



**RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

*Université Abderrahmane Mira-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés*

**MÉMOIRE**

En vue de l'obtention du diplôme de  
**Master**

**En : Génie des Procédés  
Option : Génie des Polymères**

**Thème**

**Elaboration et Caractérisation d'un blende à base  
de PHBV/PP**

**Présenté par :**

AMNOUCHE Saloua

**Encadré par :**

Dr. N.HAMOUR

Dr. D. HAMMICHE

**Devant le jury**

**Président : Pr. BOUKERROU Amer**

**Examinatrice : Dr. IHAMOUCHE Chadia**

Année universitaire : 2018/2019

### *\*Remerciements\**

Je tiens à remercier en premier lieu ma promotrice Dr Noura Hamour , c'est un grand honneur qui ma fait en acceptant de m'encadrer. D'une part pour le temps passé à m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques, son expérience et sa vision de la recherche.

Un grand merci s'adresse également à ma co-promotrice Dalila Hammiche pour son aide précieuse et ses orientations.

Je remercie aussi tous nos enseignants pour leurs encouragements et la qualité de leurs enseignements. En outre, je réserve un vif remerciement à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon travail.

Je remercie vivement Pr. BOUKEROU Amer de m'avoir fait l'honneur de présider notre jury. Que Mm. IHAMOUCHEM Chadia trouve aussi l'expression de mon profonde gratitude d'avoir accepté d'examiner mon travail.

# Table de matière

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Généralités et Synthèse bibliographique**

I.1.Généralité sur les polymères .....	3
I.1.1.Les polymères .....	3
I.1.2.synthèse des polymères.....	4
I.1.3. propriété des polymères.....	4
I.1.4. Classification des polymères.....	5
I.1.5. Application des polymères .....	7
I.1.6.Le polypropylène (pp) .....	8
I.1.6.1.Propriétés .....	9
I.1.5.2. Applications.....	11
I.2.Généralités sur les biopolymères .....	12
I.2.1.Définition d'un biopolymère.....	12
I.2.2. Différentes classes des polymères biodégradables.....	12
I.2.3. Propriétés des biopolymères.....	14
I.2.4. Avantages et inconvénients des biopolymères .....	15
I.2.5. Principales applications des biopolymères.....	15
I.2.6. Présentation du PHBV.....	19
I.2.6.1.Biosynthèse des PHBV.....	19

I.2.6.2. Propriétés du PHBV.....	20
I.2.6.3.Applications du PHBV.....	21
I.3.Les mélanges des polymères.....	21
I.3.1.Définition des mélanges des polymères.....	21
I.3.2.Type des mélanges des polymères .....	22
I.3.3. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques.....	23
I.4.Mélanges de PHA avec d'autres polymères.....	23

## **Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales**

II.1. Présentation des produits utilisés.....	26
II.1.1. Polyhydroxyalcanoates.....	26
II.1.2. Polypropylène.....	27
II.1.3. Chloroforme.....	38
II.1.4. Xylène.....	38
II.1.5. Glycérol .....	29
II.2. matériels et produit utilisée.....	29
II.3. Techniques de caractérisation.....	30
II.3.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
II.3.2.Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	30
II.4.Méthodes d'élaboration des mélanges PHBV/PP.....	31
II.4.1.La préparation des blends polymériques sans plastifier .....	32
II.4.2.La préparation des blends polymériques avec un plastifier.....	32

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

III.1. Analyse des mélanges PHBV/PP par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF .....	34
III.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	37
Conclusion générale et perspectives.....	42

### **Référence bibliographique**

### **Résumé**

*\*Dédicaces\**

*A ma très chère grande famille,  
En particulier mon père, ma mère, mes sœurs et mes  
frères.*

*Mes amis (Jugurtha, Ayacha, Sabrina, Katia, Feriel,  
Rebiha, Anissa).*

## Abreviations

**ACM:** Polyacrylates.

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

**ATG:** Analyse thermogravimétrique.

**BR :** Polybutadiène.

**CR :** Polychloroprènes.

**DTG :** Dérivée de perte de masse.

**IRTF :** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**MF :** Aminoplastes.

**PA:** Polyamides.

**PBAT :** Poly (butylène adipate téréphtalate).

**PBSA :** Poly (butylène succinate adipate).

**PC:** Polycarbonate.

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

**PE:** Polyéthylène.

**PEA :** Poly (ester amide).

**PET :** Polyéthylène téréphtalate.

**PF :** Phénoplastes.

**PHA :** Polyhydroxyalcanoate.

**PHB :** Poly3-hydroxybutyrate.

**PHV :** Poly3-hydroxyvalérate.

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

**PGA** : Polyglycolides.

**PLA**: Poly acide lactique.

**PP**: Polypropylène.

**PS** : Polystyrène.

**PP**: Polypropylène.

**PS** : Polystyrène.

**PUR** : Polyuréthanes.

**PVC**: Polychloruredevinyle.

## Liste des figures

**Figure 1 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

**Figure 2 :** Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel.

**Figure 3 :** Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

**Figure 4 :** Structure chimique du polypropylène (pp).

**Figure 5 :** Polymérisation de polypropylène.

**Figure 6 :** différents applications de PP.

**Figure 7 :** Classification des biopolymères.

**Figure 8 :** Applications des biopolymères en médecine et pharmacie.

**Figure 9 :** Applications des biopolymères en agriculture.

**Figure 10 :** Applications des biopolymères en emballage.

**Figure 11 :** Homopolymères PHB et PHV et leur copolymère le PHBV.

**Figure12 :** Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligenes eutrophus.

**Figure 13 :** Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères.

**Figure14 :** Les granulés du PHBV vierge.

**Figure 15:** Les granulés du PP vierge.

**Figure 16:** Structure moléculaire du chloroforme.

**Figure 17:** Différente structure moléculaire du xylène.

**Figure 18:** Structure moléculaire du glycérol.

**Figure 19:**L'appareil d'analyse IRTF.

**Figure 20:**L'appareil d'analyse ATG/DTG.

**Figure21:** Mélange des solutions (PHBV/PP).

**Figure 22 :** Spectre IRTF du PHBV et du PP vierges.

**Figure 23:** Spectres IR-TF des mélanges PHBV/PP à différentes compositions.

**Figure 24 :** Spectres IR-TF des mélanges PHBV/PP (plastifiant) à différentes compositions.

**Figure 25 :** Thermogrammes ATG des mélanges (PHBV/PP) en absence et en présence d'un plastifiant.

**Figure 26 :** Thermogrammes DTG des mélanges (PHBV/PP) en absence et en présence d'un plastifiant.

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** quelques polymères et leurs usages.

**Tableau 2 :** Propriétés du polypropylène.

**Tableau 3:** Avantages et inconvénients du polypropylène.

**Tableau 4 :** Applications médicales des biopolymères.

**Tableau 5:** Propriétés du PHA.

**Tableau 6 :** Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P).

**Tableau 7:** Caractéristiques de chloroforme.

**Tableau 8:** Caractéristiques de xylène.

**Tableau 9:** Caractéristiques de glycérol.

**Tableau 10 :** Différentes formulations préparées.

**Tableau 11 :** Résultats thermique de l'ATG/DTG des mélanges PHBV/PP plastifiés et non plastifié.

### Introduction générale

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'emballage, le bâtiment, l'automobile, l'électronique ou encore le biomédical, s'explique par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi.

Mais face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks et sachant aussi que le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets, diverses solutions sont mises en œuvre pour pallier à ce problème de consommation, comme par exemple, le recyclage ou l'incinération. Néanmoins l'innovation la plus prometteuse reste le développement de polymères et biopolymères biodégradables. Ils offrent généralement des propriétés au moins égales voire supérieures à leurs homologues non biodégradables.

Dans ce domaine, les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Les polyhydroxyalcanoates 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 [1]. PHBV a également des propriétés thermiques et mécaniques comparables aux thermoplastiques conventionnels tels que le poly (propylène) (PP).

Les mélanges de polymères sont on plein essor, ont tout d'abord été développés pour répondre à des exigences techniques auxquelles les polymères purs n'étaient pas adaptés. La réalisation de mélanges à partir de polymères existants est moins coûteuse que la mise au point d'un nouveau polymère. De plus, les procédés sont en général assez simples (extrusion, mélangeur interne, injection,...). Les mélanges de polymères sont intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères parents, propriétés que l'on peut donc faire varier avec la composition du mélange.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'élaboration et caractérisation d'une blende à base de PHBV/PP et une étude sur les relations structure/propriétés de mélanges PHBV/PP préparés par voie solvant sur toute une gamme de composition.

Notre mémoire se divise en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, subdivisée en quatre parties, la première qui présente la généralité sur les polymères, la seconde consacrée aux généralités sur les biopolymères et la troisième sur les mélanges des polymères et enfin la quatrième sur les mélanges de PHA avec d'autres polymères.

Le second chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films et leur mélange en solution selon la norme ASTM D6866 ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (IRTF, ATG/ DTG).

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale rappellera les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude.

## Chapitre I : Généralités et synthèse bibliographiques

Les polymères constituent une des classes les plus importantes, se substituant de plus en plus aux autres matériaux, à cause de leur faible densité et de leur faible coût de mise en œuvre (facilité et économie d'énergie).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les polymères et les biopolymères : leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application et leurs structures chimiques. Nous allons étudier les différents mélanges en général et plus particulièrement le mélange PHA avec les autres polymères (revue de littérature).

### I. 1Généralité sur les polymères

#### I.1.1.Les polymères

Un polymère est appelé aussi macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grandes taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simple, il en résulte, pour le polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux structuraux.

On distingue trois grandes familles de polymères, les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables [1].

##### a.Thermoplastiques

Sont des polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramifications, ils se ramollissent et deviennent plastiques sous l'effet de la chaleur sans subir de modification chimique. Par exemple: polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polycarbonate (PC), polychlorure de vinyle (PVC), polyamides (PA), polyéthylène téréphtalate (PET) et transformé réversible et recyclable.

##### b.Elastomères

Un élastomère est un composé naturel ou synthétique, présentant l'élasticité du caoutchouc à sa température d'utilisation, en générale proche de la température ambiante. Cette famille de polymère possède une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [2]. Par exemple : polybutadiène (BR), polychloroprènes (CR), polyacrylates (ACM), polyuréthane élastomère.

**c. Thermodurcissables**

Ce sont des polymères formés d'un réseau tridimensionnel de chaîne macromoléculaires. Ils sont durs, rigides et infusibles sous l'effet de la chaleur en subissant une modification de leur structure moléculaire. Par exemple : polyuréthanes (PUR), polyesters insaturés, phénoplastes (PF), aminoplastes (MF).

**I.1.2. synthèse des polymères**

On distingue deux méthodes de synthèse des polymères, la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

**a. La polycondensation**

Est une réaction obtenue par la condensation d'un grand nombre de molécules, cette réaction s'effectuant avec l'élimination d'une petite molécule, en général l'eau.

**b. Polymérisation en chaîne**

Est une réaction obtenue par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules monomères si ces molécules sont identiques on obtient un homopolymère, par contre si les monomères sont différents (en général deux) on obtient un copolymère.

**I.1.3. propriété des polymères**

Les polymères comptent plusieurs propriétés dont on cite :

**I.1.3.1. propriétés chimique**

Globalement, les polymères sont résistants aux acides et aux bases tandis qu'ils sont sensibles aux solvants. L'action de l'eau sur les polymères à la température ambiante est faible. La majorité des solvants des polymères se situe dans cette catégorie de produit chimique. La tenue à l'oxygène des matériaux polymères est un élément essentiel de leur durabilité, la dégradation de ces matériaux polymères se fera par rupture des liaisons covalentes caténaire [3].

**I.1.3.2. Les propriétés mécanique**

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères dépendent de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques qui sont celles de fusion et de la transition vitreuse. Ces dernières sont traitées en général à la température ambiante [4].

**I.1.3.3. Les propriétés physiques**

Beaucoup de propriétés physiques sont modifiées par l'architecture moléculaire : densité, température de fusion, température de transition vitreuse et autre. Il est intuitivement aisé de comprendre que la ramification des molécules diminue la densité, le point de fusion et la

cristallinité d'un polymère, en élargissant la distance entre les chaînes principales. On regroupe dans les propriétés physiques, des propriétés optiques et diélectriques [5].

#### **I.1.3.4. Les propriétés thermique**

L'ajout de charges minérales dans une matrice polymère permet d'accroître sa stabilité thermique. Les améliorations de la température de dégradation ont été attribuées à l'effet de barrière qui ralentit la diffusion de l'oxygène nécessaire à la dégradation, ainsi que les molécules qu'elle produit. La stabilité thermique est généralement évaluée par l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte.

#### **I.1.4. Classification des polymères**

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation. Comme base de classification, on cite [6].

##### **I.1.4.1. Selon l'origine**

###### **a. Polymères d'origine naturelle**

Animale, végétal ou minérale, par exemple : la cellulose, ADN, bitumes.

###### **b. Polymères d'origine synthétique**

Ils sont classés selon polymère issu du pétrole par les réactions de polymérisation, polycondensation.

###### **c. polymères d'origines artificielles**

Les polymères artificiels résultent de la modification chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.

##### **I.1.4.2. Selon la structure chimique**

Il existe deux types de polymères permet une classification des composés macromoléculaires en :

###### **a. Homopolymères**

Les homopolymères s'obtiennent par la polymérisation d'un même type de monomère, ils peuvent être linéaires ou réticulé [7].

###### **b. Les copolymères**

Les motifs sont différents, ils résultent de l'association de deux monomères différents. Ils peuvent être statistiques, séquencés ou à bloc [8].

### I.1.4.3. Selon la nature du polymère

On distingue trois natures des polymères : Les polymères inorganiques (diamant, graphite), Les polymères organiques. Les polymères hybrides (triméssoxysilane).

#### a. Polymères minéraux

Composé macromoléculaire organique ou minéral résultant de la combinaison de plusieurs molécules à partir d'un monomère unique ou de monomères différents.

#### b. Polymères mixtes

Les polymères mixtes sont obtenus par l'enchaînement des atomes de carbones et d'hétéroatomes [9].

### I.1.4.4. Selon la structure chimique

Les polymères sont classés en : polymères linéaires (ou monodimensionnels), polymères lamellaires (bidimensionnels) et polymères réticulés (tridimensionnels) [10].

#### a. Polymères linéaires

L'enchaînement des atomes constituant la macromolécule s'effectue dans une seule direction de l'espace.



Figure 1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [1].

#### b. Polymères lamellaires (bidimensionnels)

Les enchaînements interatomiques s'étendent dans deux directions de l'espace.

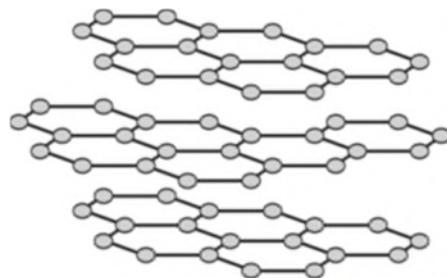
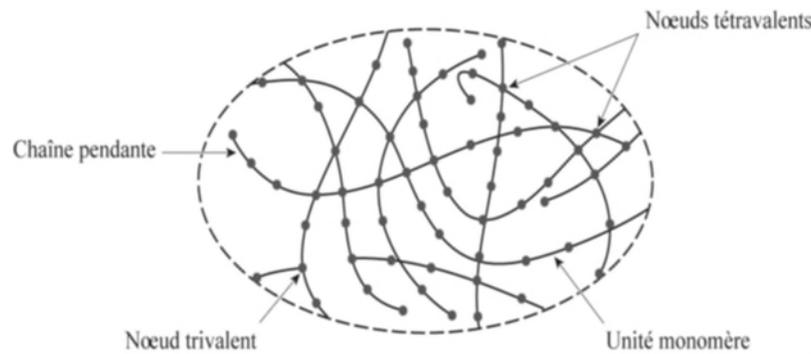


Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel [1].

**c. polymères réticules (tridimensionnelles)**

Chaque atome de carbone est lié par covalence à quatre atomes de carbone, qui l'entourent tétraédriquement.



**Figure 3 :** Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [1].

**I.1.5. Application des polymères**

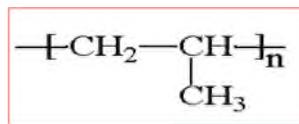
L'usage des polymères est en pleine expansion. Ils sont très utilisés dans beaucoup d'industries comme l'aéronautique, la cryogénie, les transports, les articles de sports ou d'électroménager et bien d'autres domaines tels que le secteur médical par exemple.

On les retrouve dans beaucoup de produits de la vie courantes comme la peinture, les caoutchoucs, les plastiques, les fibres artificielles de synthèse pour le textile, le papier, les articles ménagers,....etc.

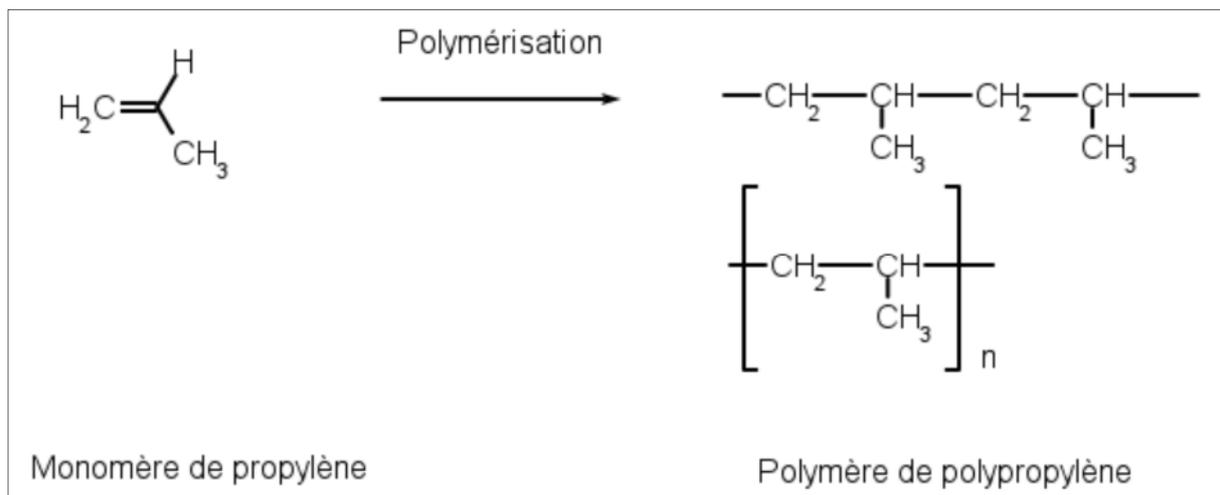
Le tableau 1 suivant représente le domaine d'application de quelques polymères.

**Tableau 1** : Quelques polymères et leurs usages [7].

Polymère	Usage
Polyéthylène (PE)	Tubes, films minces, bouteilles, tasse, isolation électrique, emballage.
Polypropylène (PP)	Les même applications que le PE, mais il est plus léger, plus rigide, plus résistant à la lumière.
Polystyrène (PS)	Objets moulés bon marché. Incorporation du butadiène pour faire un polystyrène antichoc.
Polychlorure vinyle (PVC)	Emploi dans le bâtiment (châssis de fenêtres). Rendu souple pour la fabrication du similicuir, de tuyaux, de vêtement, films minces.
Polyuréthane (PU)	les semelles de chaussures, les matelas, les volants ou pare-chocs automobiles. il est le matériau de choix dans les réfrigérateurs, les camions de refroidissement et des réservoirs d'eau chaude, les dispositifs médicaux...
Nylon (Polyamide)	Textiles, cordages, moulages.

**I.1.6. Le polypropylène (pp) :****Figure 4** : Structure chimique du polypropylène (pp).

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines, est un polymère recyclable. Il provient de la polymérisation en chaîne du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta à une pression modérée de 1 à 5MPa et à une température de 50 à 110 °C et qui conduit à l'obtention de conformation isotactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue. [11,12, 13]. Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante :



**Figure 5** : Polymérisation de polypropylène [1].

### I.1.6.1. Propriétés:

#### a-propriétés physiques :

- Masse volumique : le PP est le plus léger des thermoplastiques courant, avec une masse volumique de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.
- Perméabilité : le PP est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité décroît lorsque le taux de cristallinité augmente [14].

#### b- Propriétés mécaniques :

- caractéristique en traction : La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.
- La rigidité : La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.
- Résistance au choc : Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température [15].

#### c- Propriétés électriques :

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

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

#### d- propriétés thermiques :

- Température de fusion : la température de fusion théorique d'un polymère 1000/0 isotactique est de 176°C. La présence pratiquement inévitable de fraction atactique et syndiotactique ramène la température de fusion du PP entre (165°C et 170°C).

• Température de ramollissement : Le point de ramollissement est fonction de la cristallinité du polymère considéré, elle est entre (145°C et 155°C) [16].

**e- Propriétés chimiques :**

- le PP est très résistant au stress-cracking ;
- l'absorption de l'eau par le PP est très faible ;
- Bonne inertie chimique ;
- Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène [16].

Le tableau suivant présente les propriétés du polypropylène.

**Tableau 2 :** Propriétés du polypropylène [17].

Mise en forme	Excellent
Densité	0,902 – 0,906
Résistance à la traction (MPa)	31 – 38
Résistance à la compression (MPa)	38 – 55
Résistance au choc, Izod (J/mm)	0,025 – 0,1
Dureté (Rockwell)	R85 – R110
Dilatation thermique (10 <sup>-4</sup> /°C)	14,7 – 25,9
Résistance à la chaleur (°C)	110 – 150
Résistance diélectrique (V/mm)	20.000 – 26.000
Constante diélectrique (à 60 Hz)	2,2 – 2,6
Facteur de dissipation (à 60 Hz)	0,0005
Résistance à l'arc (s)	138 – 185
Absorption de l'eau après 24h (%)	0,01
Vitesse de combustion	Lent
Effet de l'UV	Doit être stabilisé
Effets des acides	acides oxydants
Effets des alcalins	Résistant
Effets des solvants	Résistant en dessous de 80°C
Qualités d'usinage	Bonnes
Qualités d'usinage	Transparent à opaque

Les avantages et les inconvénients du polypropylène sont représentés sur le tableau 3.



## I.2. Généralités sur les biopolymères

Pour répondre à la demande des marchés applicatifs de la plasturgie en matières premières et produit finis plus respectueux de l'environnement, l'utilisation des plastiques issus des ressources renouvelables est souhaitable. Ils constituent, aujourd'hui, un domaine intéressant pour divers secteurs industriels (emballage, automobile, médecine, etc.).

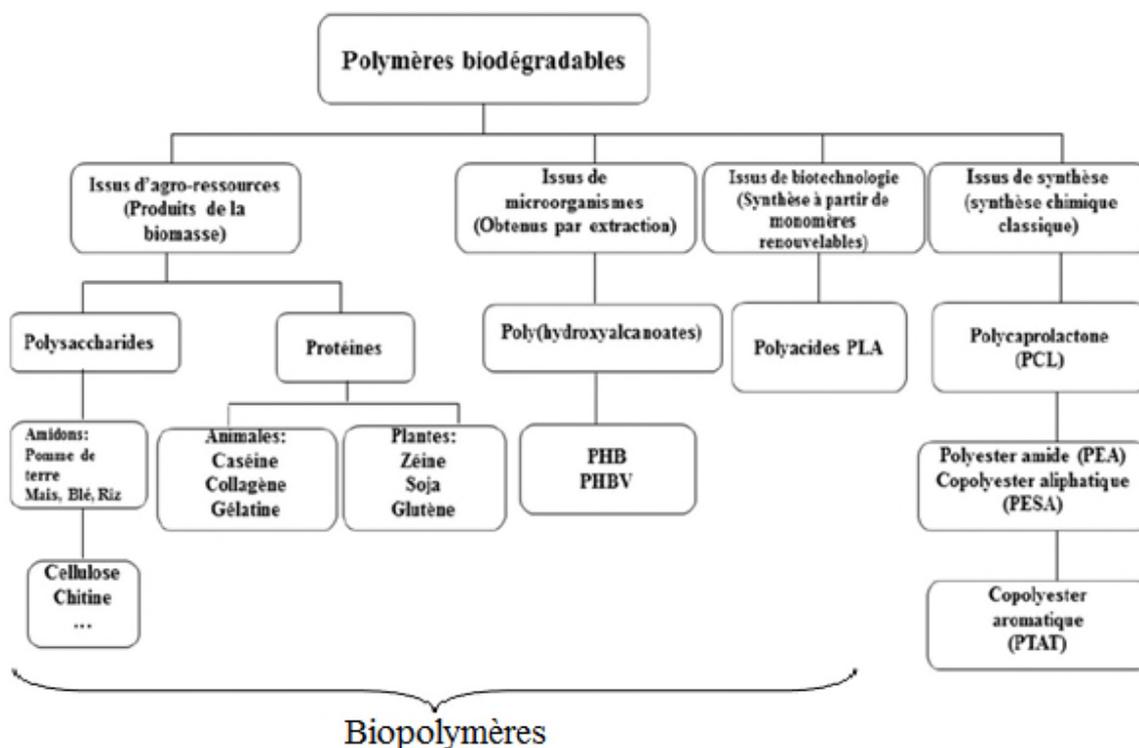
Cette partie consiste à étudier cette nouvelle classe de matériaux et à traiter ses différentes familles, leurs propriétés et leurs applications, en particulier le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) (PHBV) [20].

### I.2.1. Définition d'un biopolymère

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle [21]. 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 des matériaux 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 non toxique [22].

### I.2.2. Différentes classes des polymères biodégradables

Il existe quatre grandes familles de polymères biodégradables exposées ci-dessous. Des exemples sont répertoriés dans la figure 7 [23].



**Figure 7** : Classification des biopolymères [24].**I.2.2.1. Polymères issus de ressources fossiles**

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT). [23].

**I.2.2.2. Polymères issus d'agro-ressources**

Les polymères issus de ressources renouvelables, aussi appelés agro matériaux ou biopolymère, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agrocomposés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques. Les polysaccharides peuvent être d'origine bactérienne (xanthane...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques [23].

**I.2.2.3. Polymères issus d'origine microbienne**

Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et excrétés ou stockés par les microorganismes. Cette famille comprend principalement les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) un homopolymère, le poly (hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable [23].

**I.2.2.4. Polymères issus des biotechnologies**

Ces polymères sont dits issus des biotechnologies car ils sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly (Acide Lactique)) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables [23].

### **I.2.3. 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 par ces propriétés, on cite :

#### **I.2.3.1. Biodégradabilité**

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement libération du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et une biomasse non toxique. 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 simple set de fragments de plus taille [24].

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 [25].

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 [25].

#### **I.2.3.2. 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 intervenants 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 [26].

#### **I.2.3.3. 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 assimilable et non toxique [26].

#### **I.2.3.4. 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 des groupements hydroxydes 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 [27].

#### **I.2.4. Avantages et inconvénients des biopolymères**

##### **I.2.4.1. Principaux avantages des biopolymères**

- Neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub> ;
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- Panel varié de biopolymères disponibles ;
- Issus de ressources abondamment renouvelables ;
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

##### **I.2.4.2. Inconvénients des biopolymères**

- Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- Propriétés physique parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymère est leur coût de revient élevé, avoisinant 7,5 €/kg.

#### **I.2.5. Principales applications des biopolymères**

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables. On les appelle alors des bioplastiques.

Pourtant, cette idée n'est pas nouvelle puisque des 1930, Ford avait fait appel à des protéines de soja pour produire des pièces intérieures de voiture puis des pièces de carrosserie.

Mais, aujourd'hui, un nouvel élan est donné aux bioplastiques du fait des difficultés liées au recyclage de nos déchets toujours plus nombreux, à la nécessité de valoriser les sous produits agricoles et aux soucis d'approvisionnements pétroliers de plus en plus coûteux [28], par exemple on cite :

### I.2.5.1 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 [29] sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [30]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA), les PHA et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactide-co-glycolide (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [31,32].



**Figure 8 :** Applications des biopolymères en médecine et pharmacie [19].

D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent aussi pour les applications médicales [33]. Le tableau suivant présente les différentes applications médicales des biopolymères.

**Tableau 4:** Différentes applications médicales des biopolymères [33].

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse.
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif.
Poly lactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel.
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse.
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricides

### I.2.5.2 Agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage agricole à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement de films fabriqués à l'aide de polymères conventionnels. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi, les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets. En effet, l'utilisation des polymères biodégradables offre la possibilité de maîtriser la fin de vie de ces matériaux et ainsi de réduire l'impact des déchets sur l'environnement. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et augmentant le coût de main d'œuvre

[34]. Les biopolymères peuvent être employés pour confectionner des cordes et des filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [35].



**Figure 9 :** Applications des biopolymères en agriculture [19].

### I.2.5.3. Emballage

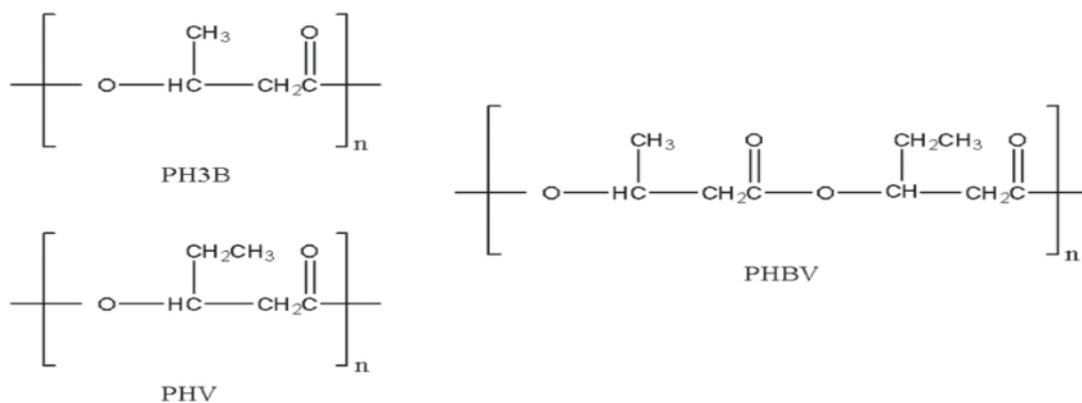
Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toute fois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produits. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [36]. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [37,38].



**Figure 10 :** Applications des biopolymères en emballage [19].

### I.2.6. Présentation du PHBV

Les polyesters naturels, produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces polymères, des polyhydroxyalcanoates (PHAs) qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoigne, sont sensibles à la dégradation par les microbes : les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHAs. Le poly3-hydroxybutyrate (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que polyester thermoplastique biodégradable. Ce polyester fut commercialisé au début des années 1980. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à plus grande échelle. Ces polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de la biosynthèse. 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) [39]. Les structures du PHB, du PHA et du PHBV sont montrées sur la figure 11 [40].



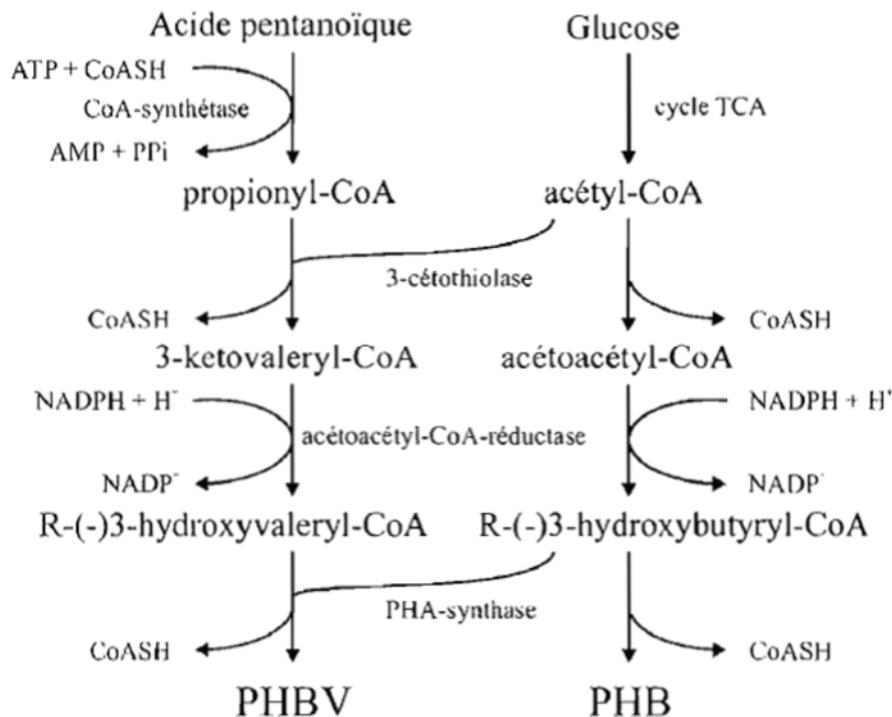
**Figure 11** : Homopolymères PHB et PHV et leur copolymère le PHBV [40].

#### I.2.6.1. Biosynthèse des PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly3-hydroxybutyrate-3hydroxyvalérate (PHBV), illustrée dans (la figure 12) débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de

L'enzyme 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 synthèse polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvalérylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [40].

La figure 12 montre le processus de biosynthèse de PHB et PHBV.



**Figure12** : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [40].

### I.2.6.2. Propriétés du PHBV

Ce matériau est résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante.

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes (soit une résistance à la chaleur supérieure à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [40].

### **I.2.6.3.Applications du PHBV**

Les applications industriels du PHBV sont variées telles que : les emballages alimentaires (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions...etc.), films, encre flexographique, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule Automobile

...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 (médicament) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Parmi ses applications dans le domaine médical 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 [41] .

Qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme sources de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité.

## **I.3.Les mélanges des polymères**

Le mélange de polymères est une méthode efficace permettant de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de modes de polymérisation [42]. Depuis le début des années 1980, de nombreux produits à base de mélanges de polymères ont été mis sur le marché alors que dans le même temps très peu de nouveaux polymères ont été développés [43].

Dans cette partie, nous nous intéresserons à plusieurs aspects des mélanges de polymères : la miscibilité, les différents types de morphologies et leur développement, la compatibilisation.

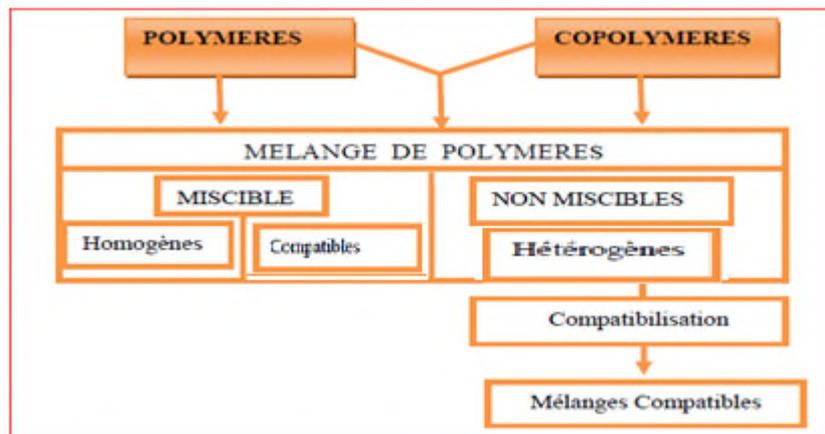
### **I.3.1.Définition des mélanges des polymères**

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [44].Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de

transformation .Ils peuvent être classifiées suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [45].

### I.3.2.Type des mélanges des polymères

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscible et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [46].



**Figure 13** : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [47].

#### I.3.2.1. Les mélanges miscibles

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

#### I.3.2.2. Les mélanges non miscibles

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

### **I.3.2.3. Les mélanges compatibles**

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

### **I.3.2.4. Compatibilisation d'un mélange polymères**

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

### **I.3.3. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques**

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être conduite généralement selon deux voies [48, 49] :

- Le mélange à l'état fondu.
- Le mélange en solution.

#### **I.3.3.1 Mélange à l'état fondu**

C'est une technique largement employée dans l'industrie afin d'obtenir des nouveaux matériaux plus performants [50]. Dans ce type de mélangeage (malaxage), la température de mélange doit être supérieure à la température de transition vitreuse (polymères amorphes) et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin pour que la dispersion soit efficace [51].

#### **I.3.3.2 Mélange en solution**

Ce procédé exploite la capacité des différents constituants (polymères) d'être solubles dans un solvant commun [51]. La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant appelé précipitant [48].

## **I.4. Mélanges de PHA avec d'autres polymères**

La littérature concernant les mélanges de polyhydroxyalcanoates avec d'autres polymères est abondante (sans toutefois égaler celle traitant des mélanges à base de PLA). Ceci s'explique par le fait que les propriétés des PHA ont besoin d'être améliorées et que le mélange de polymères constitue une méthode adaptée dans ce but (mise en œuvre facile et coûts optimisés).

Le PHB et ses copolymères ont été mélangés avec une grande variété de polymères biodégradables et non biodégradables, ayant des propriétés très diverses. Notons qu'une

grande partie des travaux menés sur les mélanges à base de PHA ont été effectués au début des années 1990 et que depuis quelques années, l'intérêt pour ces mélanges est renouvelé.

Parmi les polymères biodégradables mélangés aux PHA, on peut citer le polyoxyéthylène (POE) [52], le poly (propylène carbonate) (PPC) [53], le poly(alcool vinylique) (PVA) [54], la polycaprolactone (PCL) [55 ; 56], le poly(butylène succinate) (PBS) [57], les esters de cellulose tels que poly(butylène succinate) (PBS) [58] ou d'autres polysaccharides comme l'amidon [59]. Parmi les polymères non biodégradables, on trouve notamment le polyacétate de vinyle (PVAc) [55], le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [60], le polychlorure de vinyle (PVC) [61] et le polypropylène (PP) [62]. Cette liste est loin d'être exhaustive et les PHA ont été mélangés avec de nombreux autres polymères. Notons qu'une grande partie de ces études ont porté sur le comportement thermique, la miscibilité et la cristallisation des mélanges à base de PHB ou de PHBV. Dans la plupart des cas, les auteurs ont montré l'immiscibilité du PHB avec son partenaire de mélange [54 ; 55 ; 57], sauf avec le PEO [52] et les esters de cellulose [58].

Une autre stratégie consiste à mélanger les PHA entre eux. Une première possibilité est de mélanger ensemble des PHA de même nature, mais de tacticité différente. Par exemple, Abe et al. (1994) ont étudié la miscibilité et la morphologie de mélanges de P (3HB) isotactique et de P (3HB) atactique obtenu par polymérisation d'A-butyrolactone. D'autres auteurs ont étudié les mélanges entre PHA de structures chimiques différentes. Gassner et Owen (1996) ont travaillé sur des mélanges de PHB et de poly (3-hydroxyvalérate) (PHV), Saito et al. (2001) sur des mélanges de PHB et PHBV, et Dufresne et Vincendon (2000) se sont intéressés aux mélanges de PHB et de poly (3- hydroxyoctanoate) (PHO). Par exemple, l'ajout de poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3HB-4HB) au PHBV permet d'obtenir un matériau ductile, avec un allongement à la rupture très important : ainsi, pour un mélange PHBV/P3HB-4HB de composition 60/40, l'allongement à la rupture passe de 2,3 % à 259,9 % alors que le module élastique diminue relativement peu (de 1407 MPa à 1031 MPa) [63].

Parmi les différentes propriétés évaluées dans les études traitant des mélanges à base de PHA, la miscibilité des polymères a été beaucoup étudiée, comme nous l'avons déjà mentionné auparavant. En effet, les propriétés physiques d'un matériau à base de mélange sont très dépendantes des structures des phases. Quelques mélanges miscibles de PHA ont été obtenus avec le polyoxyéthylène (POE), la polyépichlorhydrine et le poly (acétate de vinyle) (PVAc). En revanche, les mélanges de PHA avec la polycaprolactone (PCL), le

polypropylène et les élastomères tels que les copolymères éthylènepropylène sont immiscibles. Enfin, d'autres mélanges à base PHA sont partiellement miscibles, par exemple avec le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou les esters de cellulose thermoplastiques [64]. Cependant, il est important de noter que les informations concernant la miscibilité des différents types de mélanges sont parfois contradictoires ; ceci s'explique par le fait que la miscibilité dépend de nombreux facteurs, comme le type de PHA utilisé, la masse molaire des différents polymères ou le mode de préparation des mélanges. Les mélanges à base de PHA sont préparés soit par des techniques conventionnelles de « solvant casting », souvent dans le chloroforme, soit plus rarement par des techniques de mélange à l'état fondu. En général, la miscibilité dépend de l'histoire et de la méthodologie de préparation du mélange. En outre, dans le cas des mélanges préparés par « solvant casting », la miscibilité dépend beaucoup du choix des solvants ainsi que de la vitesse d'évaporation [65].

L'influence du mélange de PHA avec d'autres polymères sur la cristallisation et la vitesse de biodégradation a été également le sujet de nombreuses études. En particulier, il a été observé que les mélanges immiscibles montraient souvent une vitesse de biodégradation plus rapide que les mélanges miscibles [66].

## **Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les polymères, en parlant sur les biopolymères, leurs propriétés, leurs structures chimiques, certaines de leurs applications. Dans la deuxième partie, nous avons présenté les différents mélanges existants et le mélange PHA avec les autres polymères en particulier.

## Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux, les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour la fabrication des films (mélange PHBV/PP).

### II.1. Présentation des produits utilisés

#### II.1.1. PHBV

Le polymère utilisé est le Polyhydroxyalcanoate (**GRADE : PHI 002**), issue à plus de 90% (selon la norme ASTM D6866) de ressources végétales annuellement renouvelables. Le PHI 002 est recyclable, compostable industriellement selon la norme **ASTM D6400** et spécifiquement élaboré pour les applications d'injection moulage.



**Figure14** : Les granulés du PHBV vierge

**Tableau 5**: Propriétés du PHBV [67].

	Méthode	Unité	Valeur
<b>Propriétés Générales</b>			
Densité	ISO 1183	/	<b>1,25</b>
MFI (190°C ; 2,16 kg)	ISO 1133	g /10 min	<b>5-15</b>
Propriétés optiques	/	/	<b>Opaque</b>
<b>Propriétés thermiques</b>			
Température de fusion	DSC	°C	<b>170-176</b>
HDT Méthode B120	ISO 75-2	°C	<b>73</b>
Vicat méthode A50	ISO 306	°C	124
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Contrainte de traction au seuil élastique	ISO 527	MPa	31
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	39

Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	2
Module en flexion	ISO 178	MPa	<b>3520-4170</b>
Choc Charpy (entaillé)	ISO 179	Kj /m <sup>2</sup>	<b>1,3</b>
Dureté (15s)	ISO 868	Shore D	<b>76</b>

**II.1.2. Polypropylène**

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



**Figure 15:** Les granulés du PP vierge

Les principales propriétés de ce polypropylène, telle qu’elles sont présentées sur la fiche technique du fournisseur, sont résumées dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P) [68].

Propriétés typiques	Norme	Unité	Valeur
<b>Propriétés physiques</b>			
Indice de fluidité (230°C, 2.16 kg)	ISO 1238	g/10 min	3
Densité	ISO 1183		0,9
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Module de flexion	ISO 790A	MPa	1480
Contrainte au seuil d’écoulement	ISO 638	MPa	35
Allongement au seuil d’écoulement	ISO 638	%	11,5
Résistance aux chocs Izod (Notched) à 23°C	ISO 256	J/m	35

Dureté shore D	ISO 785	Rockwell	102R
<b>Propriétés thermiques</b>			
Point de fusion		°C	175
Point de ramollissement Vicat (9.8 N)	ISO 1525B	°C	155

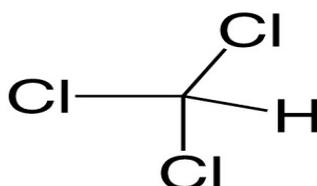
### II.1.3. Chloroforme

Le chloroforme est un solvant utilisé pour préparer la solution à base de PHBV.

Le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

**Tableau 7:** Caractéristiques de chloroforme

Formule général	CHCl <sub>3</sub>
Masse moléculaire : M	119.38 g/mol
Température d'ébullition	61.2°C
Densité	1,478 g/cm <sup>3</sup>



**Figure 16:** Structure moléculaire du chloroforme.

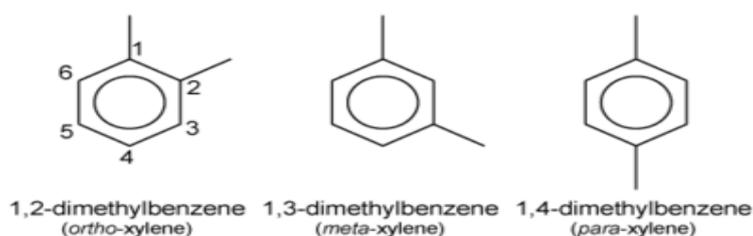
### II.1.4. Xylène

Le solvant utilisé pour préparer la solution polymérique à base de PP .

Le xylène ayant les caractéristiques suivantes :

**Tableau 8 :** Caractéristiques de xylène

Formule général	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Masse moléculaire : M	106.17 g/mol
Température d'ébullition	137-143°C
Densité	0.86 g/cm <sup>3</sup>



**Figure 17:** Différente structure moléculaire du xylène.

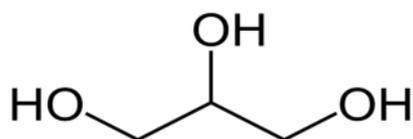
### II .1.5. Glycérol

Le plastifiant utilisé pour cette expérimentation c'est le glycérol.

Le glycérol ayant les propriétés suivantes :

**Tableau 9 :** Caractéristiques de glycérol

Formule général	$C_3H_8O_3$
Masse moléculaire : M	92,09 g /mol
Température d'ébullition	290°C
Densité	1, 26g /cm <sup>3</sup>



**Figure 18:** Structure moléculaire du glycérol

## II.2. Matériels et produit utilisées

- Les verreries (bêcher, boites à pétrir) ;
- La balance ;
- Agitateur magnétique ;
- Plaque chauffantes ;
- Le thermomètre ;
- PHBV ;
- PP ;
- Xylène ;
- Chloroforme ;
- Glycérol (plastifiant).

### **II.3. Techniques de caractérisation**

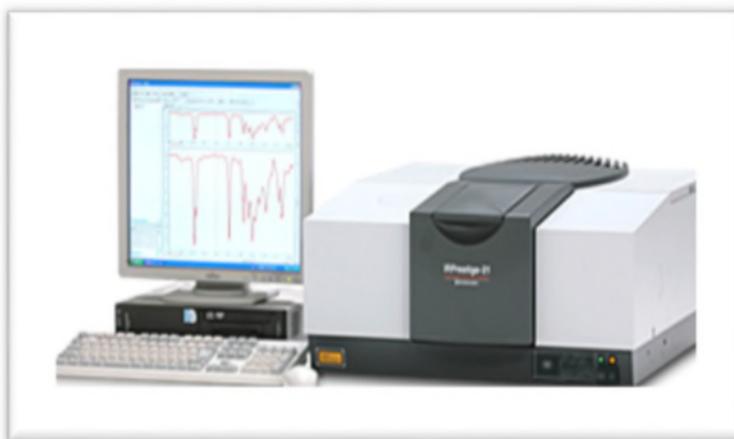
#### **II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit:

Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S (voir la figure 19), piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et dans la région 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>.

L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films [69].



**Figure 19** : Appareil d'analyse IRTF.

#### **II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)**

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

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants [70].

La décomposition thermique des formulations étudiées a été enregistrée dans un intervalle de température 25-700 °C à 10°C/mn et sous flux d'azote à l'aide d'un appareil SETARAM TG-DTA92.



**Figure 20 :** L'appareil d'analyse ATG/DTG.

#### **II.4. Elaboration des mélanges PHBV/PP**

Dans cette partie expérimentale, nous avons préparés des mélanges de solutions de (PHBV/PP) à différents pourcentages (%), (80 /20), (70/30), (60/40) et (50/50).



**Figure 21:** Mélange des solutions (PHBV/PP).

Les différentes formulations utilisées sont résumé dans le tableau suivant :

**Tableau 10** : Différentes formulations préparées

Formulations	PHBV/PP	PHBV(g)	PP(g)	Xylène (ml)	Chloroforme (ml)
PHBV <sub>100</sub>	-	1	-	-	100
PP <sub>100</sub>	-	-	1	100	-
PHBV <sub>80</sub> /PP <sub>20</sub>	80/20	0,8	0,2	20	80
PHBV <sub>70</sub> /PP <sub>30</sub>	70/30	0,7	0,3	30	70
PHBV <sub>60</sub> /PP <sub>40</sub>	60/40	0,6	0,4	40	60
PHBV <sub>50</sub> /PP <sub>50</sub>	50/50	0,5	0,5	60	40

#### II.4.1. La préparation des blends polymériques sans plastification

##### A. La préparation de la solution PHBV

Dans un bécher on met une quantité de PHBV (Tableau 10), en ajoutant une quantité de chloroforme avec agitation à chaud à température 62°C pendant 3 h.

##### B. La préparation de la solution PP

Dans un bécher on met une quantité de PP (Tableau 10), en ajoutant une quantité de xylène avec agitation à chaud à température 140 °C pendant 2h.

##### C. La préparation de la solution PHBV/ PP

Dans un bécher on met le mélange de deux solutions PHBV/ PP avec agitation pendant 10 minute. Ensuite, la solution obtenue est versée dans des boîtes à pétrir et laissées à la température ambiante pendant 24h pour permettre l'évaporation totale du solvant, le film obtenue est facilement décollé.

#### II.4.2. La préparation des blends polymériques avec plastification

##### A. La préparation de la solution PHBV

Dans un bécher on met une quantité de PHBV (voir le tableau 10), en ajoutant une quantité de chloroforme avec agitation à chaud à température 62°C pendant 3 h.

##### B. La préparation de la solution PP

Dans un bécher on met une quantité de PP (voir le tableau 10), en ajoutant une quantité de xylène avec agitation à chaud à température 140°C pendant 2h.

##### C. La préparation de la solution PHBV/ PP

Dans un bécher on met le mélange de deux solutions PHBV/ PP, en ajoutant 1ml de glycérol avec agitation pendant 10 minute. Ensuite, la solution obtenue est versée dans des

boites à pétrie et laissées à la température ambiante pendant 24h pour permettre l'évaporation totale du solvant, le film obtenue est facilement décollé.

**Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de découvrir les matériaux, produits pour la fabrication des films et définir les différentes techniques d'analyse (IRTF, ATG/DTG).

## Chapitre III : Résultats et Discussions

Ce dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions des différentes techniques de caractérisations des mélanges de PHBV/PP effectués au long de ce travail.

### III.1. Analyse des mélanges PHBV/PP par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

Le changement de la structure du mélange PP/PHBV est suivi par le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les spectres IRTF du PP et du PHBV et de leurs mélanges sont présentés en Figure 22, 23 et 24, respectivement.

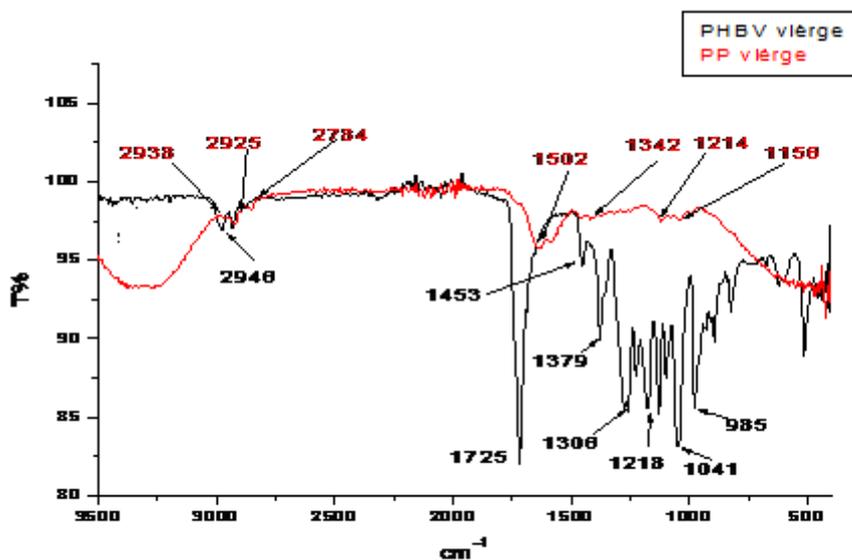


Figure 22 : Spectre IRTF du PHBV et du PP vierges.

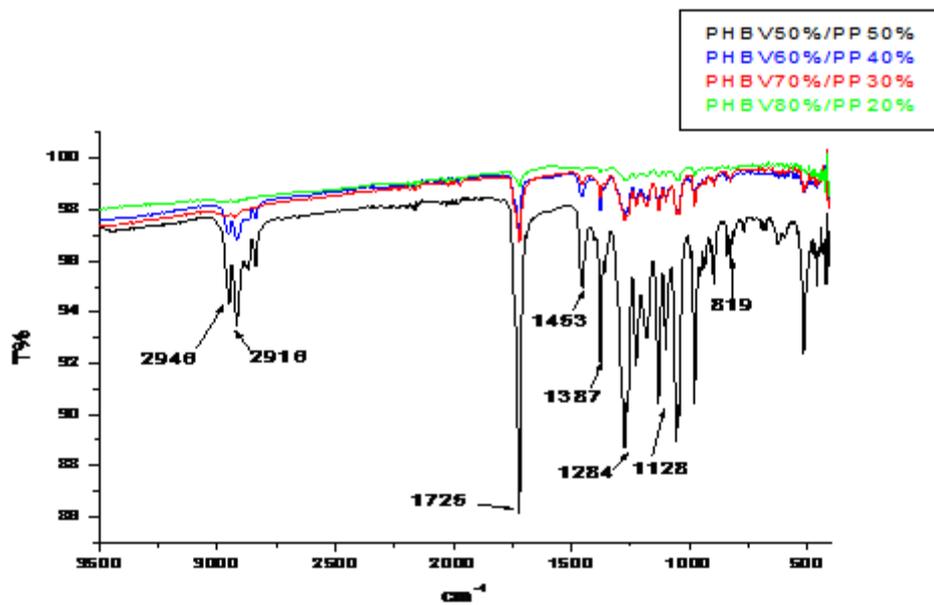


Figure 23 : Spectres IR-TF des mélanges PHBV/PP à différentes compositions.

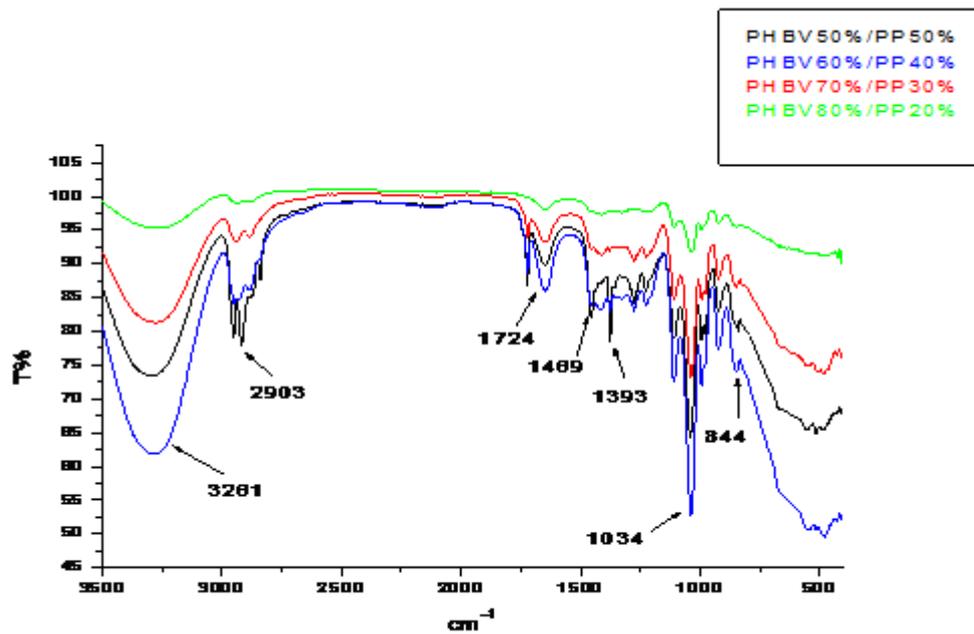


Figure 24 : Spectres IR-TF des mélanges PHBV/PP (plastifié) à différentes compositions.

D'après la Figure 22, le spectre IR-TF du PHBV pur révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, à savoir :

- Une bande large avec un pic centré à  $2946\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_3$ .
- Une large bande centrée à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'absorption des groupements carbonyles ( $\text{C=O}$ ) des esters présents dans le PHBV.
- Une très large bande avec des pics à  $1453$ ,  $1379$  et  $1306\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations de déformation du  $\text{CH}_3$ , à l'élongation du groupement C-O et à la vibration de la liaison C-O-H, respectivement.
- Une série de pics entre  $800$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C et C-H et la bande cristalline C-O-C [71,72 ,73].

Concernant le spectre du PP pur (Figure 22) révèle aussi la présence de plusieurs bandes d'absorption on cite :

- Une bande large avec un pic centré à  $2938\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_3$ .
- Une très large bande avec des pics à  $2925$  et  $2784\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations d'élongation asymétrique des groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ .
- Une série de pics entre  $1502$  et  $1342\text{ cm}^{-1}$  correspondants à la déformation symétrique de groupement  $\text{CH}_3$  et déformation de cisaillement de groupement  $\text{CH}_2$ .
- Une série de pics entre  $1200$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de déformations en élongations des liaisons C-C et C-H [17].

Les spectres des mélanges PP/PHBV à différentes compositions (Figure 23) montrent les bandes caractéristiques des deux homopolymères (PP et PHBV) il y a changement remarquable ce qui indique l'absence de toute interaction entre ces deux matériaux [71,72 ,73].

Les spectres des mélanges PP/PHBV plastifié avec du glycérol sont présentés en figure 24, montrent des bandes correspondantes au groupement époxyde, positionnées à  $990$ ,  $910$  et

844  $\text{cm}^{-1}$ , une bande relative au groupement C=O à 1724  $\text{cm}^{-1}$ , en plus des bandes caractéristiques du polypropylène.

Les spectres des mélanges plastifiés montrent plusieurs changements, les plus importants étant :

- ✓ L'apparition d'une nouvelle bande dans la région 3261  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribué à des groupements hydroxyle liée (-OH). Cette dernière à une intensité de PHBV<sub>60</sub>/PP<sub>40</sub> plus grande on le comparant aux autres mélanges.
- ✓ Augmentation de l'intensité de la bandes du groupement carbonyle (C=O) du mélange PHBV<sub>60</sub>/PP<sub>40</sub> (1724  $\text{cm}^{-1}$ ) on le comparant aux autres mélanges.

Tous ces changements confirment l'existence d'interaction entre les fonctions des groupements du mélange PP/PHBV et le plastifiant (glycérol) [71,72 ,73].

### III.2.Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

La stabilité thermique est définie comme la température maximale supportée par le matériau sans perte de masse irréversible. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG) de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics.

Les figures 24, 25, 26 et 27 illustrent, respectivement, les courbes de décomposition thermique (TG) et les courbes de leurs dérivées du Premier ordre (DTG) pour le PP, PHBV et leur mélange, les températures caractéristiques les plus importantes des différents matériaux sont résumées dans le tableau 11.

**Tableau 11** : Résultats thermique de l'ATG/DTG des mélanges PHBV/PP plastifiés et non plastifié.

Compositions	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	V <sub>max</sub> (%/min)	Résidus (%)
PP Pur	421	434	440	3.41	0.85
PHBV Pur	262	272	280	1.17	1.35
PHBV <sub>60</sub> /PP <sub>40</sub>	185	270	270	3.2	1.25
PHBV <sub>50</sub> /PP <sub>50</sub>	200	285	272	2.8	0.96
PHBV <sub>60</sub> /PP <sub>40</sub> plastifié	240	250	255	1.9	0
PHBV <sub>50</sub> /PP <sub>50</sub> plastifié	240	260	268	1.65	0

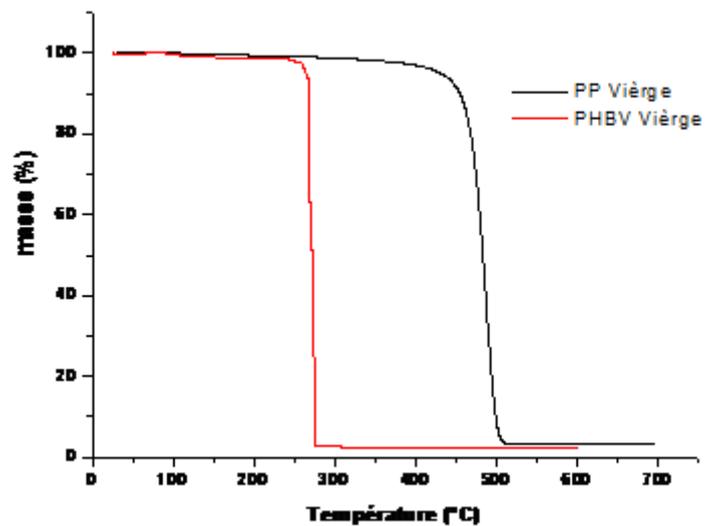


Figure 24: Thermogrammes ATG du PHBV et PP vièrge

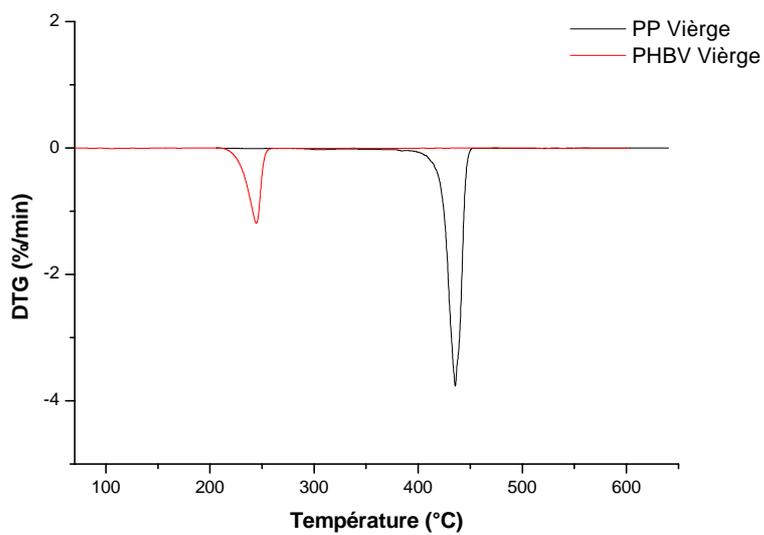
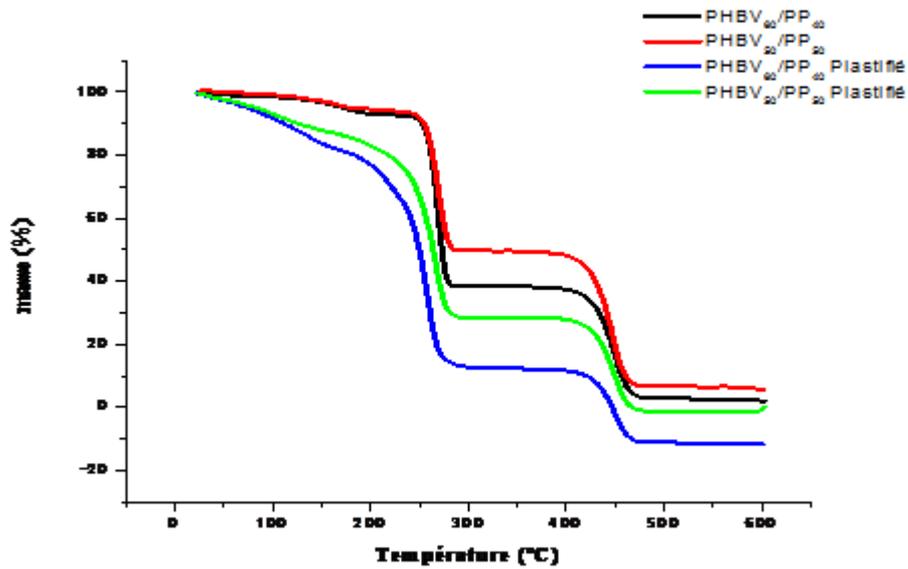
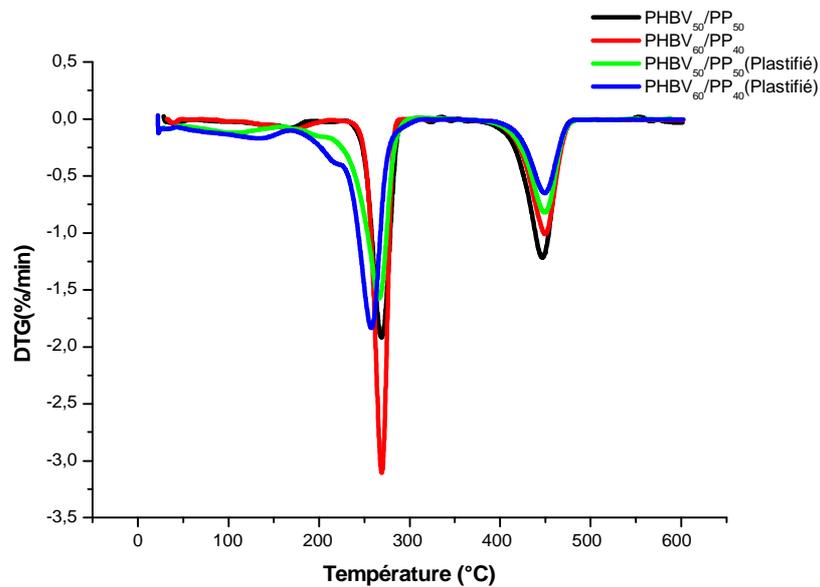


Figure 25: Thermogrammes DTG du PHBV et PPvièrge



**Figure 26 :** Thermogrammes ATG des mélanges (PHBV/PP) en absence et en présence d'un plastifiant.



**Figure 27 :** Thermogrammes DTG des mélanges (PHBV/PP) en absence et en présence d'un plastifiant.

Sur la figure 24 la perte de masse du PP et de PHBV a eu lieu à une seule étape régulière, pour atteindre vers la fin de très faibles masses qui sont de l'ordre de 0,85 pour le PP et 1,35 pour le PHBV ces résultats sont confirmés en figure 25 par la présence d'un seul pic dans la courbe DTG correspondante, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés en littérature [74,75].

En examinant les résultats du tableau 11, il peut être remarqué que le PP se montre plus stable que le PHBV ou la différence entre les températures correspondantes au début de leur dégradation est d'environ 80°C pour le PP ( $T_5 = 421^\circ\text{C}$ ) et de ( $T_5 = 262^\circ\text{C}$ ) pour le PHBV, d'autre part, la décomposition du PP a eu lieu sur un intervalle de température plus grand que celui du PHBV, ce qui indique que la réaction de décomposition du PHBV est plus rapide que celle du PP. Donc la dégradation thermique du PHBV aboutit à une grande perte de masse de (96%) que le PP (98%).

D'après les littératures [76, 77, 78], la dégradation thermique du PP se produit par un clivage aléatoire des chaînes et suit un mécanisme radicalaire. Les principaux produits de pyrolyse sont des séries homologues d'alcènes, d'alcane et des diènes [79]. Cependant la dégradation du PHBV est plus complexe sa dégradation à des températures supérieures à 200 °C comprend des réactions de trans-estérification intramoléculaire, qui conduisent à la formation des oligomères cyclique et acrylique, ainsi que des et fragmentation qui conduisent à l'acétaldéhyde et au dioxyde de carbone.

Concernant les mélanges PHBV/PP, les courbes thermogravimétriques démontrent pour toutes les compositions, un processus de dégradation en deux étapes, confirmé par les courbes DTG (figure 27) par la présence de deux pics distincts. La température du premier pic de décomposition se trouve à proximité du pic du PHBV pur alors que le 2<sup>ème</sup> pic est proche de celui du PP pur. Ainsi la perte de masse initiale du mélange PHBV/PP est principalement due à la décomposition du PHBV tandis que la deuxième étape de dégradation thermique est due à la décomposition du PP. De telles constatations ont été faites au cours de la dégradation thermique des mélanges étudiés par [80, 81], ces auteurs suggèrent que la dégradation thermique de chaque composant des mélanges étudiés se fait indépendamment c'est-à-dire qu'elle n'est pas affectée par la présence de l'autre composant.

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

Les courbes ATG et DTG des formulations plastifiées sont présentées en figure (26, 27), nous observons clairement que les profils de dégradation thermique suivent une même tendance (deux pertes de masse). D'après les résultats du tableau 11 on remarque que l'ajout de plastifiant aux mélanges PHBV<sub>60</sub>/PP<sub>40</sub> et PHBV<sub>50</sub>/PP<sub>50</sub> conduit à une baisse de température de début de dégradation ( $T_d$ ), et cette diminution augmente avec l'augmentation de la quantité de PHBV. Ceci est dû à la souplesse des mélanges PHBV/PP plastifiés, ces derniers possèdent une température de décomposition très inférieure à celle des mélanges PHBV/PP non plastifiés.

### Conclusion générale et perspectives

Cette étude porte sur l'élaboration et caractérisation de mélange à base d'un biopolymère qui est le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV et d'un polymère polypropylène (PP) à différents pourcentages (%) (80 /20), (70/30), (60/40) et (50/50).

L'élaboration des films a été réalisée au sein de laboratoire par la méthode en solution dite casting dans des conditions simples, deux types de mélange qui ont été préparés : le mélange PHBV/PP plastifié et le mélange PHBV/PP non plastifié.

Différentes analyses ont été réalisées sur les différents échantillons pour l'évaluation des propriétés obtenues. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectroscopie infrarouge à la transformée de Fourier (IRTF), analyse thermogravimétriques (ATG/DTG).

Au terme de cette étude, les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ La spectroscopie infrarouge (IRTF) des mélanges PHBV/PP non plastifiés a montré l'absence de toute réaction dans ces mélanges alors que les spectres des mélanges PHBV/PP plastifiés ont mis en évidence l'existence d'interaction entre les différents constituants. De telles interactions préviennent des réactions entre les groupes fonctionnels du plastifiant.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique a montré que la dégradation du PP et de PHBV se fait en une seule étape alors que celle des mélanges se réalise en deux étapes. Ceci a été aussi confirmé par les courbes DTG correspondantes aux différentes formulations qui ont indiqué des températures de la dégradation maximale vers 421°C pour le PP et vers 262°C pour le PHBV. Ainsi, le PP possède une grande stabilité thermique comparée au PHBV. Concernant les mélanges PP/PHBV non plastifiés, ils possèdent aussi une stabilité thermique comparée aux mélanges plastifiés.

### **Perspectives**

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

Il en sera indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisations comme :

- ✓ L'analyse diffraction des rayons X (DRX).
- ✓ L'analyse microscopie électronique à balayage (MEB).

### Références bibliographiques

- [1] M. Fontanille, Y. Ghanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 3<sup>ème</sup> édition, ed : DUNOD 2013.
- [2] E. Encarta, M.C. Lounis, S.Nessakh, *Etude d'un nanocomposite à base de polychlorure de vinyle/montmorillonite*, mémoire d'ingénieur d'état en génie chimique, 2005.
- [3] M. Fontanille, Yves Ghanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2002.
- [4] Marc Carrega, *Matériaux polymère* Dunod, Paris, 2000.
- [5] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères I. Structure, fabrication, emploi*, tome I, 2005.
- [6] M. Fontanille, J. P. Vairon, *Polymérisation, technique de l'ingénieur*.
- [7] B. Hassiba, *mémoire DEUA, Université de Bejaia*.
- [8] S. Patrich, *Matériaux polymères organiques (I), Vocabulaire des matières plastiques*, 2002.
- [9] G. Champetier, *Chimie industriel*, Dunod, Bordas, Paris, 1997.
- [10] S.Y Huang, D.W Lipp; *Floculants (organics, overview), Polymère material encyclopedia, (CD-ROM), CRC Press Inc, 1996*.
- [11] P.B. Bowden, R.J. Young, *Deformation Mechanisms In Crystalline Polymers, Journal of materials science, Vol.9, p 2034-2051, 1974*.
- [12] A. Keller, D.P. Pope, *Identification Of Structural Processes In Deformation Of Polyethylene, Journal of materials science, Vol.6, p 453-478, 1971*.
- [13] G. Romano, R. Russo, V. Vittoria, *Influence Of Aging On The Mechanical Properties Of Smectic Polypropylene, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Vol.37, p 841-850, 1998*.
- [14] B. Zhang, J. Chen, X. Zhang, C. Shen, *Crystal Morphology And Structure Of  $\beta$ -Form Of Isotactic Polypropylene Under Supercooled Extrusion, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, p 3255–3264, 2011*.
- [15] M. Kakudo, N. Kasai, *X-Ray Diffraction By Polymers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972*.
- [16] S. Nishimoto, T. Kagiya, *Material Design of Radiation Resistant Polypropylene: Part II, Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment, Polymer Degradation and Stability, Vol. 14, p199–208, 1986*.

## Références bibliographiques

---

- [17] M.T. BENANIBA, *par du dioxyde de titane : role du traitement thermiques et de l'épaissur, Thème Amélioration des propriétés thermiques mécaniques et physiques d'un composite à base de polypropylène chargé magister université FERHAT ABBAS – SETIF1, 2014.*
- [18] U. Sepperumal, M. Markandan, *Growth Of Actinomycetes And Pseudomonas Sp., Biofilms On Abiotically Pretreated Polypropylene Surface, European Journal of Zoological Research, Vol.3, p 6-17, 2014.*
- [19] <https://www.image> sur les applications des polymères.
- [20] F. JBILOU, P. DEGRAEVE, I. SEBTI, *Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables Claude Bernard Lyon 1, 2012*
- [21] M. AUDENAERT, *les bioplastiques de performance, ArkemaRnew,- Mont-St-Aignan, 12/1/211.*
- [22] F. JBILOU, P. DRGRAEVE, I. SEBTI, *Synthèses sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.*
- [23] S. GAUDIN, *Etude de durabilité photo chimique de composites bois-polymères biodégradables , thèse doctorat université Blaise Pascal, le 29 octobre 2008.*
- [24] L. Avérous *Biodégradabl polymer, 2012.*
- [25] O. B. Aimesther, *Analyse, extraction et récupération de poly-3- hydroxybutyrate présent dans la biomasse, université de Québec à Montréal, 2008.*
- [26] Q.NINA, *les bioplastiques, caractéristiques et réglementation, Fiche technique.*
- [27] H. Rabetalika, M. Paquot, *les polymères issus du végétal : Matériaux à propriété spécifiques pour des applications ciblés en industrie plastique, service, 2008.*
- [28] N. JARROUX, *les biopolymères : différentes familles propriétés et, université d'Evry Val d'Essonne. Le 10 October, 2008.*
- [29] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, *Present and future development in plastics from biomass, Biofuels Bioproducts and Biorefining, 4,25-40, 2010.*
- [30] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, *Mechanical Recycling of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends J Polym Environ, 22, 449–459, 2014.*
- [31] Y. M. Corre, S. Bruzaud, J.L. Audic, Y Grohens, *Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study. Polymer Testing, 31,226–235, 2012.*

## Références bibliographiques

---

- [32] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud, Y. Grohens, *Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1751–1758, 2010.
- [33] LT. Lim, R. Auras, M. Rubino, *Processing technologies for poly (lactic acid)*. *Prog Polym Sci*, 33,820–852, 2008.
- [34] K.Sudesh, H. Abe, Y. Doi, *Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters*. *Prog Polym Sci*, 25,1503–1555,2000.
- [35] I. Noda, PR. Green, MM. Satkowski, LA. Schechtman, *Preparation and properties of a polyhydroxyalkanoate copolymers*. *Biomacromolecules*, 6,580–586, 2005.
- [36] GQ. Chen, Q. Wu, *The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials*. *Biomaterials*, 26, 6565–6578, 2005.
- [37] J. Lee, S. McCarthy, *Biodegradable Poly (lactic acid) Blends with Chemically Modified Polyhydroxyoctanoate Through Chain Extension*. *J Polym Environ*, 17,240–247, 2009.
- [38] Y-M. Corre, S. Bruzaud, J-L Audic, Y. Grohens, *Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study*. *Polymer Testing*, 31,226–235,2012.
- [39] D. RUTOT, P. DUBOIS, *Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain*. *Chimie nouvelle*, 2004.
- [40] A. BETANCOURT, *Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse*, Université du Québec à Montréal, 2008.
- [41] [www.Biomatera.com](http://www.Biomatera.com).
- [42] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Strategies for compatibilization of polymer blends*, *Progress in Polymer Science*, 23,707-757,1998.
- [43] Y. Germain, M. Glotin, *Introduction à l'optimisation des alliages de polymères*, dans *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut national polytechnique de Lorraine, 211-223, 1995.
- [44] L. A. UTRACKI, *Melt flow of polymer blends*, *Polym. Eng. and Sci*, Vol. 123, N° 11, 1983.
- [45] M. M. Coleman, J.F.Graf, P.Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Paris: Technomic, 1991.
- [46] D. R. PAUL et J. W. BARLOW, *Polymer blends or alloys*, international plastics Exposition Conference, Chicago, 1979.
- [47] W. J. WORK, K. HORIE, *Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials*, *Pure Appl. chem.*, Vol. 76,2004.

## Références bibliographiques

---

- [48] M. Nobelen, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, 2006.*
- [49] M. Fontanille, J.P. Vairon, *Techniques de l'Ingénieur, A 3040-4, 1996.*
- [50] D. Ramiro, G. Gabriel, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, *Polymer, 0 42, 7831, 2001.*
- [51] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Techniques de l'Ingénieur, A 3042, 2002.*
- [52] Avella M, Martuscelli E, *Poly-D (-) (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behavior, Polymer, 1988.*
- [53] S. Peng S, Y. An, C. Chen, B. Fei , Y. Zhuang, L. Dong, *Miscibility and crystallization behavior of poly(3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(propylene carbonate) blends, Journal of Applied Polymer Science, 2003.*
- [54] Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chujo, *Thermal behaviour and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends, Polymer, 1992.*
- [55] Y. Kumagai, Y. Doi, *Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly (3-hydroxy butyrate) with poly (\_-caprolactone), poly (1, 4-butylene adipate and poly (vinyl acetate), Polymer Degradation and Stability, 1992.*
- [56] B.O. Kim, S.I. Woo, *Compatibilizing capability of poly (A-hydroxybutyrate-co-caprolactone) in the blend of poly (A-hydroxybutyrate) and poly (\_-caprolactone), Polymer Bulletin, 1998.*
- [57] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, *Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization, Polymer, 2003.*
- [58] M. Scandola, G. Ceccorulli, M. Pizzoli, *Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters, Macromolecules, 1992.*
- [59] M. Kotnis, G. O'Brien, J. Willett, *Processing and mechanical properties of biodegradable poly (hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions, Journal of Environmental Polymer Degradation, 1995.*
- [60] N. Lotti, M. izzoli, G. Ceccorulli, M. Scandola, *Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates, Polymer, 1993.*
- [61] S. Choe, J. Cha, S. Lee, J. Yoon, H. Choi, *Miscibility of poly (3-hydroxybutyrate-co 3-hydroxyvalerate) and poly(vinyl chloride) blends, Polymer, 1995.*
- [62] A.Marcilla , J. Garcia-Quesada, M. Lopez, E. Gil, *Study of the behavior of blends of a poly (hydroxybutyrate-valerate) copolymer, polypropylene, and SEBS, Journal of Applied Polymer Science, 2009.*
- [63] X. Wang, Z. Chen, X. Chen, J. Pan, K. Xu, *Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(3-*

## Références bibliographiques

---

hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010.

[64] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Review - Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *Journal of Materials Science*, 2000.

[65] C.S. Ha, W.J. Ch, Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends, *Progress in Polymer Science*, 2002.

[66] H.Verhoogt,B. Ramsa,B. Favis, Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s, *Polymer*, 1994.

[67] FICHE Technique NaturePlast PHI 002.

[68] N. HAMOUR, *Elaboration et Caractérisation des Composites Polypropylène/Fibre d'alfa*, thèse doctorat université A. MIRA DE BEJAIA.

[69] S. LASMI, *Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silic*, université setif-1, 2014.

[70] Y. MAROIS, Z.ZHANG, M.VERT, et COLL, *J.BIOMED. MATER. Res*, (2000).

[71] Y. X. WANG, X. L. WANG, Y. Z. WANG, *Biodégradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting condition*, *Polymer Testing*, 30 372-380, 2011.

[72] Y. XUANWENG, Y. INGWANG, X. LIWANG, Y. ZHONGWANG, *Biodégradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition*, 29 579-587, 2010.

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

[74] M. Deroiné, A. Duigou, Y. Corre, P. Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud, *Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate)*, 105,237-247, *Polymer Degradation and Stability*, 2014.

[75] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. Martinez. Juan, *Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour*, study and characterization of composites materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 1382-1394, 2011.

[76] X. Li, Hhang, J. Li, L. Su, J. Zou, S. Komarneni, Y. Wang, *Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene*, *Applied Catalysis A General* 455, 114-121, 2013.

## Références bibliographiques

---

- [77] R. Zong, Z. Wang, N. Liu, Y. Hu, G. Liao, *Thermal degradation Kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene*. *Journal of applied polymer science*, 98(3), 1172-1179, 2005.
- [78] J. Borah, T. Chaki, *Effect of organo-montmorillonite addition on the dynamic and capillary rheology of LLDPE/EMA blends*. *Applied Clay Science*, 59, 42-49, 2012.
- [79] C. Smith, *Les mesures pyrolyse*, In: *Recueil des techniques instrumentales pour la chimie analytique*, 1997.
- [80] M. Omura, Y. Shirai, H. Nishida, T. Endo, *Thermal degradation behavior of poly (lactic acid) in a blend with polyethylene*. *Industrial engineering chemistry research*, 45(9), 2949-2953, 2006.
- [81] A. Grisa, M. Zeni, *Structural Analysis of (LDPE) and (HDPE) Films Biodegraded in Sanitary Landfill-II Macromolecular Syposia*, 245-246(1), 607-610, 2006.

## Résumé

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

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

**Mot clés :** PHBV, PP, polymères, blende.

## Abstract

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

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

**Key words:** PHBV, PP, polymers, blend.