

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université A. Mira de Bejaia**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**  
**Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés**



**Mémoire de fin d'études**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master en Génie des Procédés**  
**Option : Génie Chimique**

**Thème**

**Étude de l'influence du vieillissement naturel sur la  
structure chimique et les propriétés physiques de  
nanobiocomposites PHBV/HNTs**

**Présenté par :**

- M<sup>lle</sup> KERSANI Dyhia
- M<sup>lle</sup> KENNOUCHE Habiba

**Encadré et suivi par:**

- Pr. KACI Mustapha
- M<sup>lle</sup> KENNOUCHE Salima

*Promotion: Juin 2013*

# Remerciements

*Louange et actions de grâce au Dieu Tout Puissant qui a fait que ce travail soit ainsi fait.*

*Nous tenons à faire part de nos sincères remerciements à Mr Mustapha Kaci et Melle Kennouche Salima qui ont encadré et suivi notre travail, leurs précieux conseils et leur disponibilité nous ont été d'une grande utilité.*

*Nos sincères remerciements à la présidente et aux membres du jury qui nous ont fait honneur, en acceptant d'examiner notre modeste travail.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du laboratoire des Matériaux Polymères Avancés et en particulier à Melle Aida Benhamida, Mme Zaidi Lynda, Mr Sahnoune Mohamed pour leurs précieux conseils et leur disponibilité.*

*Nous adressons nos vifs remerciements aux techniciens des laboratoires d'analyse, en particulier Wahiba et sans oublier la responsable de l'extrudeuse Naima. Nous tenons aussi à remercier Kahina l'ingénieur responsable des laboratoires qui nous a été d'une grande utilité et pour sa gentillesse qui n'a pas d'égale.*

*Nos remerciements les plus distingués vont à l'égard de tous nos enseignants ainsi qu'à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

# Dédicaces

*Louange et actions de grâce au Dieu Tout Puissant qui m'a accordé la patience  
nécessaire à l'accomplissement de ce travail*

*A ma chère maman et cher papa qui m'ont toujours soutenue et  
encouragé ;*

*A mes chers frères et sœurs : Lala, Aziz, Karim, Dada, Nabil, Mima et  
Linda ;*

*A mes neveux et nièces : Sami, Faridou, Adel, Hanane, Sissie, Hiba,  
Amine, Chanez, Ayoub et le petit Yacine ;*

*A tous mes oncles et tantes ;*

*A tous mes cousins et cousines;*

*A tous mes amis (es) : Amel, Ghouzléne, Saloua, Safia, Amirouche et en  
particulier ma chère amie Chanez ainsi qu'à leurs familles ;*

*A ma binôme et amie Dyhia ainsi qu'à sa famille ;*

*Spécialement à Sofiane, pour sa présence, son soutien, sa patience et son aide  
tout au long de mon cursus ainsi qu'à sa famille ;*

*Sans oublier tous mes camarades de promotion ;*

*Habiba *

*" Le savoir que l'on ne complète pas chaque jour diminue tous les jours."*

# Dédicaces

*Louange et actions de grâce au Dieu Tout Puissant qui m'a accordé la  
patience nécessaire à l'accomplissement de ce travail*

*À MES CHERS PARENTS*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour  
éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour  
mon instruction et mon bien être.*

*A ma sœur KAMELIA et mon frère FERHAT*

*A mes grands parents maternels et ma grand-mère paternelle*

*À tous mes oncles et tantes*

*A tous mes cousins et cousines que j'adore*

*A mes ami(es) qui ont toujours été présents afin de m'apporter tout leur  
support et leur soutien tout au long de mon parcours*

*A ma chère binôme Habiba et sa famille en particulier Mima*

*A tous ceux qui m'ont toujours soutenue*

*Sans oublier tous mes camarades de promotion*

*Je termine par une de mes citations préférée « Quand il y a la soif  
d'apprendre Tout vient à point à qui sait attendre »*

Dyhia 

**LISTE DES ABRÉVIATIONS**

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

**ATG:** Analyse par thermogravimétrie.

**BET:** Brunauer-Emmett-Teller.

**DRX:** Diffraction des rayons X.

**E:** Module de Young.

**HNT:** Halloysite.

**HNT<sub>Alg</sub> :** Halloysite Algérienne.

**HNT<sub>NZ</sub> :** Halloysite commercialisée.

**IC:** Indice des carbonyles.

**IS :** Indice de scissions de chaînes.

**IRTF :** Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**PCL:** Poly ( $\epsilon$ -caprolactone).

**MEB :** Microscopie électronique à balayage.

**PHA:** polyhydroxyalcanoate .

**PHB:** Poly3-hydroxybutyrate.

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

**PHV :** Poly3-hydroxyvalérate.

**PLA :** Polyacide lactique.

**PMMA :** poly (méthacrylate de méthyle).

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

**UV** : Ultraviolet.

**η** : Viscosité intrinsèque.

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

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

## **LISTE DES FIGURES**

**Figure I.1 :** Classification des polymères biodégradables.

**Figure I.2 :** Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère.

**Figure 1.3 :** Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.

**Figure I.4 :** Structures cristalline de l'halloysite 10A°.

**Figure.5 :** Illustration schématique de la structure cristalline et image par MEB de l'halloysite.

**Figure I.6:** Représentation des différents types de nanocomposites polymère/argile.

**Figure I.7:** Élaboration de nanocomposites par voie fondu.

**Figure I.8:** Élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.

**Figure I.9 :** Élaboration de nanocomposites par mélange en solution.

**Figure I.10:** Représentation schématique de la tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuses.

**Figure II.1:** Mécanisme de la biodégradation.

**Figure II.2 :** Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides.

**Figure III.1 :** Halloysite de Nouvelle Zélande.

**Figure III.2 :** Halloysite Algérienne.

**Figure III.3 :** Micro-extrudeuse DSM Xplor.

**Figure III.4 :** Films préparés.

**Figure III.5 :** Dispositif d'exposition en vieillissement naturel.

**Figure III.6:** Spectromètre X Pert Pro Panalytical.

**Figure III.7 :** Viscosimètre Ubbelohde.

**Figure IV.1:** Diffractogramme DR X des deux halloysites : Algérienne et Néozélandaise.

**Figure IV.2:** Diffractogramme DRX du PHBV vierge.

**Figure IV.3:** Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/5%HNT<sub>NZ</sub>, PHBV/5%HNT<sub>Alg</sub>, HNT<sub>NZ</sub> et HNT<sub>Alg</sub>.

**Figure IV.4.** Spectre infrarouge de l'HNT algérienne et Néozélandaise.

**Figure IV.5 :** Spectre infrarouge du PHBV vierge.

**Figure IV.6:** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT<sub>Alg</sub> et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> dans la région 2700 - 3900 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.7:** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT<sub>Alg</sub> et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> e dans la région 1500 - 2000 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.8:** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT<sub>Alg</sub> et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> e dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.9:** Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.10 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 2000 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.11:** Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.12:** Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.13:** Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 2000 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV.14:**Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.15:**Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.16:**Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 2000 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.17:**Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.

**Figure IV.18:**Evolution de la concentration des carbonyles en fonction de la durée d'exposition.

**Figure IV.19:**Spectres UV du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition.

**Figure IV.20:**Spectres UV du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition.

**Figure IV.21:**Spectres UV du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition.

**Figure IV.22:**Spectres UV du PHBV, PHBV/HNT<sub>NZ</sub> et PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 30 jours d'exposition.

**Figure IV.23:**Variation de la viscosité du PHBV vierge en fonction de la concentration.

**Figure IV.24:**Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration.

**Figure IV.25:**Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration.

**Figure IV.26:**Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps d'exposition.

**Figure IV.27:**Evolution de la masse molaire viscosimétrique en fonction du temps d'exposition.

**Figure IV.28:**Evolution de l'indice de scissions en fonction du temps d'exposition.

**Figure IV.29:**Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 8 jours.

**Figure IV.30:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 8 jours.

**Figure IV.31:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 8 jours.

**Figure IV.32:** Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 16 jours.

**Figure IV.33:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 16 jours.

**Figure IV.34:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 16 jours.

**Figure IV.35:** Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 24 jours.

**Figure IV.36:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 24 jours.

**Figure IV.37:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 24 jours.

**Figure IV.38:** Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 30 jours.

**Figure IV.39:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 30 jours.

**Figure IV.40:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 30 jours.

**LISTE DES SCHEMAS**

**Schéma II.1** : Schématisation des phénomènes de transfert de masse.

**Schéma I.2**:Schématisation d'un processus de coupure de chaînes.

**Schéma II.3**: Schématisation d'un processus de soudure de chaînes.

**Schéma II.4** : Mécanisme standard d'oxydation.

**Schéma III.1** : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

**Schéma III.2** : Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible.

**LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau III.1:** Propriétés du PHBV.

**Tableau III.2:** Caractéristiques du chloroforme.

**Tableau III. 3 :** Caractéristiques de la micro-extrudeuse 5815 microCompounder DSM Xplor.

**Tableau IV.1:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge avant exposition.

**Tableau IV.2:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> avant exposition.

**Tableau IV.3:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> avant exposition.

**Tableau IV.4 :** Récapitulatif des mesures des différentes formulations.

**Tableau IV.5:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 8jours.

**Tableau IV.6:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 8jours.

**Tableau IV.7:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 8jours.

**Tableau IV.8:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 16jours.

**Tableau IV.9:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 16jours.

**Tableau IV.10:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 16jours.

**Tableau IV.11:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 24jours.

**Tableau IV.12:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 24jours.

**Tableau IV.13:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 24jours.

**Tableau IV.14:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 30jours.

**Tableau IV.15:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 30jours.

**Tableau IV.16:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 30jours.

# *SOMMAIRE*

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES BIONANOCOMPOSITES</b>	
I.1. Généralités sur les biopolymères.....	3
I.1.1.Définition d'un biopolymère.....	3
I.1.2.Classification des biopolymères.....	3
I.1 2.1. Agro-polymères .....	4
I.1.2.2. Biopolymères .....	4
a. Issus de la pétrochimie .....	4
b. Synthétiques.....	5
c. D'origine bactérienne.....	5
I.1.3. Cas particulier du PHBV.....	6
I.1.4.Propriétés des biopolymères.....	8
I.1.4.1.Biodégradabilité .....	8
I.1.4.2.Compostabilité.....	8
I.1.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	9
I.1.4.4. Propriétés chimiques.....	9
I.1.5.Domaine d'application des biopolymères .....	9
I.2. Nanocomposites à renfort d'argile.....	11
I.2.1.Définition de nanocomposite.....	11
I.2.2. Constituants d'un nanocomposite.....	12
I.2.2.1. Matrice.....	12
I.2.2.2.Nanocharge .....	12
a. Argiles .....	12

---

b. Halloysite.....	13
b.1. Caractéristiques des nanotubes d’halloysite.....	15
b.1.1. Caractéristiques physiques.....	15
b.1.2. Composition chimiques .....	15
b.2. Intérêt des nanotubes d’halloysite .....	16
I.2.5. Morphologie des nanocomposites.....	16
I.2.5.1. Microcomposites.....	16
I.2.5.2. Nanocomposites intercalés.....	16
I.2.5.3. Nanocomposites exfoliés.....	16
I.2.6. Élaboration des nanocomposites.....	17
I.2.6.1. Intercalation à l’état fondu .....	17
I.2.6.2. Polymérisation in situ .....	18
I.2.6.3. Mélange argile polymère en solution .....	18
I.2.7. Propriétés des nanocomposites.....	19
I.2.7.1. Propriétés mécaniques.....	19
I.2.7.2. Propriétés thermiques.....	19
a. Stabilité thermique.....	19
b. Retardement au feu .....	20
I.2.7.3. Propriétés barrières.....	20
I.2.7.4. Autres propriétés.....	21
a. Biodégradabilité.....	21
b. Propriétés Optiques.....	22
II.8. Applications des nanocomposites .....	22

**CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES**

II.1. Définition du vieillissement.....	23
II.2. Types de vieillissement.....	23
II.2.1. Physique .....	23
II.2.2. Chimique .....	24
II.3. Différents processus du vieillissement .....	25
II.3.1. Thermochimique .....	25
II.3.2. Photochimique .....	25
II.3.3. Radiochimique.....	26
II.3.4. Biodégradation.....	26
II.3.4.1. Mécanisme de la biodégradation.....	26
II.3.4.2. Facteurs influençant la biodégradabilité .....	27
II.4. Principaux mécanismes de vieillissement.....	28
II.4.1. Hydrolyse .....	29
II.4.3. Oxydation.....	30

**CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

III.1. Matériaux utilisés.....	32
III.1.1. Pol. (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	32
III.1.2. Halloysites (HNTs).....	33
III.1.3. Solvant .....	34
III.2. Mise en œuvre des matériaux par voie fondue.....	34
III.2.1. Extrusion.....	34
III.2.2. Préparation des films.....	35



III.3. Exposition des films à l'extérieur.....	36
III.4. Techniques de caractérisation.....	37
III. 4. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	38
III.4.3. Spectroscopie UV-visible.....	39
III.4.3. Mesure de la masse viscosimétrique.....	40

**CHAPITRE IV : R ESULTATS ET DISCUSSION**

IV.1. Caractérisation de la structure morphologique par DRX.....	43
IV.1. 1. Caractérisation des deux halloysites.....	43
IV.1. 2. Caractérisation du PHBV.....	44
IV.1. 3. Caractérisation des bionanocomposites PHBV/HNTs.....	45
IV.2. Étude des effets du vieillissement naturel sur la structure chimique .....	45
IV.2.1. Caractérisation par IRTF.....	46
IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible .....	57
IV.2.3. Évolution de la masse molaire.....	59

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>67</b>
Perspectives.....	68
Annexe.....	69

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne et les questions environnementales constituent depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. Les scientifiques ont été les premiers à pointer du doigt les problèmes de réchauffement climatique, de pollution et de disponibilité des ressources fossiles (pétrole, gaz...) auxquels nous sommes déjà confrontés et qui vont s'accroître dans les années à venir. Aussi, des politiques de développement durable sont mises en place afin de sensibiliser les populations à ces préoccupations, et solliciter leur sens civique aux travers des "petits gestes" du quotidien. Mais à plus long terme et à plus grande échelle, elles visent à promouvoir et à mettre en place de véritables solutions écologiques pérennes, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou des matériaux [1].

En réponse à ces différentes attentes, les polymères issus des ressources naturelles, biodégradables ou non font l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. Ces matériaux, à savoir les polymères issus des organismes vivants (par exemple polysaccharide, polyhydroxybutyrate) ou plus largement, les polymères biosourcés ou agro-polymères et les polymères synthétisés à partir d'un monomère issu des agro-ressources (acide polylactique par exemple) ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs et industriels dans différents domaines tels que : les emballages alimentaires, automobile, la construction, médecine, les textiles,... etc[2].

Les polyhydroxyalcanoates(PHA) forment une famille de polymères naturels à laquelle appartient le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV, produits par une grande variété de bactéries qui les stockent comme réserve énergétique intracellulaire [3,4]. Le caractère biodégradable et biocompatible du PHBV lui permet des applications dans de nombreux domaines dont le biomédical, les emballages,...etc.

Cependant, pour certaines applications industrielles, ces propriétés sont insuffisantes et présentent un certain nombre de faiblesses intrinsèques tels que son degré de cristallinité élevé, ses faibles propriétés mécaniques et sa faible stabilité thermique au voisinage de son point de fusion [5]. Pour pallier ces inconvénients, quelques stratégies ont été réalisées comme la modification chimique ou l'association physique du polymère avec d'autres composés par une démarche de type "formulation". Les bionanocomposites s'inscrivent surtout dans cette deuxième stratégie. Il s'agit d'incorporer des charges de taille nanométrique, telles que les argiles au sein

d'une matrice biopolymère afin de concevoir des matériaux présentant des propriétés améliorées (mécaniques, barrières, stabilité thermique, transparence...) [6].

Les nanocharges généralement utilisés dans l'élaboration des nanocomposites sont les phyllosilicates de type montmorillonite. L'halloysite, généralement notée HNT, est un autre type d'argile combinant la géométrie tubulaire et les caractéristiques chimiques de la kaolinite a récemment suscité un grand intérêt. L'HNT est un allumino-silicate de type 1:1 de formule chimique  $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4 nH_2O$ , extraite de gisements naturels. Elle se présente à l'état hydratée (n=2) ou déshydratée (n=0) [7,8].

Additivement aux applications fort intéressantes des nanobiocomposites, il y a lieu cependant de tenir compte également de leur durabilité, particulièrement lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions de préparation ou d'utilisation sévères (transformation et moulage, exposition à l'air libre, irradiation gamma, thermo-oxydation, biodégradation etc.) en raison du problème de la dégradation [2]. Celle-ci se manifeste notamment par une décoloration et une perte des propriétés fonctionnelles pouvant aller jusqu'à une fragilisation du matériau.

Dans notre travail, une étude comparative entre les deux halloysites (Algérienne et Néozélandaise) a été réalisée en se basant sur la cristallinité et la structure chimique, puis on s'est particulièrement intéressé à l'étude de l'influence du vieillissement naturel sur la structure chimique et les propriétés physiques de bionanocomposites PHBV /HNTs préparés par voie fondue.

Le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres: le premier présente une synthèse bibliographique qui est consacré à cette nouvelle classe de matériaux, et plus particulièrement aux bionanocomposites à renfort d'argile. Le deuxième chapitre est axé sur l'étude du vieillissement des polymères et le troisième décrit le protocole expérimental et le mode d'élaboration des différents échantillons et leur vieillissement ainsi qu'une présentation des différentes techniques de caractérisation utilisés (DRX, IRTF, UV-visible et viscosimétrie).Le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations.

On termine cette étude par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats de notre travail et quelques perspectives.

*CHAPITRE I*  
*GENERALITES SUR LES BIO-*  
*NANOCOMPOSITES*

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES NANOBIOCOMPOSITES

### I.1. Généralités sur les biopolymères

Pour répondre à la demande des marchés applicatifs de la plasturgie en matières premières et produits finis plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de plastiques et composites alvéolaires et /ou dérivés de ressources renouvelables (polymères et composites bio-sourcés), biodégradables ou non est de plus en plus fréquemment envisagée. Ils constituent, aujourd'hui, un domaine intéressant pour divers secteurs industriels (emballage, automobile, médecine, etc).

Cette partie consiste à étudier cette nouvelle classe de matériaux et à traiter ses différentes familles, leurs propriétés et leurs applications, en particulier le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate) (PHBV).

#### I. 1.1.Définition d'un biopolymère

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle [9]. 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. Les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible et ceci conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), nouvelle biomasse ou résidus [10].

#### I.1.2.Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières (ressources fossiles ou renouvelables), et des voies de synthèse, différentes classifications des polymères biodégradables sont proposées. La figure I.1 permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables: les agro-polymères et les biopolymères.

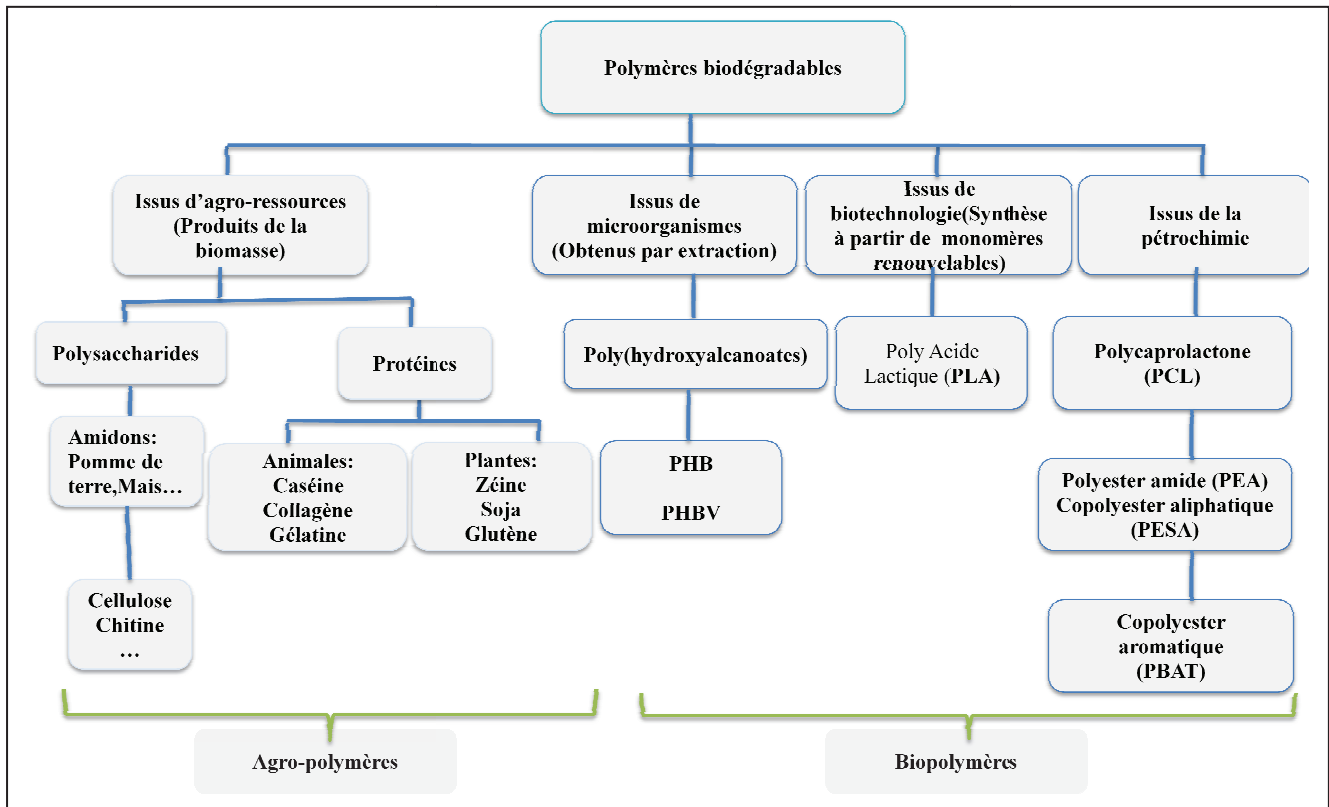


Figure I.1: Classification des polymères biodégradables [11].

### I.1.2.1. Agro-polymères

Ce sont des polymères directement extraits de la biomasse et sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine végétale ou animale. 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 crustacés). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses (tournesol, soja), des protéagineux (pois, fèves), ou de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine) [12].

### I.1.2.2. Biopolymères

Ce sont des polyesters produits soit par des microorganismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie. Comme le montre la figure I.1.

#### a. Matériaux issus de la pétrochimie

Ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité. Les plus connus et utilisés sont les polyesters

aliphatiques tels que la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone correspondante, l' $\epsilon$ -caprolactone catalysée par un catalyseur à base d'étain, l'octoate d'étain [13].

### **b. Matériaux synthétiques**

Ils sont également obtenus 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 poly (Acide Lactique) ou PLA 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 [12].

### **c. Matériaux d'origine bactérienne**

Ces polymères sont issus de fermentation bactérienne. 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 [12].

Parmi ces polymères, les plus connus sont les polyhydroxyalkanoates (PHAs) qui sont des polyesters synthétisés par certaines bactéries, constitués d'unités répétitives de divers hydroxyacides ou de leurs mélanges qui sont produits directement par fermentation d'une source de carbone par le microorganisme [3]. Le PHB qui a été découvert en 1920 par un microbiologiste français Maurice Lemoigne, représente l'un des PHAs les plus utilisés. Ce matériau est imperméable et résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. Ce polyester est le premier qui a été commercialisé. Il a attiré l'attention de plusieurs chercheurs [4]. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à plus grande échelle. Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly (3-hydroxybutyrate- co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [7].

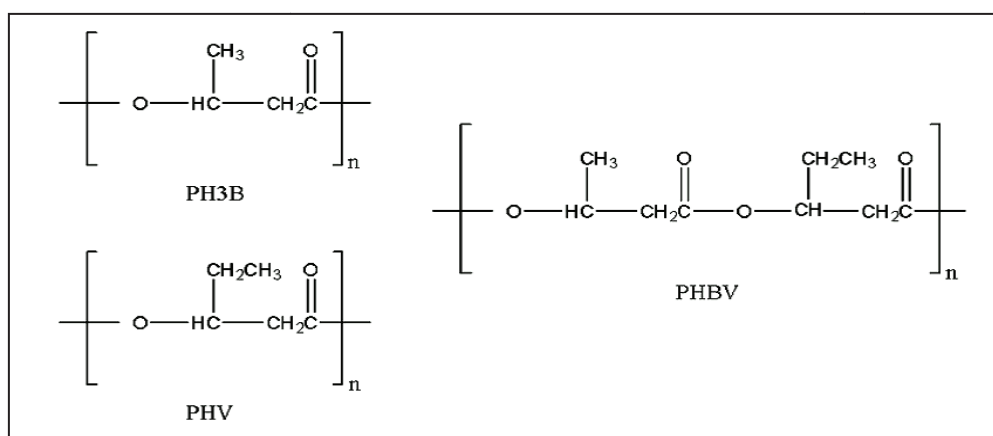


### I.1.3. Cas particulier du PHBV

Le PHBV, fait l'objet d'un grand intérêt pour les chercheurs et les industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa thermoplasticité [7,14]. Ces diverses propriétés rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels, mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur.

Les applications industrielles du PHBV sont variées telles que : les emballages alimentaires (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions...etc.), film, encre flexographique, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule agricole...etc. Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il 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. Parmi ses applications dans le domaine médicale on peut citer: les implants osseux (breveté), les attaches de suture, la maille chirurgicale, les dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, et implants de toutes sortes. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire [7].

La figure I.2 illustre la structure chimique des homopolymères PHB, PHV et leur copolymère PHBV.



**Figure I.2 :** Les homopolymères PHB et PHV et leur copolymère [15].

### Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse des PHAs est un ensemble complexe de réactions impliquant différentes enzymes. Des bactéries comme *Alcaligenes eutrophus*, *Bacillus megaterium*, *Pseudomonas oleovorans*, etc., possèdent des gènes codant les enzymes responsables de la synthèse: la bêta-cétothiolase, l'acétoacétyl CoA réductase et la polyhydroxyalcanoate synthase (PHA synthase).

La biosynthèse du poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV), rapportée par H. Matsusaki et al [4] est illustrée dans la figure I.3, débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3-cétothiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R -3 hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [15].

La figure I.3 montre le processus de biosynthèse de PHB et PHBV.

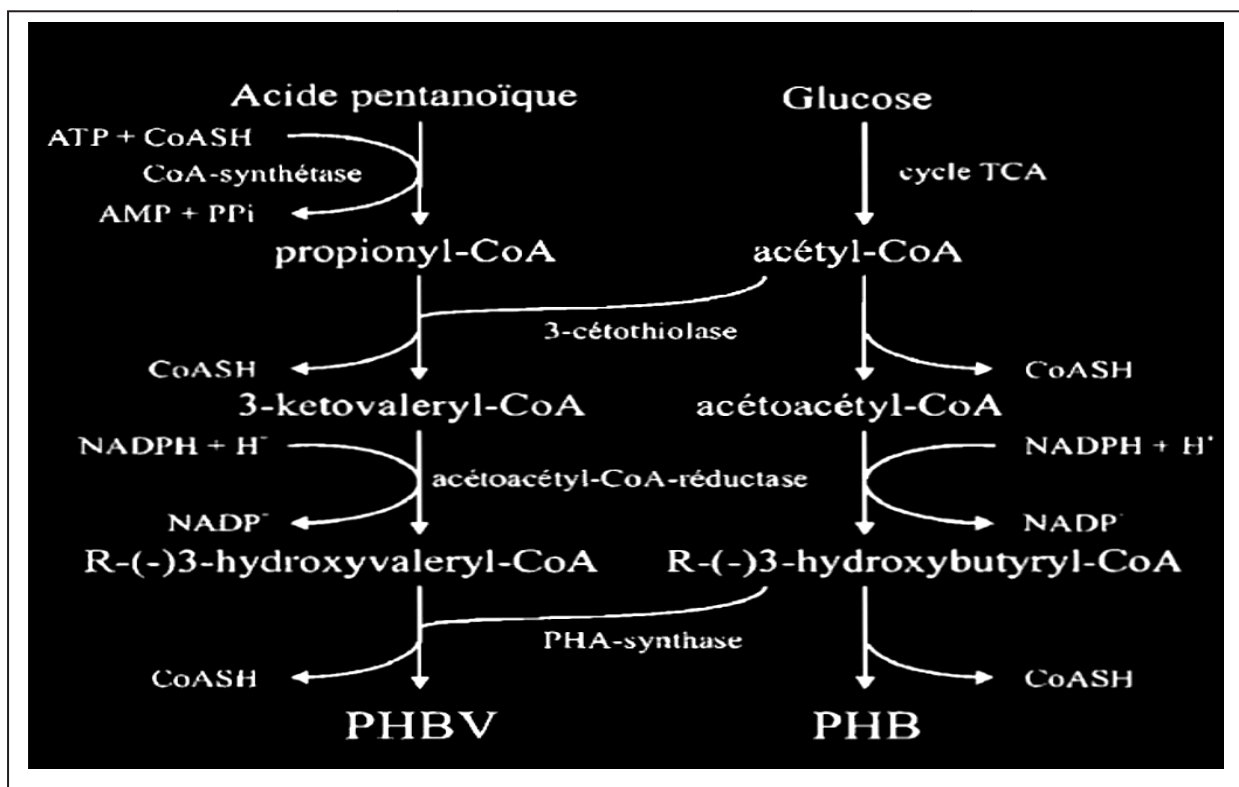


Figure 1.3 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [15].

#### **I.1.4. Propriétés des biopolymères**

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Parmi ces propriétés, on cite :

##### **I.1.4.1. Biodégradabilité**

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille [15].

Quatre éléments y concourent: avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température. La durée nécessaire pour une biodégradation totale des matériaux, la bio-assimilation, est importante à considérer, puisqu'en fonction de l'utilisation du matériau, une durée trop courte ou trop longue n'a pas nécessairement d'intérêt [16].

La biodégradabilité peut toutefois, dans certains cas, être très utile sans qu'il y ait compostage, c'est le cas de certaines applications agricoles telles que le paillage par exemple [16].

##### **I.1.4.2. Compostabilité**

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost [17].

### **1.1.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

Les biopolymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [17].

### **1.1.4.4. Propriétés chimiques**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines insaturations et de groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [18].

### **1.1.5. Domaine d'application des biopolymères**

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès certains marchés. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables dans de nombreuses mises en œuvre aux procédés conventionnels. Par ailleurs, certains produits répondent déjà aux performances techniques attendues [12]. Les secteurs visés concernent particulièrement les objets à usage unique, à courte et moyenne durée de vie. On les retrouve notamment :

### **I.1.5.1. En médecine et pharmacie**

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [18].

### **I.1.5.2. En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [18].

### **I.1.5.3. En emballage**

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [18].

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions, on peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [18].

#### **I.1.5.4. Autres applications**

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction [18].

### **I.2. Nanocomposites à renfort d'argile**

Les biopolymères possèdent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux. Cependant, ils présentent de faibles propriétés telles que mécaniques, thermiques,... etc, ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. C'est pour cela que l'ajout de nanocharges d'argile apparaît comme un atout intéressant pour l'élargissement de leurs applications, on obtient ainsi des bionanocomposites, caractérisés par de nouvelles propriétés. Les premiers nanocomposites ont été étudiés il y a plusieurs années (début des années 90), des premières recherches ont été réalisées avec succès par la société Toyota sur des matériaux associant une matrice polymère à des charges d'argile ou de silice de dimensions nanométriques, ces matériaux suscitent un grand intérêt chez les industriels.

Cette partie a pour objectif de répondre à l'intérêt grandissant qu'à suscité les nanocomposites chez les industriels et les chercheurs par les importants efforts scientifiques et échos médiatiques dont ils ont fait l'objet.

#### **I.2.1. Définition d'un nanocomposites**

Le terme nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique [19]. Le nanocomposite ainsi obtenu, présente des propriétés supérieures à savoir une plus grande imperméabilité, une meilleure stabilité à la chaleur et de bonnes propriétés mécaniques.

De là découle la définition des nanobiocomposites qui sont constitués d'une bio-matrice (polymères biodégradables) et de nanocharge minérale ou organique.

## I.2.2. Constituants d'un nanocomposite

### I.2.2.1. Matrice

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

### I.2.2.2. Nano-charge

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

- **Particules globulaires:** lorsque trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules sphériques de silice.
- **Particules tubulaires:** quand deux dimensions sont nanométriques, comme les nanotubes d'halloysite et de carbone.
- **Nanoparticules lamellaires :** lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires (montmorillonite) [20].

Les charges sont additionnées dans le but d'améliorer les propriétés des polymères : optique, électrique, magnétique, résistance au feu, résistance aux chocs, à la rupture et à l'usure, l'effet barrière, mais aussi dans certains cas pour des raisons économiques afin de diminuer le prix des matériaux [20]. Les charges sont le plus souvent des substances minérales ou organiques. Les argiles sont les plus utilisés dans ce but.

#### a. Argiles

Les argiles sont l'un des renforts les plus connus et les plus utilisés. Ceci s'explique par deux raisons : leur abondance naturelle et leur facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates) ce qui leur confère une grande surface spécifique.

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire, composée d'une large part de minéraux spécifiques ; silicate en général, aluminium plus au moins

hydraté, qui présente une structure feuilletée qui explique sa plasticité ou bien une structure fibreuse qui explique sa qualité d'adsorption.

Selon le nombre de couches octaédriques (**O**) et tétraédriques (**T**), on distingue trois principaux types d'argiles minérales :

➤ **Minéraux de type 1/1(T-O)** : ils ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres, celles-ci sont liées par des atomes d'oxygène en commun.

L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å. A ce type correspond le groupe de Kaolin (halloysite).

➤ **Minéraux de type 2/1 (T-O-T)** : ils ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet caractéristique qui varie de 9.4 à 15 Å selon son contenu. A ce type, correspondent les groupes de talc, des sméctites, des vermiculites et celui des micas.

➤ **Minéraux de types 2/1/1 (T-O-T-O)** : ils ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; ce type correspond au groupe de chlorite [20].

Les nanocharges les plus communément utilisées dans l'élaboration des nanocomposites sont les phyllosilicates de type montmorillonite. L'halloysite, un autre type d'argile a récemment suscité un grand intérêt dans l'effet de renforcer certaines matrices de polymères tels que le polypropylène [21], le polyamide [22], les résines époxydes, l'éthylène-propylène-diène-monomère),...etc. Leur incorporation dans la matrice polymère ne nécessite pas de traitement chimique [7].

#### **b. Halloysite :**

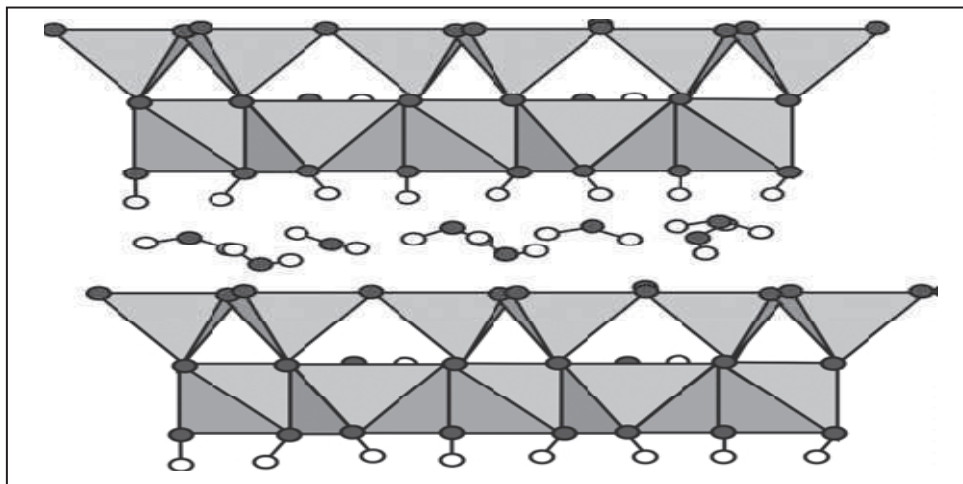
L'halloysite ( $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4 \text{nH}_2\text{O}$ ) était pour la première fois décrite par Berthier (1826) comme étant une argile minérale dioctahédrale de type 1 :1 de la famille des kaolinites [7,8,23]. Le nom vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1707-1789), qui se trouve dans les dépôts de zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce



terrestre, on dit alors qu'ils sont de nature hydrothermale. Aussi ils peuvent être de nature sédimentaire résultant du dépôt des kaolinites primaires dans des fosses de sable.

La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, cependant les feuillets sont séparés par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est  $10.1\text{\AA}$ . La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne une certaine indépendance de ces derniers qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique. Les molécules d'eau seraient situées dans les tubes allongés dont le diamètre varie de  $0.04$  à  $0.19\mu\text{m}$ . Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite ( $10\text{\AA}$ ) peut facilement et irréversiblement se déshydrater en donnant l'halloysite ( $7\text{\AA}$ ) dite métahalloysite vers  $100^\circ\text{C}$  [23].

La figure I.4 représente les molécules d'eau supplémentaires dans l'halloysite. Ces molécules d'eau augmentent l'intervalle interfoliaire.



**Figure I.4 :** Structures cristalline de l'halloysite  $10\text{\AA}$  [23].

Les particules d'halloysite peuvent adopter une variété de morphologies, la plus commune est celle du tube allongé. Plusieurs schémas de classification des minéraux halloysite ont été proposés sur la base de : l'état d'hydratation, la morphologie des particules et le degré de cristallinité [23].

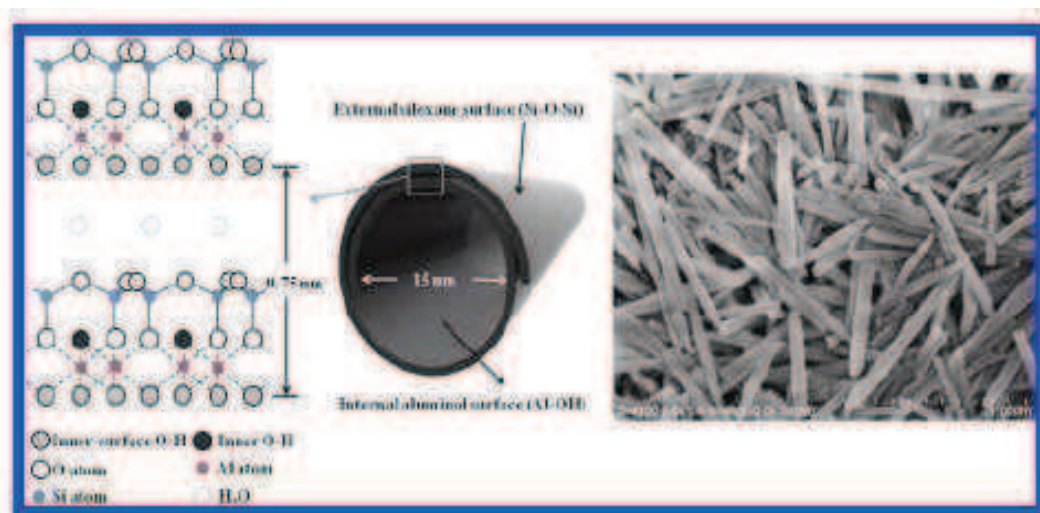
### **b.1. Caractéristiques des nanotubes d'halloysite**

### b.1.1. Caractéristiques physiques

- fines particules, grande surface et très bonne dispersion ;
- Longueur: 0,2-2  $\mu\text{m}$ ;
- Diamètre intérieur: 15- 45nm;
- Diamètre extérieur: 50- 70nm [24].

### b.1.2. Composition chimique

L'halloysite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) est chimiquement lié au kaolin (Les kaolins sont des argiles composées principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium). L'HNT contient deux types de groupes hydroxyles (interne et externe), qui est situées entre les couches et sur la surface des nanotubes, respectivement. La surface des HNTs est principalement composée d'O – Si– O ( $\text{SiO}_2$ ), et la surface de siloxane [24].



**Figure I.5 :** Illustration schématique de la structure cristalline et image par MEB de l'halloysite [25].

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

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

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

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

### **I.2.5. Morphologie des nanocomposites**

Selon l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice, trois types de morphologies peuvent être obtenus avec des argiles dans la matrice.

#### **I.2.5.1. Microcomposites**

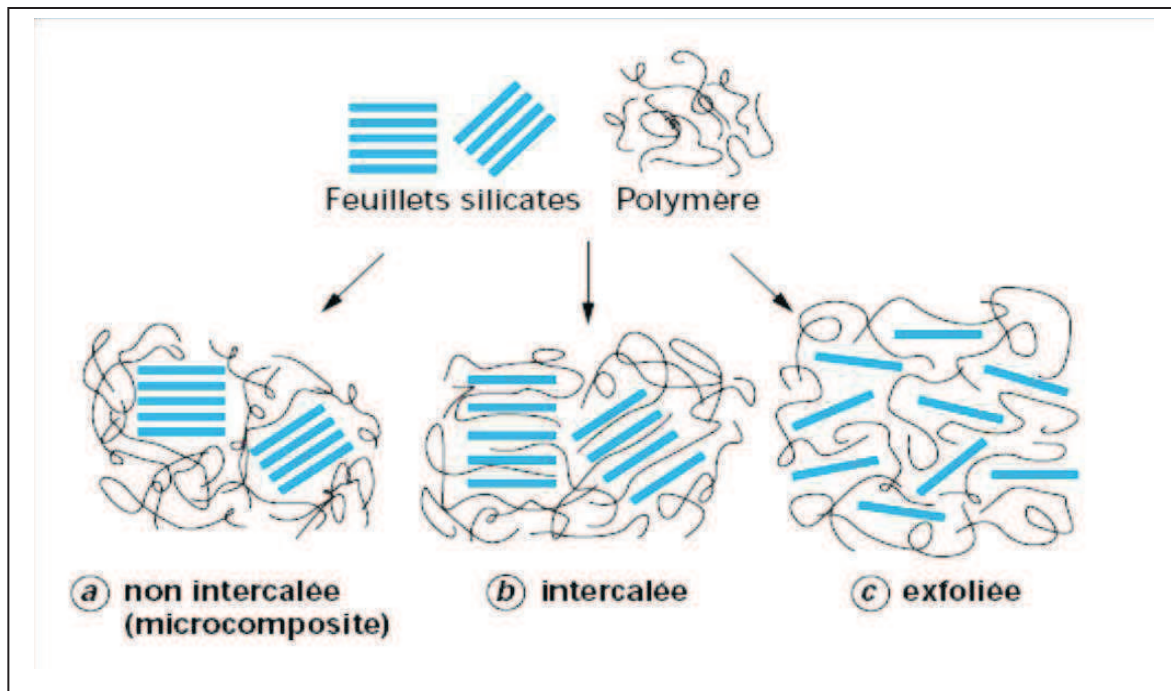
Dans ce cas l'argile n'est dispersée que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (figure I.6.a) et le polymère n'est pas intercalé entre les feuillets d'argile [26].

#### **I.2.5.3. Nanocomposites intercalés**

Les chaînes du polymère sont intercalées entre les feuillets d'argile provoquent une extension de l'espace interfoliaire (figure I.6.b). Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganiques [26].

#### **I.2.5.2. Nanocomposites exfoliés**

Dans ce cas les feuillets sont individuels et complètement dispersés dans la matrice (figure I.6.c). Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère, augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [26].



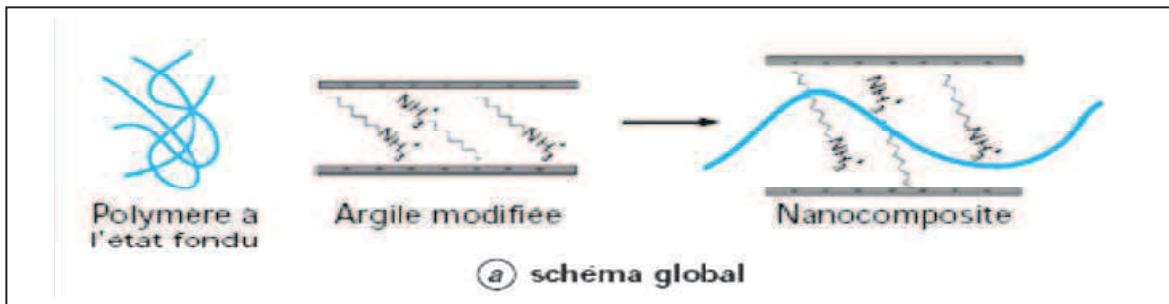
**Figure I.6:** Représentation des différents types de nanocomposites polymère/argile [27].

## I.2.6.Elaboration des nanocomposites

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

### I.2.6.1.Intercalation à l'état fondu

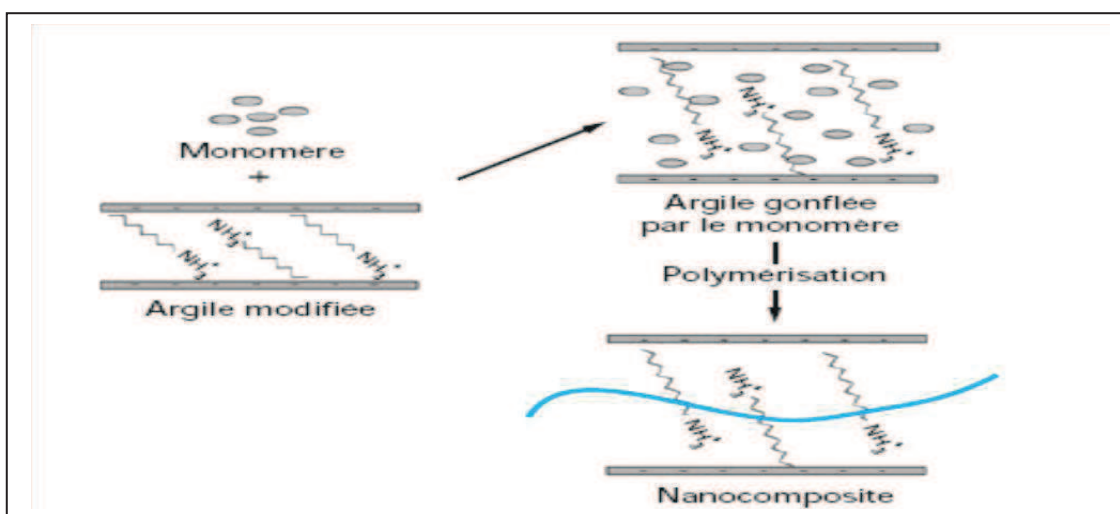
Elle consiste à intercaler directement le polymère fondu entre les feuillets durant la mise en œuvre de nanocomposites par l'utilisation d'une extrudeuse ou d'un malaxeur. Un bon choix de l'agent de couplage à la surface est capital pour ce type de mise en œuvre pour la bonne dispersion de la charge dans la matrice.



**Figure I.7:** Elaboration de nanocomposites par voie fondue [26].

### I.2.6.2. Polymérisation in situ

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les feuillets [28].



**Figure I.18:** Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [26].

### I.2.6.3. Mélange argile-polymère en solution

Soit l'utilisation de solvants polaires : l'argile est mélangée à un solvant (toluène ou chloroforme par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argile. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants [28].

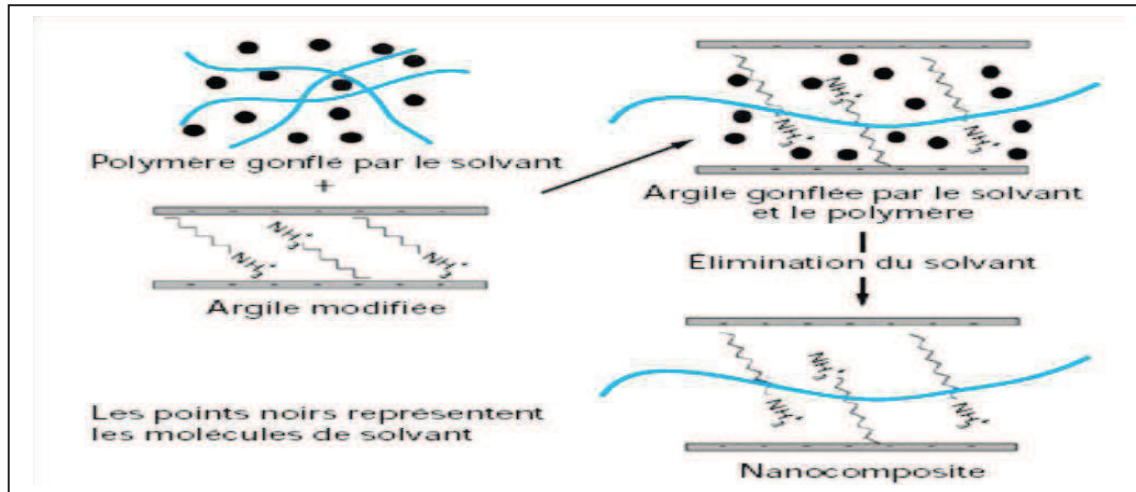


Figure I.9 : Elaboration de nanocomposites par mélange en solution [26].

## I.2.7. Propriétés des nanocomposites

### I.2.7.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites polymère/argile ont prouvé qu'ils sont de bons candidats pour augmenter la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau. La rigidité est souvent caractérisée par le module d'élasticité (module de Young E) [29]. La ténacité (tension nécessaire à la rupture) est plutôt évalué à partir d'un essai choc et la résistance par la contrainte à rupture.

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent une déformation à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure [29].

### I.2.7.2. Propriétés thermiques

#### a. Stabilité thermique

La dégradation thermique est souvent caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG), Blumstein (1965) fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée à celle de PMMA pur. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. L'introduction de plaquettes d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition du matériau soit à l'oxygène, suivant les auteurs [30].



### **b. Retardement au feu**

Dans de nombreuses études, les nanocomposites polymère/argile ont montré de bonnes propriétés de résistance au feu ou plus exactement de retardateur de flamme.

Lorsqu'un matériau organique est chauffé au delà d'une température critique, certaines liaisons chimiques du matériau peuvent se rompre, formant ainsi un dégagement de matières volatiles appelées « fuel ». Au contact de l'oxygène de l'air, qui par ailleurs favorise la dégradation (thermo-oxydation) s'il pénètre le matériau échauffé, ce fuel peut s'enflammer spontanément (en surface du matériau). L'énergie produite par cette combustion (ensemble de réaction chimique en cascade) maintient et augmente l'échauffement du matériau jusqu'à consommation complète du fuel [26].

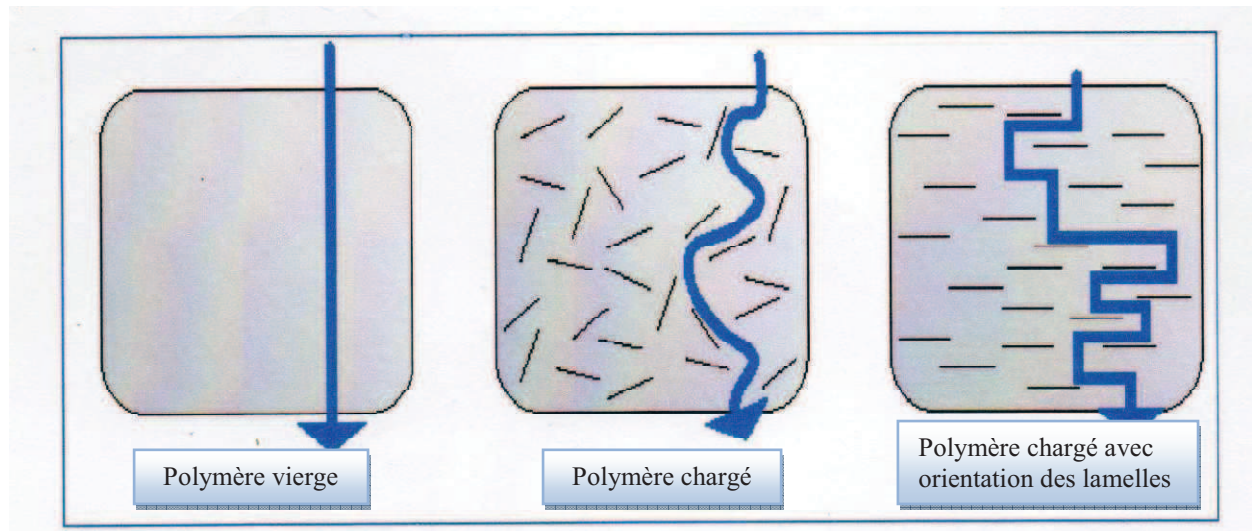
Les nanocomposites silicate/polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelques %) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée : 2% d'argile dans le polypropylène diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau [31].

#### **I.2.7.3. Propriétés barrière**

Incorporation de nanofeuillets d'argile au sein d'une matrice polymères confère aux nanocomposites ainsi formés une propriété intéressante appelée l'effet barrière. Cela consiste à une réduction importante de la diffusion de fluides, tels que les gaz ou les liquides, au travers du matériau [26].

La dispersion de charges minérales lamellaires possédant un facteur de forme élevé dans une matrice polymère conduit à envisager une performance accrue vis-à-vis des propriétés barrières à l'eau et aux gaz. Ce gain d'imperméabilité est attendu en considérant l'effet de tortuosité induit par la charge, c'est à dire l'augmentation du chemin de diffusion du fluide au sein du matériau (Figure I.10). Le facteur de forme des charges est un facteur important, de même que leur exfoliation et leur orientation.

La formation d'agrégats est, par exemple, défavorable à la réduction de la perméabilité [32].



**Figure I.10:** Représentation schématique de la tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuses [26].

En effet, le premier schéma montre que la molécule diffuse au travers de la matrice homogène d'une manière directe et sa vitesse n'est fonction que du coefficient de diffusion de cette molécule dans la matrice polymère. Par contre le dernier schéma montre que la présence de nanofeuillets exfoliés, totalement imperméables aux molécules diffusant dans le matériau, agissent comme autant de barrière que ces molécules doivent contourner afin de progresser dans leur route. Le chemin à parcourir pour traverser le matériau (la tortuosité) est alors augmenté ce qui entraîne une réduction très importante de la cinétique de diffusion des molécules [26].

#### **I.2.7.4. Autres propriétés**

##### **a. Biodégradabilité**

Des études ont montré que l'incorporation de la montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture [33].

##### **b. Propriétés Optiques**

Les propriétés optiques particulières des nanocomposites sont un avantage supplémentaire qui pourrait leur ouvrir un grand nombre d'applications. En effet, ces matériaux, bien que chargés, possèdent des propriétés de transparence étonnantes car les



nanocharges ne diffusent pas la lumière, la longueur d'onde dans le domaine du visible étant nettement supérieure à leur épaisseur d'un facteur 10 à 100.

Dès lors, le fait de pouvoir associer une transparence à de bonnes propriétés mécaniques est incontestablement un atout dans le cadre d'applications comme l'emballage [30].

### **I.2.8. Applications des nanocomposites**

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

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

*CHAPITRE II*  
*VIEILLISSEMENT DES*  
*POLYMERES*

## CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation grandissante des polymères. Il se traduit au niveau des matériaux par des modifications de structure et par des coupures de chaînes macromoléculaires. On distingue deux types de vieillissement : le vieillissement chimique et le vieillissement physique.

### II.1. Définition du vieillissement

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes,...etc.) [34].

### II.2. Types de vieillissement

Les différents mécanismes de vieillissement peuvent être classés en deux grandes catégories selon qu'ils impliquent ou non une modification chimique de la structure : vieillissement physique et vieillissement chimique [34].

#### II.2.1. Vieillissement physique

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique [34].

Dans ce type de vieillissement on trouve :

- Vieillissement par transfert de masse où une substance entre ou sort du matériau.
- vieillissement par relaxation structurale [35].

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

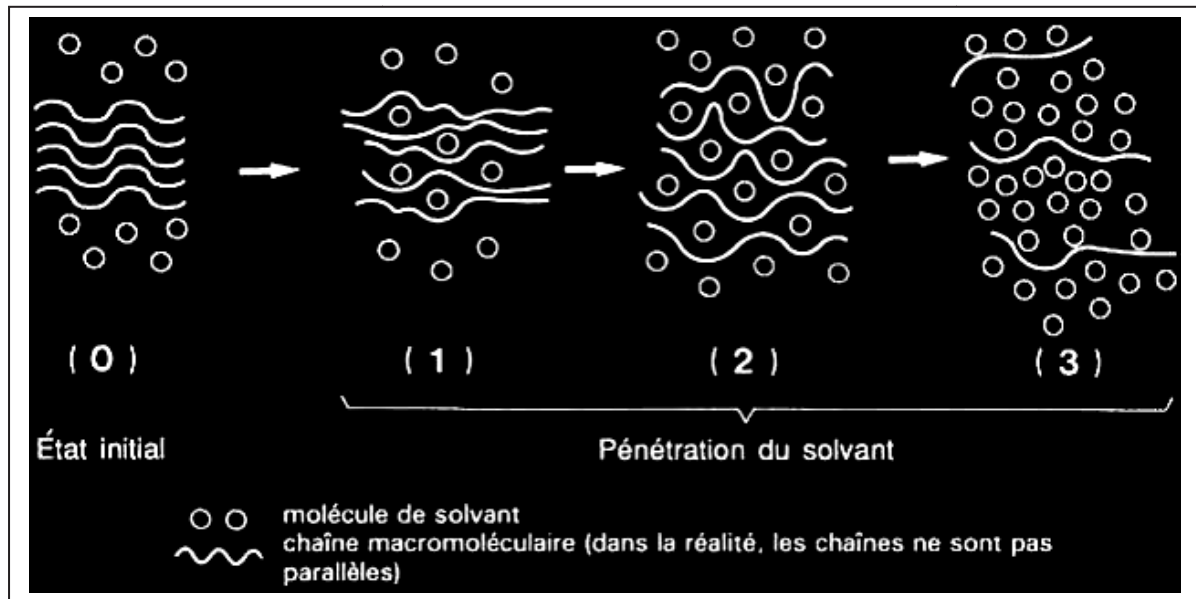


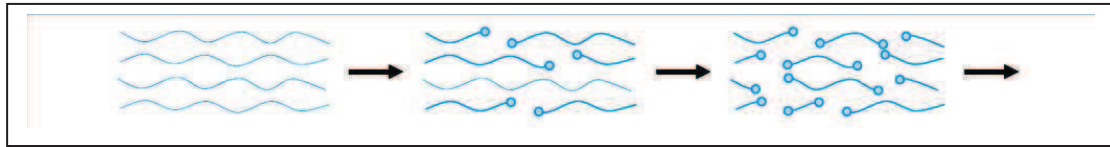
Schéma II.1 : Schématisation des phénomènes de transfert de masse [35].

### II.2.2. Vieillessement chimique

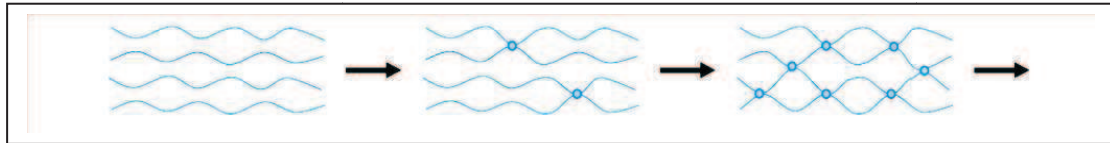
Nous appelons vieillissement chimique tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules. En milieu neutre, les macromolécules peuvent réagir sous l'effet de leur instabilité propre (en général aux températures supérieures à l'ambiante) ou sous l'effet d'irradiation par UV ou par radiations ionisantes [36].

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation : la concentration en oxygène, en eau, l'intensité lumineuse et le débit de dose des radiations ionisantes ...etc. Cette classification peut se révéler ambiguë, classifier des processus en fonction des principaux mécanismes réactionnels (par exemple réactions d'oxydation, réaction d'hydrolyse, etc.) ou des conséquences de ces réactions à l'échelle macromoléculaire (par exemple réactions de coupure, de soudure, de modification des groupements latéraux) peut faciliter la compréhension.

Cette conséquence à l'échelle macromoléculaire concerne l'architecture de ces dernières et leurs tailles. On distinguera à ce niveau deux processus, d'une part la coupure de chaînes, dans laquelle celles-ci se fragmentent en segments de plus en plus courts et d'autre part la réticulation, où se elles se soudent par points pour former un réseau [35].



**Schéma II.2:** Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [36].



**Schéma II.3:** Schématisation d'un processus de soudure de chaînes [36].

### II.3. Différents processus du vieillissement

Il est alors nécessaire d'identifier les événements chimiques qui interviennent sur les chaînes macromoléculaires et qui sont responsables de la dégradation des propriétés [35].

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

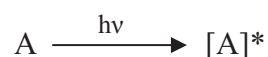
#### II.3.1. Thermochimique

Nous appellerons par convention vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [37].

La différence majeure entre vieillissements thermique et photochimique réside dans l'étape d'amorçage. La photo-oxydation requiert la présence d'espèces chromophores pour amorcer l'oxydation du polymère alors que la thermo-oxydation met en jeu l'instabilité des espèces thermiquement instables [38].

#### II.3.2. Photochimique

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



Avec

$h\nu$ : énergie de photon.

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

Le vieillissement photochimique est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau [37].

### II.3.3. Radiochimique

Il est défini comme l'ensemble des processus résultant directement ou indirectement de l'interaction entre un matériau et des radiations ionisantes (rayons X,  $\gamma$ ,  $\beta$ ...) [37].

L'irradiation par rayonnement  $\gamma$  et photolyse sous UV d'un polymère génèrent la formation de radicaux et/ou d'ions qui conduisent souvent à la rupture des chaînes [38]. Une oxydation se produit car l'exposition à la lumière est rarement effectuée en absence de dioxygène. Généralement, ces modifications au sein du polymère le rendent susceptible à la dégradation. La formation de groupements carbonyle et ester est responsable de la dégradation [39].

### II.3.4. Biodégradation

La biodégradabilité se dit d'un produit qui est laissé à l'abandon, se détruit par les bactéries ou autres agents biologiques (champignons, algues) en milieu anaérobie ou aérobie et ce dans des conditions naturelles se trouvant dans la biosphère.

Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de  $\text{CO}_2$  et /ou de  $\text{CH}_4$ , et éventuellement des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement [40].

#### II.3.4.1. Mécanisme de la biodégradation

Le processus de biodégradation est complexe et fait intervenir une suite de phénomènes qu'on peut résumer comme suit :

➤ Une première phase correspond à la détérioration physique et mécanique du produit appelée dégradation ou désintégration. Elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique par l'irradiation UV, ou thermique comme la phase pasteurisation en compostage, compression mécanique). Les micro-organismes ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes, racines) ; peuvent fragmenter le produit : on parle alors de biofragmentation [40]. Cette phase, ayant pour résultat le morcellement des matériaux, sera plus facilement accessible aux micro-organismes (augmentation de la surface de contact, présence d'oxygène).

➤ La deuxième phase est la biodegradation proprement dite. Le matériau est attaqué par les micro-organismes, qui grâce à leurs enzymes vont le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production de  $\text{CO}_2$  et /ou de  $\text{CH}_4$  et d'eau. Cette seconde phase est parfois concomitante à la première [40].

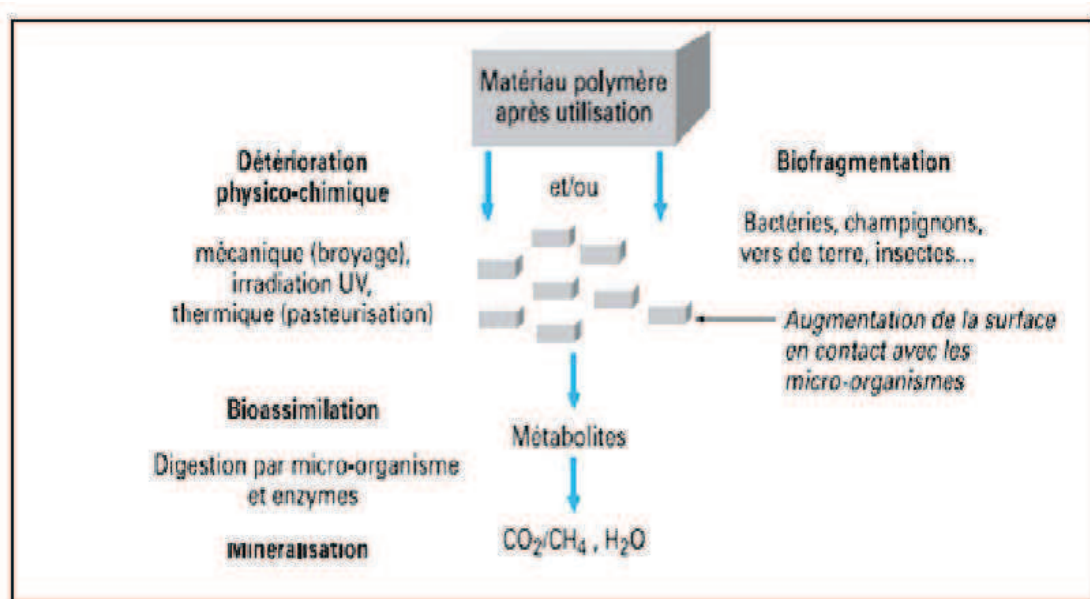


Figure II.1: Mécanisme de la biodégradation [41].

#### II.3.4.2. Facteurs influençant la biodégradabilité

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [40]:

➤ **Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation** : ils sont déterminants pour « l'activité » des micro-organismes. Les trois éléments qui sont déterminants sont :

- la température (favorisant l'activité microbienne)

-la teneur en eau du milieu

- le PH

➤ **Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation** : chaque écosystème a une « population » microbiologique particulière.

En tout état de cause, la biodégradation n'a lieu que si les micro-organismes capables d'absorber le polymère sont présents. Plus la colonisation microbienne est importante, plus l'adhésion des cellules vivantes aux parties hydrophiles d'un matériau oxydé sera rapide et importante.

La complexité et la diversité des conditions chimiques et biologiques des systèmes lors du processus de biodégradation rendent difficiles la possibilité de connaître en détails les mécanismes de biodégradation [40].

➤ **La structure et les propriétés du polymère** : le degré de polymérisation (agencement des monomères et longueur des chaînes de polymère) influencent fortement la biodégradation.

Des chaînes très courtes (caractérisées par une masse moléculaire faible) facilitent la biodégradation, par l'action des enzymes. C'est pour cette raison que le processus doit démarrer par une dégradation ou fragmentation [40].

➤ **Le procédé de fabrication du matériau** : le procédé de fabrication en extrusion et les conditions du procédé (température, pression, additifs, traitements de surface) vont donner à l'emballage des caractéristiques différentes au niveau de la cristallinité que du comportement vis-à-vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes [40].

#### II.4. Principaux mécanismes de vieillissement

Les deux principaux mécanismes mis-en jeu lors de la dégradation d'un matériau sont l'oxydation et l'hydrolyse. L'oxydation chimique est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil. L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou biologique [39].



### II.4.1. Hydrolyse

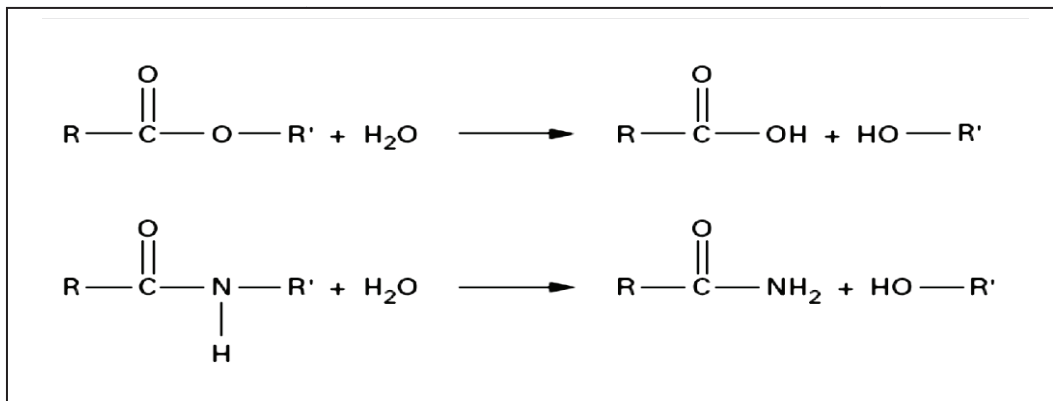
D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse [39]

Notons que l'hydrolyse :

- est généralement un processus de coupure statistique
- peut être contrôlée par la diffusion de l'eau dans le cas d'objets épais [36].



**Figure II.2** : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [36].

Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents [35]. On distingue deux cas :

#### ➤ Hydrolyse non réversible

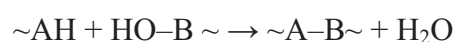
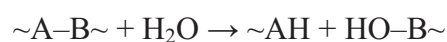
On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne.

On peut alors écrire [36]:



➤ **Hydrolyse réversible**

Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux, la réaction de condensation doit être intégrée au schéma [36]:



#### II.4.2.Oxydation

Les processus d'oxydation par voie chimique sont relativement courants, les réactifs les plus souvent rencontrés étant l'acide nitrique fumant, le permanganate de potassium,...etc [37].

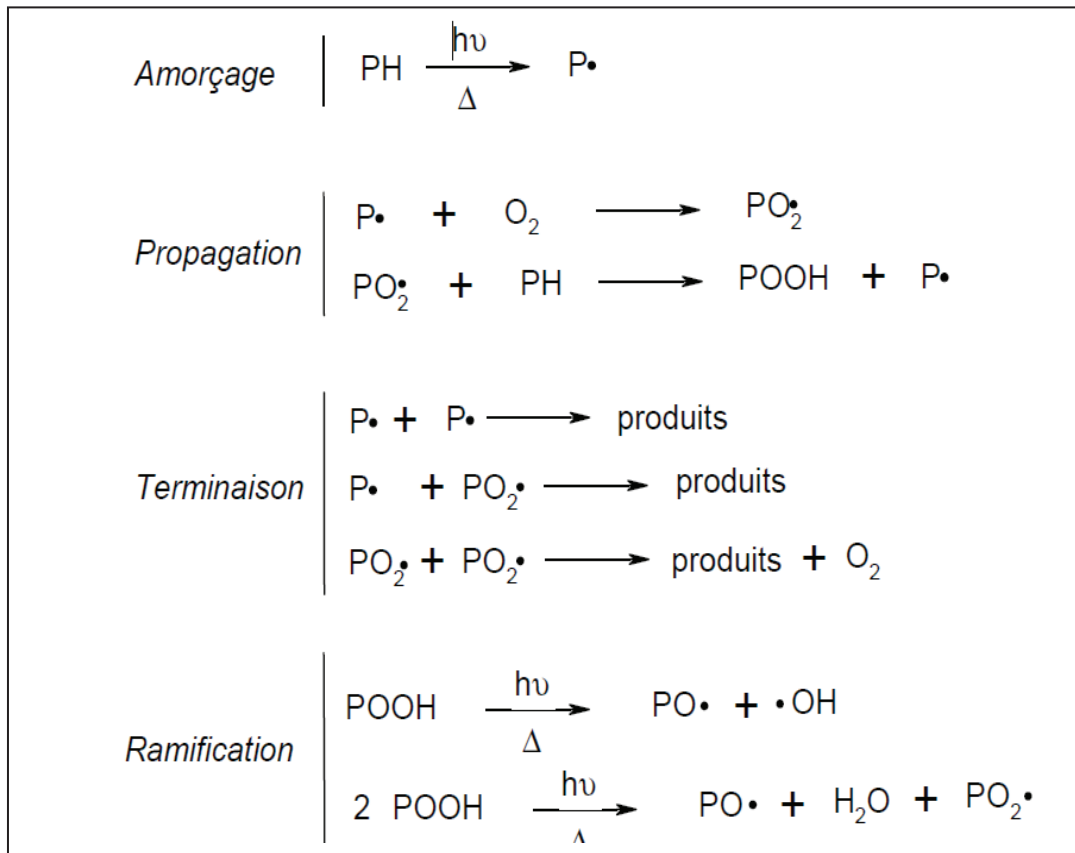
Les mécanismes de photo et de thermo-oxydation ont fait l'objet de nombreuses études. Le schéma « standard » couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère (PH) fait intervenir un processus radicalaire. Il peut être décrit par une suite de séquences mettant en jeu quatre étapes : amorçage, propagation, terminaison et ramification (Figure II.6) [38].

Le vieillissement oxydant peut être décrit de manière simplifiée :

➤ Formation des hydroperoxydes : Cette séquence correspond à la formation des produits primaires, qui sont des hydroperoxydes, prenant naissance au cours d'une réaction amorcée photo chimiquement, thermiquement ou radio chimiquement.

➤ Décomposition des hydroperoxydes.

➤ Réaction des produits de décomposition des hydroperoxydes et accumulation des produits stable [35].



**Schéma II.4:** Mécanisme standard d'oxydation [38].

Où PH représente la chaîne de polymère, P $\cdot$  et POO $\cdot$ , des radicaux macromoléculaires. POOH, hydroperoxydes de chaîne.

*CHAPITRE III*  
*PROTOCOLE EXPERIMENTAL*

### CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Ce chapitre est dédié à la description du protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Dans un premier lieu on va présenter les matériaux utilisés pour la préparation des différentes formulations de nanobiocomposites à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec deux types d'halloysites : une halloysite Algérienne naturelle non modifiée et halloysite commerciale de Nouvelle Zélande, incorporées à un taux massique de 5%.

Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des films : par extrusion où on a préparé les extrudats et dissolution de ces derniers dans un solvant et celui des essais de vieillissement naturel. Enfin on donnera un bref aperçu des différentes techniques d'analyse et caractérisation utilisées.

#### III.1. Matériaux utilisés

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

La matrice utilisée est le PHBV contenant 8% en mole de HV commercialisée par la société Natureplast sous le nom PHI 002 dont les différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1:

**Tableau III.1:** Propriétés du PHBV [42].

Propriétés	Valeurs
Température de fusion (°C)	145-155
Température de transition vitreuse (Tg) (°C)	5
Température de dégradation (°C)	5
Propriétés optiques	Opaque
Densité	1,25
solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	chloroforme, dichlorométhane
Contrainte de traction à la rupture (MPa)	35
Module de Young (E) (GPa)	2,8-3,5
Allongement à la rupture (%)	2

### III.1.2. Halloysites(HNTs)

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

Afin d'étudier l'effet de la biodégradation des nanocomposites PHBV/ HNTs, deux halloysites provenant de deux gisement différents sont utilisées et qui sont : l'halloysite algérienne notée HNT<sub>Alg</sub>et l'halloysite de Nouvelle Zélande commercialisée notée HNT<sub>NZ</sub>.

➤ **Halloysite de Nouvelle Zélande (HNT<sub>NZ</sub>):**l'halloysite connue sous le nom de MatauriBayde Nouvelle Zélande est commercialisée, sous forme de poudre blanche ultrafine, par ImerysTableware, New Zealand. La surface spécifique de cette halloysite, mesurée par BET, est estimée à 23g/m<sup>2</sup>.



**Figure III.1 :** Halloysite de Nouvelle Zélande.

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



**Figure III.2 :** Halloysite Algérienne.

### III.1.3. Solvant

Afin d'obtenir des films de petite épaisseur, les extrudats ont été dissous dans le chloroforme. Ce dernier a les caractéristiques données dans le tableau ci-dessous:

**Tableau III.2:** Caractéristiques du chloroforme.

Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Température d'ébullition (°C)
CHCl <sub>3</sub>	119.38	1,478	61,2

## III.2. Mise en œuvre des matériaux par voie fondue

La préparation des matériaux nanocomposites est une étape importante. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail. Il s'agit de l'extrusion en voie fondue pour obtenir des extrudats et la solubilisation de ces derniers dans le chloroforme pour préparer des films de faibles épaisseurs pour l'exposition naturelle.

Avant utilisation, le polymère et les charges sont étuvés à 60 et 80°C respectivement pendant 24h. Cette étape préliminaire est nécessaire pour minimiser la dégradation hydrolytique du polymère lors de l'extrusion.

### III.2.1.Extrusion

Les extrudats sont préparés à l'aide d'une mini-extrudeuse appelée microCompounder DSM Xplore de laboratoire, utilisée pour réaliser des mélanges de faibles quantités en voie fondue (~12g). Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés (Figure III.3) et de deux vis co-rotatives à noyau conique. Une vanne située dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal vers la partie supérieure des vis.

La manipulation a été effectuée pendant 5 minutes pour chaque formulation, la vitesse de rotation des vis est de 80 tr/min, la température est fixée à environ 180°C.



**Figure III.3** : Micro-extrudeuse DSM Xplor.

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

**Tableau III. 3** : Caractéristiques de micro-extrudeuse 5815 microCompounder DSM Xplor.

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

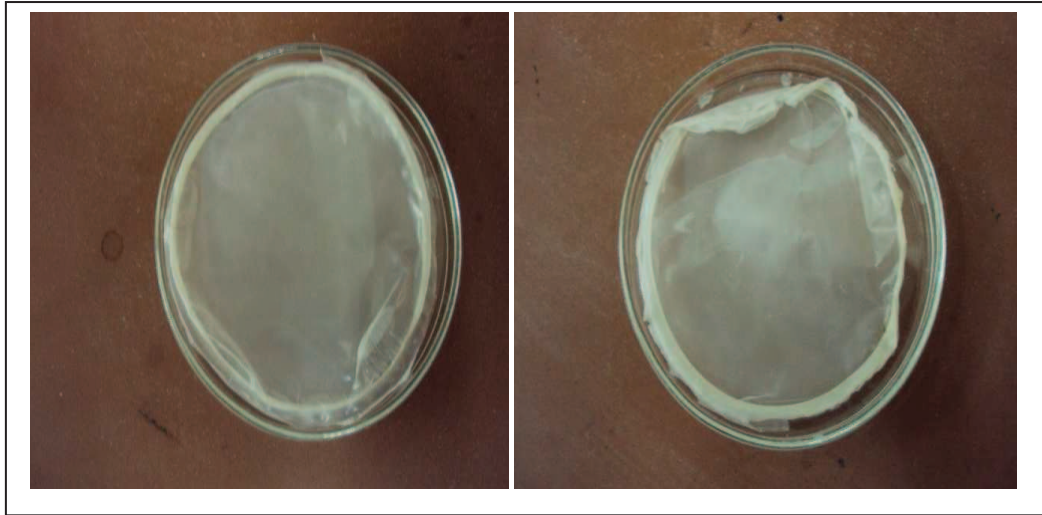
### III.2.2.Préparation des films

Les films sont préparés en solution où les extrudas sont coupés et introduits dans le chloroforme. Cependant, cette étape de solubilisation reste difficile, même avec des masses réduites. Cela nécessite de travailler à chaud.

Pour préparer le film de PHBV pur, 3g de PHBV sont dissout dans 60ml de chloroforme. Ensuite la solution est versée dans un erlenmeyer où il est maintenu sous chauffage avec agitation continue à environ 60°C pendant 3h pour assurer la bonne dissolution du PHBV. La solution ainsi obtenue est alors versée dans 3 boites à pétrie identiques, et laissé à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. Une fois les films formés, ils sont rangés dans du papier aluminium et mis au réfrigérateur afin de les conservés et éviter toute réaction d'oxydation.



Pour les formulations PHBV/HNTs, les matériaux sont aussi dissous dans 60ml de chloroforme en présence de chauffage et agitation comme dans le premier cas pendant 3h. Enfin, la solution est versée dans 3 boîtes à pétrie identiques et laissée à l'air ambiant jusqu'à évaporation complète du solvant. Les films obtenus sont préservés. La figure III.4 représente les films préparés.

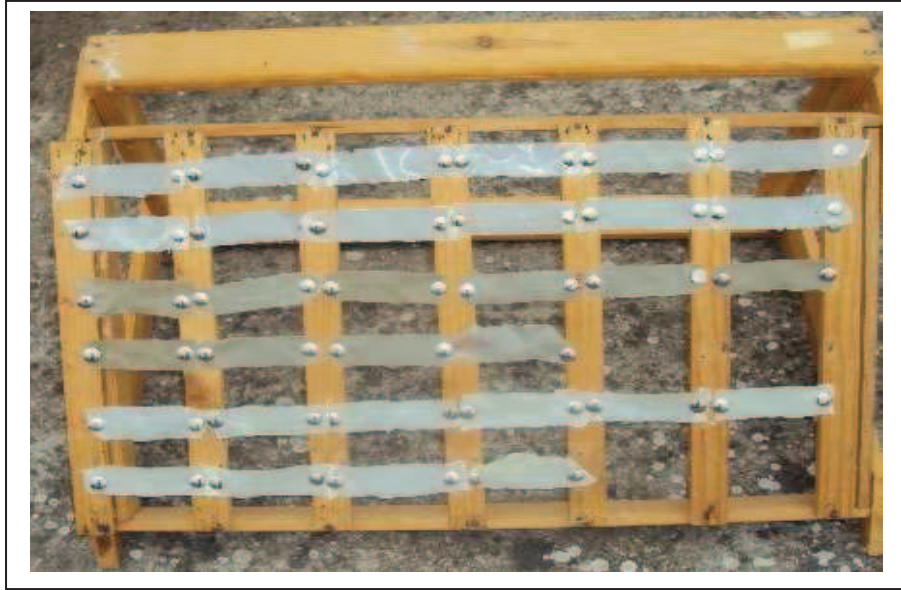


**Figure III.4 :** Films préparés.

### **III.3. Exposition des films à l'extérieur**

Des conditions climatiques printanières ont été choisies pour faire exposer les matériaux pendant une durée d'un mois.

L'exposition de ces films doit répondre à la norme ASTM D1435 : inclinaison de 45° sur l'horizontale en direction de l'équateur des éprouvettes, site d'exposition normalement dégagé et situé loin des arbres et des bâtiments etc. Pour cela les bandes polymères de forme rectangulaire (6cm x 2.5 cm) sont placées sur un support réalisé en bois et exposé à Souk-el-tenine, des échantillons sont régulièrement prélevés sur une durée d'un mois pour effectuer les différents tests de caractérisation.



**Figure III.5 :** Dispositif d'exposition en vieillissement naturel.

### III.4. Techniques de caractérisation

#### III. 4. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases [43].

Le principe de cette méthode s'explique comme suit : Un faisceau de rayons X avec une longueur d'onde  $\lambda$  pénètre dans l'échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$  et un détecteur enregistre le signal diffracté, diffusé ou réfléchi par l'échantillon suivant un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Lorsqu'il y a diffraction, les rayons X sont émis vers une position  $2\theta$  obéissant à la loi de Bragg [44].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

avec :

$d$  : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

$\theta$  : angle de Bragg : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier).

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ .

Les diffractogrammes ont été enregistrés entre  $0^\circ$  et  $70^\circ$ . La figure ci-dessous montre l'appareil utilisé.



**Figure III.6:** SpectrometreX Pert Pro Panalytical.

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRedspectroscopy) est une méthode analytique, semi-quantitative et non destructive, elle 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 [44].

L'analyse quantitative par spectrométrie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge comme dans ceux de l'ultraviolet et du visible repose sur la loi de Beer-Lambert. L'équation (2) est la forme mathématique sous laquelle est habituellement présentée cette loi.

$$(2) \quad A = \xi L C$$

Avec

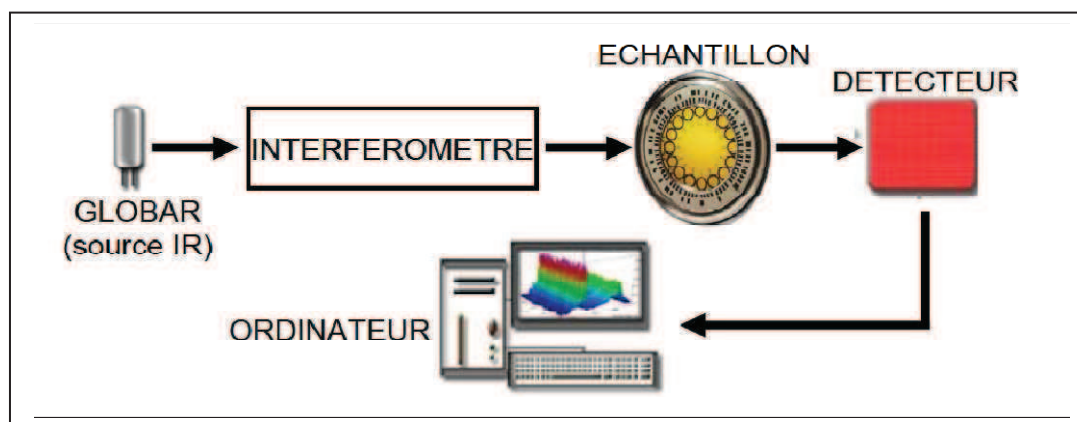
C: concentration de l'espèce absorbante ( $\text{mol. m}^{-3}$ ).

L: longueur du trajet optique (m).

$\xi$  : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée ( $\text{mol}^{-1}.\text{m}^2$ ).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés, sur un spectromètre à transformé de Fourier de modèle SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) préparée sous une pression

de l'ordre de 100 KN d'un mélange constitué de 50mg de KBr et 2 mg de l'échantillon à caractériser. La figure III.7 décrit le schéma du principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

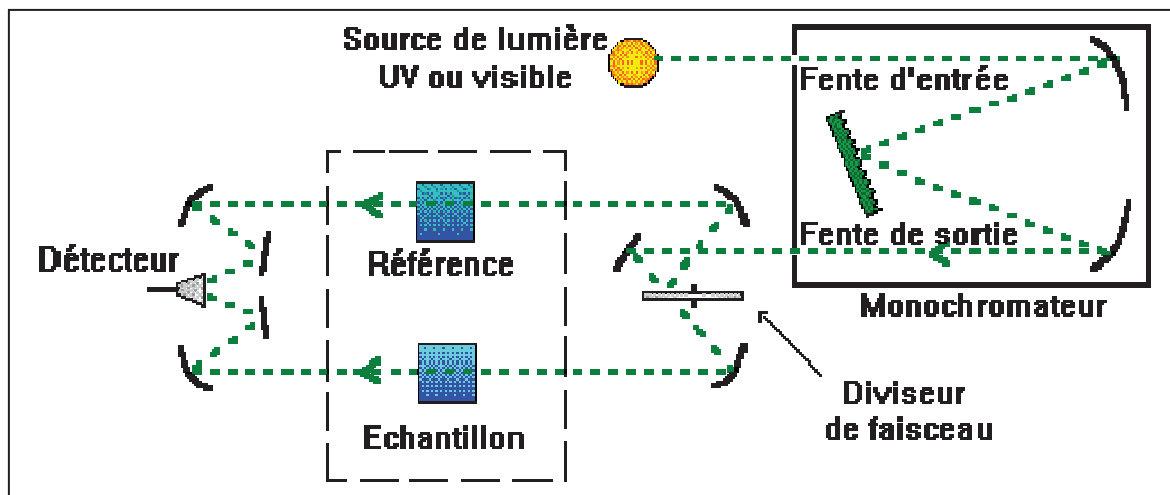


**Schéma III.1:** Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

### III.4.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm- 400 nm), du visible (400 nm -750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1400 nm). C'est une méthode d'analyse beaucoup plus sensible que la spectrométrie infrarouge, elle n'est pourtant pas utilisée comme méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectrométrie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, et l'analyse du vieillissement des polymères abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif mesure du « jaunissement » [45]. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde (domaine de l'UV visible), les molécules, sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Le principe de l'UV-visible est, sur le plan optique, voisin de celui du spectrophotomètre IR en mode dispersif : il correspond schématiquement à l'ensemble formé par une source lumineuse, un système dispersif et un détecteur (figure III.8).



**Schéma III.2:** Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés, sur un spectromètre de type SpectroScam 50 piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films.

#### III.4.4. Mesure de la masse viscosimétrique

La détermination expérimentale de la viscosité constitue la technique la plus répandue en chimie macromoléculaire pour caractériser un polymère en solution.

Dans le cas des solutions macromoléculaires, le volume réellement occupé par une chaîne lors de l'écoulement est supérieur au volume propre de cette chaîne. Il en résulte que les viscosités de ces solutions sont élevées et que leur mesure renseigne sur la masse molaire des macromolécules [46]. La masse molaire et la viscosité étant liées par la relation générale de Mark-Houwink-Sakurada :

$$(3) \quad \eta = K \times M^{\alpha}$$

Avec :

$\eta$  : viscosité intrinsèque.

$M$  : Masse molaire moyenne viscosimétrique.

$K$  et  $\alpha$  : coefficients caractéristiques, variant avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution.

Dans notre cas PHBV/chloroforme donc :

$$K = 0,129 \cdot 10^{-3} ;$$

$$\alpha = 0,82 .$$

En effet, la viscosité d'un polymère en solution varie en fonction de sa concentration et peut être déterminée par la mesure du temps d'écoulement d'une solution de polymère de concentration  $C$  en utilisant un viscosimètre à capillaire.

Afin de calculer la masse molaire moyenne viscosimétrique, on a d'abord mesuré la viscosité intrinsèque des formulations et ce, en mesurant les temps d'écoulement en secondes «  $t_0$  » et «  $t$  » correspondants au solvant pur et aux différentes solutions polymère respectivement.

On définit :

- $t_0$  et  $\eta_0$  respectivement par le temps d'écoulement et la viscosité absolue du solvant pur.
- la viscosité relative  $\eta_r$  par le rapport entre le temps d'écoulement de la solution avec une concentration donnée du polymère et celui du solvant pur :

$$\eta_r = t/t_0 \quad (4)$$

- la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  est liée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

- la viscosité réduite est définie par le rapport de la viscosité spécifique sur la concentration de la solution en polymère :

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (6)$$

- la viscosité inhérente  $\eta_{inh}$  (exprimée en inverse de concentration) est définie comme suit :

$$\eta_{inh} = \ln \eta_r / C \quad (7)$$

Dans la limite de dilutions infinies (concentration tend vers zéro), on qualifie la viscosité réduite par l'indice limite de viscosité ou viscosité intrinsèque ( $\eta$ ).

$$\eta = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (8)$$

Pour déterminer la viscosité intrinsèque on trace les courbes  $\ln \eta_r / C$  en fonction de la concentration en polymère  $C$ , qui présente graphiquement l'ordonnée à l'origine. Une fois qu'on a déterminé la viscosité intrinsèque on remplace dans la formule de Mark-Houwink-Sakurada qui va nous donner la masse moyenne viscosimétrique.

Nos mesures ont été effectuées avec un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde (figure III.9) d'une constante viscosimétrique de 0.03 dans un bain marie, à une température de 30°C en utilisant le chloroforme comme solvant. Les différentes concentrations des solutions en PHBV et en PHBV/HNTs varient entre 0,15g/dl et 0,3g/dl.



**Figure III.9 :** Viscosimètre Ubbelohde.

*CHAPITRE IV*  
*RÉSULTATS ET DISCUSSION*



## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement naturel sur la morphologie, la structure et la masse molaire moyenne viscosimétrique de films à base de PHBV et de nanobiocomposites PHBV/HNTs (HNT<sub>Alg</sub> et HNT<sub>NZ</sub>) chargés à 5%.

### IV.1. Caractérisation de la structure morphologique par DRX

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utilisées et les plus répondues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallin peut être analysé par DRX: un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg. Les argiles présentent toujours un pic dans la région des petits angles, c'est l'apparition ou non de ce pic dans les spectres des nanobiocomposites, ainsi que l'emplacement dans lequel il apparaît qui vont nous renseigner sur la dispersion de la charge dans la matrice.

#### IV.1. 1. Caractérisation des deux halloysites

Cette technique a été mise en œuvre pour identifier les deux halloysites utilisées. La figure VI.1 montre les spectres DRX de deux halloysites. Les deux argiles ont montré un modèle distinctif avec la présence d'impuretés telles que le quartz, calcite et alunite dans l'HNT<sub>Alg</sub>.

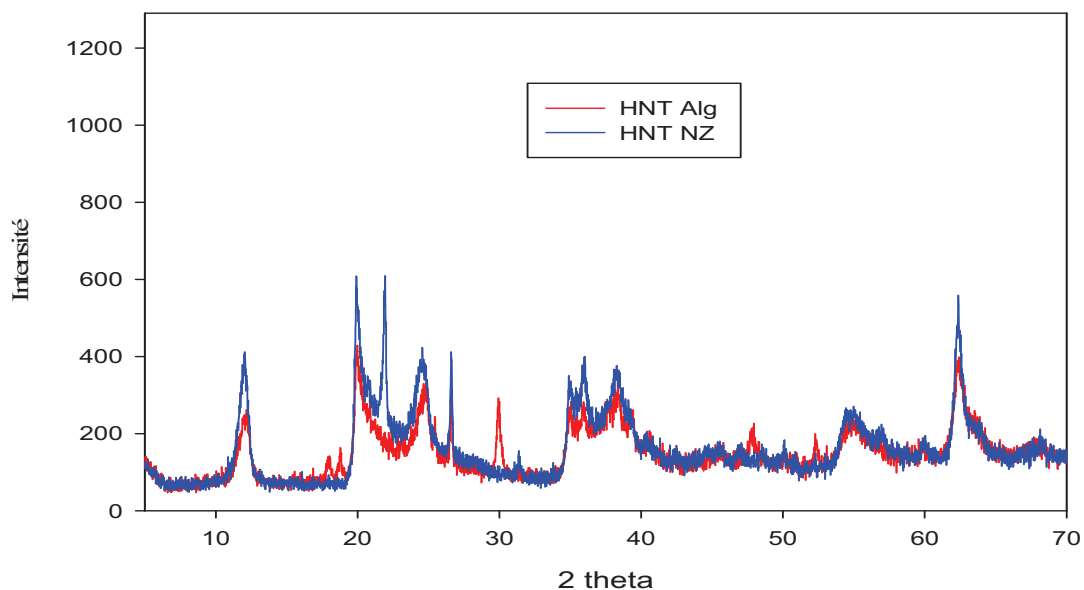


Figure IV.1: Diffractogramme DRX des deux halloysites Algérienne et Néozélandaise.

Ce diagramme montre une réflexion basale d'espacement indiquant une crête pointue à  $2\theta=12.18^\circ$ , qui traduit à un espacement basal 001 de  $7.26\text{\AA}$  [47, 48,49]. Cette forme déshydratée est confirmée par la présence du pic à  $2\theta=24,75^\circ$  qui traduit la réflexion 002 [48]. On remarque l'absence du pic à  $2\theta=8.76^\circ$  qui indique la forme hydratée. La présence du pic à  $4,4\text{\AA}$  ( $2\theta =20.04^\circ$ ) est aussi un point de similitude entre les deux échantillons ce qui explique la morphologie tubulaire de ces deux argiles [47].

La différence entre les deux diagrammes DRX d'halloysites est la présence des pics situés au alentour de  $2\theta =18^\circ$  et  $2\theta =30^\circ$  correspondant à la présence d'alunites et de la calcite respectivement dans l'HNT Algérienne et qui ne sont pas dans celle de Nouvelle Zélande, et la présence du pic à  $2\theta = 22^\circ$  dans l'HNT de Nouvelle Zélande qui indique la présence de cristobalite et qui confirme la présence de la réflexion 002 et pas dans l'HNT Algérienne [48,49].

#### IV.1. 2.Caractérisation du PHBV

Le diagramme DRX du PHBV est porté en figure IV.2. Ce spectre montre la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles  $2\theta= 13.5^\circ, 17^\circ, 22^\circ, 27^\circ$ , et  $30.6^\circ$  correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (111), (121), (040) de la phase cristalline du PHBV [7,50].

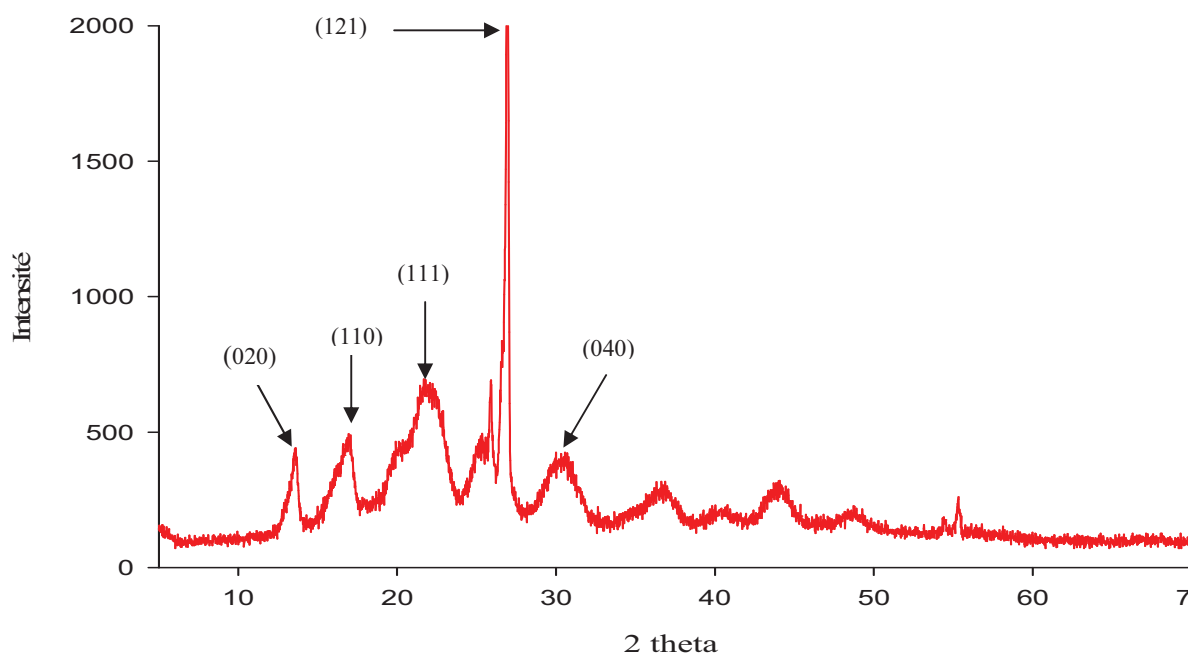
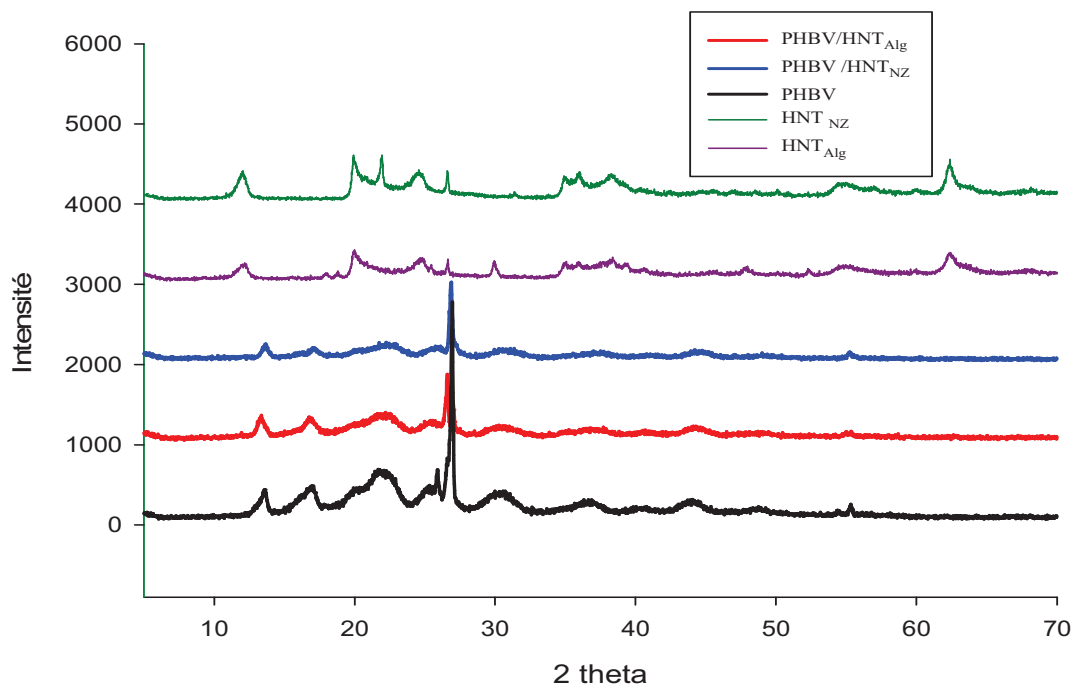


Figure IV.2:Diffractogramme DRX du PHBV vierge.

### IV.1. 3. Caractérisation des nanobiocomposites PHBV/HNTs par DRX

La figure IV.3 présente le cas des nanocomposites PHBV/HNTs, on remarque sur le diagramme une disparition du pic caractéristique des deux halloysite à  $2\theta = 12,18^\circ$  de diffraction (001). On remarque aussi une diminution de l'intensité des spectres nanocomposites. Les travaux effectués par Narendra K .Singh et coll où ils ont étudié la biodégradabilité du système PHBV/cloisite (15A), ils ont constaté une diminution de l'intensité des spectres nanocomposites expliquée par le fait qu'il y a une interaction entre le polymère et la charge [51].



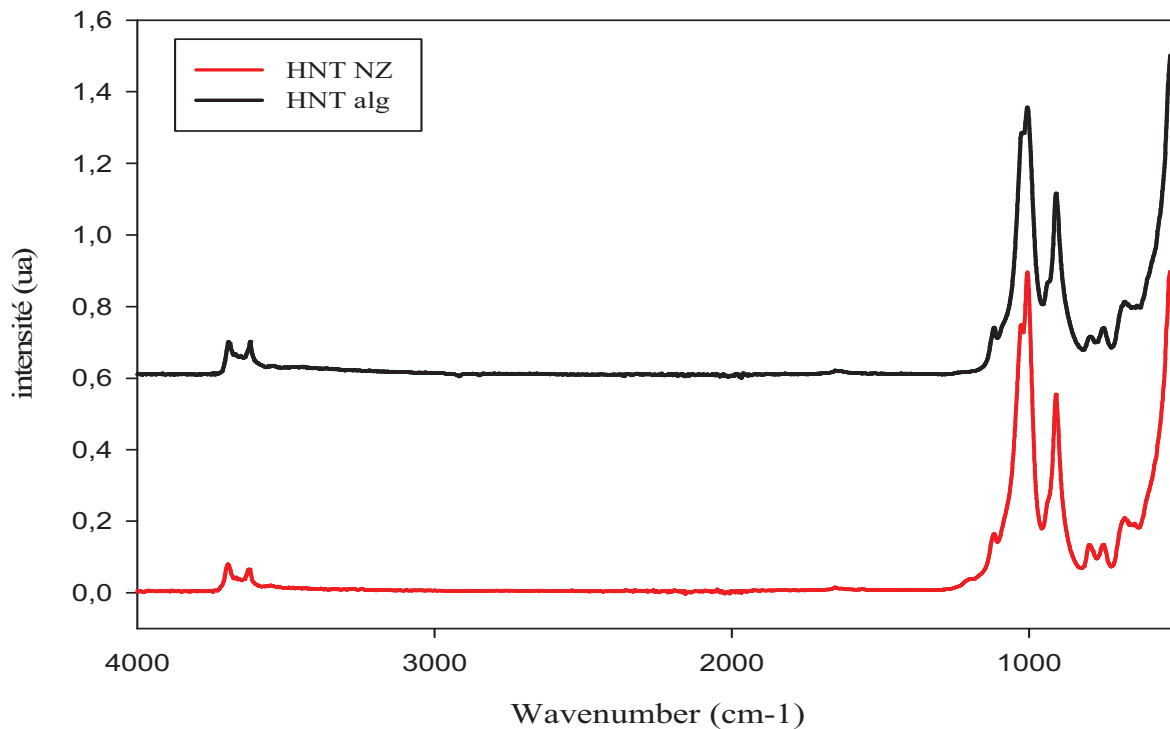
**Figure IV.3:** Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/HNT<sub>NZ</sub>, PHBV/HNT<sub>Alg</sub>, HNT<sub>NZ</sub> et HNT<sub>Alg</sub>.

### IV.2. Etude des effets du vieillissement naturel sur la structure chimique

L'influence du vieillissement naturel à différents temps d'exposition des échantillons a été étudiée par spectroscopie IRTF, UV-visible et par la méthode de viscosimétrie de manière à identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire (apparition, disparition ou encore déplacement des bandes caractéristiques).

### IV.2.1. Caractérisation par IRTF

Avant de discuter les changements induits par les conditions climatiques sur les films PHBV et ses nanobiocomposites exposés, on présente tout d'abord, les spectres caractéristiques des deux halloysites utilisées ainsi que celui du PHBV vierge.

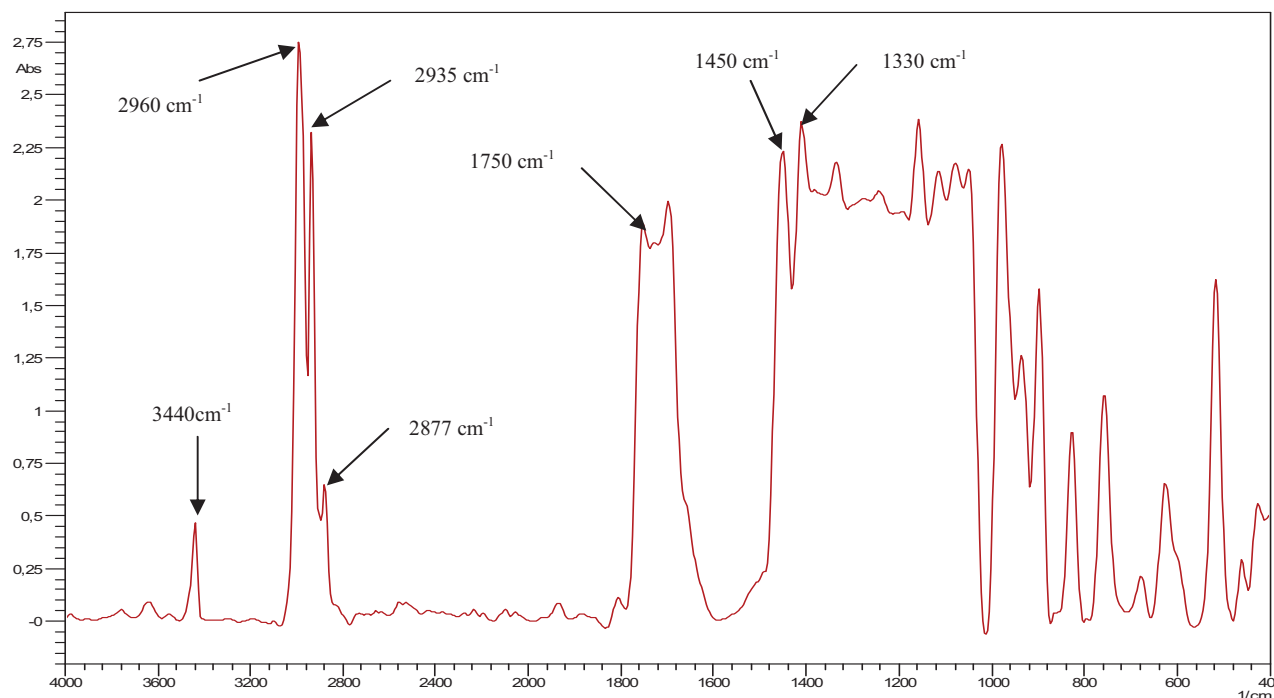


**Figure IV.4.** Spectre infrarouge de l'HNT Algérienne et Néozélandaise.

Le spectre des deux HNTs, Algérienne et Néozélandaise, sont représentés en figure IV.4. Les deux spectres montrent la présence de deux bandes dans la région  $3700\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ , (à  $3693$  et  $3620\text{cm}^{-1}$ ) qui sont spécifiquement assignées aux vibrations de groupements hydroxyle de la surface interne de l'halloysite [49,52]. La bande située à  $1003\text{cm}^{-1}$  est relative aux vibrations s'étendant des groupements Si-O-Si. L'eau de couche intercalaire est indiquée par la bande à  $1645\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat est en accord avec celui rapporté par la littérature [53,54].

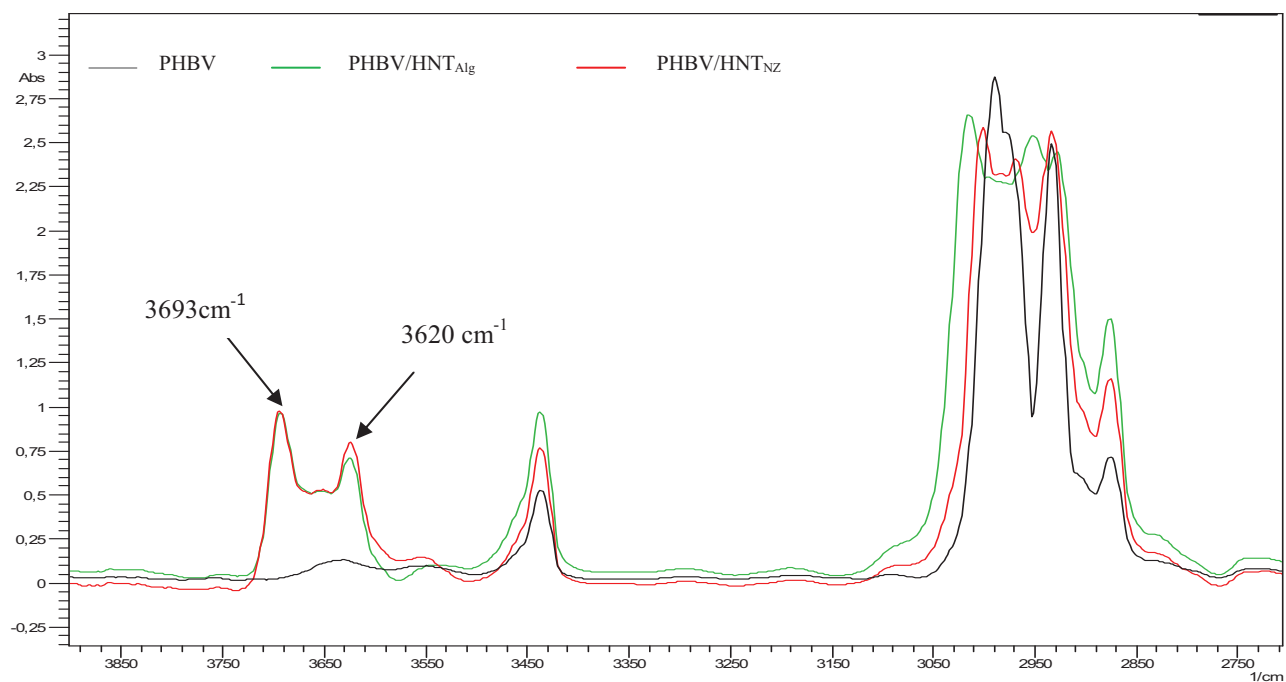
La bande observée à  $538\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration d'Al-O-Si. La vibration du groupement hydroxyle de la surface interne à  $912\text{cm}^{-1}$  et Si-O-Si à  $470\text{cm}^{-1}$  confirment l'existence des groupes correspondants. La bande de  $1115\text{cm}^{-1}$  est assignée au groupement

Si-O, et celle à  $906\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'Al-O-H [49,55]. Les autres bandes à 793 et  $740\text{cm}^{-1}$  sont aussi des bandes typiques de l'hallowite.

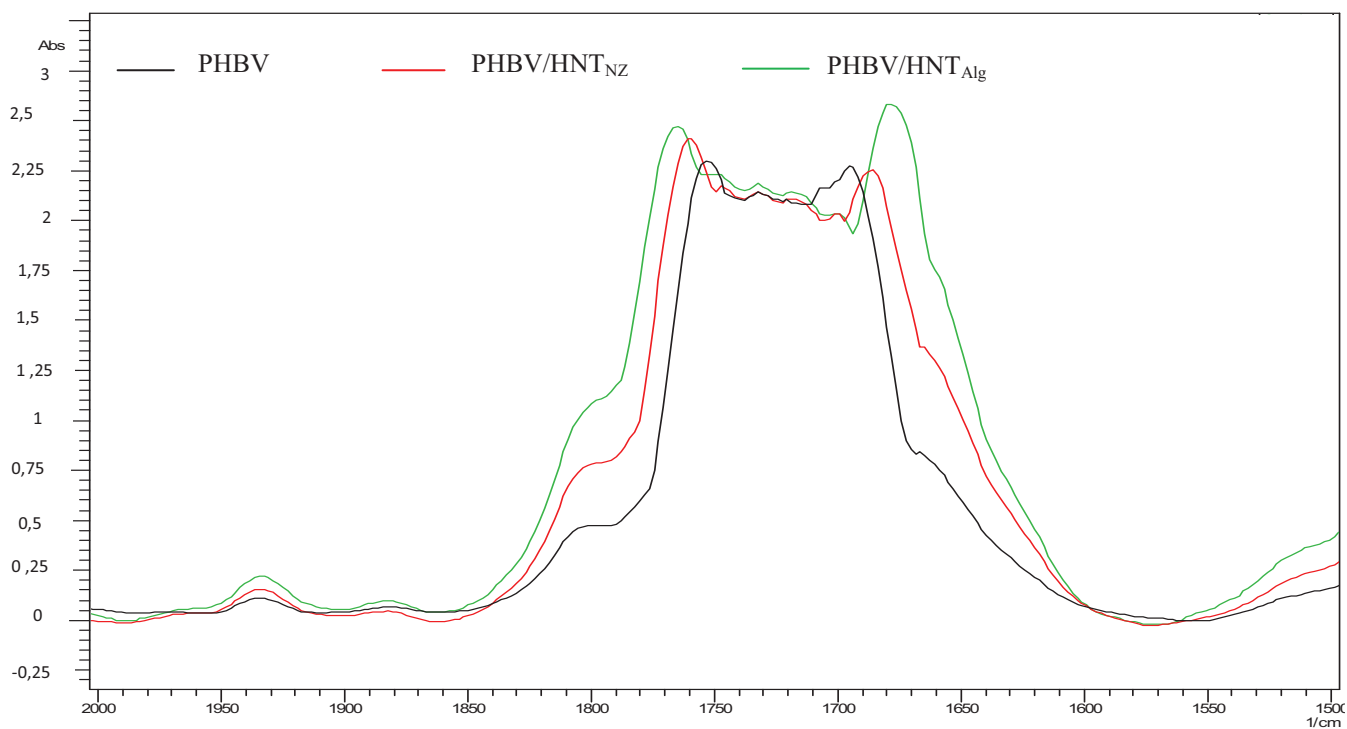


**Figure IV.5** : Spectre infrarouge du PHBV vierge.

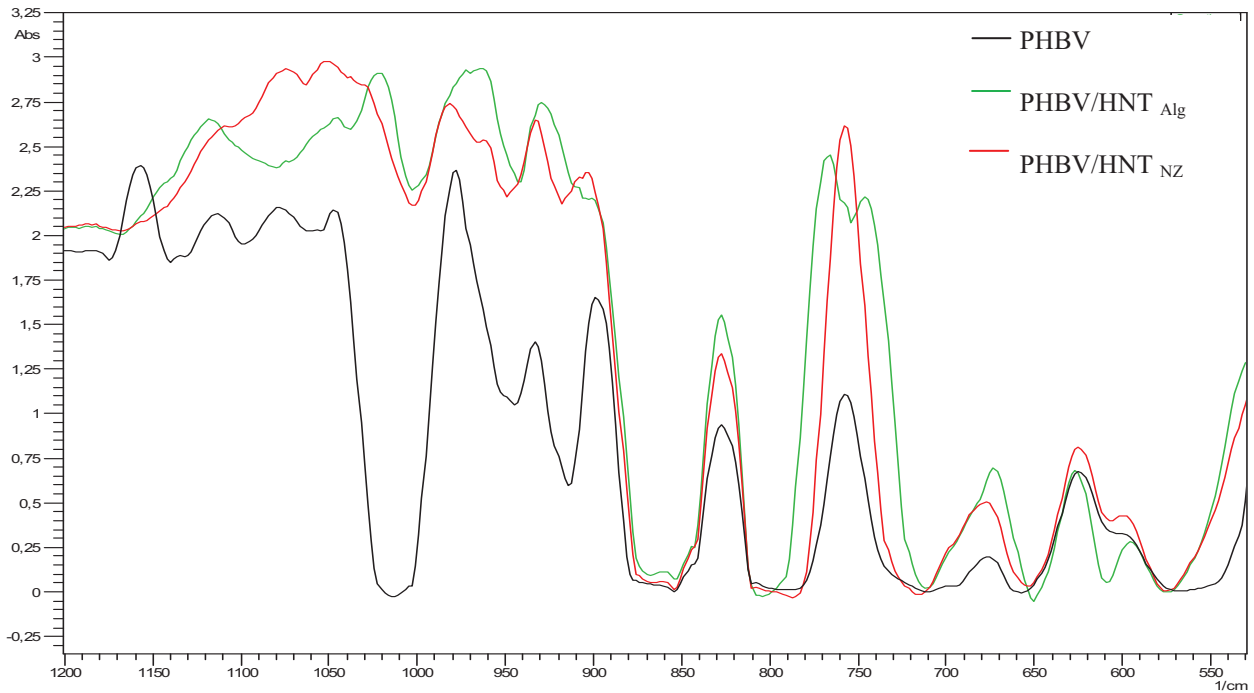
La figure IV.5 illustre le spectre IRTF du PHBV vierge avant exposition. L'analyse de ce spectre révèle la présence des pics caractéristiques. On cite notamment, un pic assez étroit situé à  $3440\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison -OH. Une série de bandes avec des pics centrés à 2960, 2935 et  $2877\text{cm}^{-1}$  sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_3$ , d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_2$  et de l'élongation symétrique du  $\text{CH}_3$ . Une bande intense centrée à  $1750\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters. Le pic à 1450 est attribué aux vibrations de déformation dans le plan asymétrique du  $\text{CH}_3$ . L'élongation du groupement C-O des esters est caractérisée par le pic à  $1330\text{cm}^{-1}$ . Une série de pics caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C sont caractérisées pas les bandes d'absorption localisées entre 800 et  $1000\text{cm}^{-1}$ . Ces résultats correspondent à ceux trouvés dans la littérature [55] [56].



**Figure IV.6:** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT<sub>Alg</sub> et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> dans la région  $2700 - 3900\text{ cm}^{-1}$ .



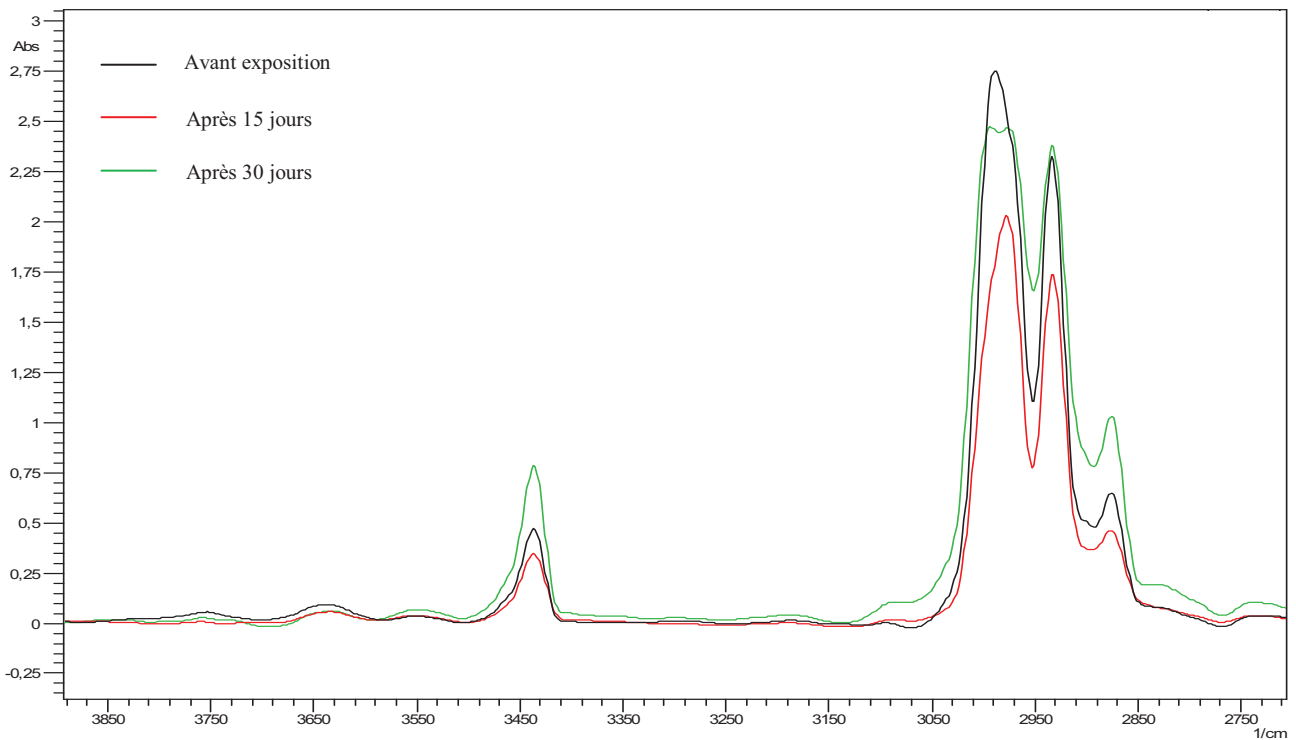
**Figure IV.7:** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT<sub>Alg</sub> et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> dans la région  $1500 - 2000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.8:** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT<sub>A</sub> et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> e dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.

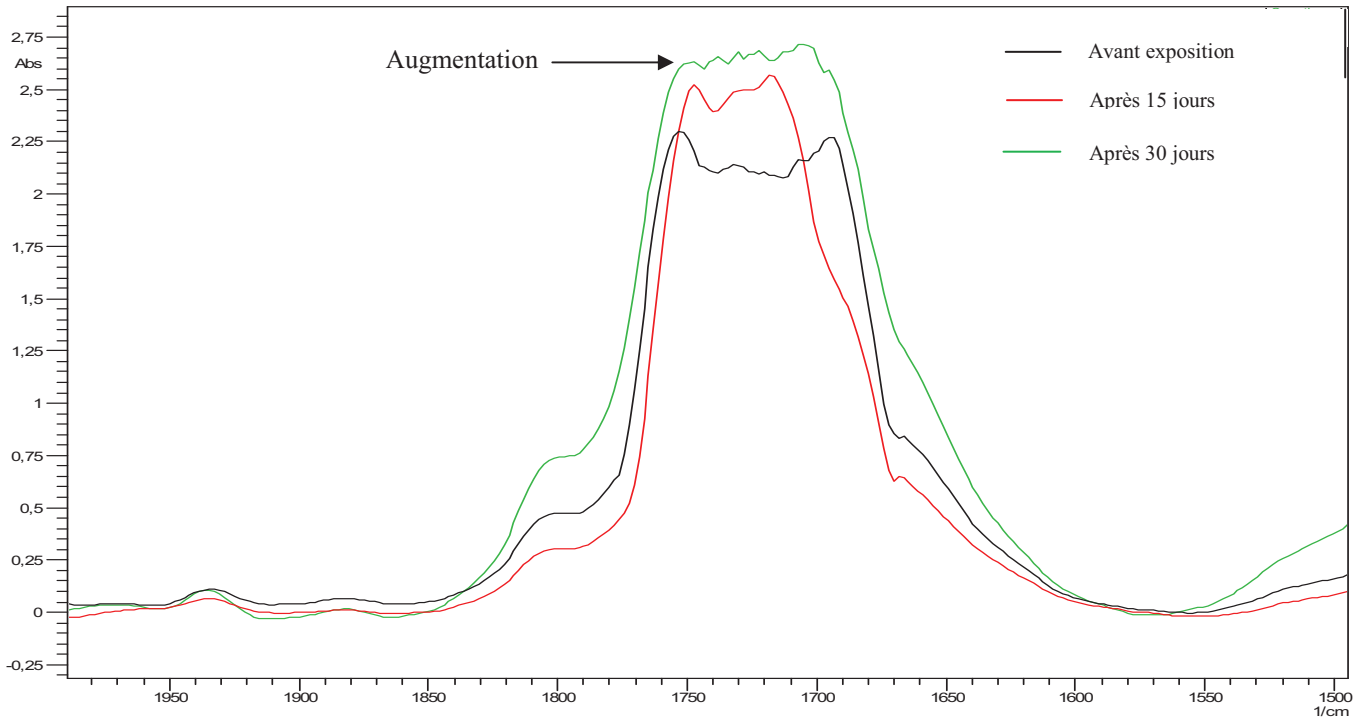
Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 montrent les spectres IR-TF du PHBV et de ses nanobiocomposites avant exposition, donnés dans trois régions différentes à savoir: 2700-3900 cm<sup>-1</sup>, région carbonyle entre 1500 -2000 cm<sup>-1</sup> et 500-1000 cm<sup>-1</sup>, respectivement. L'analyse effectuée nous permet de voir que certaines bandes d'absorption du PHBV sont légèrement affectées par l'ajout des deux halloysites. En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec seulement des décalages vers des fréquences différentes. Dans la zone entre 3700-3600cm<sup>-1</sup>, on remarque l'apparition de deux pics d'absorption dans les nanobiocomposites (montré sur la figure IV.6) et qui sont assignés aux vibrations de groupements hydroxyle de la surface interne de l'halloysite.

Après exposition des films PHBV et de ses nanobiocomposites dans les conditions naturelles du vieillissement, les spectres enregistrés dans trois régions différentes à savoir: 2700- 3900  $\text{cm}^{-1}$ , région carbonyle entre 1500 -2000  $\text{cm}^{-1}$  et 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , montrent que les bandes d'absorption du polymère augmentent et/ou diminues d'intensité avec l'accroissement du temps d'exposition et cela signifie qu'on a la présence des mêmes éléments mais avec un taux différent. En effet d'après le spectre PHBV vierge avant et après exposition, une augmentation d'intensité de la bande d'absorption correspondant au groupement carbonyle (1690 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ ) est observée, ce qui suggère que les principaux groupements formés sont des groupements carbonyle de type cétone et insaturations  $\alpha$ ,  $\beta$ . Comme on remarque aussi, la diminution d'intensité de toutes les autres bandes notamment dans la région comprise entre 950 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , voir leur disparition comme par exemple les pics à 1050-1170  $\text{cm}^{-1}$  des élongations C-C (figure VI.11).

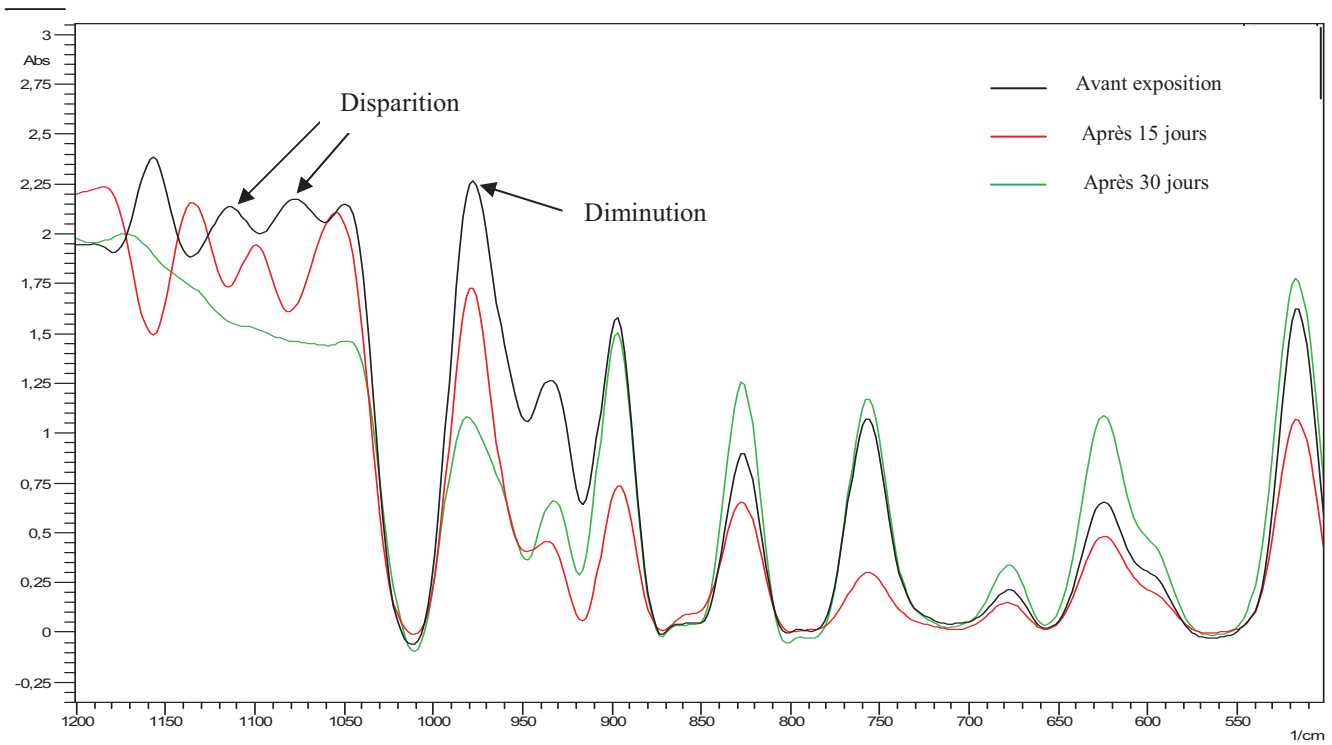


**Figure IV.9:** Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900  $\text{cm}^{-1}$ .



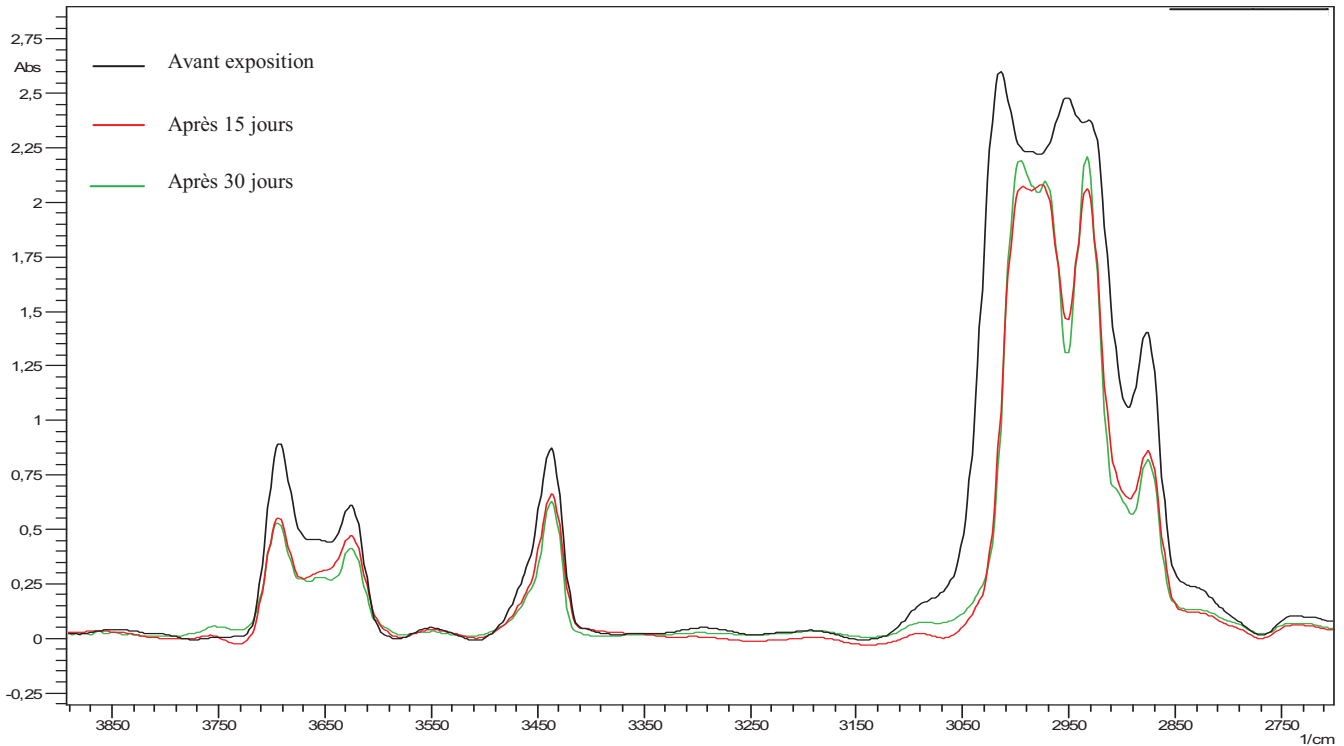


**Figure IV.10 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

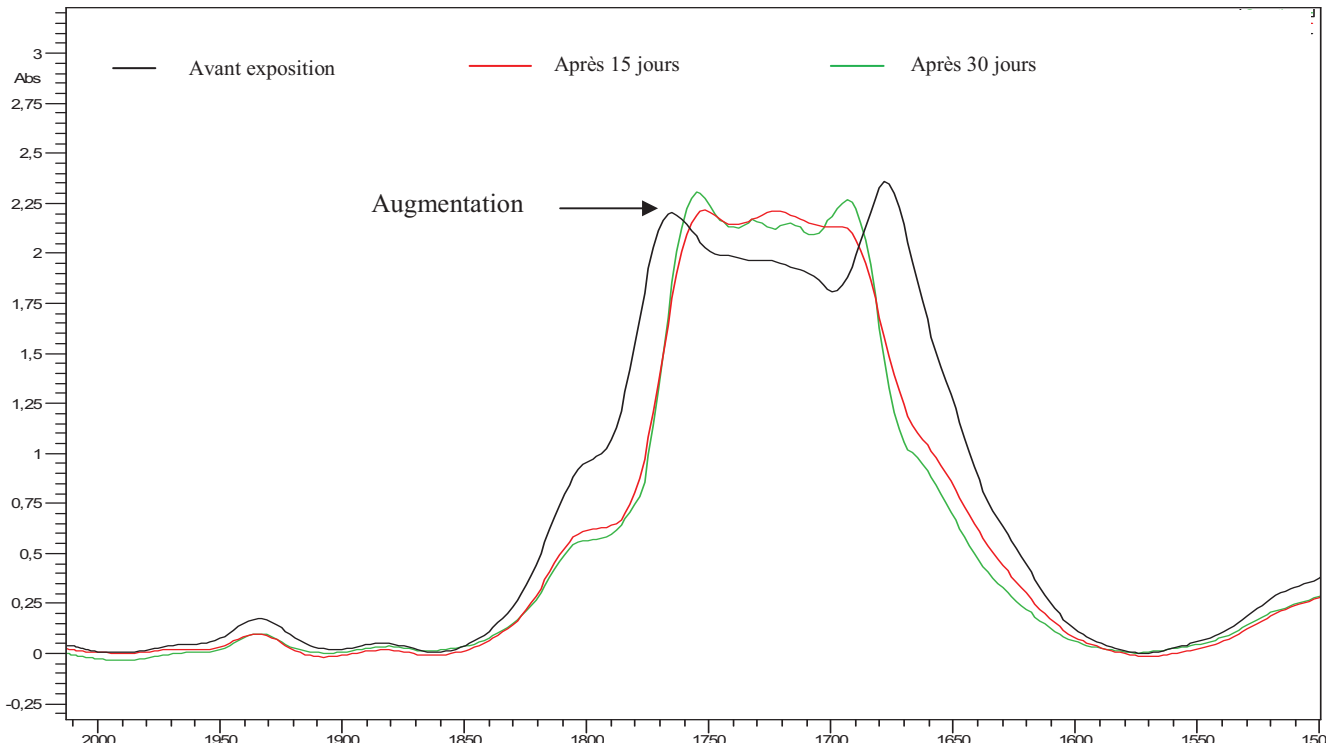


**Figure IV.11:** Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

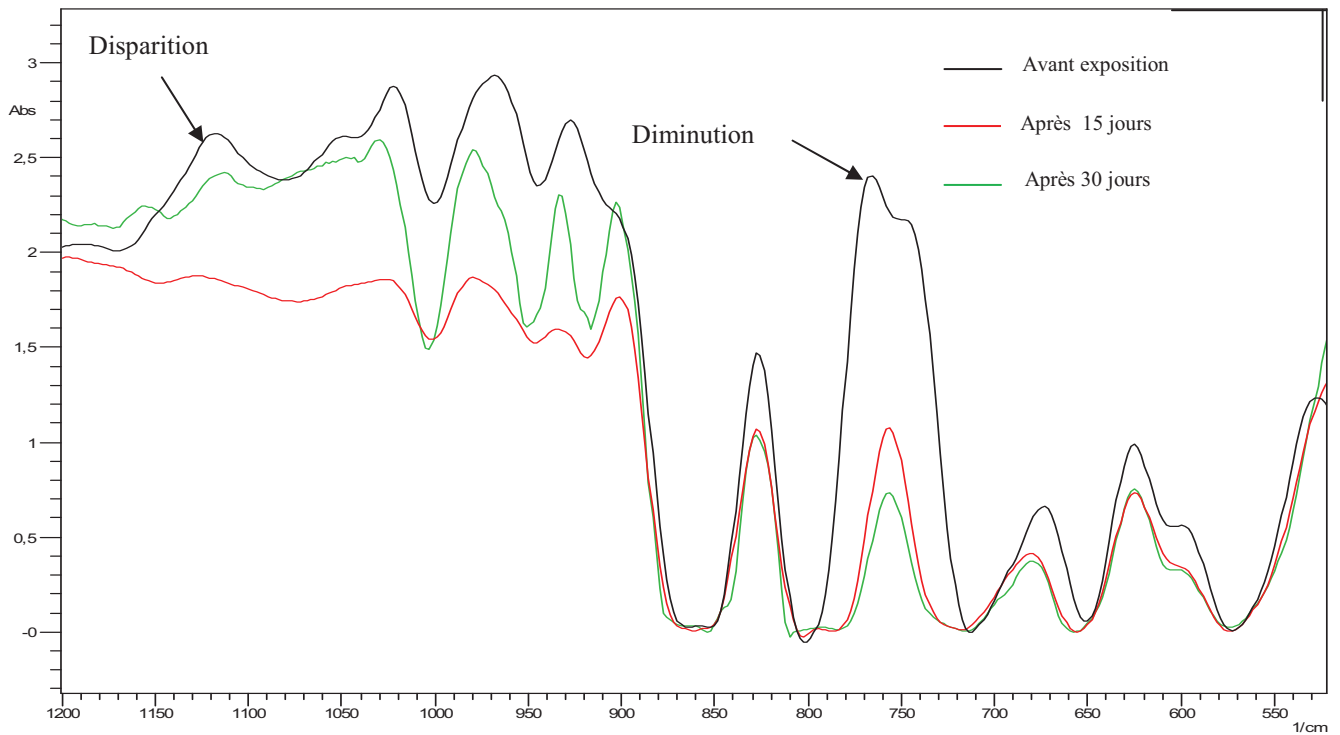
D'après les spectres IR-TF des nanobiocomposites PHBV/HNT<sub>Alg</sub> présentés en figures IV.12, IV.13 et IV.14, nous remarquons approximativement les mêmes changements structuraux que dans le cas du PHBV vierge. En effet, ils montrent une diminution du spectre à  $780\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation hors plans de  $=\text{C-H}$ . La même allure de spectres que celle du PHBV vierge et PHBV/HNT<sub>Alg</sub> est observée pour les nanobiocomposites PHBV/HNT<sub>NZ</sub>. Cela signifie que les mêmes changements structuraux ont eu lieu.



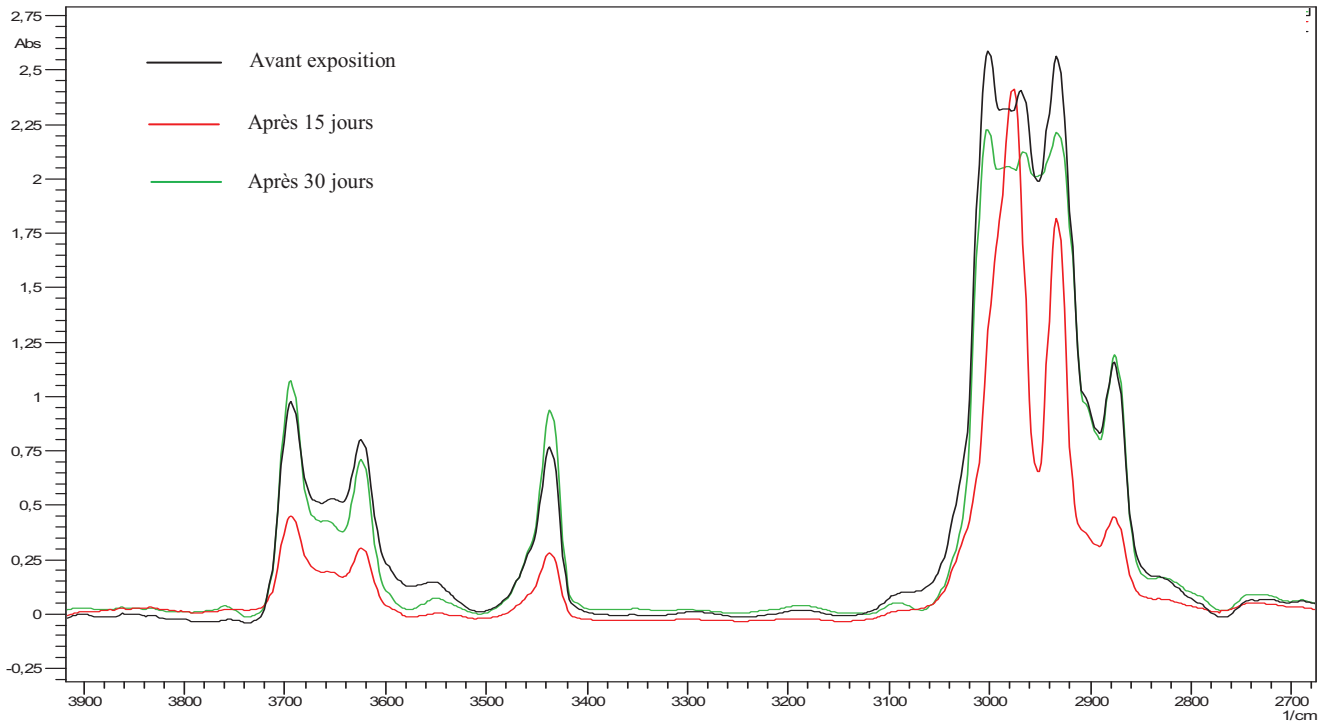
**Figure IV.12:** Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région  $2700 - 3900\text{ cm}^{-1}$ .



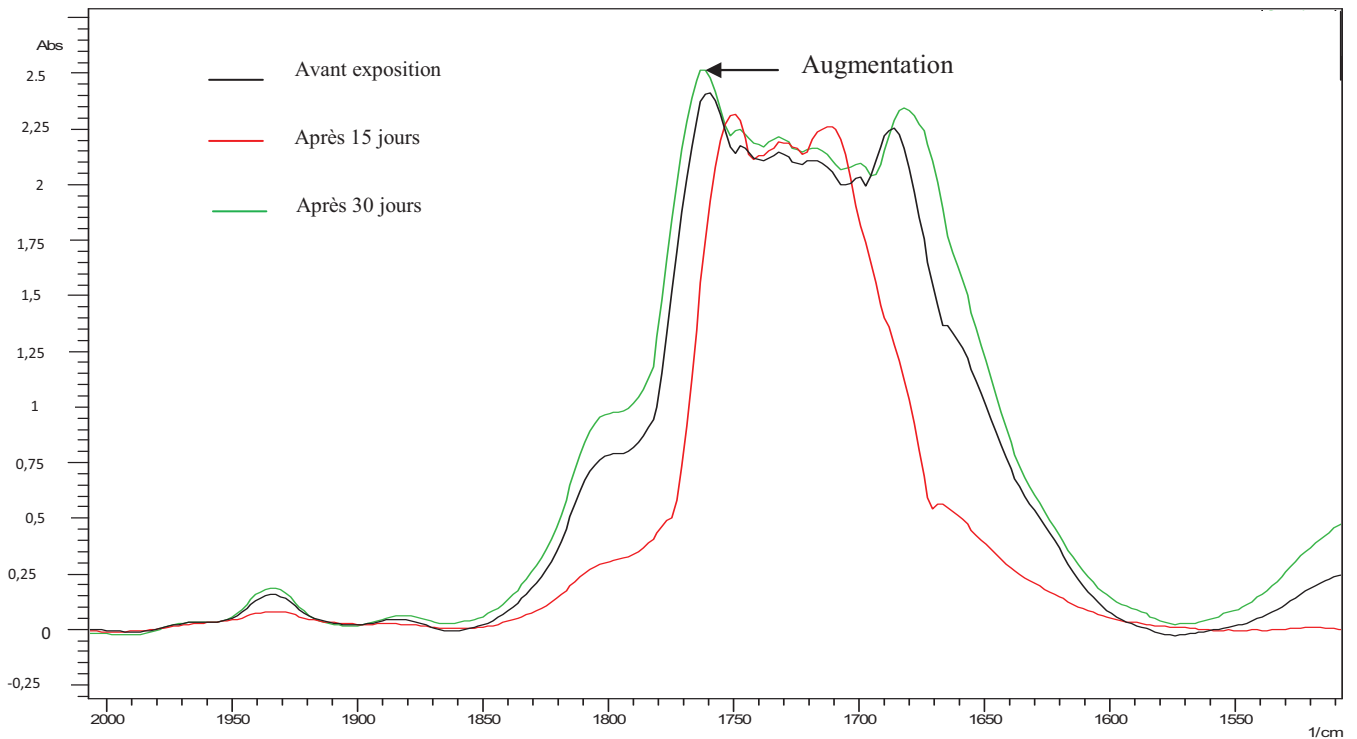
**Figure IV.13:** Spectres IRFT du PHBV /HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 2000 cm<sup>-1</sup>.



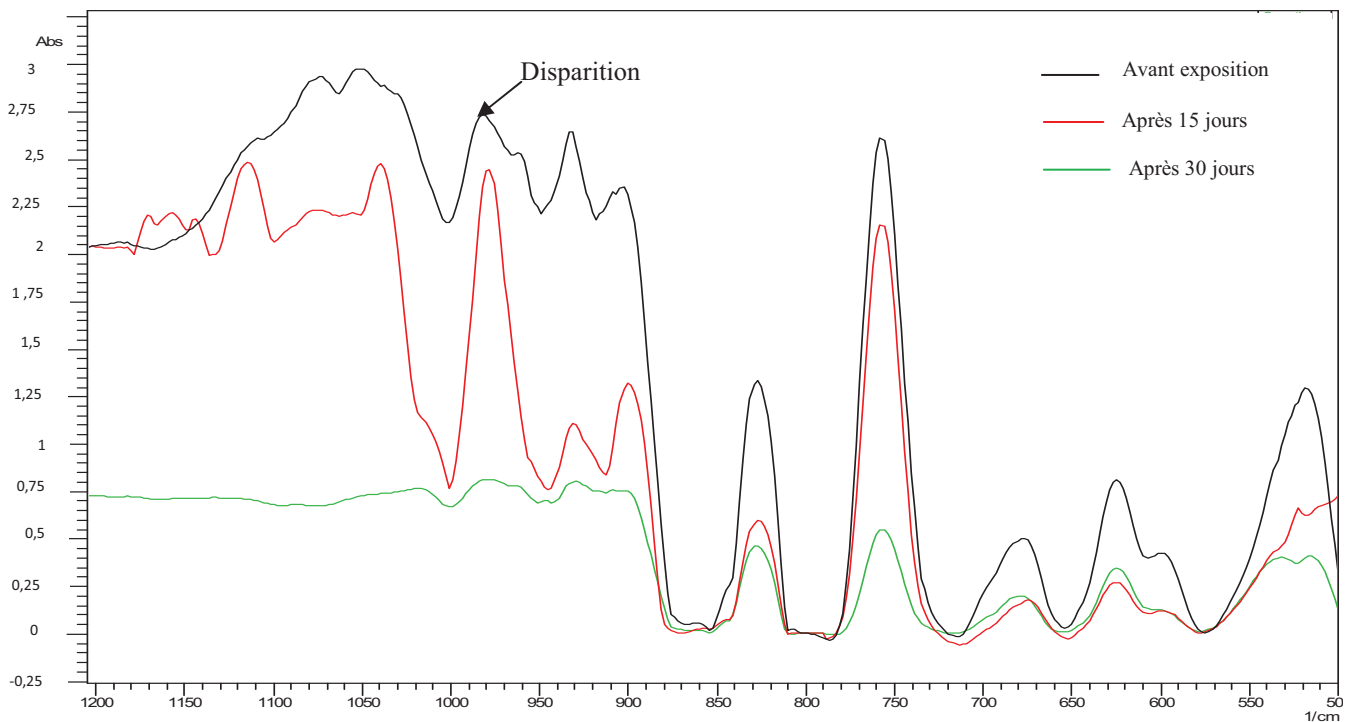
**Figure IV.14:** Spectres IRFT du PHBV /HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV.15:** Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV.16:** Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 2000 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV.17:** Spectres IRTF du PHBV /HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1200 cm<sup>-1</sup>.

Les changements constatés dans les spectres infrarouges ne nous renseignent pas directement sur la dégradation, c'est pour cela que le calcul de la concentration des carbonyles produits durant la période d'exposition, peut être directement corrélée avec la dégradation du polymère. Son évolution en fonction du temps d'exposition est présentée sur la figure IV.18. Il est calculé en utilisant les formules suivantes :

Loi de Beer-Lambert :

$$A_0 = \xi C_0 e \quad (9)$$

$$A = \xi C e \quad (10)$$

Le rapport des Airs nous donne :

$$A/A_0 = \xi e C/C_0 \quad (11)$$

Avec :

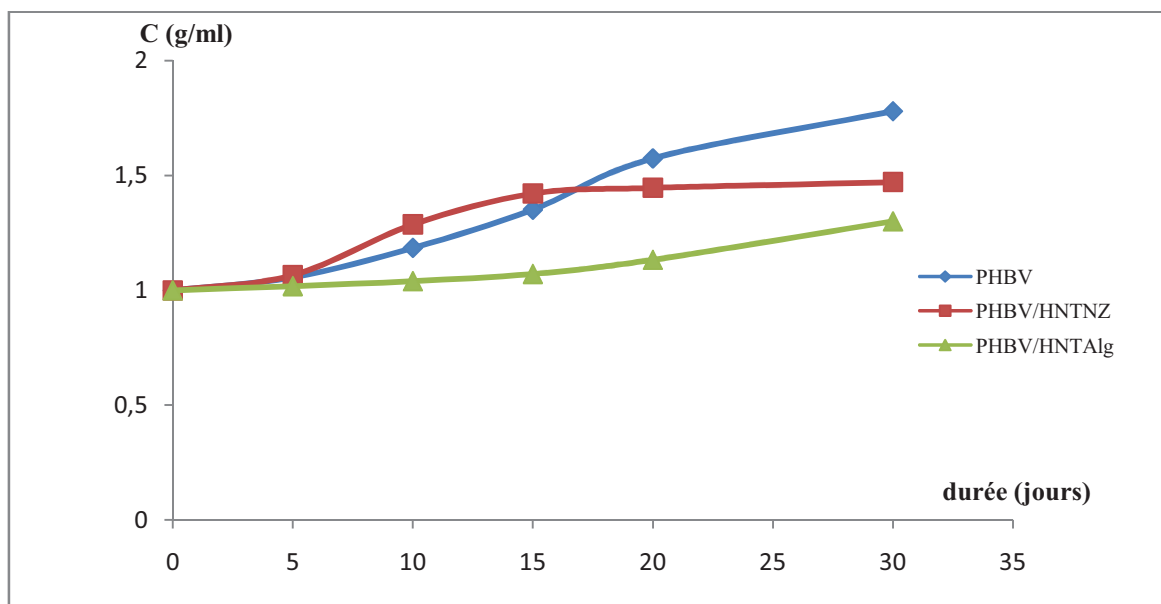
$A_0$  : l'air du pic de la région carbonyle à 0 jour ;

$A$  : l'air du pic de la région carbonyle aux autres jours d'exposition ;

$C_0$  : Concentration des carbonyles à 0 jour (g/ml)

e : épaisseur du film polymère en micromètre, dans notre cas elle est de  $80\mu\text{m}$ .

Les résultats de calcul effectués sont portés sur la figure IV.1.

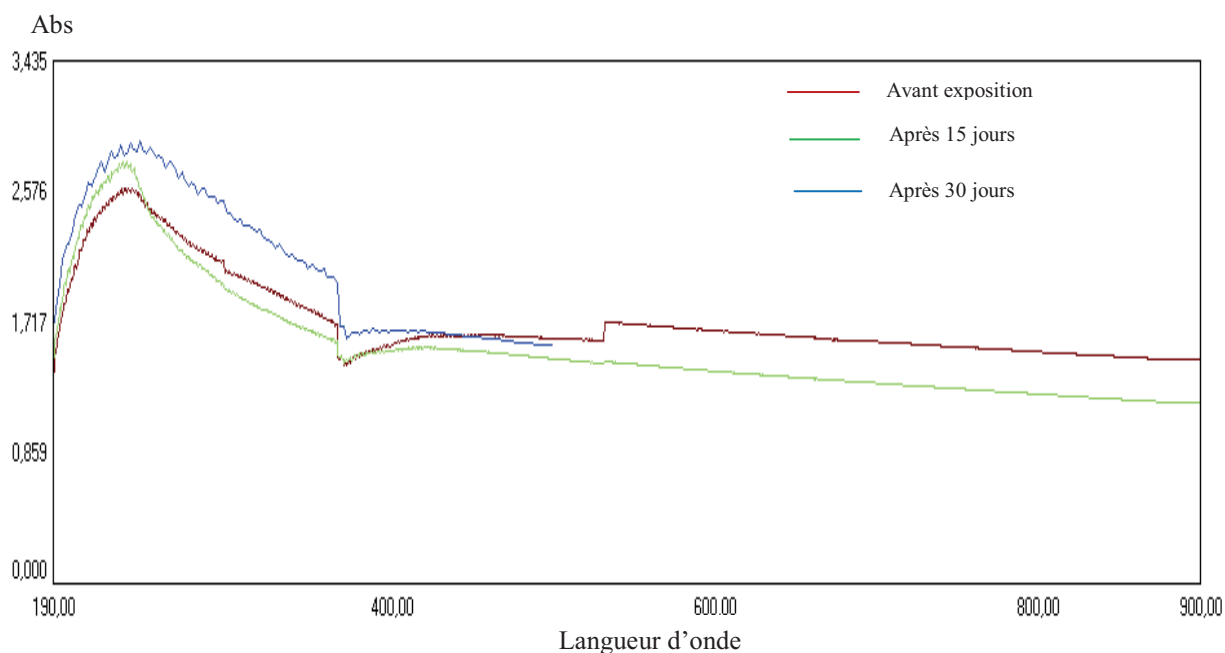


**Figure IV.18:** Evolution de la concentration des carbonyles en fonction de la durée d'exposition.

Les résultats de l'évolution de l'indice carbonyle montrent des périodes d'inductions (entre 0 et 10 jours) ou, on remarque que le PHBV vierge et le nanobiocomposites PHBV/HNT<sub>s</sub> présentent une résistance à la dégradation, après ces périodes, l'IC augmente de façon nette. Mais cette augmentation est moins marquée pour les formules nanobiocomposites, cela peut signifier que l'ajout de l'HNT retarde considérablement le phénomène de dégradation.

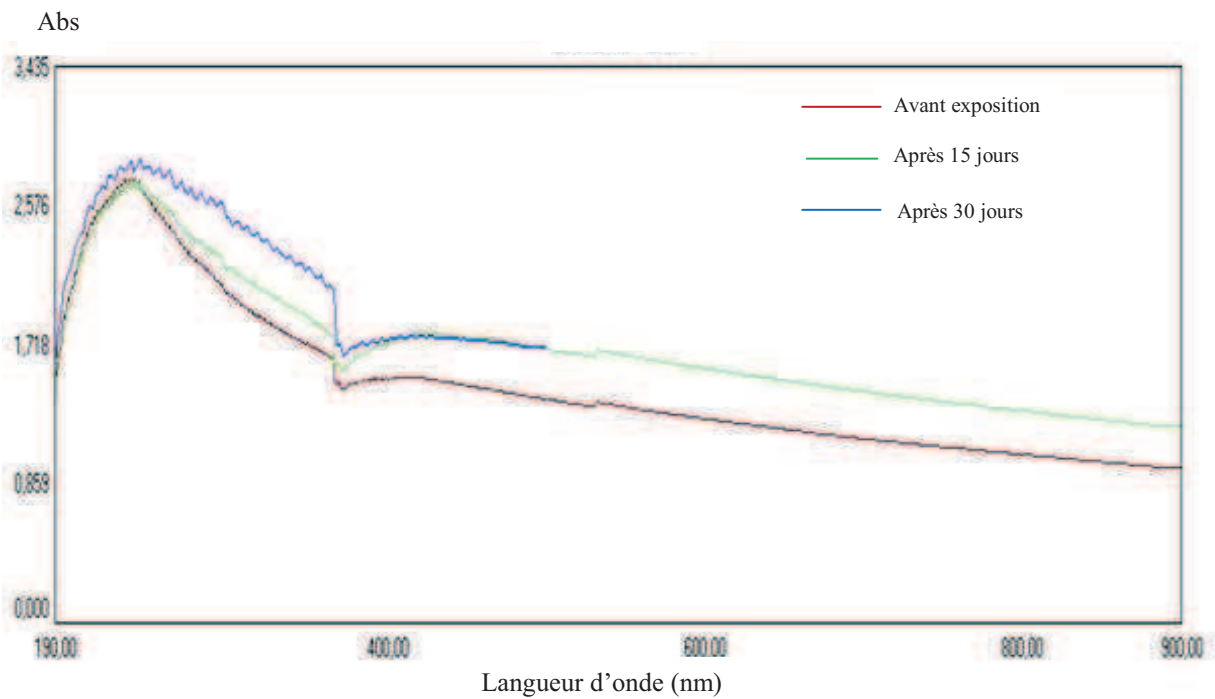
### VI.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

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

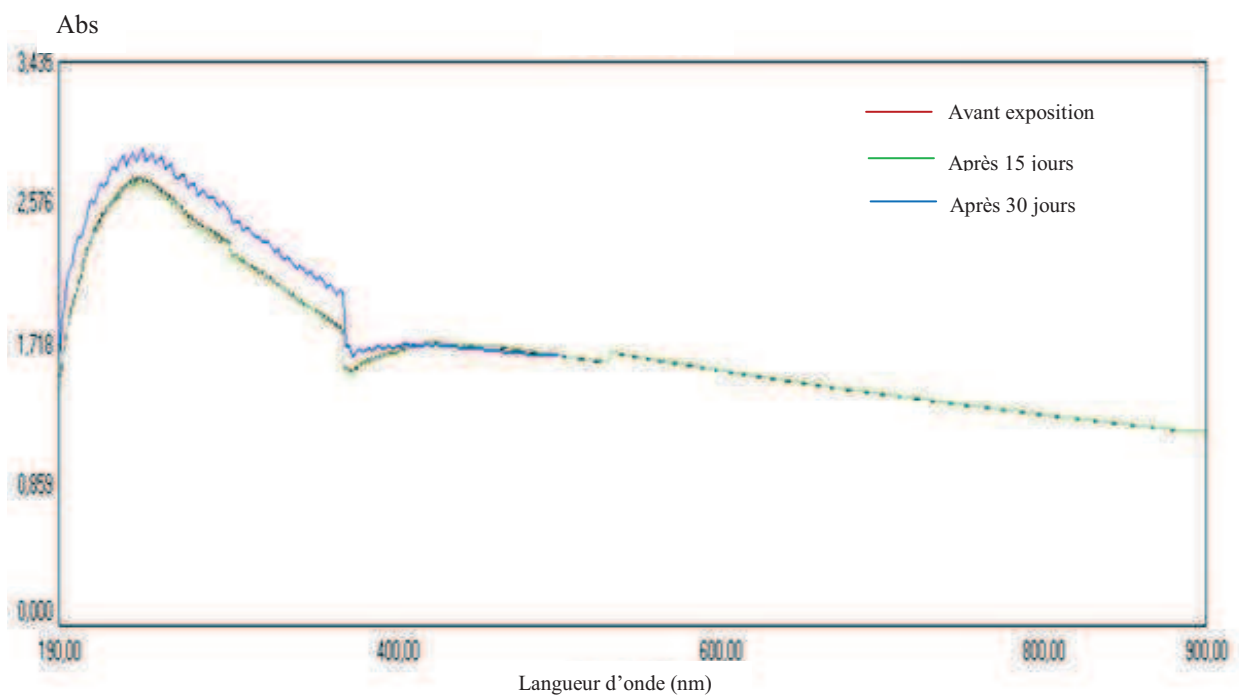


**Figure IV.19:** Spectres UV du PHBV avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition.

La figure IV.19 représente le spectre UV du PHBV vierge avant et après son exposition. Nous remarquons que la bande d'absorption aux environs de 235 nm dans les spectres est importante pour le PHBV photo-dégradé. Cette bande est attribuée à la transition électronique du groupement carbonyle. Nous pouvons dire que les chaînes polymériques du PHBV, sous l'effet des radiations UV, ont été oxydées ce qui a engendré des coupures de chaînes, augmentant la concentration de ces groupements chromophores. Ces résultats obtenus confirment ceux obtenus par IR-TF.



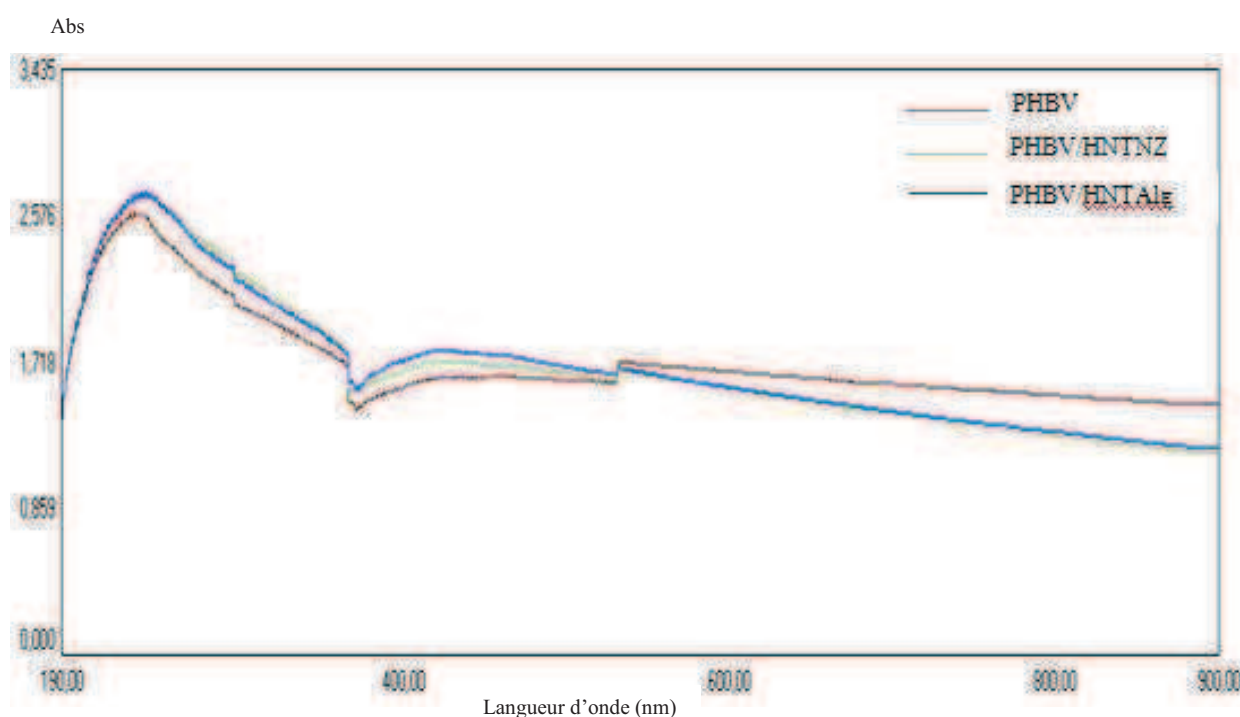
**Figure IV.20:** Spectres UV du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition.



**Figure IV.21:** Spectres UV du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition.



Les figures IV.20 et IV.21 représentent, respectivement la comparaison des spectres UV des nanobiocomposites avant et après photo-dégradation. L'absorbance du nanobiocomposite à 5 % d'HNT<sub>Alg</sub> (Figure IV.20) après photo-dégradation est légèrement supérieure à celle du nanobiocomposites non dégradé, et si on la compare à celle PHBV vierge (figure 22), on remarque qu'elle est moins marquée ce qui montre que la dégradation de ce dernier est plus importante. Donc on peut dire que l'introduction de la charge retarde le phénomène de la photodégradation du PHBV. L'augmentation d'absorbance au cours du temps d'exposition (figure IV.20) dans le domaine du visible (au delà de 400 nm) permet d'expliquer le jaunissement des films photooxydés [57].



**Figure IV.22:** Spectres UV du PHBV, PHBV/HNT<sub>NZ</sub> et PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 30 jours d'exposition.

### I.2.3.Évolution de la masse molaire

La dégradation chimique des polymères peut causer plusieurs changements dans la structure moléculaire telle que la scission de chaînes, la réticulation ou bien formation d'autres espèces chimiques (produits d'oxydation).

Le calcul de l'indice de scissions IS est important car il nous renseigne sur le nombre de scissions de chaînes polymères au cours du temps, donc sur la cinétique de dégradation. Il est calculé par la formule suivante [58]:

$$IS = (M_0/M_t) - 1 \quad (12)$$

Avec :

$M_0$ : masse molaire viscosimétrique à  $t_0$ .

$M_t$ : masse molaire viscosimétrique à  $t$ .

Les résultats de calcul de la viscosité intrinsèque du PHBV et PHBV/HNTs obtenus avant et après exposition sont portés sur le tableau IV.4 et les résultats obtenus après vieillissement (8,16 et 24 jours) seront portés en annexe.

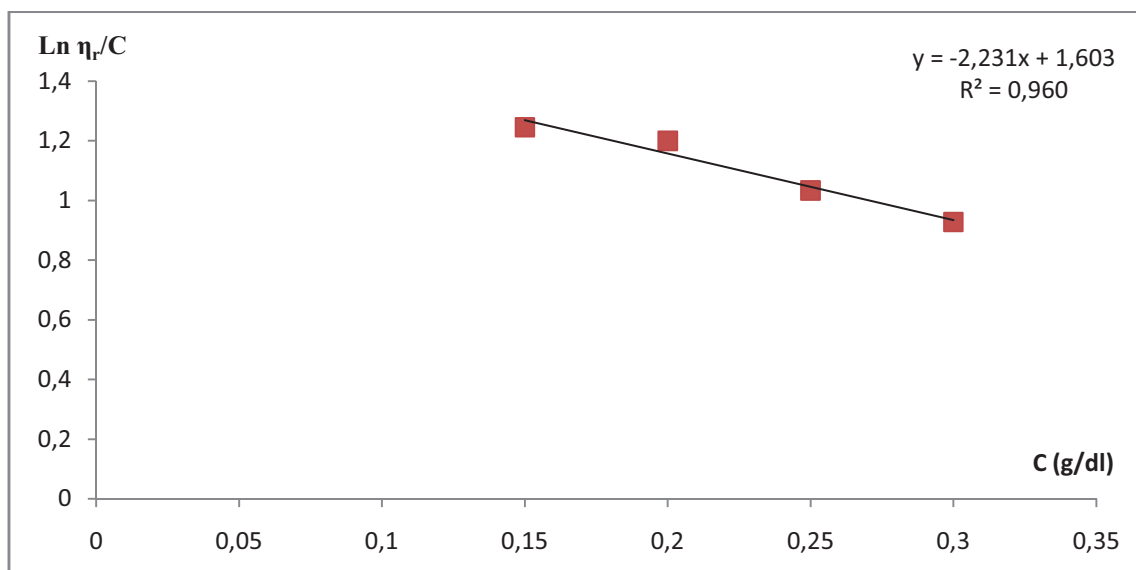
Les figures ci-dessous montrent les courbes  $\ln \eta_r / C$  en fonction de la concentration  $C$ , permettant de déterminer la viscosité intrinsèque  $\eta$  qui est obtenue par l'extrapolation de ces courbes avec l'axe des ordonnées (l'ordonnée à l'origine). Cette dernière nous permet ensuite de calculer la masse molaire viscosimétrique.

#### ➤ PHBV vierge

**Tableau IV.1:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge avant exposition.

C (g/dl)	$t_0$ (s)	t (s)	$\eta_r$	$\ln \eta_r / C$
0,15	38	45,8	1,205263	1,244653
0,2	38	48,3	1,271053	1,199227
0,25	38	49,2	1,294737	1,03323
0,3	38	50,2	1,321053	0,928096

Le tracé de la courbe  $\ln \eta_r = f(C)$  du PHBV vierge est donné sur la figure IV.21 .



**Figure IV.23:** Variation de la viscosité du PHBV vierge en fonction de la concentration.

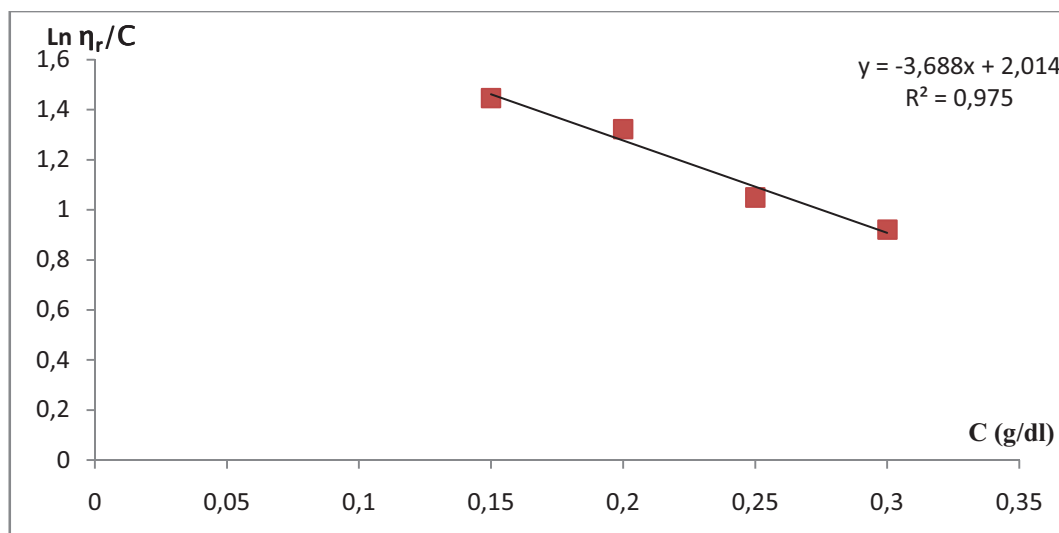
- Viscosité intrinsèque  $\eta = 1,603$  dl/g.
- Masse molaire  $M = 98424,27$  g/mole.

➤ **PHBV/HNT<sub>Alg</sub>**

**Tableau IV.2:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> avant exposition.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Ln η <sub>r</sub> /C
0,15	38	47,2	1,242105	1,445385
0,2	38	49,5	1,302632	1,321933
0,25	38	49,4	1,3	1,049457
0,3	38	50,1	1,318421	0,921449

Le tracé de la courbe  $\text{Ln}\eta_r=f(C)$  du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> est donné sur la figure IV.22.



**Figure IV.24:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration.

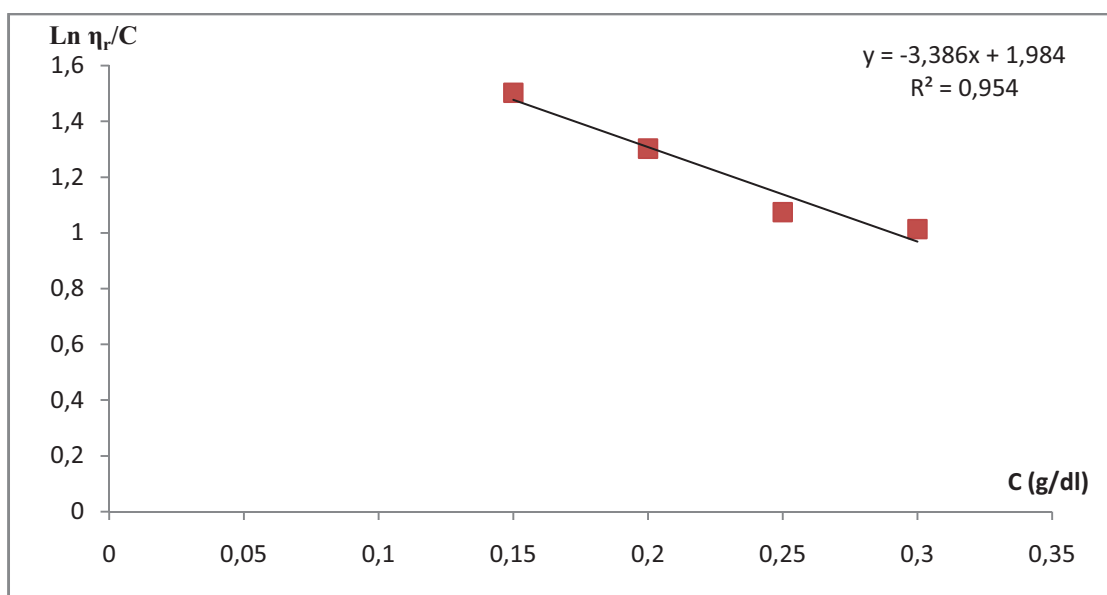
- Viscosité intrinsèque  $\eta = 2,014 \text{ dl/g}$ .
- Masse molaire  $M = 130013,21 \text{ g/mole}$ .

➤ **PHBV/HNT<sub>NZ</sub>**

**Tableau IV.3:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> avant exposition.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	$\eta_r$	Ln $\eta_r/C$
0,15	38	47,6	1,252632	1,501644
0,2	38	49,3	1,297368	1,30169
0,25	38	49,7	1,307895	1,073675
0,3	38	51,5	1,355263	1,013319

Le tracé de la courbe  $\text{Ln}\eta_r=f(C)$  PHBV/HNT<sub>NZ</sub> est donné sur la figure IV.23.



**Figure IV.25:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque  $\eta = 1,984 \text{ dl/g}$ .
- Masse molaire  $M = 127655,33 \text{ g/mole}$ .

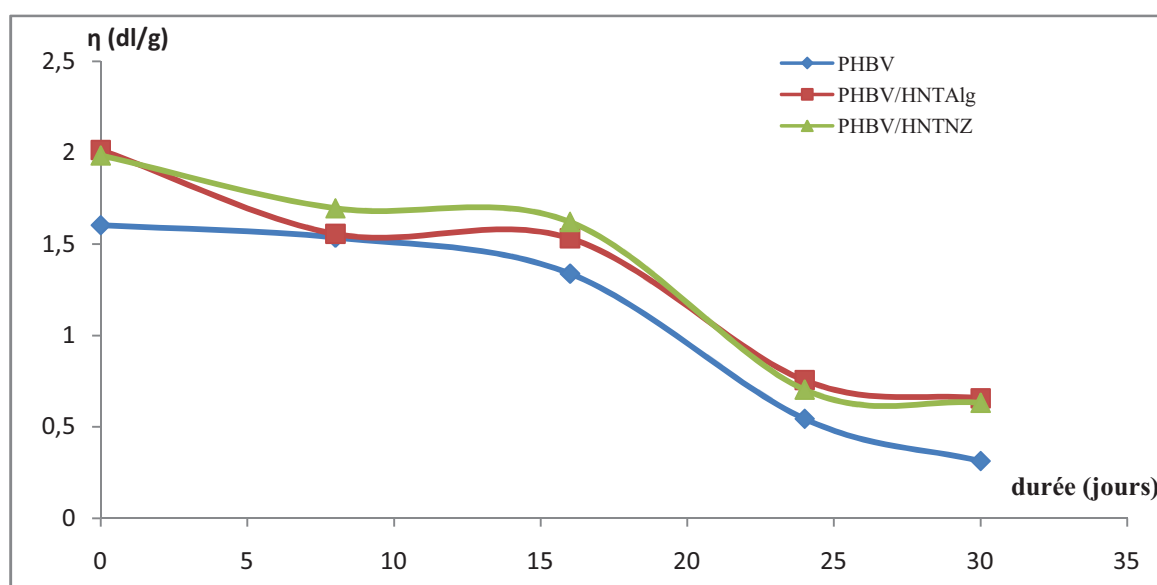
Tous les résultats de calcul effectués sur la viscosité intrinsèque, masse molaire moyenne et indice de scissions de chaîne obtenus pour les différentes formulations après différentes périodes d'exposition, sont résumés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.4 :** Récapitulatif des mesures des différentes formulations.

Formulations		PHBV	PHBV/HNT <sub>Alg</sub>	PHBV/HNT <sub>NZ</sub>
0J	$\eta$ (dl/g)	1,603	2,014	1,984
	M (g/mol)	98424,27	130013,21	127655,33
	IS	0	0	0
8J	$\eta$ (dl/g)	1,535	1,555	1,695
	M(g/mol)	93356,53	94544,59	105355,82
	IS	0,05	0,37	0,21
16J	$\eta$ (dl/g)	1,338	1,5 31	1,621
	M (g/mol)	78958,38	93356,53	99773,73
	IS	0,2	0,39	0,28

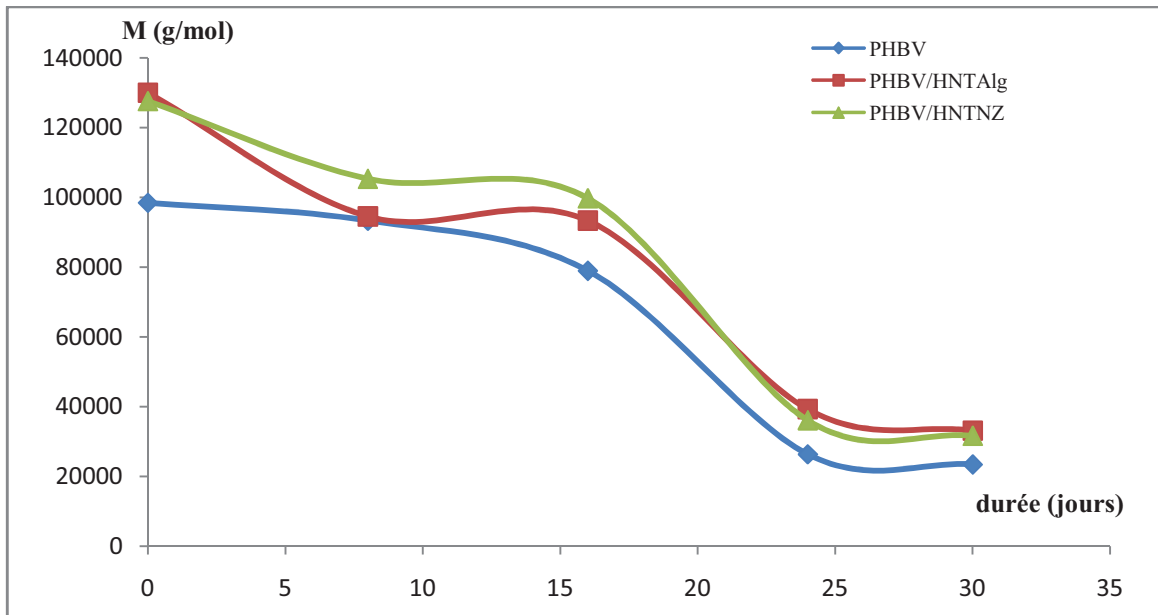
24J	$\eta$ (dl/g)	0,544	0,755	0,704
	M(g/mol)	26347,71	39295,07	36082,47
	IS	2,73	2,3	2,5
30J	$\eta$ (dl/g)	0,313	0,656	0,533
	M (g/mol)	23427,44	33105,13	31634,08
	IS	3,2	2,9	3,03

Afin de montrer l'influence du temps d'exposition, on trace l'évolution de la viscosité intrinsèque, de la masse molaire et de l'IS en fonction de la durée d'exposition, et ceci pour toutes les formulations utilisées.



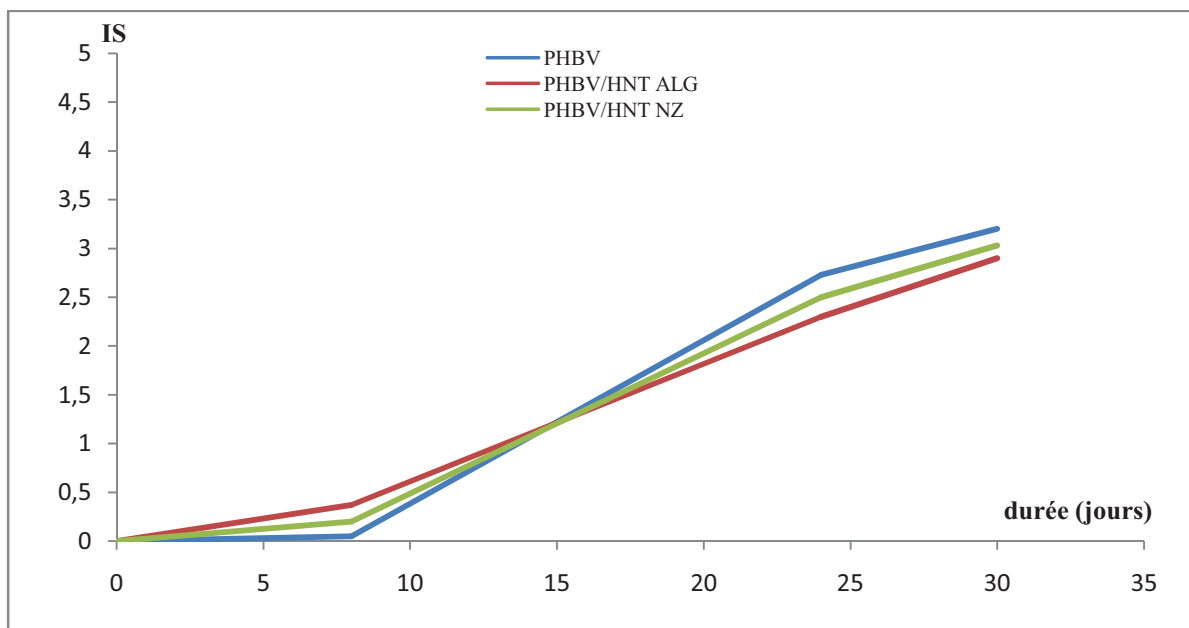
**Figure IV.26:** Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps d'exposition.

L'évolution de la viscosité intrinsèque du PHBV et de ses nanobiocomposites en fonction du temps d'exposition est donnée en figure IV.26. On remarque que la fonction est décroissante avec la même allure pour toutes les formulations. Nous constatons aussi que cette décroissance est moins marquée pour les nanobiocomposites PHBV/HNTs par rapport au PHBV vierge.



**Figure IV.27:** Evolution de la masse molaire viscosimétrique en fonction du temps d'exposition.

D'après la figure IV.27, on remarque que les films PHBV vierge et ses nanocomposites présentent une réduction significative dans la masse molaire en fonction du temps d'exposition. Cette allure est la même que celle de la viscosité intrinsèque vu que la masse molaire est directement proportionnelle à la viscosité à travers la relation de Mark-Houwink-Sakurada.



**Figure IV.28:** Evolution de l'indice de scissions en fonction du temps d'exposition.

La figure IV.28 montre l'évolution de l'indice de scission de chaîne des films, on remarque son augmentation en fonction du temps d'exposition ce qui confirme les résultats précédents. Sous l'exposition au vieillissement naturel, les échantillons ont subi une dégradation photo-oxydative par des mécanismes radicalaires lesquels peuvent conduire à la rupture de la chaîne principale du polymère [59].

En plus de tous ces changements structuraux et variation de la masse molaire avec le temps d'exposition, on a remarqué aussi des fissures et jaunissement des films due aux phénomènes d'oxydation et de coupures.



# *CONCLUSION GENERALE*

## **CONCLUSION GENERALE**

Au terme de nos expériences et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

- Les études morphologiques par DRX ont montré une dispersion des deux halloysites dans la matrice PHBV.
- L'analyse de la structure des deux halloysites par DRX a révélé la présence d'impuretés dans l'HNT Algérienne sous forme d'alunite et calcite, tandis que la cristobalite a été détectée dans l'HNT Néozélandaise.
- La caractérisation des échantillons après 30 jours d'exposition par IRTF, UV-visible et la méthode viscosimétrique permet de conclure que la présence d'HNTs dans la matrice PHBV retarde le phénomène de dégradation des nanobiocomposites.
- L'halloysite Algérienne retarde mieux la dégradation du PHBV en comparaison à celle de Nouvelle Zélande.
- La photo-oxydation conduit à la formation des groupements carbonyles qui est le résultat de plusieurs mécanismes chimiques de scissions de chaînes du PHBV. Ces réactions de scission entraînent une diminution nette des masses molaires moyennes viscosimétrique du polymère. Les fissures et jaunissement des films sont le résultat des phénomènes d'oxydations observées.

## **PERSPECTIVES**

Nous avons montré dans notre travail que la présence d'HNT dans la matrice PHBV inhibe le phénomène de dégradation des bionanocomposites. Il est nécessaire d'aller plus loin dans les investigations pour mieux cerner les phénomènes observés. On peut notamment envisager d'étudier le vieillissement sur une période plus longue pour avoir des résultats plus concluants, ainsi que d'enrichir l'étude en utilisant d'autres méthodes de caractérisation telles que les tests mécaniques, rhéologiques, MEB, etc.

# *ANNEXE*

## ANNEXE

## Résultats de mesures de viscosité

- Après 8 jours :
- PHBV vierge

Tableau IV.5: Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 8jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	45,6	1,2	1,215477
0,2	38	47	1,236842	1,062807
0,25	38	48,6	1,278947	0,984149
0,3	38	49,5	1,302632	0,881288

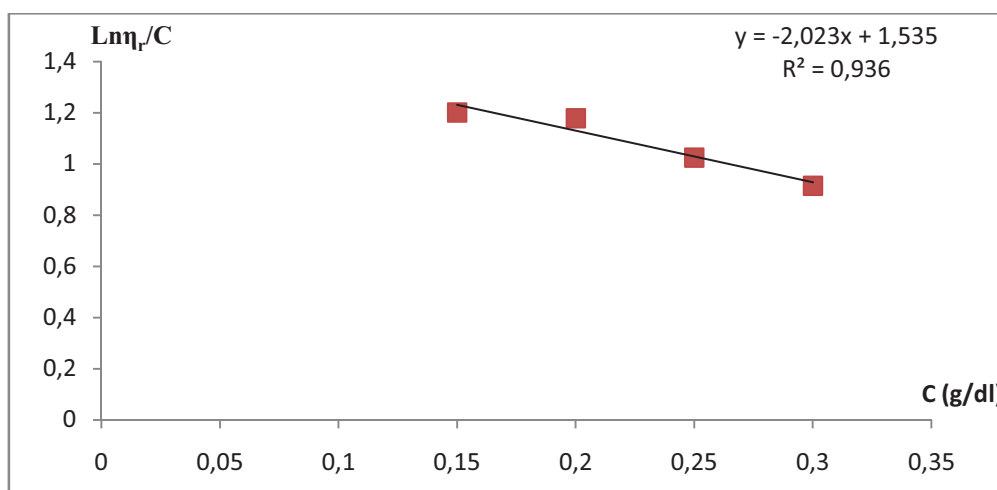
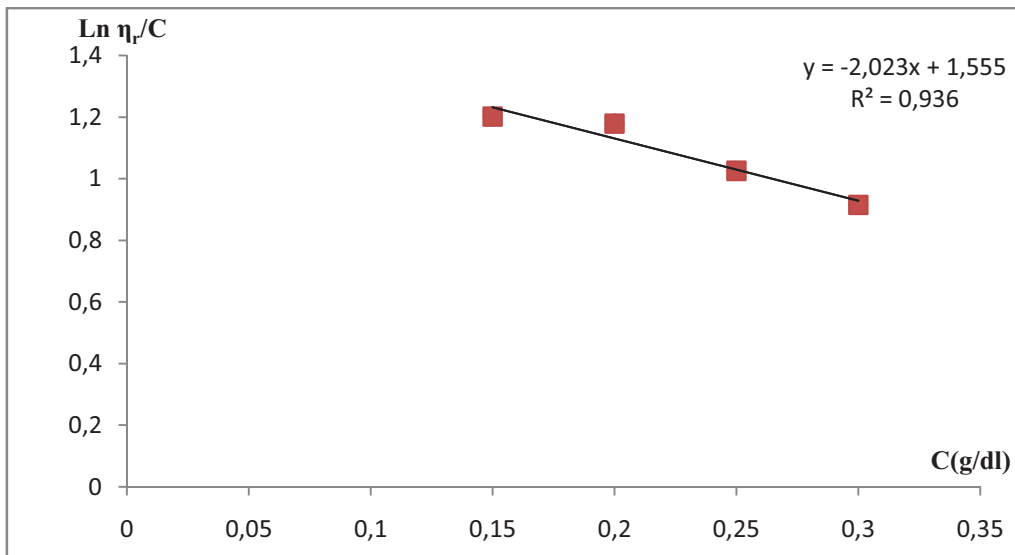


Figure IV.29: Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 8jours.

- PHBV/HNT<sub>Alg</sub>

Tableau IV.6: Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 8jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Ln η <sub>r</sub> /C
0,15	38	45,5	1,197368	1,200841
0,2	38	48,1	1,265789	1,17848
0,25	38	49,1	1,292105	1,025092
0,3	38	50	1,315789	0,914789

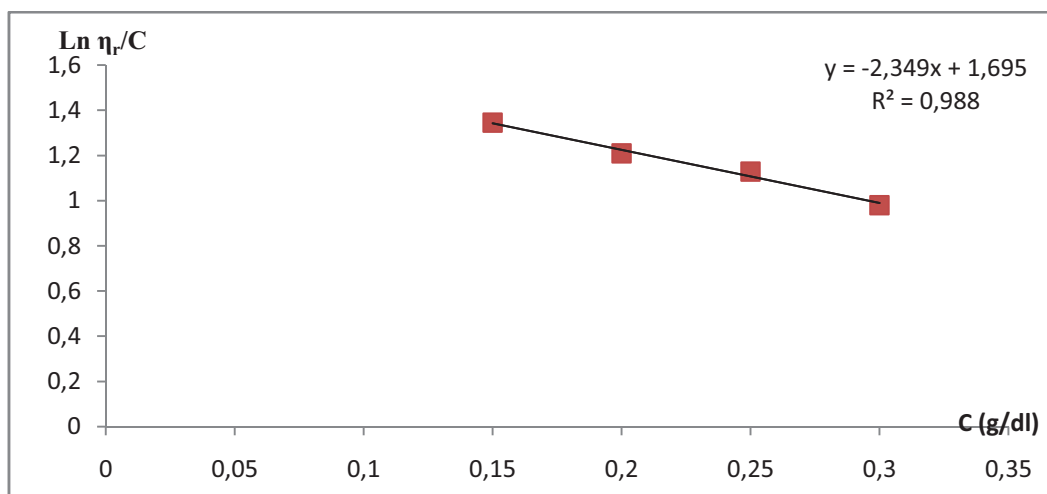


**Figure IV.30:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 8 jours.

- PHBV/HNT<sub>NZ</sub>

**Tableau IV.7:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 8 jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	$\eta_r$	Ln $\eta_r/C$
0,15	38	46,5	1,223684	1,345774
0,2	38	48,4	1,273684	1,209568
0,25	38	50,4	1,326316	1,12962
0,3	38	51	1,342105	0,980798



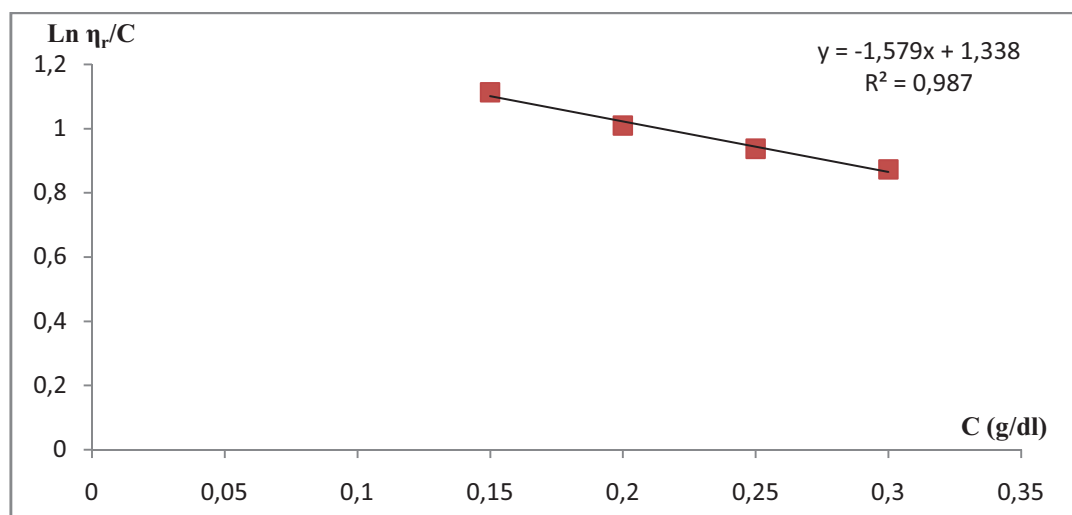
**Figure IV.31:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 8 jours.

➤ **Après 16 jours :**

- **PHBV vierge**

**Tableau IV.8:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 16jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	44,9	1,181579	1,112344
0,2	38	46,5	1,223684	1,009331
0,25	38	48,03	1,263947	0,936959
0,3	38	49,38	1,299474	0,873198

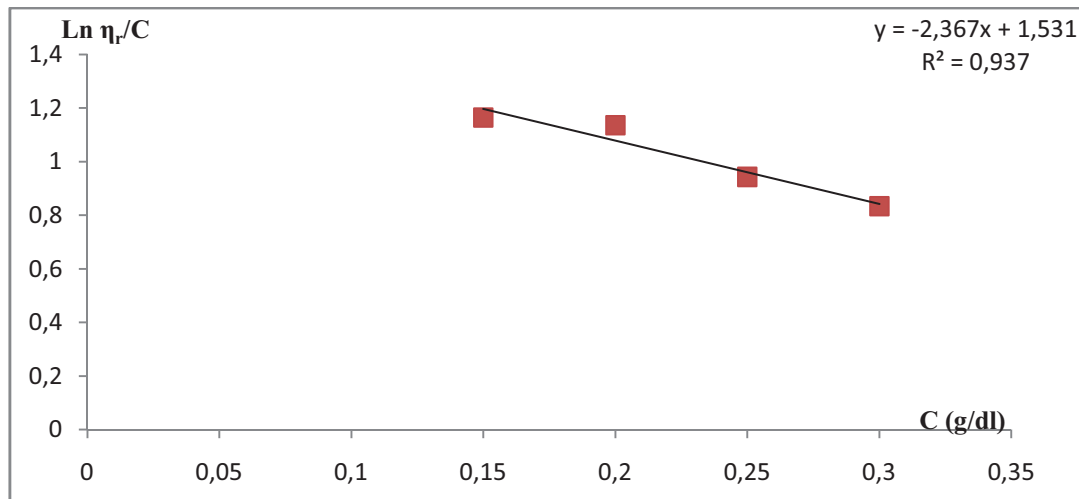


**Figure IV.32:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 16jours.

- **PHBV/HNT<sub>Alg</sub>**

**Tableau IV.9:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 16jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	45,25	1,190789	1,16411
0,2	38	47,69	1,255	1,135678
0,25	38	48,1	1,265789	0,942784
0,3	38	48,8	1,284211	0,833814

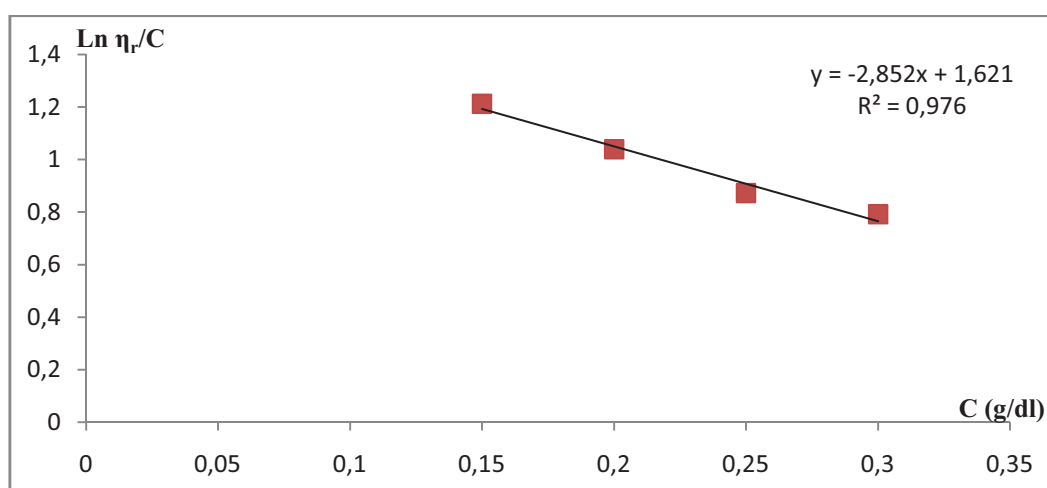


**Figure IV.33:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 16 jours.

- PHBV/HNT<sub>NZ</sub>

**Tableau IV.10:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 16 jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	$\eta_r$	Ln $\eta_r/C$
0,15	38	45,58	1,199474	1,212552
0,2	38	46,78	1,231053	1,039348
0,25	38	47,27	1,243947	0,873159
0,3	38	48,2	1,268421	0,792576



**Figure IV.34:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 16 jours.

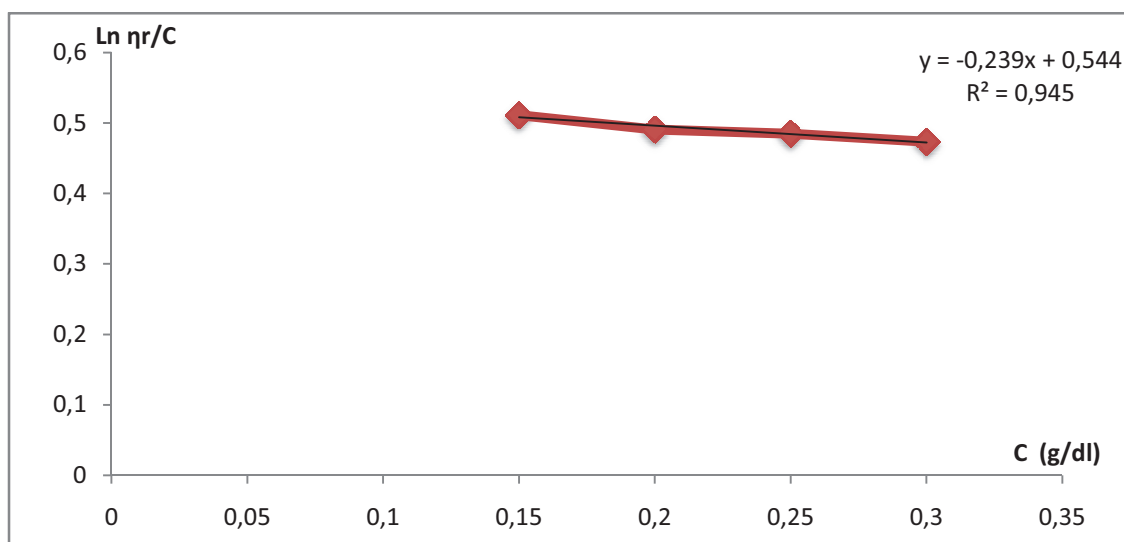


➤ Après 24 jours :

- PHBV vierge

**Tableau IV.11:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 24jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	41,03	1,07973684	0,51144898
0,2	38	41,92	1,10315789	0,4908844
0,25	38	42,9	1,12894737	0,48514266
0,3	38	43,8	1,15263158	0,47349219

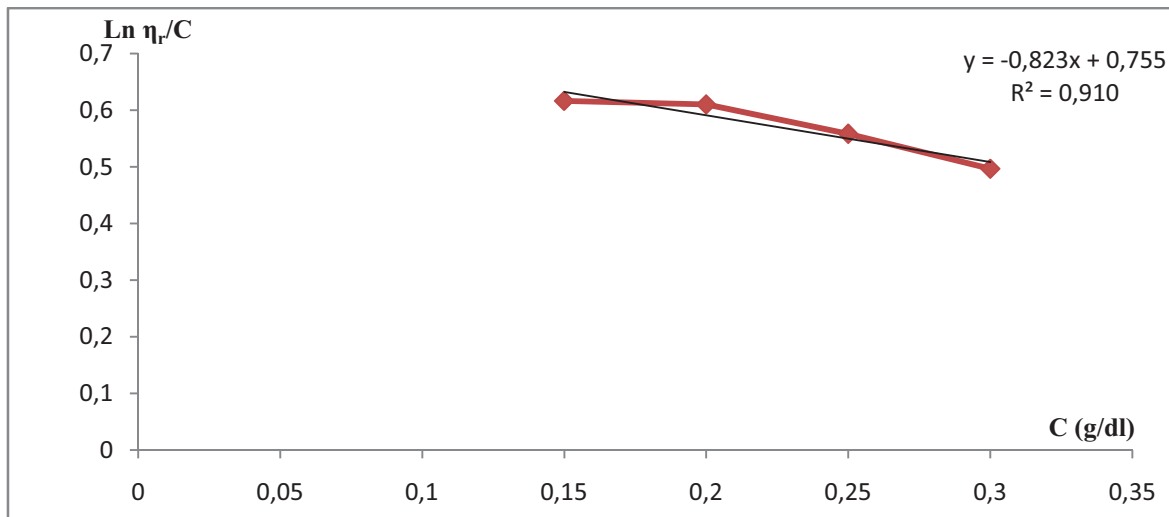


**Figure IV.35:** Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 24jours.

- PHBV/HNT<sub>Alg</sub>

**Tableau IV.12:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 24jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	41,68	1,09684211	0,61623492
0,2	38	42,93	1,12973684	0,60992361
0,25	38	43,69	1,14973684	0,55813233
0,3	38	44,1	1,16052632	0,49624541

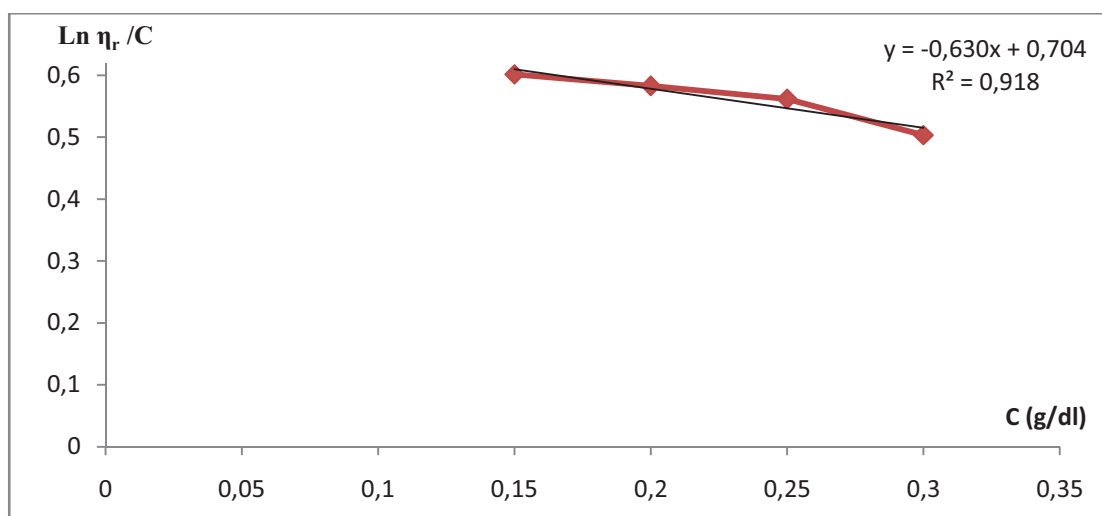


**Figure IV.36:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 24jours.

**PHBV/HNT<sub>NZ</sub>**

**Tableau IV.13:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 24jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	n <sub>r</sub>	Ln $\eta_r/C$
0,15	38	41,59	1,09447368	0,60182396
0,2	38	42,7	1,12368421	0,5830638
0,25	38	43,73	1,15078947	0,56179282
0,3	38	44,2	1,16315789	0,50379543



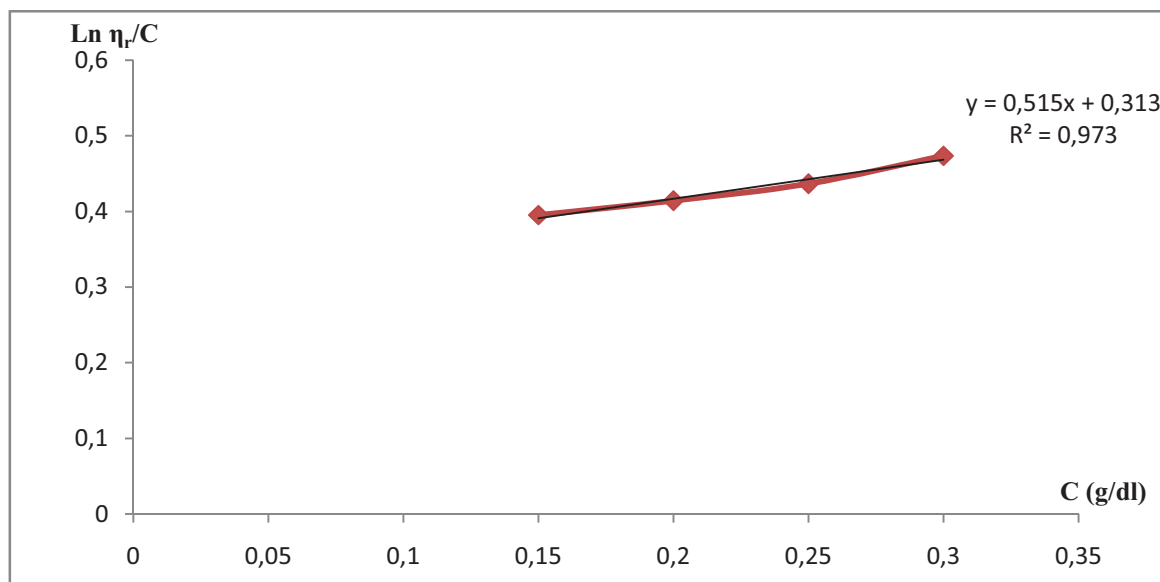
**Figure IV.37:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 24jours.

➤ Après 30 jours :

- PHBV vierge

**Tableau IV.14:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV après 30jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	40,32	1,06105263	0,39507643
0,2	38	41,28	1,08631579	0,41395981
0,25	38	42,38	1,11526316	0,43636157
0,3	38	43,8	1,15263158	0,47349219

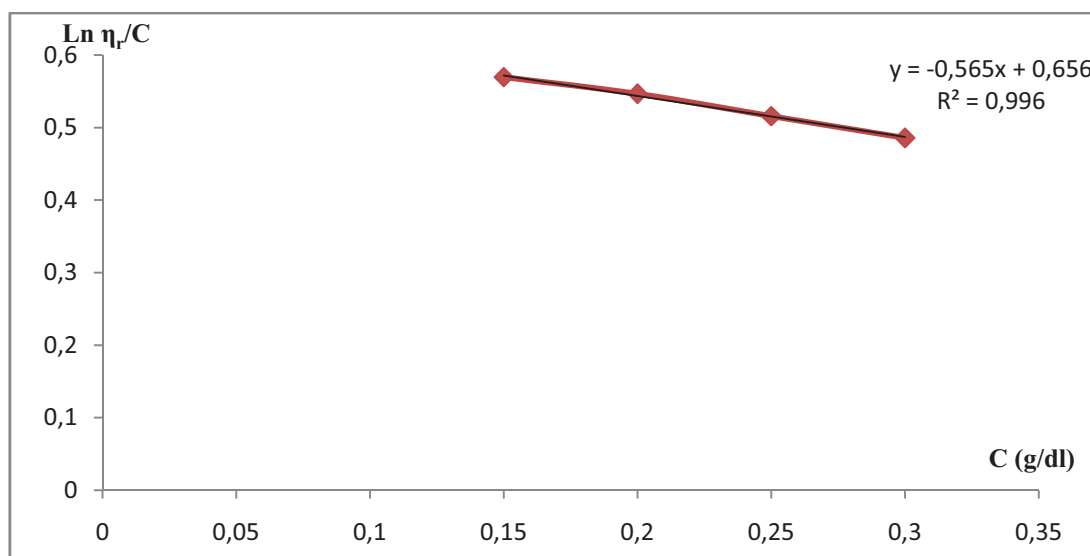


**Figure IV.38:** Variation de la viscosité du PHBV en fonction de la concentration après 30jours.

- PHBV/HNT<sub>Alg</sub>

**Tableau IV.15:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> après 30jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t (s)	η <sub>r</sub>	Lnη <sub>r</sub> /C
0,15	38	41,39	1,08921053	0,56968764
0,2	38	42,39	1,11552632	0,54663163
0,25	38	43,23	1,13763158	0,51579416
0,3	38	43,96	1,15684211	0,48564657

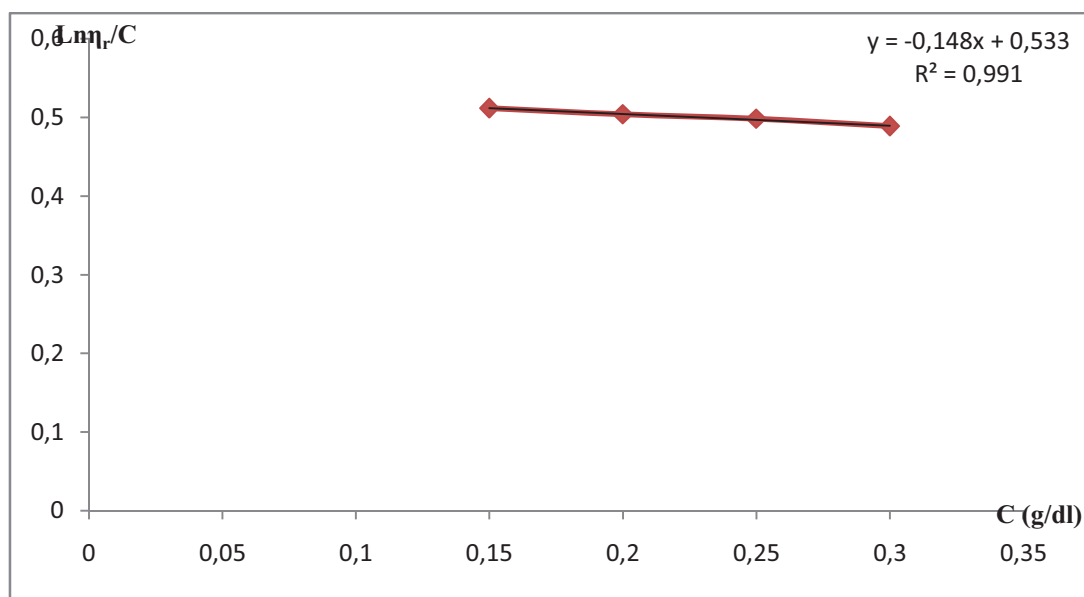


**Figure IV.39:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>Alg</sub> en fonction de la concentration après 30jours.

- PHBV/HNT<sub>NZ</sub>

**Tableau IV.16:** Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> après 30jours.

C (g/dl)	$t_0$ (s)	t (s)	$\eta_r$	$\text{Ln } \eta_r/C$
0,15	38	41,03	1,07973684	0,51144898
0,2	38	42,03	1,10605263	0,50398745
0,25	38	43,04	1,13263158	0,49817502
0,3	38	44	1,15789474	0,48867825



**Figure IV.40:** Variation de la viscosité du PHBV/HNT<sub>NZ</sub> en fonction de la concentration après 30 jours.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] : **PERRINE BORDES** « Nano-biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites », Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 29 novembre 2007.

[2] : **LYNDA ZAIDI** « Etude de la durabilité des matériaux nanocomposites polylactide/argile dans différents environnements », Université A Mira-Bejaia (Algérie) et de l'Université de Bretagne –sud (France) ,21 Juin 2011.

[3] : **BENOIT DE GUILLEBON C** « Bioplastiques »,Remar, Réseau Énergie et Environnement, édition Septembre 2011.

[4]:**H. MATSUSAKI A H. ABE A K. TAGUCHI A T. FUKUI A Y. DOI** « Biosynthesis of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyalkanoates) by recombinant bacteria expressing the PHA synthase gene phaC1 from Pseudomonas sp. 61-3 », Apply Microbiol Biotechnol 53: 401±409, 2000.

[5]: **ALIREZA JAVADI, YOTTHA SRITHEP, SRIKANTH PILLA, CRAIG C. CLEMONS, SHAOQIN GONG, LIH-SHENG TURNG** « Microcellular poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-hyperbranchedpolymer–nanoclay nanocomposites », Doi10.1002/pen.21972, 2011.

[6] : **FREDERIC CHIVRAC** « Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles », Université de Strasbourg.

[7]: **LARISSA.N. CARLI, JANAINA S. CRESPO, RAQUEL S. MAULER** «PHBV nanocomposites based on organo modified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties », Composites: Part A, 42: 160-1608, 2011.

[8]:**H. SCHMITT, K. PRASHANTHA, J. SOULESTIN, M.F. LACRAMPE, P. KRAWCZAK**« Preparation and properties of novel melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites », Carbohydrate Polymers, 89: 920-927, 2012.

[9]: **MARC AUDENAERT** « Les bioplastiques de performance », ArkemaRnew,- Mont-St-Aignan, 12/10/2011.

[10] : **FOUZIA JBILOU, PASCAL DEGRAEVE, ISSAM SEBTI** « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1

[11]:**L. AVEROUS** « Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review », Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews, C44 (3), 231-274, 2004.

[12]: **ADEME**. Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de synthèse II 26/06/2006.

[13] : **DELPHINE RUTOT, PHILIPPE DUBOIS** « Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, Université de Mons-Hainaut, Juin2004.

[14]:**M. AVELLA, G. LA ROTA, E. MARTUSCELLI, M. RAIMO** « Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behavior », journal of materials science 35 829-836, 2000.

[15] : **AIMESTHER OJITO BETANCOURT** « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », Université du Québec à Montréal, Janvier 2008.

[16] : Club Bio-plastiques « Les bio-plastiques d'origine végétale : des produits renouvelables et biodégradables », octobre 2007.

[17] : **NINA QUELENIS** « Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation », fiche technique, Mars 2008.

[18] : **HOLY NADIA RABETAFI KA, MICHEL PAQUOT, PHILIPPE DUBOIS**, « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », Service des Matériaux polymères et composites, Université de Mons Hainaut (Belgique) ,28 Mars 2006.

[19] :**JEAN-MARC LEFEBVRE, JEAN-MICHEL GLOAGUEN** « Nanocomposites polymères/silicates en feuillets », technique de l'ingénieur.



[20] : **MOUNA TATOU** « Nanocomposites modèles silice-latex : Etude des propriétés rhéologiques et de la structure des charges et des chaînes par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles », Université Montpellier2, 29/11/2010.

[21]: **MINGLIANG DU, BAOCHUN GUO, DEMIN JIA** « Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene) », European Polymer Journal 42 1362–1369, 2006.

[22]: **ULRICH A. HANDGE A, KATRIN HEDICKE-HÖCHSTÖTTER, VOLKER ALTSTÄDT** « Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties», Polymer 51 2690, 2010.

[23]:**E. JOUSSEIN, S.PETIT, J.CHURCHMAN, B.THENG, D.RIGHI, B.DELVAUX** « Halloysite clay minerale-a review », Clay minerals 40,383-426, 2005.

[24]: **RAVINDA KAMBEL, MANASI GHAG, SHEETAL GAIKAWAD, BIJOY KUMAR PANDA** « Halloysite nanotubes and application: A review », Scient Res, 3(2) :25-29, 2012.

[25]: **WENG ON YAH, ATSUSHI TAKAHARAAND YURI M. LVOV** « Selective Modification of Halloysite Lumen with Octa decylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle, 19 Décembre 2011.

[26] : **MOREL LAETITIA, MOTICELLI SYLVIE** « Renforcement des polymères par des nanocharges », 19/04/2007.

[27] : **CROS STEPHANE** « Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage », Techniques de l'ingénieur, 2007.

[28] : **ELBAZ MIKAËL** «Les nanocomposites à matrice organique »,2004/2005.

[29] : **FREDERIC PEURTON** « Nanocomposites a matrice thermoplastique et renfort plaquettaire: relations élaboration-structure-propriétés », Université Lille 1, 2008.

[30] : **FLORIAN BLAKE** « Les nanocomposites a matrice polymère » Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux, Décembre 2001.

- [31] : **ELBAZ MIKAËL** « Les nanocomposites à matrice organique » ,2004/2005.
- [32] : **STEPHANE BRUZAUD** « La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites », Habilitation à diriger des recherches, Université de Bretagne-Sud, 2 Juin 2006.
- [33]: **SINHA RAY, S. M. BOUSMINA** « Biodegradable polymers and their layered silicate Nanocomposites », In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science, 2005.
- [34] : **JACQUES VERDU**« Vieillissement physique des plastiques »technique de l'ingénieur.
- [35] : **PAUL LEMOINE** « vieillissement de la matière organique : des polymères à la biologie », Compte rendu des 4<sup>es</sup> entretiens de la physique, 18 Janvier 2000.
- [36] : **EMMANUEL RICHAUD, JACQUES VERDU** « Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation », technique de l'ingénieur, 2011.
- [37] : **JACQUES VERDU** « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », technique de l'ingénieur.
- [38] : **SYLVAIN CHAMBON** « Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques », Université Blaise Pascal, 13 Décembre 2006.
- [39] : **ZOUBIDA SAADI** « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation- Etude de l'écotoxicité de ces polymères », Université du Maine, 28 janvier 2008.
- [40] : **PHILIP LAVOISIER** « Note de synthèse sur les supports dégradables et biodégradables »,19/12/2005.
- [41] : **FABRICE STASSIN** « Les bioplastiques : enjeux & perspectives », Agro-foodvalley.
- [42] : Fiche technique Natureplast PHI 002.
- [43] : **FRANÇOISE ARCHAIMBAULT, ISABELLE RANNOU, MARIE-LOUISE SABOUNGI**, Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Université d'Orléans.

[44] : **HENRY TUDOR**, catalogue des services.

[45] : **JEAN-LUC GARDETTE** «Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Techniques de l'Ingénieur.

[46] : **JAMES LESEC** « Masses molaires moyennes », technique de l'ingénieur.

[47]:**H. ISMAIL, POORIA PASBAKSH, M.N. AHMAD FAUZI, A. ABU BAKAR** « Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites » Polymer Testing 27 841-850, 2008 .

[48]: **S.R. LEVIS, P.B. DEAYS** « Characterisation of halloysite for use as a micro tubular drug delivery system »International Journal of Pharmaceutics 243 125-134, 2002.

[49] : **SENIA MELLOUK, SOUHILA CHERIFI , MOHAMED SASSI , KHEIRA MAROUF-KHELIFA , ABDELKADER BENGUEDDACH ,JACQUES SCHOTT , AMINE KHELIFA**« Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions », Applied Clay Science 44 230-236, 2009 .

[50]: **IDRIS ZEMBOUAI , MUSTAPHA KACI, STEPHANE BRUZAUD, AIDA BENHAMIDA,YVES-MARIE CORRE, YVES GROHENS** «A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3 Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing »,Polymer Testing 32 842–851, 2013.

[51]: **NARENDRA K. SINGH, BISWA PRATIM DAS PURKAYASTHA,JAGAT K. ROY,RATHINDRA M. BANIK** « Tuned biodegradation using poly(hydroxybutyrate-co-valerate) nanobiohybrids: Emerging biomaterials for tissue engineering and drug delivery», Chem., 2011, 21, 15919.

[52] :**E. JOUSSEIN1, S. PETIT1, J. CHURCHMAN, B. THENG, D. RIGHI1 AND B. DELVAUX** « Halloysite clay minerals : a review », Clay minerals 40, 383±426, 2005.

[53]:**SUNAREE BORDEEPOONG, DARUNEE BHONGSUWAN, THONGCHAI PUNGRASSAMI, AND TRIPOB BHONGSUWAN**« Characterization of halloysite from

ThungYai District,Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand, Songklanakar J. Sci. Techno 33 (5), 599-607, Sep-Oct,2011.

**[54] :S. KADI, S. LELLOU, K. MAROUF-KHELIFA, J. SCHOTT, I. GENER-BATONNEAU, A. KHELIFA** «Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, Microporous and Mesoporous »,Materials doi:10.1016/j.micromeso.2012.03.014,2012.

**[55]: DENG, Y, WHITE, G.N., DIXON, J.B** « Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite », J. Colloid Interface Sci. 250, 379-393, 2002.

**[56]: YUN-XUANWENG, YINGWANG, XIU-LIWANG, YU-ZHONGWANG** « Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition », Polymer Testing29 579-587, 2010.

**[57]: PIERRE-OLIVIER BUSSIERE** « Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique », Université blaise pascal, 25 octobre 2005.

**[58]: CHERIFA REMILI, MUSTAPHA KACI, SOUAD KECHBI, STEPHANE BRUZAUD, YVES GROHENS** « Photo-oxydation of Polystyrene/clay nanocomposites under accelerated UV exposure; effect on the structure and molecular weight. Journal of applied polymer science, (112): 2868–2875, 2009.

**[59]:LYNDA ZAIDI , MUSTAPHA KACI , STÉPHANE BRUZAUD , ALAIN BOURMAUD , YVES GROHENS** « Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites», Polymer Degradation and Stability 95 1751-1758, 2010.