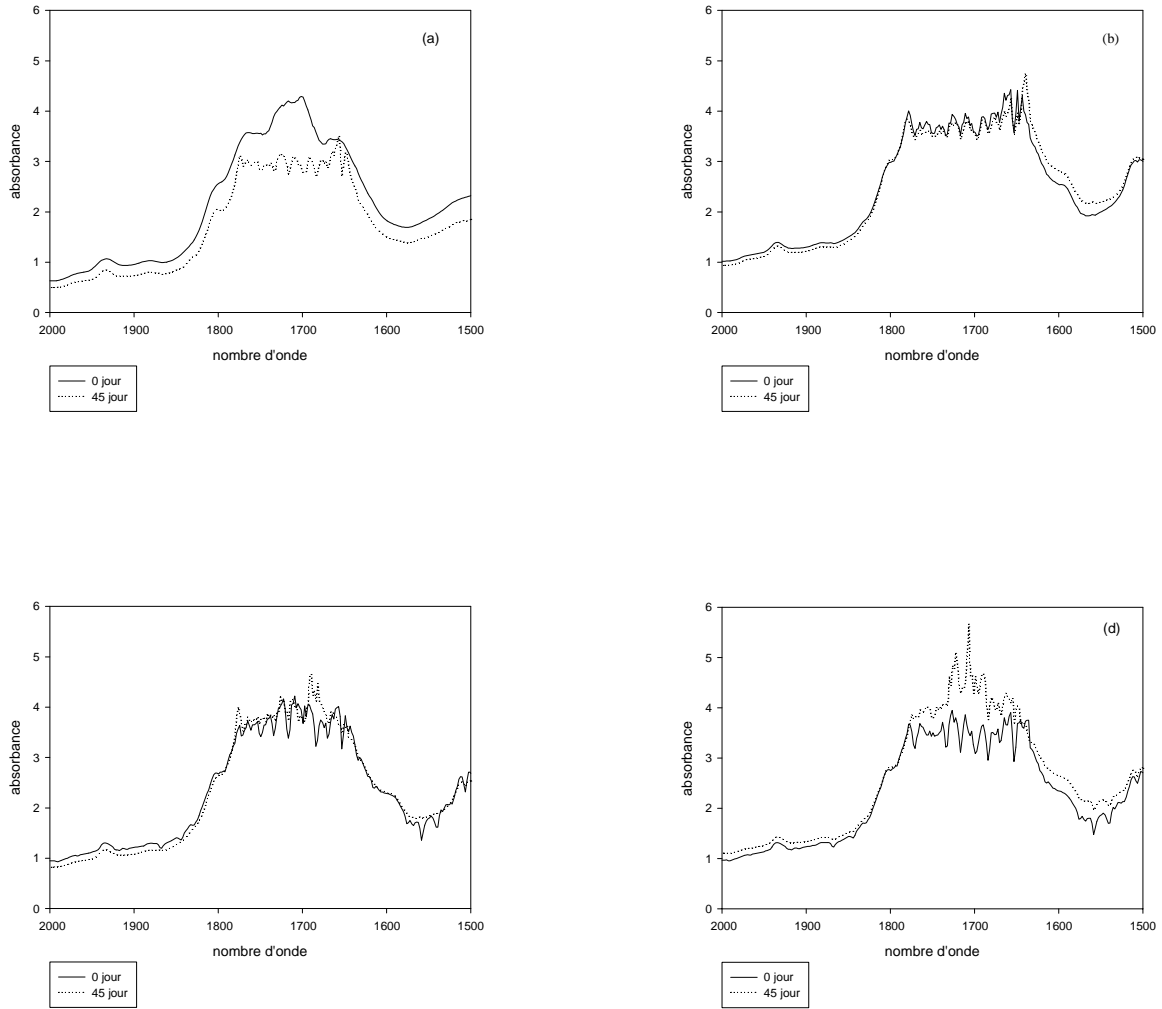


Figure IV.13. Spectres IRTF du (a)PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et du (d) PHBV/OHF-Si enregistrés dans la région des carbonyles (2000-1500 cm^{-1}) à 40 °C.

IV.2.2 Evolution de la cristallinité par DRX

Les figures IV.14 et IV.15 montrent les diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV vierge, PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et du PHBV/OHF-Si.

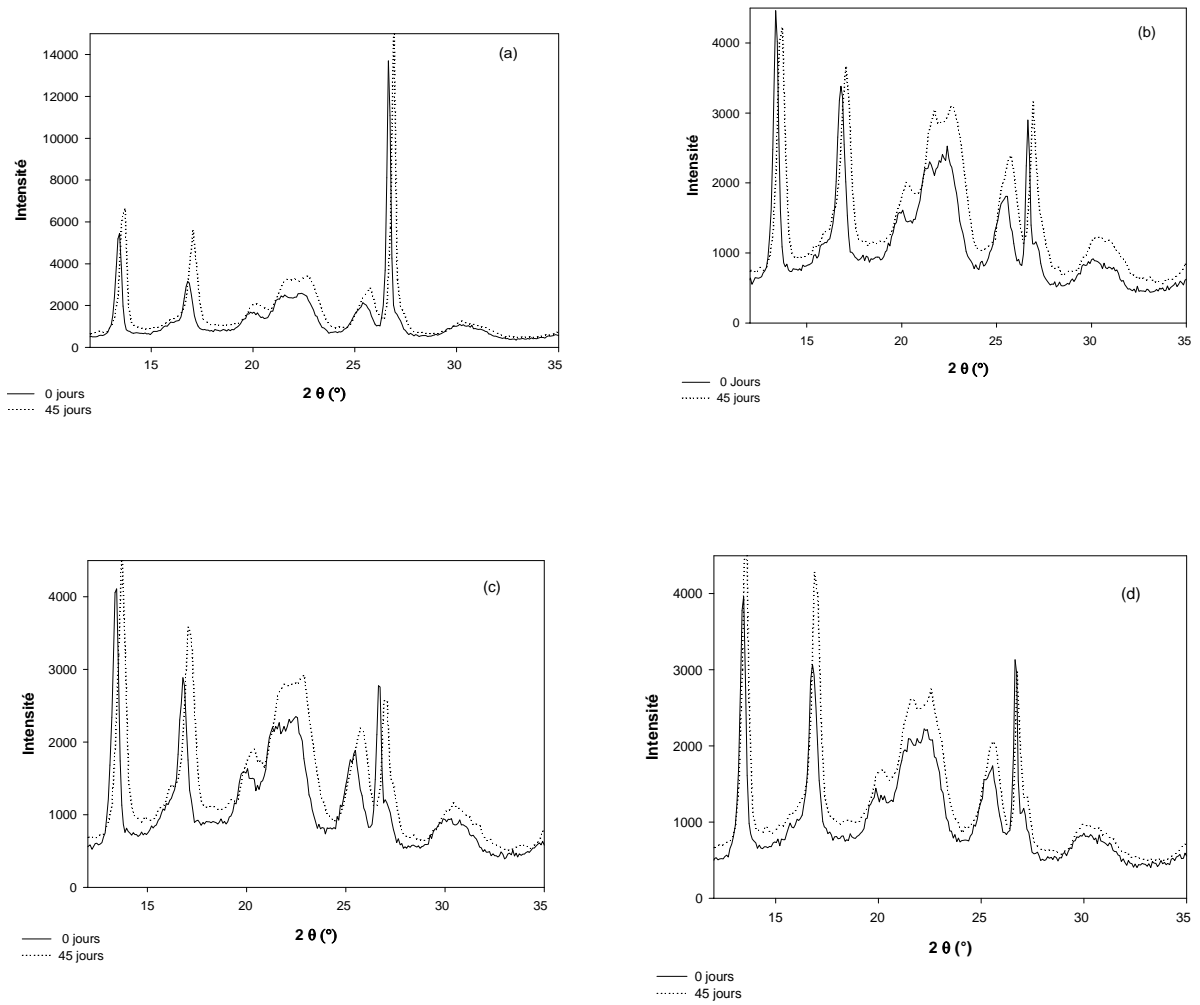


Figure IV.14. Diagrammes de diffraction des rayons X du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et du (d) PHBV/OHF-Si à température ambiante.

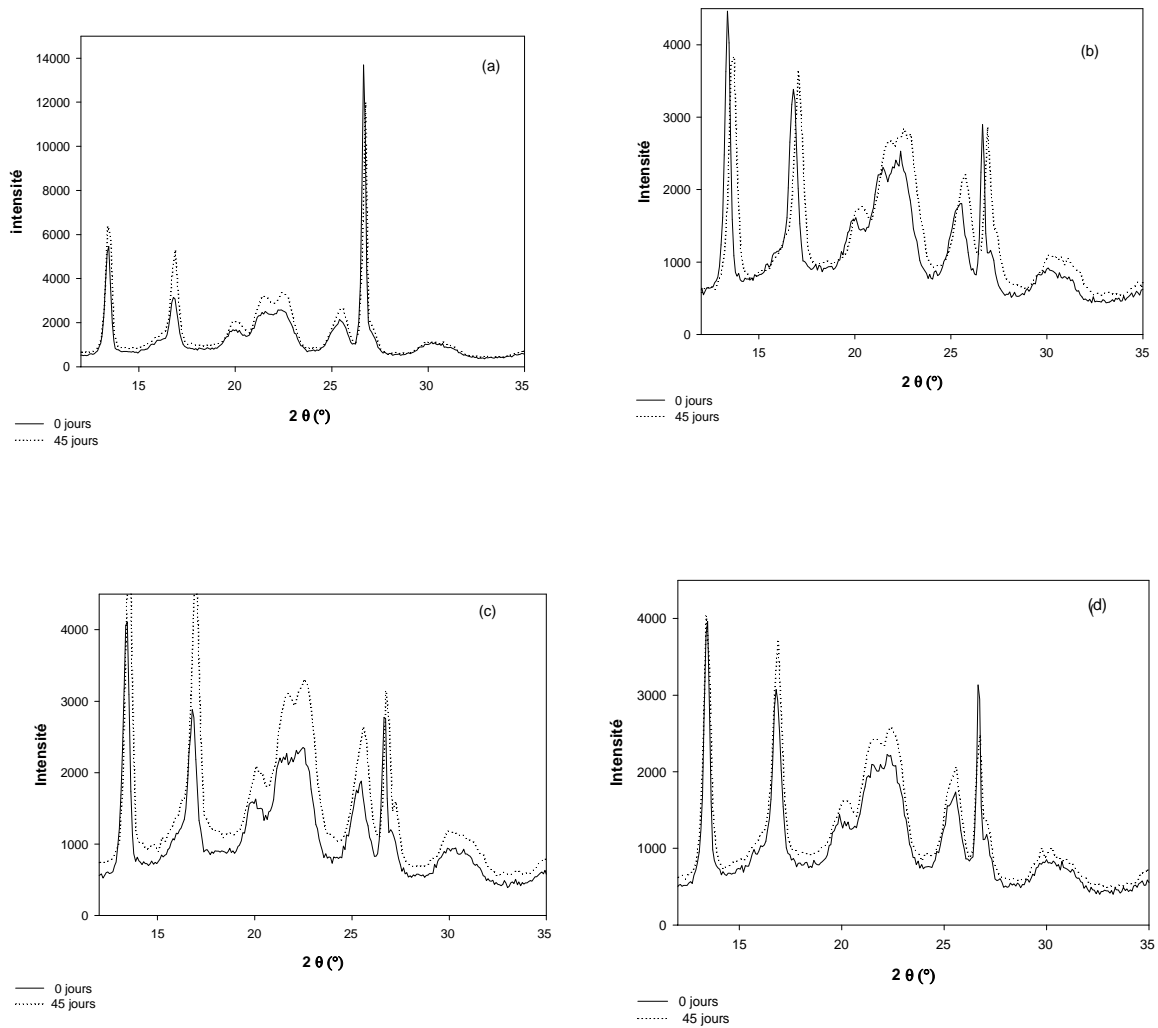


Figure IV.15. . Diagrammes de diffraction des rayons X du (a) PHBV vierge, (b) PHBV/OHF, (c) PHBV/MA-OHF et du (d) PHBV/OHF-Si à $T= 40^{\circ}\text{C}$.

On observe sur les diagrammes de diffraction des rayons X une augmentation de l'intensité des pics de diffraction en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer pour l'ensemble des formulations à température ambiante et à 40°C .

Le tableau IV.3 montre l'évolution du taux de cristallinité à température ambiante et à 40°C.

Le tableau IV.3 évolution du taux de cristallinité à température ambiante et à 40°C.

Température	Le taux de cristallinité à température ambiante			Le taux de cristallinité à 40°C		
	0	45	Variation de taux de cristallinité (%)	0	45	Variation de taux de cristallinité(%)
PHBV vierge	66	70	4,5 +	66	69	4,5 +
PHBV/ OHF	58	66	14 +	58	66	14 +
PHBV/ MA OHF	39	58	49 +	39	67	72 +
PHBV/ OHF-SiO	61	64	6,5 +	61	57	6,5 -

En effet, on note d'après le tableau IV.3 une augmentation du taux de cristallinité à température ambiante de 4,5% ; 14% ; 49% et 6,5% après 45 jours d'immersion.

Cette augmentation est attribuée à une réorganisation des chaînes macromoléculaires (chimio-cristallisation) issues de la dégradation, sous forme de cristallite [50].

On remarque que l'ajout de l'OHF accentue cette augmentation du taux de cristallinité, ce qui suggère que la vitesse de la dégradation du PHBV/OHF est plus importante que celle du PHBV.

D'après **Morgan Deroiné et col [38]**, le vieillissement hydrolytique se produit essentiellement dans la phase amorphe car l'attaque de la phase cristalline par l'eau est très lente. Or, le PHBV/OHF contient plus de zone amorphe par rapport au PHBV vierge en raison de la composition de l'OHF. Ce qui explique le résultat obtenu.

On constate également que l'effet catalytique de la charge lignocellulosique s'accroît en présence du PHBV-g-MA.

D'après la littérature [46], l'anhydride maléique est très sensible à l'humidité (se dégrade en présence de l'eau). La présence de l'anhydride maléique qui est de nature hydrophile conduit à une absorption d'eau plus élevée et accélère le phénomène d'hydrolyse.

Le traitement chimique avec des silanes a par contre permis de réduire cette augmentation du taux de cristallinité qui passe de 14% pour le PHBV/OHF à 6.5% PHBV/OHF-Si après immersion dans l'eau de mer pendant 45 jours.

Ce résultat s'explique par le fait que la modification chimique aux silanes rend l'OHF moins hydrophile car les OH de l'OHF après réaction avec les silanes deviennent inaccessibles à l'eau [55].

L'influence de la température sur la vitesse de vieillissement hydrolytique n'est observée que sur la formulation PHBV/MA-OHF où l'on constate une augmentation du taux de cristallinité de l'ordre de 72% après 45 jours d'immersion à 40°C alors que cette augmentation est seulement de 49% à température ambiante.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectifs :

- Etude de la structure chimique, de la cristallinité et de la stabilité thermique des composites PHBV/grignon d'olive en présence de PHBV-g-MA comme agent modifiant et des composites PHBV/grignon d'olive fonctionnalisée par des alkoxy silanes.
- Etude de l'effet du vieillissement hydrolytique dans l'eau de mer à température ambiante et à 40°C sur la structure chimique et la cristallinité des composites PHBV/OHF, PHBV/MA-OHF et PHBV/OHF-Si.

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

- L'ajout de la farine de grignon d'olive induit une diminution du taux de cristallinité du PHBV en raison de la proportion importante de la phase amorphe de l'OHF.
- L'ajout de PHBV-g-MA comme agent modifiant affecte le taux de cristallinité qui diminue de 41% par rapport au PHBV
- L'OHF-Si joue un rôle nucléant ceci est observé par une augmentation de taux de cristallinité de l'ordre de 6% par rapport au PHBV/OHF
- La stabilité thermique du PHBV est affectée par l'ajout de l'OHF cependant en présence de PHBV-g-MA et de l'OHF-Si, la stabilité thermique (T_d à 5%) est améliorée par rapport au PHBV/OHF.
- Après 45 jours d'immersion dans l'eau de mer la bande d'absorption des hydroxyles et des carbonyles et la cristallinité diminue pour le PHBV vierge indiquant des réactions de dégradation.
- L'OHF joue un rôle catalytique dans les réactions de vieillissement hydrolytique du PHBV.
- L'ajout de PHBV-g-MA comme agent modifiant accélère davantage les réactions de dégradation dû au caractère hydrophile de l'AM.
- Par contre, la fonctionnalisation de l'OHF avec des alkoxy silanes ralentis la vitesse de dégradation du PHBV/OHF dû au caractère moins hydrophile de l'OHF-Si.

Perspectives

Dans ce travail, nous avons essayé de rapporter l'effet de vieillissement hydrolytique sur les matériaux biocomposites à matrice PHBV. Néanmoins, plusieurs points doivent être soulevés et étudiés dans le futur :

- ✓ Etudier la morphologie des différentes formulations avant et après vieillissement par (MEB).
- ✓ Etudier les propriétés mécaniques par un essai de choc pour voir la rigidité des matériaux.
- ✓ Suivre la variation de la masse molaire au cours de vieillissement.

- [1] Morgan Deroine « Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin », thèse de doctorat, 12/12/2014.
- [2] ZAIDI Ali, « étude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillissement) », mémoire de magister, 28/02/2014.
- [3] MARK AUDENAERT «les bioplastiques de performances », ArkemRnew,-Mont-St-Aignan, 12/10/2011.
- [4] F. JBILOU, P. DEGRAEVE, I. SEBTI « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables » université Claude Bernard Lyon 1.
- [5] W.F. Hu, H. Chua and P.H.F. Yu, «Synthesis of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) from activated sludge», *Biotechnology Letters*, 07/1997
- [6] ADEME. « Matériaux polymères biodégradables et applications ». Note de synthèse II 26/06/2006.
- [7] ZEMBOUAI IDRIS, « Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA) », thèse de doctorat, 2014.
- [8] SALIHA CHAOUI « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale », thèse de doctorat.
- [9] L. SAMBHA'A, « contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA. Effet de la dégradation hydrothermale », thèse de doctorat, 2011.
- [10] A. O. BETANCOURT « analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse de doctorat, université de Québec à Montréal, 01/2008.
- [11] N. MEDJEBER, B. ABBOUNI «production de bio polymères de type polyhydroxyalcanoates par *bcillus megaterium* ». *Journal de la Société Algérienne de Chimie*.
- [12] Jean-Luc Wertz, « Les biocomposites et composites polymère-chanvre en particulier », Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech, Juillet 2014.
- [13]E. Pollet, L. Averous, « Production, Chemistry and Properties of Polyhydroxyalkanoates », LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.

- [14] Abdoulaye SEYNI, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage », thèse de doctorat, université de Toulouse, 11/12/2008.
- [15] Julien RAMIER, « Comportement mécanique d'élastomères chargés Influence de l'adhésion charge – polymère Influence de la morphologie », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 06/05/2004.
- [16] T. Keshavarz, I. Roy, « Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda », journal of current opinion in microbiology, 2010.
- [17] A. BENDAHOU, Y. HABIBI, H. KADDAMI et A. DUFRESNE, « matériaux composites à base des fibres lignocellulosiques et de matrices thermoplastiques (PP et PEBD) », 2009.
- [18] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. Martinez. Juan, « Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour, study and characterization of composites materials », 31/12/2010.
- [19] Aline SIMAR, « 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 doctorat, 04/12/2014.
- [20] Mustapha MALHA, « mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum », thèse de doctorat, 02/03/2013.
- [21] Delphine Carponcin, « composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale », thèse de doctorat, 9 /11/ 2012.
- [22] Philippe Galez, Mesures Physiques Annecy, Polymères et composites : une courte introduction, 2011.
- [23] C. ANGELLOZ, L. CARAMARO, P. LAINE, J. VAIJA, « comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées », 12/2005.

- [24] IHEMOUCHENE Chadia, « Etude de la Durabilité des Matériaux Composites Polyéthylène Haute Densité / Farine de Grignons d'Olive », thèse de doctorat, université de Bejaïa, 05/12/2013.
- [25] Cédric Regrain, « Comportement, endommagement et fissuration par fluage du Polyamide 6: étude expérimentale et modélisation », Paris, 2009.
- [26] M. Laurent Augier, « Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité », thèse de doctorat, 30 /08/ 2007.
- [27] Solène Gaudin, « Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables », thèse de doctorat, 29/10/2008.
- [28] Antoine Guiu, « Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins: adhésion et vieillissement », thèse de doctorat, 03/04/2002.
- [29] B. Bossu, P. Dubois et M. Lecordier, « contribution au problème de la corrosion et du vieillissement des plastiques », Paris, France.
- [30] Xavier Colin, « Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques », thèse de doctorat, 15/12/2000.
- [31] Olivier Mario, « Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement », thèse de doctorat, 11/05/2007.
- [32] J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », Afnor technique Issn 0297-6714, Afnor, 1984.
- [33] FOUZIA JBILOU « élaboration de matériau à base de farine de maïs : évaluation et compréhension des relations entre structure et cinétique de biodégradation », thèse de doctorat, université de Lyon 1, 29/04/2011.
- [34] Suchada Chanprateep, « Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates », journal of Bioscience and Bioengineering, 2010.
- [35] CHERFA Nassima, « résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé », thèse de magister, 14/02/2007.

- [36] Grégory Marque, « Absorption de l'eau par les polymères », thèse de doctorat, l'université de Savoie, 2/04/2009.
- [37] Laurent Gélinas « plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques », université de SHERBROOKE, 05/2013.
- [38] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M Corre, P-Y Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard, *polym. Degrad. Stab.*105 (2014) 237-247.
- [39] Fiche technique ENMATTM Thermoplastics Resin Y1000P. 29/12/2011.
- [40] 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», 2011.
- [41] M. A. S. Spinacé, C. Lambert, K. Feroselli, M. Paoli, « characterisation of lignocellulosic curaua fibers ». *Carbohydrate polymers* 77 (2009) 47-53.
- [42] Anthony Loiseau, «Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène », thèse de doctorat, université du Maine, 27 /10/ 2006.
- [43] Sara Ronasi, « Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation », thèse de doctorat, 30/11/2012.
- [44] Y-X Weng, X-L Wang, Y-Z Wang, « Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions», *Polymer Testing* 30 (2011) 372–380.
- [45] Y. Ke, Y.J. Wang, L. Ren, Q. C. Zhao, W. Huang, « Modified PHBV scaffolds by in situ UV polymerization: Structural characteristic, mechanical properties and bone mesenchymal stem cell compatibility » *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1329–1336.
- [46] El hadji Babacar Ly « nouveaux matériaux composites thermo formables à base de fibres de cellulose » thèse de doctorat, 30/01/2008.
- [47] C. Ihamouchen, H. Djidjelli, A. Boukerrou, S. Krim, M. Kaci, J. J. Martinez, « Effect of Surface Treatment on the Physicomechanical and Thermal Properties of High-Density Polyethylene/Olive Husk Flour Composites »

- [48] R. M. d. S. Moreira Thiréa, L. C. Arruda, L. S. Barreto, « Morphology and Thermal Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgitite Nanocomposites », *Materials Research*. 2011; 14(3): 340-344.
- [49] W. Huang, Y. Wang, L. Ren, C. Du, X. Shi, « A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate», *Materials Science and Engineering C*, 29 (2009) 2221–2225.
- [50] S. P. C. Gançalves, S. M. Martins-Franchetti, D. L. Chinaglia, « biodegradation of the films of PP, PHBV and its blend in soil ». *J Polym Environ* (2009) 17:280-285.
- [51] V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou, « Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour», *Composites: Part A* 36 (2005) 965–974.
- [52] Markovich NE, Reboredo MM Aranguren MI *thermochim Acta*, 2001, 273:45.
- [53] M. A Berthet, H. Angelier-coussy, V. Chea, V. Guillard, E. Gastaldi, N. Gontard, « Sustainable food packaging: valorizing wheat straw fibres for tuning PHBV –based composites properties », *Composites: Part A* 72 (2015) 139-147.
- [54] Sofien Bouzouita, «Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel », thèse de doctorat, 19/11/2011.
- [55] Zheng Zhang, «Chemical fonctionnalization of nanofibrillated cellulose by alkoxy silanes: application to the elaboration of composites and faoms », these de doctorat, université de Bordeaux I, 2013.

Résumé :

Ce travail est consacré dans un premier temps à la caractérisation de la structure moléculaire par spectroscopie IRTF, de la cristallinité par DRX et de la stabilité thermique par ATG des films biocomposites PHBV/ grignon d'olive (OHF) élaborés par voie fondu. En deuxième lieu, à l'étude de l'effet de vieillissement hydrolytique dans l'eau de mer à température ambiante et à 40°C sur la structure moléculaire et la cristallinité de ces films.

L'ajout de la farine de grignon d'olive induit une diminution du taux de cristallinité du PHBV en raison de la proportion importante de la phase amorphe de l'OHF et l'ajout de PHBV-g-MA comme agent modifiant affecte le taux de cristallinité PHBV et l'OHF-Si joue un rôle nucléant. Ainsi, la stabilité thermique du PHBV est affectée par l'ajout de l'OHF cependant en présence de PHBV-g-MA et de l'OHF-Si, la stabilité thermique est améliorée.

Le grignon d'olive (OHF) joue un rôle catalytique dans les réactions de vieillissement hydrolytique du PHBV. Ainsi, l'ajout de PHBV-g-MA comme agent modifiant accélère davantage les réactions de dégradation dû au caractère hydrophile de l'AM. Par contre, la fonctionnalisation de l'OHF avec des alcoxy silanes ralentis la vitesse de dégradation du PHBV/OHF dû au caractère moins hydrophile de l'OHF-Si.