

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Polymères et composites

Thème

**Etude de la biodégradation des mélanges PHBV/PEBD
en présence d'un compatibilisant**

Présenté par :

OUKALA Fahima

RAMDANI Dyhia

Promotrice :

Nabila ROUBA

MCA

UAMB

Co-Promoteur :

Abderrahmane HABI

Professeur

UAMB

Promotion 2019-2020

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions chaleureusement, Dr **Nabila ROUBA** et Pr **Abderrahmane HABI** de nous avoir proposé ce thème et de nous avoir encadré.

Nous tenons à remercier Mm **Hammour** qui nous a honorés en acceptant d'être Présidente de ce jury. Un remerciement particulier aussi au Mr **kerkour** qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous tenons également à remercier Dr **Ahmed Heddad** du centre CRTI – Cheréa de nous avoir permis de réaliser les caractérisations par IRTF.

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

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

C'est avec un brin de nostalgie que nous tournons la dernière page de ce travail.

Dédicaces

A mon père

Qui m'a toujours transmis l'amour de la science et l'envie du savoir, et qui m'a guidé dans cette voie avec toute son affection. Je rends grâce à Dieu pour ses bienfaits et pour sa bienveillance

A ma mère

Qui par son optimisme et son amour m'a toujours encouragé sur la voie du Succès Je ne saurais vous exprimer par ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour vos sacrifices consentis.

Que dieu vous réserve bonne santé et longue vie.

A mes frères qui sont chers a mon cœur

Khellaf, Ideris et Adel

A mes sœurs qui sont chères a mon cœur

Souad, Rabiaa et Hannane

A mes belles sœurs

Yassmina, hayet et chafiaa

A mes nièces

Sissa, Malek, Serina, Aya et Adidi

A mes neveux

Adem, Anis, Rayen, Amir et Aris

A mon cher ami

Hani

A mes copines

Mayssa, Hannane, wardia et nouna

A ma binôme Fahima

Et toute sa famille

Je dédie ce travail

« **DYHIA** »

Dédicaces

A mon père

Qui m'a toujours transmis l'amour de la science et l'envie du savoir, et qui m'a guidé dans cette voie avec toute son affection. Je rends grâce à Dieu pour ses bienfaits et pour sa bienveillance

A ma mère

Qui par son optimisme et son amour m'a toujours encouragé sur la voie du Succès Je ne saurais vous exprimer par ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour vos sacrifices consentis.

Que dieu vous réserve bonne santé et longue vie.

A mes frères qui sont chers a mon cœur

Azdine, Nabil, Ferhat et Fahem

A mes sœurs qui sont chères a mon cœur

Samra, Samira, Lilia et Mellissa

A mes belles sœurs

Nassira, Faroudja et Siham

A mes nièces

Houda et Rihane

A mes neveux

Raouf, Rayen ,Housseem ,Iounes et Islem

A mon fiancé

Khaled

A mes copines

Mayssa, Hakima, sylvia, nouna et Dyhia

A ma binôme DYHIA

Et toute sa famille

Je dédie ce travail
« FAHIMA »

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I. les polymères non biodégradables	4
I.1.1. Structure et types de polyéthylène	4
I.1.2. Synthèse de PEBD	5
I.1.3. Propriétés de PEBD	6
I.1.4. Transformation de PEBD	7
I.1.5. Application de PEBD	7
I.2. Les polymères biodégradables	8
I.2.1. Classes des polymères biodégradables	8
I.2.2. Propriétés des biopolymères	10
I.2.3. Avantages et inconvénient des biopolymères	12
I.2.4. Applications des polymères biodégradables	12
I.2.5. Le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)	13
I.2.5.1. Synthèse de PHBV	14
I.2.5.2. Les caractéristiques et les propriétés de PHBV	15
I.2.5.3. La dégradation de PHBV	16

Chapitre II : Mélanges des polymères

II.1. Morphologie de mélange	17
II.2. Stratégie de comptabilisation de mélanges polymères	19
II.2.1. Compatibilisation par l'ajout d'une nanocharge	20

II.2.2.Compatibilisation par l’ajout d’un agent compatibilisant	20
II.2.3.Compatibilisation par copolymérisation	20
II.3.Mélanges PLA/PEBD	20
II.4.Les Mélanges PE/PP Sans Compatibilisant	22
II.4.1.Morphologie des mélangés polyéthylène – polypropylène	23
II.4.2.Cinétique de cristallisation	23
II.4.3.Comportement Mécanique	24
II.5.Mélanges PE/PP avec additifs.....	24
II.5.1.Addition de peroxyde	24
II.6.Mélanges PA/PE en présence d’un compatibilisant (terpolymère 80% ethylene – 20% acide méthacrylique et acrylate d’isobutyle)	25
II.7.Propriétés des mélanges PHBV/Polymères	26

Chapitre III : la biodégradation

III.1.Définition de la biodégradation	29
III.2.Mécanismes de biodégradation	29
III.3.Les facteurs influençant la biodégradation	32
III.3.1.Facteurs liés à l’environnement	32
III.3.2.Facteurs liés à la nature du polymère.....	35
III.4-Évaluation de la biodégradation	36

Chapitre IV : Protocole expérimental

IV.1.Matériaux utilisés	37
IV.1.1.Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV).....	37

IV.1.2. Polyéthylène basse densité (PEBD).....	38
IV.1.3. Agent compatibilisant : Agent compatibilisant : Polyéthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anhydride maléique (PE-Eac-AM).....	38
IV.1.4. Nanocharge Cloisite 30B (C30B).....	38
IV.2. Formulations et mise en œuvre.....	39
IV.3. Techniques d'analyse.....	40
IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	41

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	41
Conclusion	48

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Figure I.1 : la structure chimique de PE	5
Figure I.2 : Classement des polymères biodégradables selon Averous	9
Figure I.3 : La structure chimique de PHBV	14
Figure I.4 : Biosynthèse du PHB et du PHBV	15

Chapitre II : Mélanges des polymères

Figure II.1 : Différents types de morphologie de mélanges immiscibles	18
Figure II.2 : l'effet de la composition sur le module en traction.....	24
Figure II.3 : Schéma de la structure coeur-écorce de mélanges injectés.	25

Chapitre III :La biodégradation

Figure III.1 : Edifice tridimensionnel d'une enzyme	31
Figure III.2 : Modèle clef- serrure des complexes enzyme-substrat.....	33

Chapitre IV : Protocole expérimental

Figure IV.1 : Structure chimique du PHBV	37
Figure IV.2 : Structure chimique du polyéthylène-co- acrylate d'éthyle -co- anhydride maléique (PE-Eac-AM.....	38
Figure IV.3 : Structure chimique de la Cloiste 30B.	39
Figure IV.4 : photo de mini extrudeuse	39

Chapitre V : Discussion des résultats

Figure V.1 : Spectre IRTF du PHBV, enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1}	42
Figure V.2 : Spectre IRTF du PEBD, enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1}	43
Figure V.3 : Spectre IRTF du PE-Eac-AM, enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1}	44

Figure V.4 : Spectre IRTF de la Cloisite 30B	44
Figure V.5 : Spectre IRTF du mélange PHBV70/PEBD30.....	45
Figure V.6 : Spectre IRTF du mélange PHBV50/PEBD50.....	46
Figure V.7 : Spectre IRTF du mélange PHBV ₇₀ /PEBD ₃₀ /PE-Eac-MA.....	46
Figure V.8 : Spectre IRTF du mélange PHBV ₅₀ /PEBD ₅₀ /PE-Eac-MA.....	47

Chapitre IV : protocole expérimental

Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P37

Tableau IV.2 : Les propriétés physiques de PEBD.....38

Tableau IV.3 : Conditions opératoires.....40

Tableau IV.4 : La composition de chaque formulation40

Chapitre III : la biodégradation

Schéma III.1: Principales étapes du processus de biodégradation.....31

Schéma III.2 : Mécanisme général de photo-oxydation des polymères.....32

Schéma III.3 : Enzymes oxydantes dans les systèmes biologiques.....33

Liste d'abréviation

AM : Anhydride maléique

ATG : Analyse thermogravimétrique

DMTA : L'analyse mécanique thermique dynamique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

PA6 : Polyamide 6

PBAT : Polybutyrate adipate téréphtalate

PBS : Polybutylène succinate

PC : Polycarbonate

PCL : Polymère à cristaux liquides

PE : Polyéthylène

PEBD : polyéthylène basse densité

PEHD : Polyéthylène haut densité

PHA : Polyhydroxyalcanoate

PHB : Poly (3-hydroxybutyrate)

P (3HB-co-3HV): Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

PLA : Acide polylactique

PMMA : Poly (méthacrylate de méthyle)

POE : Poly (oxyéthylène)

PP : Polypropylène

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

Introduction générale

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères plastiques sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont produits en très grande quantité pour des applications aussi larges que diversifiées, touchant à tous les domaines technologiques (emballages, bâtiment, agricultures, électronique...). La plupart de ces polymères, d'origine fossile, ne sont pas biodégradables et l'accumulation de leurs déchets dans la nature constitue une source de pollution importante pour l'environnement [1]. Une alternative prometteuse réside dans l'utilisation de matériaux plastiques issus de ressources renouvelables et biodégradables, permet de réduire la pollution [2].

La production mondiale de ces bioplastiques représente environ 1% du total de plastiques estimé à 300 millions de tonnes [3]. Ces matériaux constituent donc un domaine en plein essor, à l'exemple des poly(hydroxyalcanoates) (PHAs) dont la production est passée d'environ 0,7 million de tonnes en 2014 à environ 1,2 million de tonnes en 2019 [4].

Parmi ces PHAs, le copolymère poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons, entre autres, son origine naturelle, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa thermoplasticité [5]. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de son prix de revient, relativement élevé et 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 [6].

Cependant, la plupart des matériaux d'origine naturelle existant actuellement, ont de manière générale, des propriétés limitées et par conséquent, ils n'ont pas réussi à s'établir à l'échelle commerciale.

Pour améliorer leur compétitivité et développer leurs champs d'applications, une alternative plus économique est dans le développement de mélanges de polymères synthétiques tels que le PEBD et de polymères naturels biodégradables [7]. En effet, le mélange de polymères permet d'obtenir un produit final partiellement biodégradable, et d'améliorer, par exemple, les propriétés mécaniques ou encore de réduire la sensibilité à l'humidité des biopolymères.

Cependant, le manque de compatibilité entre le PHBV et le PEBD ne permet pas l'obtention d'un matériau avec les propriétés désirées. L'addition d'un agent compatibilisant dans le mélange PEBD/PHBV, qui soit capable d'interagir à l'interface des deux polymères, peut constituer une voie d'amélioration de la compatibilité pouvant conduire à des mélanges ayant des propriétés intéressantes [8].

Le domaine des polymères a aussi connu un essor considérable après l'incorporation de nanocharge de nature argileuse, et ce en raison des améliorations considérables recensées sur l'ensemble des propriétés et particulièrement thermiques et barrières [9].

L'objectif de notre travail est d'élaborer, par voie fondu, des mélanges PHBV/PEBD avec et sans le compatibilisant le polyéthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anhydride maléique PE-Eac-AM, et en présence et en absence de la nanocharge Cloisite 30B et d'étudier les propriétés des mélanges.

Le mémoire est structuré en cinq chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est une étude bibliographique comprenant d'abord les généralités sur les polymères leurs propriétés, avantages et inconvénients.
- ✓ Le deuxième chapitre présente les mélanges des polymères, leurs morphologie, stratégie de compatibilisation et en particulier les mélanges à base de PEBD et ceux à base de PHBV.

- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la biodégradation, mécanisme, facteurs influençant la biodégradation et les tests d'évaluations de la biodégradation.

Le quatrième et cinquième chapitre sont consacrés respectivement aux présentations du protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents nouveaux matériaux ainsi que la présentation des différentes méthodes de caractérisation, les résultats obtenus par IRTF et leurs discussions.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui ouvre également quelques perspectives.

Chapitre I

Généralités sur les polymères

Généralités sur les polymères

Le terme polymère regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) on distingue deux catégories de polymères : polymères biodégradables et non biodégradables.

Dans ce chapitre on présente une synthèse bibliographique sur les polymères biodégradables (PHBV) et non biodégradables (PEBD).

I.1. Les polymères non biodégradables

Les polymères non biodégradables sont issus de la pétrochimie comme les polyoléfinés qui sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins résultants de la polymérisation d'oléfinés, c'est-à-dire des monomères hydrocarbonés tels que le polyéthylène, le polystyrène, le PVC...

I.1.1. Structure et types de polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est le polymère de synthèse qui a la structure chimique la plus simple. Il appartient à la grande famille des polyoléfinés. Dans sa forme la plus simple, la chaîne du polyéthylène, de structure chimique $-(CH_2-CH_2)_n-$, se compose de motifs structuraux formés d'un nombre pair d'atomes de carbone liés, de manière covalente, avec une paire d'atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone. Les extrémités de chaînes sont terminées par des groupes méthyles [10]. Les différents types de polyéthylènes se différencient les uns des autres par leur structure moléculaire qui résulte de leur mode de synthèse ainsi que par la présence optionnelle de comonomère Figure I.1.

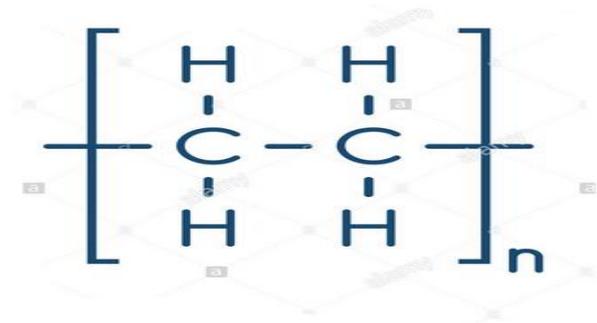


Figure I.1 : la structure chimique de PE

On les classe, habituellement, selon leur masse volumique à 23°C en [11]:

- PE-BD, PE à basse densité, commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935. Sa cristallinité est de l'ordre de 40 %.
- PE-MD, PE à moyenne densité, commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. Sa cristallinité varie entre 40 et 60 %.
- PE-HD, PE à haute densité, commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97. Sa cristallinité varie entre 60 et 80 %.
- PE-TBD, PE à très basse densité.
- PE-BDL, PE à basse densité linéaire.

I.1.2.Synthèse de PEBD :

Le PEBD a été synthétisé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O. Gibson de la firme ICI. Du point de vue structural, le PEBD présente un nombre de ramifications relativement élevé et qui est directement responsable de sa faible masse volumique. Le PEBD est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300°C. Les procédés de hautes pressions sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 13 à 16% en masse. Elle est représentative du taux de conversion qui dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée.

Le polymère obtenu, séparé par détente successive, est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300 °C) par une extrudeuse, puis transformé en granulés [12].

I.1.3. Propriétés de PEBD :

La macromolécule de PEBD se présente sous forme d'une chaîne complètement ramifiée comportant de longues et courtes branches, lui conférant une densité assez faible équivalente à un taux de cristallinité d'environ 40% et une température de fusion de 110-115°C [13].

Le PEBD présente une bonne balance entre les propriétés mécaniques et optiques, combinée à une mise en œuvre facile et de faible coût. Les particularités du PEBD se résument, essentiellement, en sa clarté, sa souplesse, sa ténacité et sa résistance aux chocs élevés, associées à sa bonne tenue au scellage à chaud et sa résistance chimique aux solutions aqueuses. Cependant, il peut ne pas être approprié pour des applications qui exigent une rigidité élevée et une haute résistance à la traction. D'autres limitations comprennent aussi sa faible résistance aux agents oxydants, aux solvants aliphatiques, aromatiques, polaires et chlorés, son bas point de ramollissement et ses faibles résistances à la rayure et la perméabilité au gaz et à l'humidité [14]. Cependant, le polyéthylène est un polymère inerte et n'est pas biodégradable dans sa forme naturelle principalement à cause de son poids moléculaire élevé et de son hydrophobie.

Habituellement un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de film et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles.) Ce qui l'empêche de pénétrer dans les cellules des bactéries limite l'action enzymatique des micro-organismes [15].

La préparation de PE biodégradable exige une modification de sa cristallinité, de son poids moléculaire, et de ses propriétés mécaniques, qui sont responsables de sa résistance à la dégradation microbienne.

Après plusieurs années de recherche, il est bien établi que le mécanisme de la biodégradation de polyéthylène, implique deux étapes : la photo ou thermo-oxydation abiotique et la dégradation microbienne [16].

L'oxydation abiotique initiale est une étape importante car elle provoque une détérioration du produit. Dans cette étape, l'oxydation du polyéthylène conduit à la

formation de groupes oxygénés tels que l'hydroxyle, le carbonyle et les groupements carboxyles [17].

Les principaux facteurs qui influencent l'oxydation abiotique sont la chaleur et la lumière UV. Ils sont très importants pour la réduction du poids moléculaire et la production de composés à faible poids moléculaire qui peuvent être faibles.

I.1.4.Transformation de PEBD :

Pour les thermoplastiques on part de poudre, de granulés ou de produits semi-fini sous formes de plaques ou de films, en chauffant la matière on la fait passer d'un état solide à un état plastique, elle peut alors être mise en forme dans un moule ou par un autre procédé (extrusion, injection thermoformage...).

I.1.5.Application de PEBD :

Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que :

- Films, sacs et sachets (les différents types des sacs, films agricoles, ensilage,...).
- Complexes par extrusion-laminage (agroalimentaires, et emballage des pièces mécaniques et électriques,...), géomembranes .
- Tuyaux et tubes.
- Câbleries (câbles télécommunications, câbles d'énergie).
- Corps creux, par extrusion-gonflage (jouets, bouteilles de lait pasteurisé,...) et par moulage par rotation.
- Objets injectés (bouchons, capsules, couvercles, articles de ménages, jouets, articles de sports et de loisir, ...).
- Compounds spéciaux pour les pièces (d'automobiles, d'électroménagers, audiovisuelles,...) .

I.2. Les polymères biodégradables

De nombreuses définitions du terme biodégradation sont présentes dans la littérature. Elles varient principalement selon les auteurs, les méthodes de mesures ou le site de biodégradation (sol, eau, compost, décharge). Un matériau est dit «Biodégradable » s'il est dégradé par les micro-organismes, pour se convertir en dioxyde de carbone (CO_2), eau et/ou de méthane (CH_4), de sels minéraux et une nouvelle biomasse non toxique pour l'environnement [18].

I.2.1. Classes des polymères biodégradables

Selon **Averous** [19], les polymères biodégradables, peuvent être classés dans deux groupes suivant l'origine des matières premières (naturelles ou synthétiques) et dans plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition. Quatre grandes catégories sont identifiées Figure I.2.

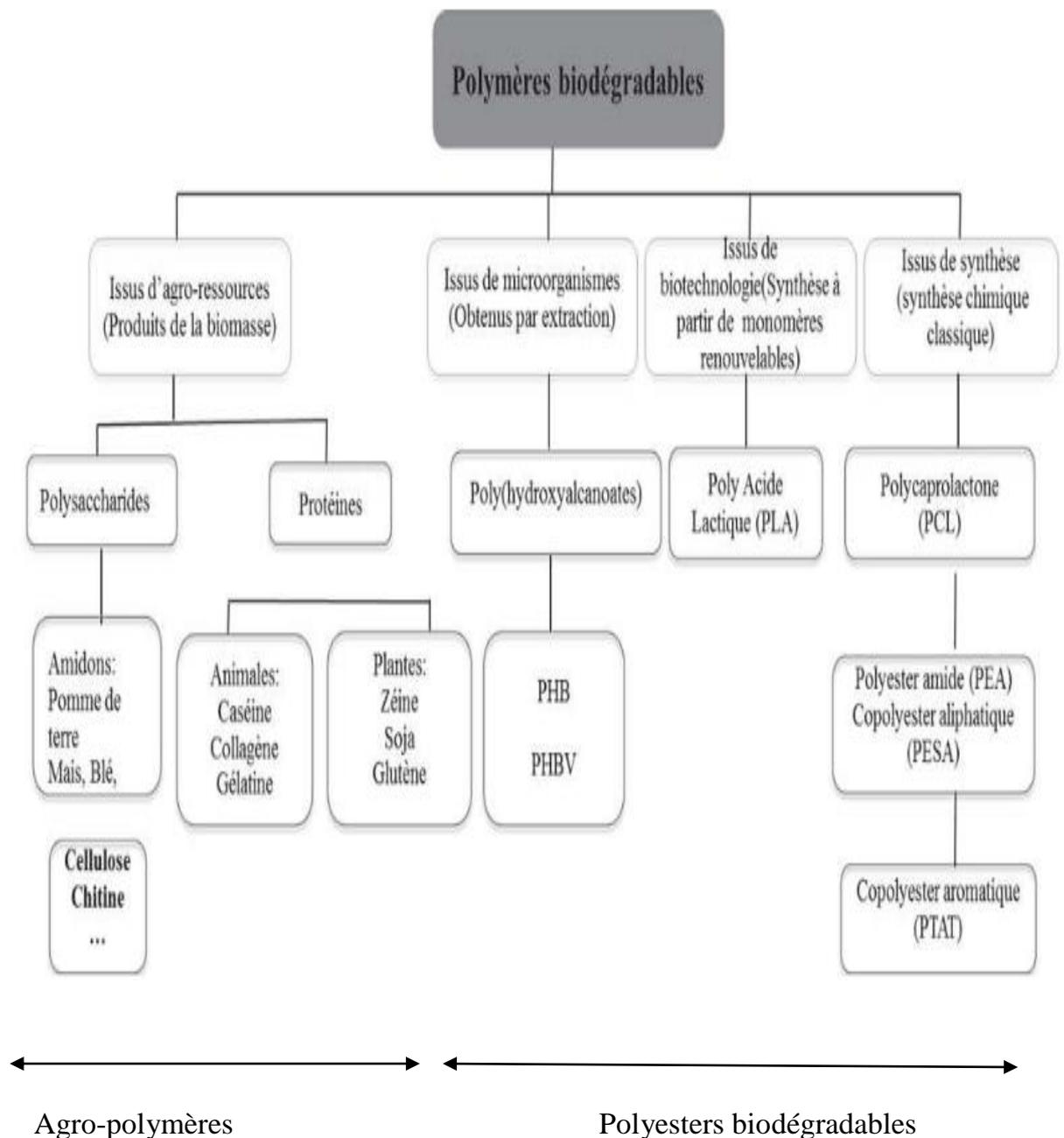


Figure I.2 : Classement des polymères biodégradables selon Averous [19].

1. Les agro-polymères

Les agro-polymères sont issus de la biomasse et de ses dérivés, donc directement de la nature.

2. Polyesters biodégradables

Ce sont des polymères biodégradables portant une fonction ester, ils regroupent les polymères issus de micro-organismes, de la biotechnologie et de la synthèse pétrochimique classique. On peut aussi les classer en deux groupes :

2. a. Issus de la pétrochimie (sources fossiles)

Ce sont des polyesters biodégradables synthétisés chimiquement à partir de ressources pétrolières. On peut distinguer les copolyesters aliphatiques qui renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes tels que le (PBSA, PEA ou PCL) [20] et aromatiques (PBAT).

2. b. Issus de ressources renouvelables

Ces polymères sont synthétisés par voie conventionnelle, les monomères utilisés pour leurs synthèses sont obtenus à partir d'agro-ressources et/ou par biotechnologie. Cette catégorie de polyesters biodégradables est représentée par deux grandes familles de polymères, le poly (acide lactique) (PLA) provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon [21, 22]. Et les poly (hydroxyalcanoates) tels que poly (hydroxybutyrate) (PHB), le poly (hydroxyvalérate) (PHV) et le poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV). Ils sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie), les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon [23].

1.2.2. Propriétés des biopolymères

1. Biodégradabilité

La biodégradation correspond à la désintégration d'un produit par des agents biologiques. La biodégradation dépend de nombreux facteurs dont la population microbienne, l'environnement, la température mais également des propriétés du polymère à se dégrader. Dans les conditions aérobiques en présence de bactéries et de champignons, il en résulte du dioxyde de carbone (CO_2), eau, des sels minéraux, et biomasse. En conditions anaérobies, il en résulte du méthane en présence seulement de bactéries [24].

2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires.

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.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction. En effet, les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle. 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 sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [25].

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 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 [26].

I.2.3. Avantages et inconvénient des biopolymères

a) Principaux avantages des biopolymères

- * Neutralité en termes de cycles CO₂.
- * Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- * Panel varie de biopolymères disponibles.
- * Issus de ressources abondamment renouvelables.
- * Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- * Haute valeur ajoutée.

b) Inconvénients des biopolymères

- * L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur cout de revient élevé.
- * Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- * Propriétés physiques parfois limitées.
- * Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- * Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.

I.2.4. Applications des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont utilisés dans plusieurs secteurs comme le biomédical, l'emballage, l'agriculture et l'automobile. Des applications durables sont aujourd'hui également recherchées, notamment sous forme de composites ou d'alliages.

a) En biomédical

Les polymères biodégradables ont vu leurs premières applications dans le domaine médical. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [27]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les caractères biocompatibles et biodégradables du PLA et des PHAs font de ces matériaux de bons choix pour le biomédical et ils sont utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Des biopolymères tels que les PHAs et

la cellulose sont aussi utilisés dans le domaine pharmaceutique où les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application [28].

b) En emballage

Outre la biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. On peut citer, par exemple, leurs perméabilités à la vapeur d'eau, intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes. Trois types de biopolymères, le PLA, les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel important pour la fabrication des emballages [29].

c) En agriculture

Dans l'agriculture, les films de paillage sont de plus en plus fabriqués en biopolymères. Leur biodégradabilité est un critère essentiel dans ce domaine car ils évitent l'incinération des films de paillage usuels, producteurs d'éléments toxiques dans l'environnement. Ils présentent l'avantage d'éviter les travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques.

I.2.5. Le poly(3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV, fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons, dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa thermoplasticité [30]. Ces diverses propriétés rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur. Le prix du PHBV est de 10-12 €/kg, soit 6 fois supérieur à celui du PP qui est d'environ de 1,9 €/kg [31].

Le PHBV peut être produit par fermentation bactérienne de bioproduits tels que le glucose contenant de l'acide propénoïque ou valérique, suivie d'une étape d'extraction et de purification du polymère. La figure I.3 illustre les homopolymères, PHB, PHV et leur copolymère PHBV.

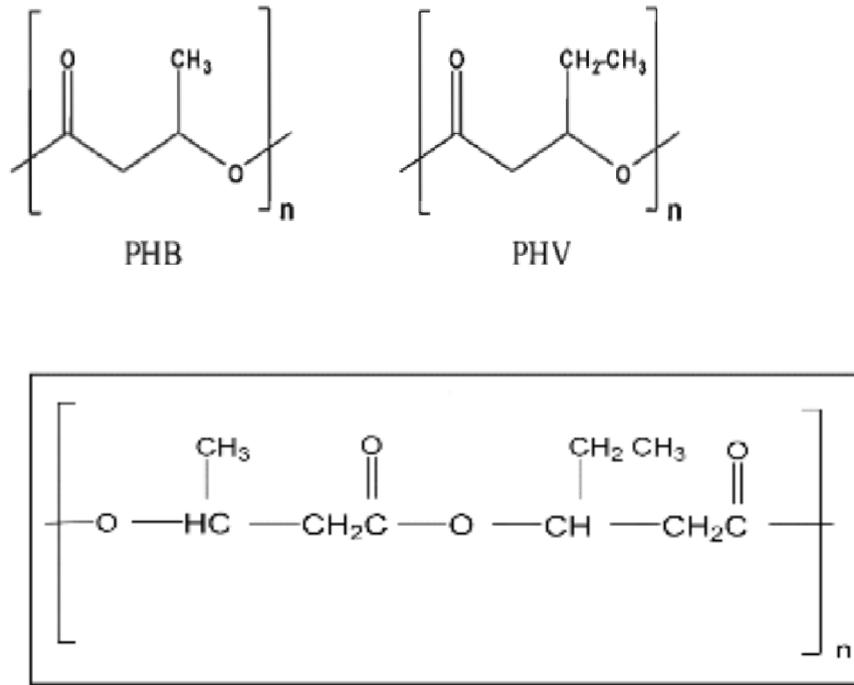


Figure I.3 : La structure chimique de PHBV [31].

I.2.5.1- Synthèse de PHBV

La biosynthèse du poly 3-hydroxybutyrate (PHB) et poly (3-hydroxybutyrate-3 hydroxyvalérate) (PHBV), illustrée dans la Figure (I.4) , débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA à R(-)-3-hydroxybutyrate-CoA). La PHA synthèse polymérise alors R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et /ou le R (-)-3-hydroxyvaleryl-CoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-Co-3HV) [32].

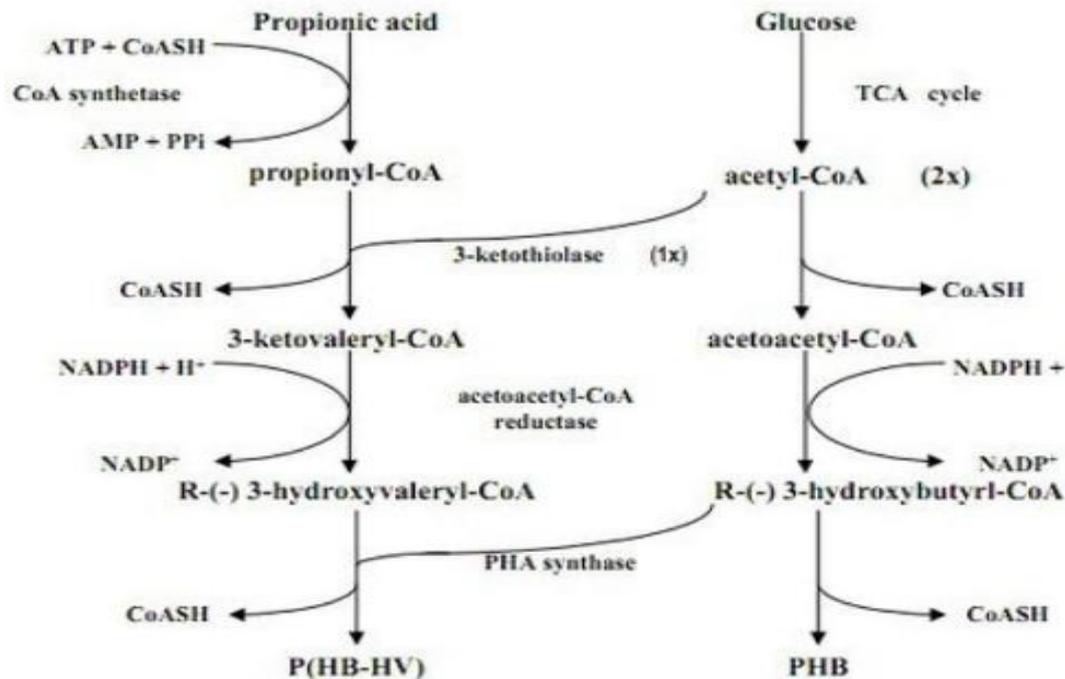


Figure I.4: Biosynthèse du PHB et du PHBV [33].

I.2.5.2. Les caractéristiques et les propriétés de PHBV

Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser ce polymère pour la confection d'une multitude d'objets pour des applications industrielles. En effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner [34]. 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 sa fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant [35]. De plus, durant sa transformation, le

Chapitre II

Mélange des polymères

Mélanges des polymères

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

Il nous semble important, avant de parler des mélanges, de présenter quelques notions sur la morphologie, les différentes stratégies de compatibilisation des polymères immiscibles.

II.1.Morphologie des mélanges

Il existe plusieurs morphologies possibles pour les mélanges de polymères ; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur), de la composition des phases et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau. Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont de structures nodulaires, co-continues, fibrillaires ou lamellaires comme illustré en Figure II.1.

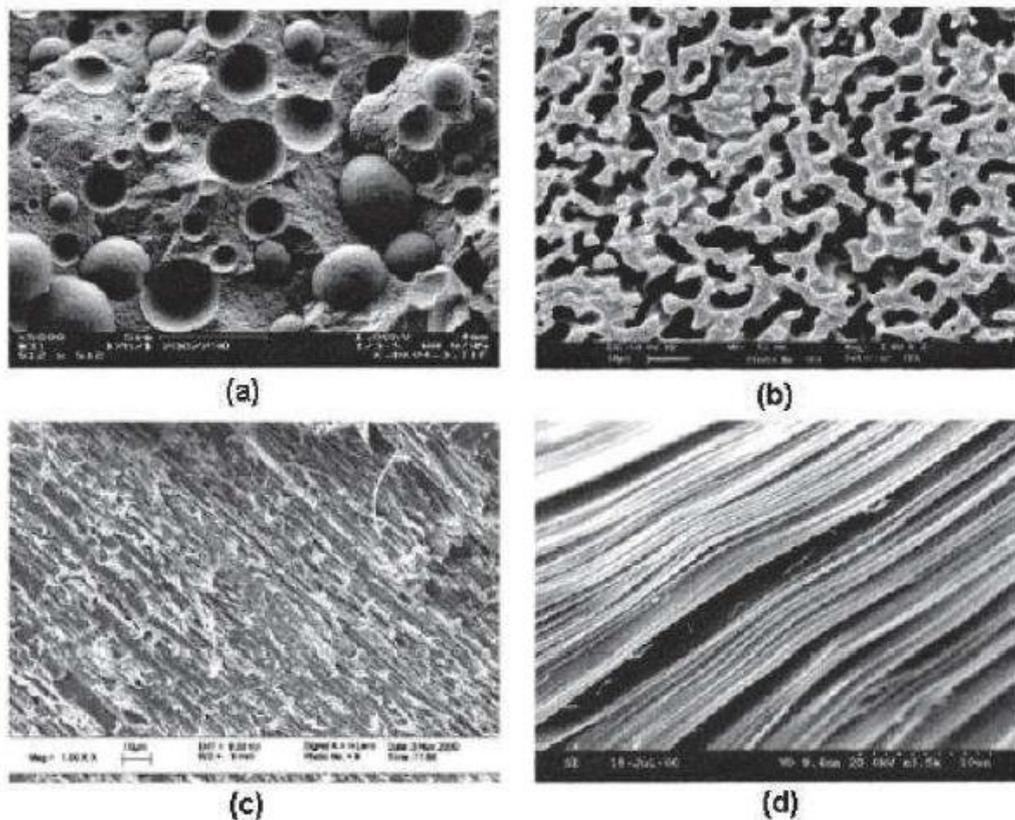


Figure II.1: Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles :

- ✓ (a) Nodulaire
- ✓ (b) co-continue
- ✓ (c) fibrillaire
- ✓ (d) lamellaire [40]

Au cours de la mise en œuvre des mélanges de polymères, plusieurs paramètres entrent en jeu dans la détermination de la taille finale et la distribution de la taille de la phase minoritaire tels que : la composition du mélange (fraction volumique), la tension interfaciale, le rapport de viscosité des phases et les conditions de mise en œuvre tels que le temps de mélangeage, le type de mélangeur et également la vitesse des rotors ou des vis de ce type d'équipement. **Lee et Han** [41 ,42] ont étudié l'évolution de la morphologie de plusieurs mélanges de polymères immiscibles (PA6/HDPE; PMMA/ PS ; PC/PS, PS/HDPE, PS/PP) lors de la mise en œuvre dans un mélangeur interne et par extrusion bivis. Les auteurs ont rapporté que la morphologie des mélanges dépend de plusieurs paramètres, et ce quel que soit leur mode de préparation. Ils montrent

également que la morphologie co-continue est une morphologie de transition entre deux morphologies dispersées différentes.

II.2.Stratégie de comptabilisation de mélanges polymères :

La comptabilisation est un procédé physique ou chimique visant à diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ou le mouillage et augmenter l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, son objectif principal est le contrôle de la morphologie.

Cependant, les problèmes de comptabilisation restent complexes en raison des nombreux paramètres qui interviennent dans la compatibilité des mélanges tels que les masses molaires et les natures chimiques des polymères et du comptabilisant.

Brown [43] a résumé la différente voie de comptabilisation des mélanges polymères. Il existe deux principales stratégies pour la comptabilisation des mélanges polymères non miscibles.

La première est l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant) qui doit être capable de présenter des interactions avec chacune des phases en présence et éventuellement de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Les additifs les plus utilisés sont les copolymères a blocs et les copolymères greffes. Le choix d'un copolymère greffe ou d'un copolymère à bloc comme comptabilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. Un copolymère peut être considéré comme agent interfacial des lors qu'il agit à l'interface comme un émulsifiant. La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats qui seront capables d'interagir et/ou de créer des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion, et des blocs inter-chaînent ou des copolymères greffés peuvent être formés par des liaisons covalentes ou ioniques.

Ces compatibilisants formés in-situ sont supposés se localiser préférentiellement à l'interface, abaissant ainsi la tension interfaciale.

II.2.1. Compatibilisation par l'ajout d'une nanocharge :

Afin d'améliorer le comportement dynamique et la morphologie des mélanges polymères, plusieurs travaux concernent l'incorporation de charges nanométriques comme compatibilisant [44]. Lors de l'extrusion à l'état fondu, l'incorporation de ces nanoparticules provoque une diminution de la taille des domaines de la phase minoritaire suite à l'effet émulsifiant/compatibilisant de la charge [45].

Gcwabaza et al. [46] ont utilisé une argile (montmorillonite modifiée) comme agent compatibilisant pour des mélanges polymères immiscibles à base de PP et de PBS préparés par voie fondue. Les auteurs ont montré que l'ajout de 1,5 % en masse de la montmorillonite a entraîné une diminution significative de la taille des nodules de PBS.

II.2.2. Compatibilisation par l'ajout d'un agent compatibilisant :

Elle se fait par l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant), qui doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou capable de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Dans cette catégorie, on peut trouver entre autres les copolymères greffés ou blocs ainsi qu'une grande variété de produits chimiques réactifs de faibles masses molaires. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère bloc comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. Un copolymère peut être considéré comme agent interfacial dès lors qu'il agit à l'interface comme un émulsifiant.

II.2.3. Compatibilisation par copolymérisation

Consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats qui seront capables d'interagir et/ou de créer des interactions de type liaisons hydrogène. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion, et des blocs interchaînent ou des copolymères greffés peuvent être formés par des liaisons covalentes ou ioniques.

II.3. Mélanges PLA/PEBD

Des études sur les mélanges PLA/PEBD ont été réalisées par plusieurs auteurs. Nous citerons celles qui nous semblent plus pertinentes et en relation avec notre thème.

Dans leur étude, Djellali et al. [47] ont étudié les propriétés morphologiques et mécaniques du mélange PLA/PEBD avant et après compatibilisation par le copolymère éthylène-co-méthacrylate de glycidyle (EGMA). Le mélange non compatibilisé a montré un comportement mécanique typique d'un mélange non miscible avec la chute brutale des propriétés. Les résultats de l'analyse infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) ont confirmé la réaction entre les groupements époxy du EGMA et les groupes hydroxyles et carboxyles du PLA ce qui a conduit à l'amélioration des propriétés du mélange. L'étude morphologique a confirmé les résultats de l'analyse IRTF en montrant que l'ajout du EGMA avec un taux de 7pcr a permis de rendre les domaines du PEBD et du PLA indiscernables et l'obtention de meilleures propriétés en traction et au choc, particulièrement pour un taux de 15pcr. Pour les taux supérieurs, le compatibilisant forme une émulsion dans les deux phases du mélange. Les résultats de la microdureté ont montré qu'avec l'ajout du PEBD, la cristallinité et la microdureté du mélange diminuent.

De leur côté, Wang et al. [48] ont utilisé un copolymère dibloc polyéthylène-poly lactide (PE-*b*-PLA) pour compatibiliser le mélange PLA/PEBD. La microscopie électronique a montré que la taille et la distribution de tailles des particules de PEBD dispersées dans la matrice PLA a notablement diminué après l'addition du PE-*b*-PLA. De plus, les résultats des essais de choc et de traction ont indiqué une amélioration de la résistance des mélanges ternaires par rapport au PLA vierge et au mélange PLA/PEBD non compatibilisé.

L'étude des propriétés rhéologiques des mélanges PLA/PEBD, effectué par Djellali et al. [49], a révélé que l'indice de fluidité est d'autant plus élevé que le taux de PLA augmente. Les mélanges ont exhibé un comportement pseudo plastique, équivalent à une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. L'analyse mécanique thermique dynamique (DMTA) a révélé que la composition des mélanges n'affecte pas la température de transition vitreuse des phases homopolymères. Un léger effet plastifiant, exercé par le PEBD, sur la phase amorphe de PLA se trouvant à l'état caoutchouteux a aussi été noté.

Des résultats identiques ont été reportés par Hamad et al. [50] qui ont étudié les effets de la contrainte de cisaillement, de la température et de la composition du

mélange sur la viscosité et l'énergie d'activation à une contrainte de cisaillement constante. En plus du comportement pseudo plastique des mélanges, ils ont constaté que la viscosité à l'état fondu diminue avec l'augmentation du taux de PLA. De même, Hamad et al. [51] ont noté que la viscosité réelle du système diminue avec l'augmentation du taux de PLA et que le mélange présente un comportement rhéofluidifiant sur la gamme des vitesses de cisaillement étudiée.

Les résultats des propriétés mécaniques ont montré que la contrainte à la rupture et le module d'Young augmentent avec la teneur en PLA.

D'autre part, Rezgui et al. [52] ont analysé le comportement plastique des mélanges PEBD/PLA soumis à une tension uni-axiale à la température ambiante. Le comportement des échantillons a été analysé en termes de variations de la contrainte sous un taux de déformation constant. Avec l'augmentation de la concentration en PLA, le mélange PEBD/PLA a montré un accroissement du module d'Young, de la contrainte à la limite élastique et de la rigidité.

Une attention particulière a aussi été portée à l'évolution du volume de la zone de déformation. Alors que la dilatation commence tardivement pour le PEBD, le mélange révèle que le taux de PLA augmente dans le mélange.

L'observation microscopique des échantillons déformés montre que la cavitation se produit préférentiellement au niveau des pôles des particules de PLA dont l'adhésion à la matrice PEBD reste très faible malgré le greffage partiel de chaînes de polyéthylène avec de l'anhydride maléique (PEBD-g-MA). Rezgui et al. [53] ont aussi analysé le comportement du même système sous l'essai de fluage à 23 et 50°C. Ils ont observé l'effet renforçant des particules de PLA qui augmentent la limite d'élasticité dans des expériences de traction et ralentissent la cinétique de déformation sous fluage.

II.4. Les Mélanges PE/PP Sans Compatibilisant

Bien que le polyéthylène et le polypropylène aient des structures chimiques proches ils sont en général incompatibles et non miscibles. L'incompatibilité du PE et du PP à l'état solide provient des différences de structure cristalline et des températures de fusion. Cette incompatibilité a été vérifiée expérimentalement pour des mélanges en solution, à l'état solide et à l'état liquide. Dans le cas des mélanges

incompatibles, les limites des phases constituent un facteur important des propriétés du matériau.

II.4.1. Morphologie des mélanges polyéthylène – polypropylène

La morphologie des polymères semi-cristallins est contrôlée par les conditions de cristallisation. On observe des sphérolites dans tous les types de mélanges PE/PP. La taille des sphérolites de PP diminue avec la quantité de PE. Le nombre, les dimensions et la structure des domaines de polyéthylène dépendent de l'histoire thermique.

II.4.2. Cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation d'un homopolymère cristallin est contrôlée par le type de nucléation, la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance des sphérolites.

La cristallisation des mélanges est rendue beaucoup plus complexe par la présence d'un second polymère cristallin ou amorphe. La cinétique de cristallisation peut être étudiée par dilatométrie, par microscope optique ou par DSC.

- **cas d'une cristallisation isotherme**

A 125°C, la cristallisation du PE et du PP se fait en même temps. Entre 125°C et 127°C, le PP cristallise plus rapidement que le PE. Au-dessus de 127°C, le PE ne cristallise pas ou très lentement. Le nombre de sphérolites de PP formées diminue avec la quantité de PE

- **cas d'une cristallisation non isotherme**

Le thermogramme donne un premier pic dû à la cristallisation du PP suivi d'un épaulement dû à celle du PE, pour les mélanges contenant plus de 75% de PP.

II.4.3. Comportement Mécanique

Pour décrire l'effet de la composition sur le module en traction on peut observer la figure II.2, On remarque un effet antagoniste avec le LDPE (courbe du bas) et un effet synergique avec le HDPE (courbe du haut). On peut remarquer que les mélanges PP/LDPE, jusqu'à des proportions 50/50, ont des comportements en traction très proches du PP, alors que les mélanges HDPE/PP résistent nettement moins bien. Dans tous les cas, la résistance diminue avec la température. Par ailleurs avec le test IDWPIT (Instrumented Drop Weight Plate Impact Test), qui simule plus fidèlement

que d'autres les situations pratiques (perforation et déformation biaxiale en flexion du matériau), on remarque que le mélange LDPE/PP résiste mieux que le PP.

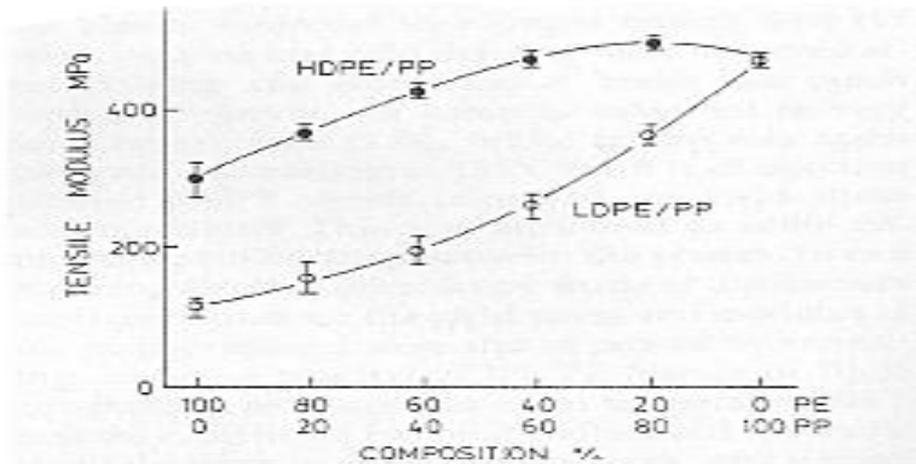


Figure II.2 : l'effet de la composition sur le module en traction.

II.5.Mélanges PE/PP avec additifs

II.5.1.Addition de peroxyde

D'une façon générale, les performances des mélanges incompatibles peuvent être modifiées par addition d'un peroxyde.

Par exemple, pour des mélanges PE/PP 15/85 réalisés en mélangeur à cylindre, le module et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent en fonction de la quantité de peroxyde, puis redescendent à partir d'une certaine valeur. La résistance à l'impact est diminuée en présence de peroxyde. Si le mélange est réalisé en extrudeuse, l'addition de peroxyde entraîne une détérioration des propriétés.

L'addition de petites quantités de peroxydes peut conduire à des réticulations et extensions de chaînes entraînant une augmentation du module et de la résistance à la traction.

Par contre, si l'on augmente trop la quantité de peroxyde, les réactions de dégradation peuvent devenir prépondérantes et les propriétés chutent. En extrudeuse, le fort cisaillement et les hautes températures peuvent entraîner une prédominance des réactions de dégradation. Des analyses par RX et DSC ont montré que la cristallinité avait tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de peroxyde. De plus, il

apparaît de nouveaux pics liés aux modifications engendrées par le peroxyde. Les points de fusion et cristallisation du PE et du PP diminuent avec l'augmentation de la concentration en peroxyde.

Dans les mélanges PE/PP avec peroxyde, le PE a tendance à réticuler alors que le PP subit essentiellement des coupures de chaînes. On peut limiter ce problème en utilisant des additifs favorisant la réticulation PP/PP ou PP/PE

Un des problèmes majeurs dans la modification par un peroxyde est le contrôle de la dégradation du PP. On constate que l'écoulement est amélioré pour les mélanges riches en PE, alors qu'il est diminué pour les mélanges riches en PP.

II.6. Mélanges PA/PE en présence d'un compatibilisant (terpolymère 80% éthylène – 20% acide méthacrylique et acrylate d'isobutyle)

Ont étudié la morphologie de mélanges PE/PA-6 (75/25 v/v) réalisés en extrudeuse, avec et sans compatibilisant (terpolymère 80% éthylène – 20% acide méthacrylique et acrylate d'isobutyle). La figure suivante montre les différences de morphologie de la surface au cœur des matériaux pour des mélanges avec et sans compatibilisant .

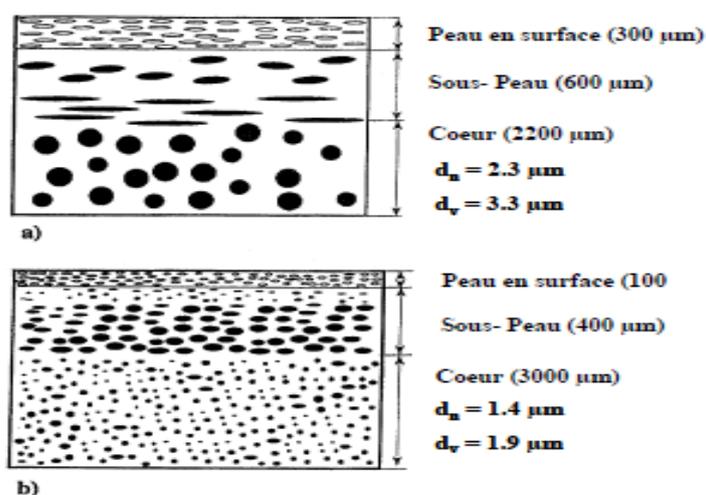


Figure II.3 : Schéma de la structure coeur-écorce de mélanges injectés

(a) mélange non-compatibilisé

(b) mélange compatibilisé

La dispersion est plus fine au cœur du matériau et elle est améliorée en présence de compatibilisant.

II.7. Propriétés des mélanges PHBV/Polymères

Les mélanges à base de PHBV ont également fait l'objet d'études récentes et ont montré leur efficacité dans le domaine de l'emballage alimentaire particulièrement.

Zembouai et al. [54] ont également rapporté une étude sur l'utilisation de la montmorillonite modifiée comme agent compatibilisant pour les mélanges polymères à base de PHBV et de PLA. Les auteurs ont rapporté que les mélanges à base de PHBV/PLA présentent un système biphasique. Cependant, l'ajout de la nanocharge a engendré une amélioration significative de la miscibilité du mélange.

Récemment, **Mofokeng et al.**[55] ont étudié la morphologie et la dégradation thermique des mélanges PLA/PHBV et PHBV/PCL en présence de dioxyde de titane (TiO₂) à l'état fondu. Les résultats ont montré la bonne dispersion de TiO₂ dans la matrice PLA et à l'interface entre le PLA et le PHBV avec la présence de quelques agrégats. Les résultats ont aussi montré la bonne dispersion du TiO₂ dans la matrice PHBV et PCL.

Miao et al.[56] ont étudié les propriétés des mélanges PHBV/ poly(éthylène succinate) (PES) préparés par voie solvant. Les résultats ont montré que le PHBV et le PES sont immiscibles et recristallisent séparément dans le mélange. Les auteurs ont également rapporté une diminution du module d'Young du PHBV qui passe de 1015 MPa à 828 MPa et 768 MPa pour les mélanges contenant 20 % et 40 % en masse de PES, respectivement. En revanche, il a été observé que le mélange PHBV/PES à 60/40 a enregistré un allongement à la rupture de 66,2 %, soit 6 fois plus grand que celui du PHBV vierge qui est de 10 %. En revanche, une augmentation de l'allongement à la rupture et de la ténacité a été observée pour les mélanges.

Wang [57] se sont intéressés à l'étude des propriétés des mélanges à base de PHBV et du poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (PHBB) à différentes compositions, préparés par voie solvant. Les auteurs ont rapporté une diminution du module élastique du PHBV qui passe de 1407 MPa à 177 MPa en ajoutant 80 % en

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

Bianco et al.[58] ont étudié les propriétés des mélanges à base de PHBV et de polyoxyde d'éthylène (POE) préparés par électrospinning à différentes compositions massiques. Les mélanges présentent un module de traction entre 40 et 50 MPa, qui est inférieur à celui du PHBV pur (80 MPa). Les résultats rapportés ont montré une diminution de la résistance à la traction en fonction de la fraction du POE qui passe de 1,8 MPa pour le PHBV pur à 0,4 MPa pour le mélange PHBV/POE 50/50.

Russo et al. [59] ont étudié les propriétés thermiques et structurales du mélange commercial PHBV/PBAT (polybutylène adipate co-téréphtalate) (30/70 % en masse) renforcé par une halloysite pure de Sigma Aldrich et une halloysite modifiée avec le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MPS), préparés sous forme de films par voie fondue. En se basant sur l'étude des propriétés thermiques, les résultats ont montré que l'introduction de l'HNT (pure ou modifiée) n'affecte pas les propriétés du PBAT. Cependant, le degré de cristallinité du PHBV a augmenté avec l'ajout de la charge qui est d'autant plus marqué avec l'ajout de l'HNT non modifiée. Ces observations ont été confirmées par les résultats de DRX.

Dans leurs travaux, **Scarfato et al.**[60] ont préparé par voie fondue des films de PHBV/PBAT (30/70) et renforcés avec l'HNT pure et modifiée au MPS. Ceux-ci ont été ensuite soumis à la photooxydation dans une chambre climatique. Le vieillissement est réalisé à l'aide d'une lampe UV simulant les conditions naturelles (bande spectrale 200-700 nm générée à 125 W). La température a été fixée à 50 °C et l'humidité relative à 25 % pour une période de 10 jours. Les résultats de la spectroscopie infrarouge révèlent une diminution de l'intensité des bandes centrées à 1270 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} correspondant aux groupements C-O et C=C, respectivement, qui est dû à l'hydrolyse des fonctions esters du PBAT (constituant majoritaire des mélanges). Les auteurs rapportent que l'ajout de la charge favorisait la dégradation des nanocomposites qui est moins prononcée dans le cas de l'HNT modifiée ce qui laisse envisager que l'agent silane joue le rôle de protecteur. L'analyse de la structure par DRX des mélanges et des nanocomposites avant et après exposition révèle que la structure cristalline n'a pas été affectée indiquant que la dégradation a eu lieu dans la

phase amorphe. En ce qui concerne les propriétés barrières, les auteurs ont constaté que la charge n'augmente pas la perméabilité à l'oxygène en comparant avec les films non chargés.

Après vieillissement, l'effet barrière des mélanges est considérablement diminué par suite des changements moléculaires de la matrice. Ce phénomène n'est pas compensé par la présence de la charge.

Bittmann et al. [61] ont étudié la morphologie et les propriétés thermiques des mélanges polymères PHBV/PBAT et des nanocomposites PHBV/PBAT/OMMT avec 3% en masse de montmorillonite organiquement modifiée (OMMT) préparés par voie fondue. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X ont montré une bonne dispersion de la charge dans les deux matrices. Les résultats ATG ont montré une amélioration de la stabilité thermique du PHBV avec l'ajout du PBAT et qui est davantage améliorée avec l'ajout de 3% en masse de la charge. Cela signifie que cette dernière retarde la décomposition thermique du PHBV et du PBAT. Les résultats de DSC révèlent que le PBAT retarde la cristallisation du PHBV qui est aussi retardée avec l'ajout de la charge. Toutefois, l'incorporation de cette dernière accélère la fusion et augmente le taux de cristallinité.

Chapitre III

La biodégradation

La biodégradation

III.1. Définition de la biodégradation

Le terme biodégradation signifie une fragmentation des chaînes par l'action des microorganismes, avec une perte des propriétés mécaniques et/ou avec une modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en eau, dioxyde de carbone et/ou méthane et une nouvelle biomasse. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes [70].

III.2. Mécanismes de biodégradation

a. Fragmentation

La première étape concerne la fragmentation du matériau et peut être considérée comme élément déclencheur de la chaîne globale de dégradation. La détérioration mécanique et physico-chimique est généralement provoquée par des agents érosifs plus ou moins sévères (irradiation UV, eau, vent...). Cette première étape, primordiale, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes [71].

b. Hydrolyse chimique

D'une manière générale, la réaction d'hydrolyse d'un groupement esters est donnée par l'équation suivante



Le groupement hydrolysable se trouve généralement dans le squelette de la macromolécule. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement lents à température ambiante, et ils peuvent avoir lieu en milieu basique ou être catalysée en milieu acide.

Les effets de l'hydrolyse se superposent souvent aux effets physiques de l'absorption d'eau et présentent un caractère irréversible. En effet, L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire. L'étape initiale est localisée dans les zones amorphes, donnant aux chaînes restantes plus d'espace et mobilité, ce qui conduit à un réarrangement des chaînes et ainsi à augmenter la cristallinité [72]. Pour des temps plus longs, la structure cristalline peut être dégradée réduisant alors le taux de cristallinité [73].

La composition du PHBV (% d'hydroxyvalérate) a également une influence sur la cinétique de dégradation hydrolytique : des PHBV, avec une concentration de HV de 12% [74], se dégradent plus lentement que des PHBV avec une concentration de HV de 5%.

c. Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. En effet Les champignons, les bactéries ou les algues disposent d'un important arsenal exoenzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques qu'ils sont incapables de bio-assimiler de manière directe du fait de leur masse molaire élevée. Réduire ce polymère en éléments beaucoup plus petits (faibles masses molaires) avant d'envisager de le consommer est nécessaire [75].

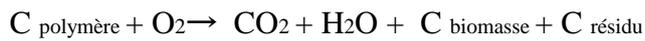
L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de plusieurs manières. Dans le premier cas, des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères [76].

d. Bio-assimilation

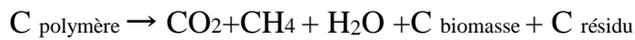
C'est la dernière étape du processus de biodégradation. Les macromolécules ont été hydrolysées en molécules suffisamment petites pour pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques pour servir d'une part de matériaux constructeurs (maintien et réorganisation de la biomasse = anabolisme) et de sources d'énergie (catabolisme = minéralisation). Il s'agit de la digestion du matériau

par les micro-organismes et les enzymes (bio-assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [77].

Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes [79].



Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone.



Pour résumer, la chronologie des différents mécanismes de biodégradation peut être schématisée de la façon suivante

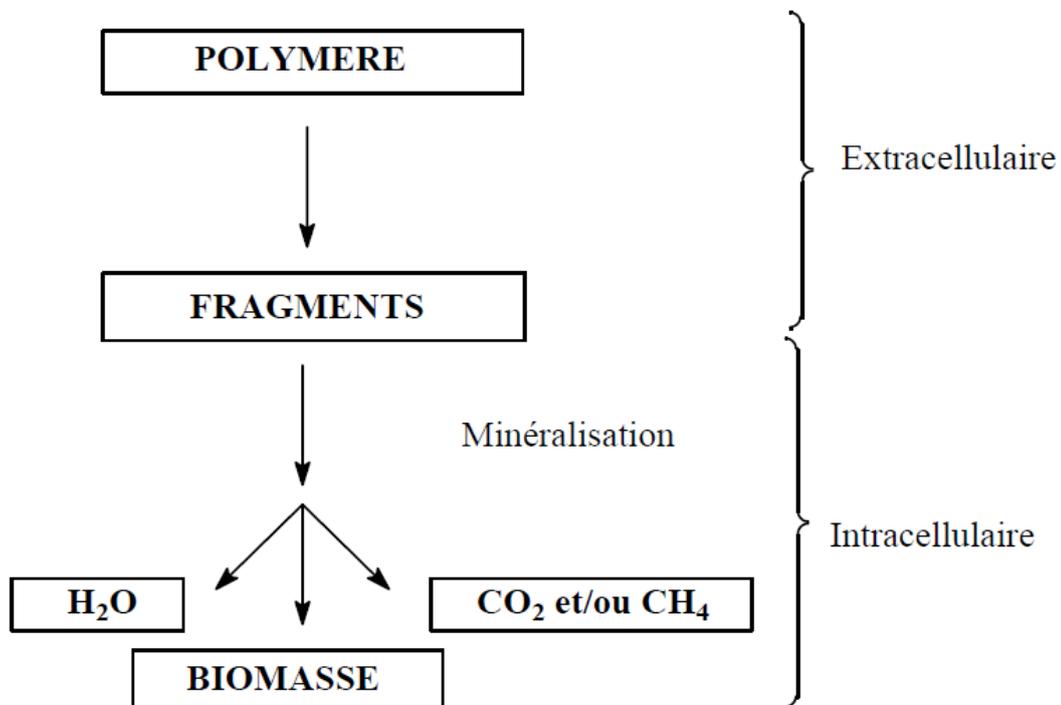


Figure III.1 : Principales étapes du processus de biodégradation [79].

III.3. Les facteurs influençant la biodégradation

La vitesse de biodégradation d'un polymère dépend des facteurs liés au polymère et à l'environnement.

III.3.1. Facteurs liés à l'environnement

a/Microbiologie du milieu

L'environnement biologique contient des microorganismes, tels que les champignons et les bactéries, capables de sécréter des enzymes actives, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéralisation.

- **Les micro-organismes :**

Le terme « micro-organismes » couvre un groupe hétérogène d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart, unicellulaires. Les micro-organismes appartiennent à deux principaux groupes :

- ✓ Les procaryotes qui n'ont pas de noyau. Ils comprennent les eubactéries et archéobactéries.
- ✓ Les eucaryotes dont l'ADN est contenu dans un noyau délimité par une double membrane. Ils comprennent les protozoaires unicellulaires, les algues et les champignons.

Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation [80].

- **Les enzymes :**

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorable à ces réactions biochimiques. Elles sont sécrétées par les cellules (animales, végétales ou microbiennes).

D'un point de vue structural, toutes les enzymes sont des protéines spécialisées de structure tridimensionnelle et dont les masses moléculaires varient entre 10 et 10⁶ Daltons [81]. Cette chaîne se replie pour donner une construction tridimensionnelle spécifique pour chaque enzyme figure III.2

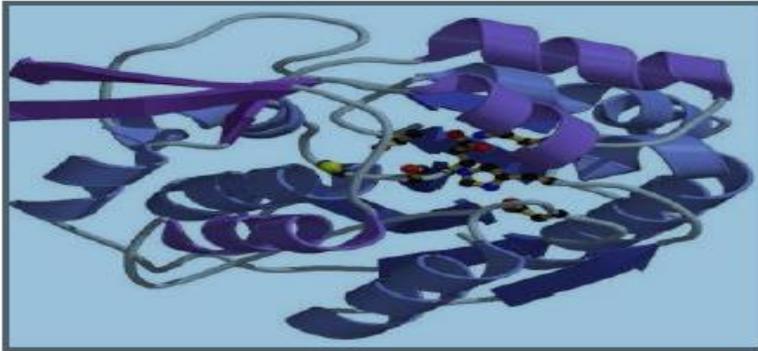


Figure III.2 : Edifice tridimensionnel d'une enzyme.

L'activité d'une enzyme est reliée à sa structure, qui présente certaines régions spécifiques à sa surface, formant ainsi un site actif. L'activité de l'enzyme disparaît avec le changement de sa conformation. L'interaction entre l'enzyme et le substrat a lieu sur ce site actif et conduit à la réaction chimique. Les sites actifs sont spécifiques pour un substrat donné ou une série de substrats [82].

Si cette conformation change, l'enzyme ne pourra pas se combiner avec le substrat et la catalyse ne pourra plus se produire. La sélectivité des enzymes est basée sur le modèle clef-serrure (figure III.3).

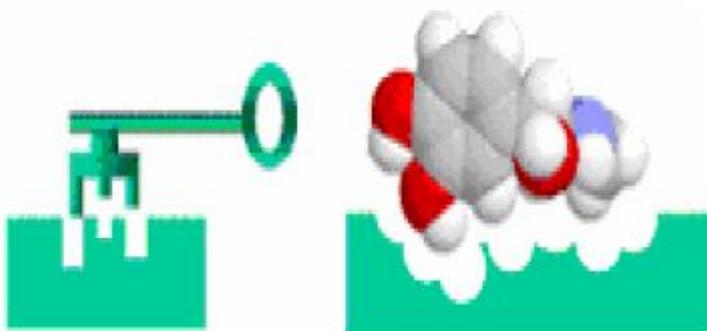


Figure III.3 : Modèle clef- serrure des complexes enzyme-substrat [82].

Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, transférases, isomérases, oxydoréductases, lyases et ligases.

b/ Paramètre physico-chimique du milieu de biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des micro-organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Tels que la température l'humidité, le pH la présence ou non d'oxygène ...

- **La teneur relative en eau**

La teneur relative en eau du milieu est certainement un facteur limitant de la croissance des micro-organismes et ainsi du taux de dégradation d'un polymère dans n'importe quel milieu que ce soit. C'est le taux d'humidité relative qui va faciliter ou non l'accessibilité des micro-organismes du milieu au substrat à dégrader. Dans le cas d'un test de biodégradation en milieu liquide sous agitation constante, le polymère à dégrader sera forcément en contact avec les micro-organismes alors que dans un milieu solide (à base de compost ou de sol) agité périodiquement par l'action de l'opérateur, le polymère est moins facilement accessible ; ce phénomène a été accentué en observant la biodégradation d'un polymère naturel facilement biodégradable comme l'amidon dans un milieu minéral liquide et dans un compost [83].

- **La température**

Les températures élevées sont, en général, un facteur qui soutient la totalité des réactions abiotiques comme l'oxydation des films de polyéthylène [83]. Lorsque la température du milieu est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, et du fait de la mobilité des chaînes, l'absorption d'eau favorise ainsi l'hydrolyse chimique. Cela a pour conséquence d'accélérer le rendement final du processus de biodégradation.

Le taux de dégradation de PLA abiotique augmente avec la température. Des tests de biodégradation effectués à 60°C sur ce polymère montrent que l'on observe une diminution de la masse molaire mais pratiquement aucune perte de masse sur les échantillons placés à 40°C et 50°C en présence de micro-organismes. Au contraire, à 60°C, température plus élevée que la température de transition vitreuse du matériau (environ 58°C), on remarque une perte de masse significative. Il faut signaler que les

petits oligomère, libérés par l'hydrolyse due à l'absorption de l'eau dans le matériau, peuvent migrer vers le milieu extérieur du fait de l'état caoutchoutique du matériau. Les mêmes résultats ont été observés par d'autres auteurs [84] dans des environnements biotiques pour des essais à des températures de 28, 40 et 55°C pour plusieurs types de polymères biodégradables [85].

- **Le pH**

Pour maintenir la survie de la bactérie dans le milieu, il est nécessaire que le pH soit proche de la neutralité, ceci favorise évidemment la rupture des liaisons ester par hydrolyse et c'est ce qui a été montré avec le Poly (acide lactique). Ce dernier présente une meilleure dégradation hydrolytique dans un milieu tamponné à pH 7,4 plutôt qu'à 3,7 [86], cela serait dû à une meilleure absorption de l'eau dans le cœur du matériau à pH 7,4.

III.3.2. Facteurs liés à la nature du polymère

Etant donné que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des micro-organismes, de ce fait les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sur sa biodégradabilité.

- **Effet de la composition chimique**

Les polymères naturels, comme les protéines, la cellulose, l'amidon...etc, sont généralement dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation. Lors de la dégradation de copolyesters comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. À titre d'exemple l'augmentation de la proportion d'unité HB dans le polymère favorise l'augmentation du taux de biodégradation des copolymères PHBV dans le compost ou dans des conditions hydrolytiques [87].

Le rapport sites hydrophobes/sites hydrophiles des polymères synthétiques affecte fortement leurs biodégradabilités [88]. En effet, les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. En effet, l'absorption d'eau par

la matrice du polymère est important voire indispensable dans le processus de bio-assimilation [89].

- **Effet de la structure physique**

La dégradation d'un polymère se produit essentiellement dans les régions amorphes. De ce fait, le taux de cristallinité, la morphologie et l'épaisseur influencent la vitesse de biodégradation.

III.4.Évaluation de la biodégradation

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation de la biodégradation allant de la simple estimation par perte de masse, à l'analyse d'image, en passant par l'estimation par analyse respirométrique. Le dernier stade de la biodégradation, dénommé bio-assimilation se traduit en milieu aérobie par une consommation d'O₂ et un rejet de CO₂ et en milieu anaérobie par un rejet de CH₄. Ces absorptions et ces rejets sont directement proportionnels à la quantité de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes qui les bio-assimileront. Connaissant la dose initiale de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes, il suffira de mesurer précisément la quantité de CO₂ (ou de CH₄) émis ou d'O₂ absorbé pour en déduire les taux de biodégradation [90].

Partie expérimental

Protocole expérimental

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et les différentes formulations élaborées, ainsi que les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

IV.1. Matériaux utilisés

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

La matrice utilisée est le copolymère Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) commercialisé par la société Tianan Biologic Material Co. Ltd. (Chine), sous le nom Enmat® Y1000P, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.1

Tableau IV 1 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P

Propriétés	Valeurs
Densité	1,25 g/cm ³
Température de fusion	165-175°C
Température de dégradation	200°C
Température de transition vitreuse Tg	5°C
Indice de fluidité [190°C / 2,16 kg]	15 à 30 g/10 min

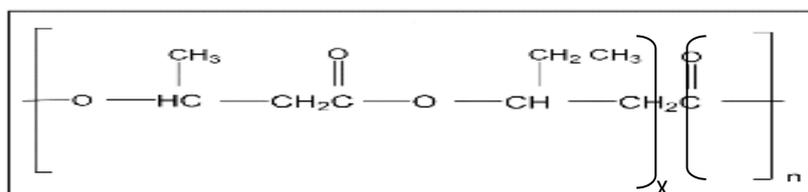


Figure IV .1 : Structure chimique du PHBV.

IV .1.2. Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le PEBD utilisé est du type Lotrène FE8000 fabriqué par Qatar Petrochemical Company. Les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Les propriétés physiques de PEBD

Propriétés	Valeurs	Normes
Indice de fluidité	0,8g/10min	ASTM D-1238
Densité à 23 °C	0,92	ASTM D-792
Température de fusion	111°C	ASTM E-794
Résistance à la rupture	14/22 MPa	ASTMD-882
Elongation à la rupture	410/615 %	

IV.1.3. Agent compatibilisant : Agent compatibilisant : Polyéthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anhydride maléique (PE-Eac-AM):

L'agent compatibilisant est fourni par la compagnie Chemical Aldrich. Son indice de fluidité (190 °C, 2,16 Kg) est de 7 g/10 min, un taux d'éthyle acrylate de 32 % en masse, et un taux d'anhydride maléique de 1,5-2,5 % en masse.

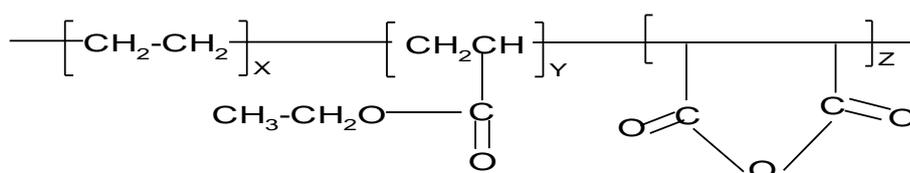


Figure IV. 2 : Structure chimique du polyéthylène-co- acrylate d'éthyle -co-anhydride maléique (PE-Eac-AM).

IV. 1.4. Nanocharge Cloisite 30B (C30B)

La nanocharge utilisée pour l'élaboration des nanocomposites est une argile organiquement modifiée, commercialisée par la Société Southern Clay Product (Texas, USA) elle est connue sous le nom de cloisite 30B. Selon le fabricant le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile tel que les polyesters.

La structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B est schématisée sur la figure ci-dessous :

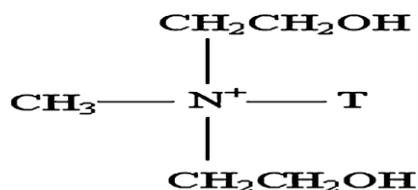


Figure IV.3 : Structure chimique de la Cloisite 30B.

T représente une chaîne hydrocarbonée, sa composition en pourcentage en masse des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% de C18, 30% de C16 et 5% de C14.

IV.2. Formulations et mise en œuvre

Les différentes formulations ont été préparées par voie fondue en utilisant une mini-extrudeuse bis-vis de type 5 and 15 Micro Compounder DSM Xplore (modèle 2005) au sein du Laboratoire des matériaux Organiques (Figure IV.4).



Figure IV. 4 : photo de la mini extrudeuse

Des quantités appropriées (environ 12 g) du PEBD et des mélanges PEBD/PHBV (en présence et en absence du compatibilisant et de la nanocharge) ont

été introduites dans l'extrudeuse qui a été préalablement programmée. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.3 : Conditions opératoires.

Vitesse de rotation (Tr/min)	60
Température (°C)	180
Temps de séjour (min)	5

Les différentes formulations sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.4 : La composition de chaque formulation (% basé sur la masse totale du mélange).

Formulations	PHBV(%)	PEBD(%)	PE-Eac-AM (%)	C30B(%)
PHBV	100	-	-	-
PEBD	-	100	-	-
PHBV₇₀/PEBD₃₀	70	30	-	-
PHBV₅₀/PEBD₅₀	50	50	-	-
PHBV₇₀/PEBD₃₀/PE-EAC-AM	70	30	5	-
PHBV₅₀/PEBD₅₀/PE-EAC-AM	50	50	5	-
PHBV/C30B	100	-	-	3
PEBD/C30B	-	100	-	3
PHBV₇₀/PEBD₃₀/C30B	70	30	-	3
PHBV₇₀/PEBD₃₀/PE-EAC-AM/C30B	70	30	5	3

IV .3. Technique d'analyse

IV .3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

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

L (en m) : longueur du trajet optique.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « Agilent Cary 630 TTIR Spectromètre », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400cm⁻¹.

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation par spectroscopie IRTF des mélanges (préparés par voie fondue) PHBV/PEBD, en présence et en absence du compatibilisant PE-Eac-AM, et les nonbiocomposites PHBV₇₀/PEBD₃₀/C30B avec et sans le compatibilisant.

V.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

a/ Spectre IRTF du PHBV

La figure V.1 illustre le spectre IRTF du PHBV enregistré par transmittance dans la région 4000-600 cm^{-1} .

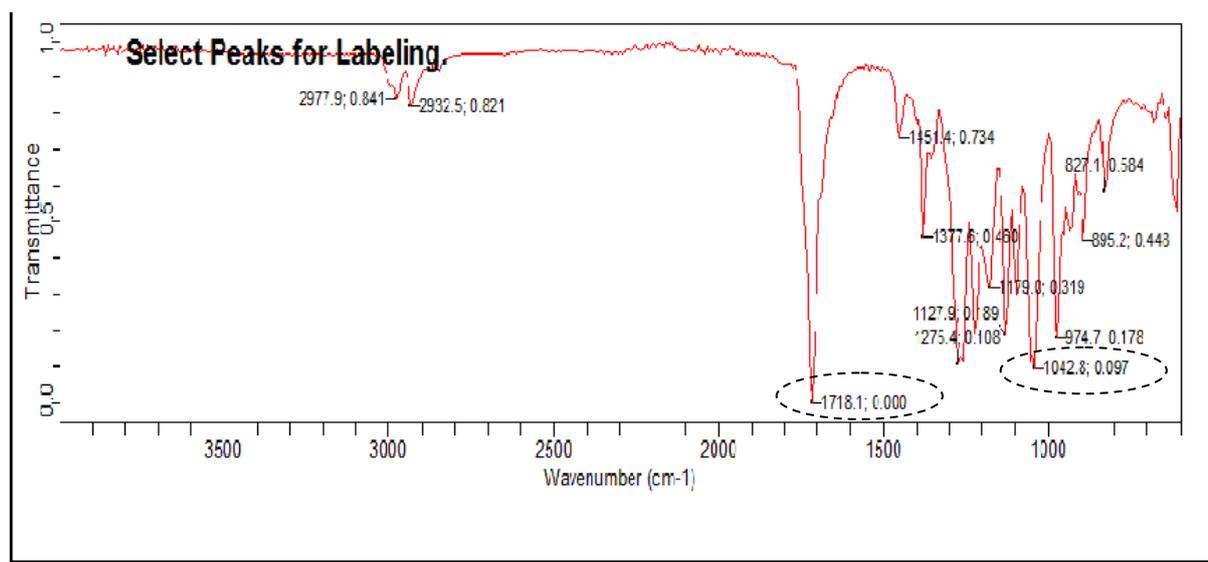


Figure V.1 : Spectre IRTF du PHBV, enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1} .

La figure V.1 montre la présence de deux pics en transmittance localisés à 2977 et 2932 cm^{-1} , ils sont attribués respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des C-H du groupement CH_2 . Une bande intense enregistrée à 1718 cm^{-1} attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des

esters [1, 2]. Plusieurs bandes entre 1179 et 1042 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons C-O des groupements éthers C-O-C [1, 3].

b/Spectre IRTF du PEBD

La figure V.2 présente le spectre IRTF du PEBD enregistré par absorbance entre 4000 et 600 cm^{-1} (Spectrophotomètre de marque *BRUKER FTIR 66*). Le spectre montre des bandes caractéristiques de la liaison C-H, (CH_2) à 2920 et à 2840 cm^{-1} , (CH_2 et CH_3) à 1460 et à 1360 cm^{-1} (déformation angulaire), et à 750 cm^{-1} attribuée à la déformation angulaire asymétrique des liaisons C-H des CH_2 [73, 74]

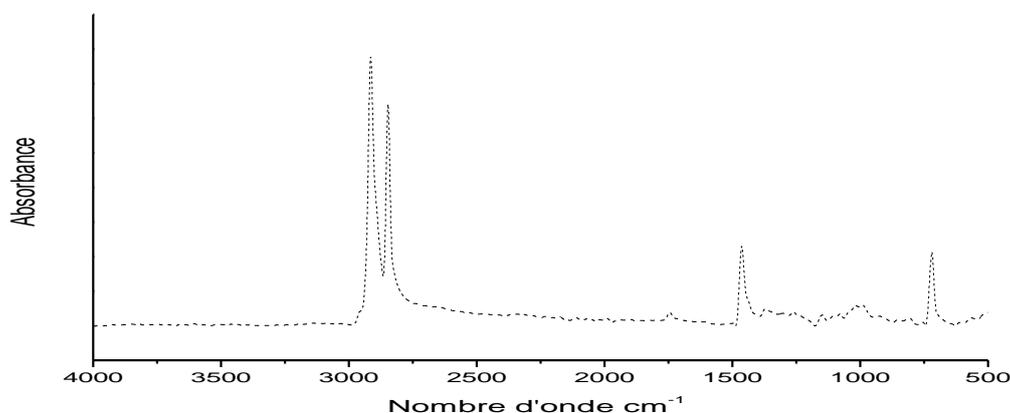


Figure V .2 : Spectre IRTF du PEBD, enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1} [73].

c/Spectre IRTF du compatibilisant PE-Eac-AM

La figure V.3 présente le spectre IRTF du PE-Eac-AM enregistré dans la région 4000 - 600 cm^{-1} (Spectrophotomètre de marque *BRUKER FTIR 66*).

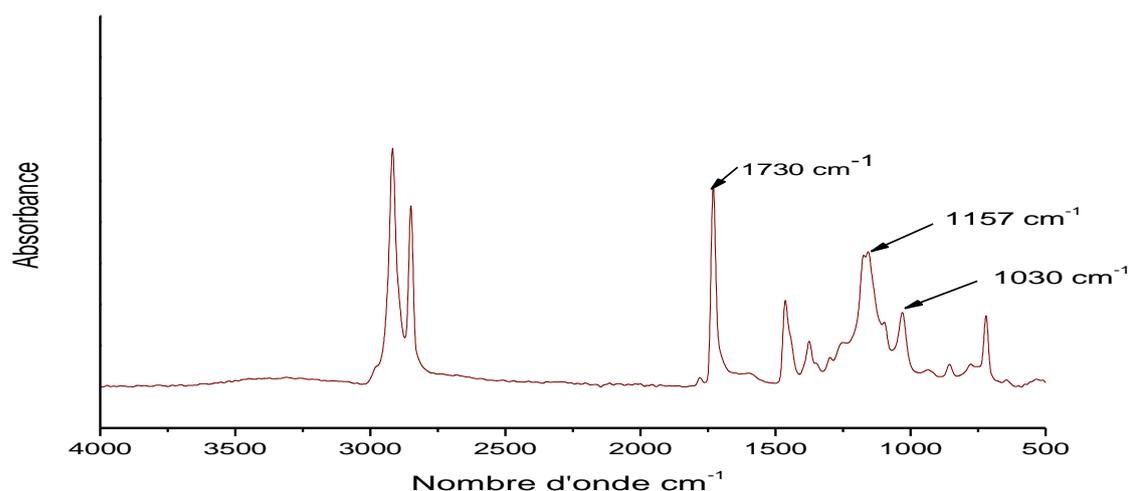


Figure. V 3 : Spectre IRTF du PE-Eac-AM, enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1} [73].

Le spectre IRTF du terpolymère PE-Eac-AM présenté en figure V.3, montre la présence d'une bande de forte intensité, localisée à 1730 cm^{-1} attribuée aux carbonyles des groupement esters de l'acrylate d'éthyle (Eac) et de l'anhydride maléique, une bande large de forte intensité aux environs de 1157 cm^{-1} , et une bande à 1030 cm^{-1} attribuées aux bandes d'élongation des liaisons des groupements éther (C-O-C) de l'acrylate d'éthyle et du cycle de l'anhydride maléique respectivement [73].

d/Spectre IRTF de la nanocharge Cloisite 30B(C30B)

Le spectre IRTF de la Cloisite 30B enregistré entre 4000 et 600 cm^{-1} est enregistré sur la figure V .4.

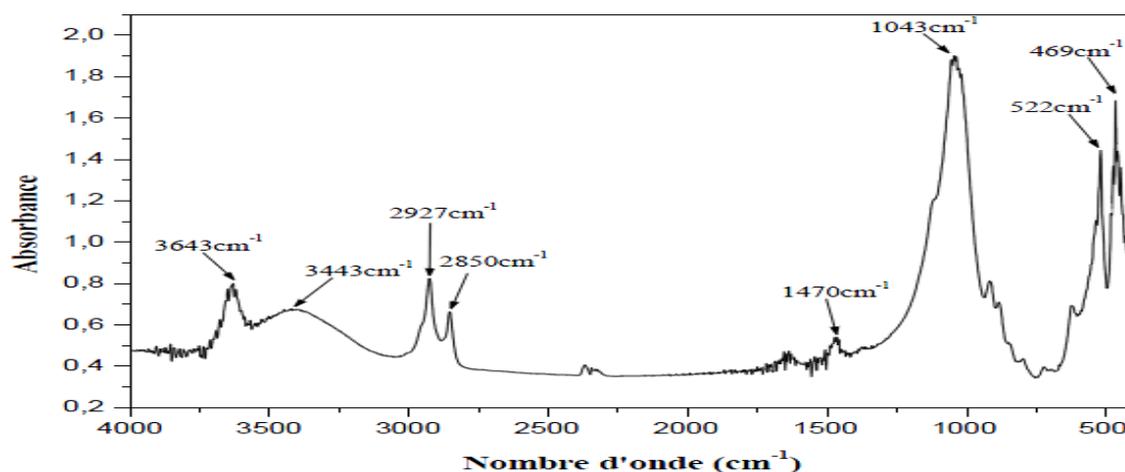


Figure V .4 : Spectre IRTF de la Cloisite 30B [76].

On constate que le spectre IRTF de la nanocharge (C30B) (figure V.4) révèle l'existence de deux bandes d'absorption vers 3443 cm^{-1} et 3643 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) libres et liés (Al-OH) et (Si-OH) situés dans les couches octaédrique et tétraédrique des nanocharges, respectivement. Les bandes paraissant vers 2927 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} sur le spectre de la Cloisite30B correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C-H des groupements CH_2 et CH_3 du surfactant [76]. Ceci indique la présence des chaînes alkyles dans les galeries de la montmorillonite organomodifiée. Sur le spectre de la nanocharge, on observe également une bande d'absorption de faible intensité située à 1470 cm^{-1} qui est attribuée au groupement (C-N) de l'alkylammonium. Une bande d'absorption localisée à 1043 cm^{-1} , correspond à la vibration d'élongation des groupements (Si-O-Si) de la MMT, et deux autres vers 522 cm^{-1} et 469 cm^{-1} , celles-ci sont associées aux vibrations de déformation de groupement (Si-O-Al) et (Si-O-Si), respectivement [76].

e/Spectres IRTF des mélanges PHBV/PEBD

Les figures V. 5 et V. 6 montrent respectivement le spectre IRTF du mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀ et PHBV₅₀/PEBD₅₀

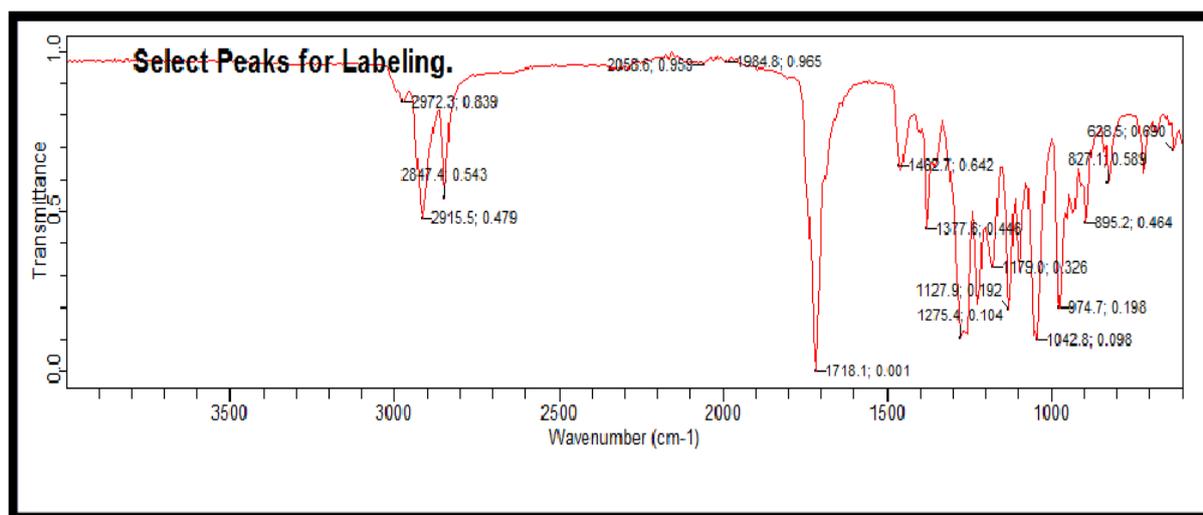


Figure V .5: Spectre IRTF du mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀

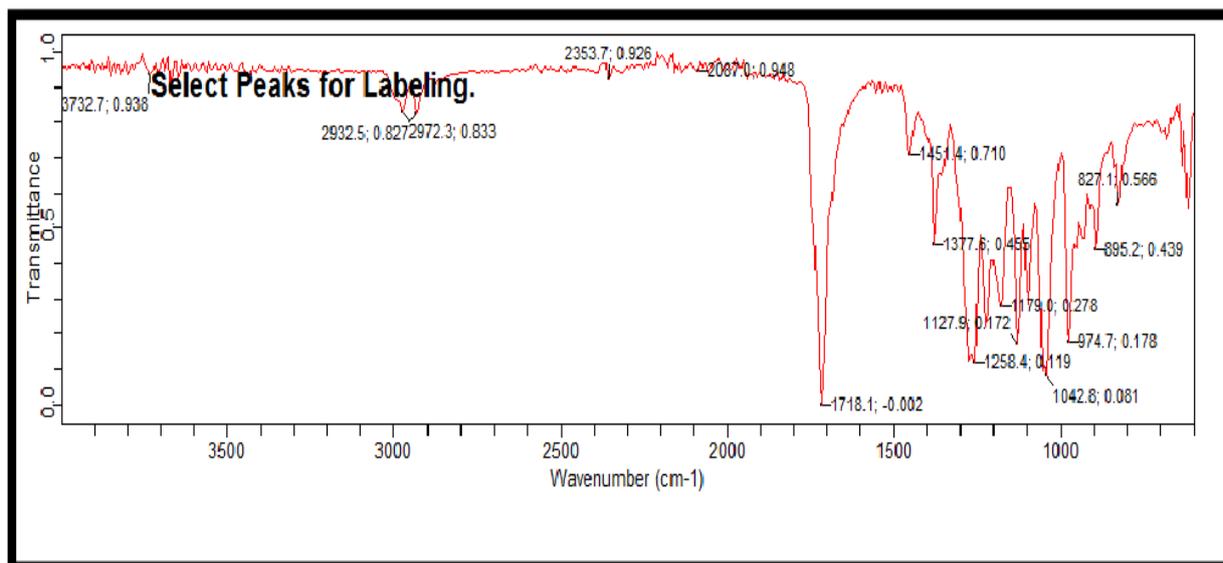


Figure V .6: Spectre IRTF du mélange PHBV₅₀/PEBD₅₀

Les spectres des mélanges PHBV/PEBD (Figures V.5 et V.6), montrent la présence des bandes caractéristiques de PHBV et de PEBD dans les mélanges.

f/Spectres IRTF des mélanges compatibilisés (PHBV/PEBD/PE-Eac-AM)

Les figures V.7 et V.8 illustrent respectivement les spectres du mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀/PE-Eac-AM et PHBV₅₀/PEBD₅₀/PE-Eac-AM.

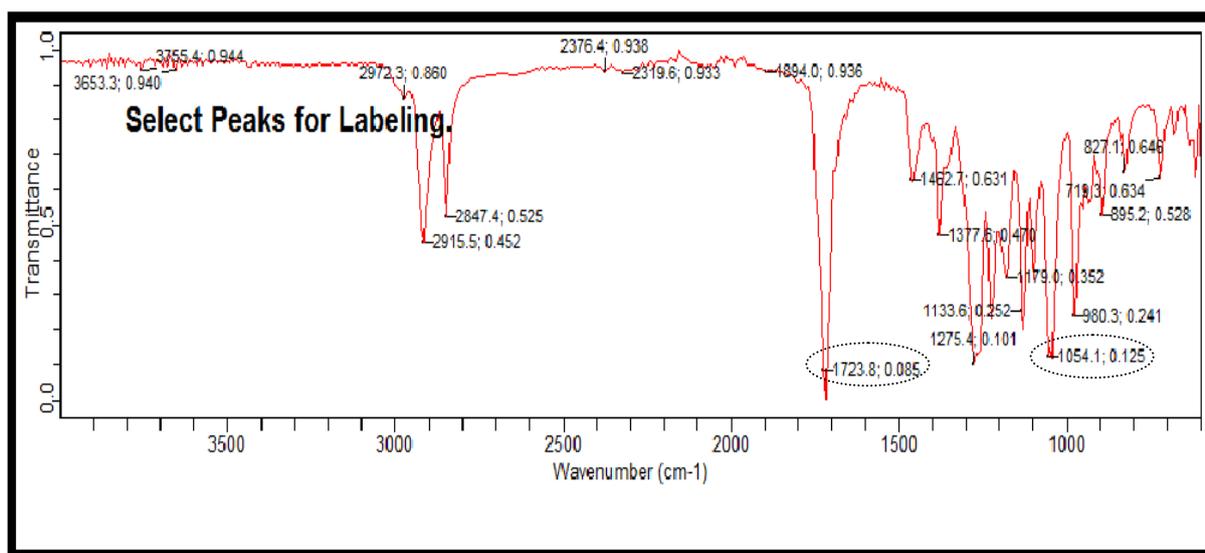


Figure V.7 : Spectre IRTF du mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀/PE-Eac-MA

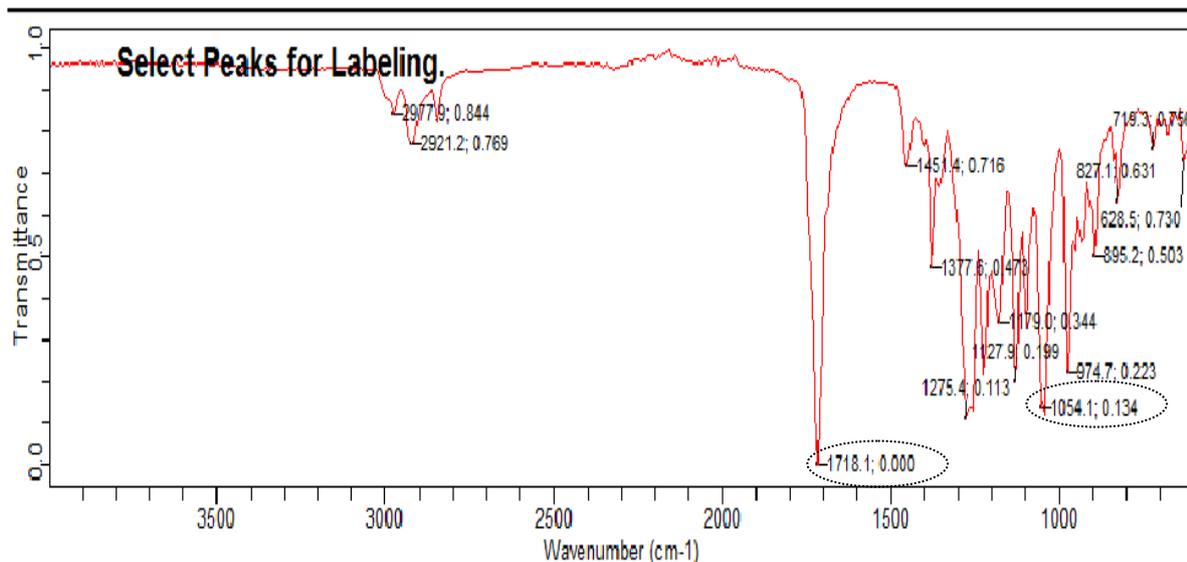


Figure V .8 : Spectre IRTF du mélange PHBV₅₀/PEBD₅₀/PE-Eac-MA.

Les spectres IRTF des mélanges en présence du compatibilisant (figure V.7 et V.8) montrent la présence des bandes caractéristiques du PHBV, du PEBD et du PE-Eac-AM. Quoique, pour le mélange PHBV₇₀/PEBD₃₀/PE-Eac-AM (figure V .7) dans la région des carbonyles, la bande localisée à 1718 cm⁻¹ (caractéristique des groupements carbonyles C=O du PHBV) décale vers les hautes fréquences (1728 cm⁻¹) (figure V .7). Tandis que pour le mélange PHBV₅₀/PEBD₅₀/PE-Eac-AM elle reste à 1718 cm⁻¹. La bande localisée à 1042 cm⁻¹ (attribuées aux groupements éthers C-O-C du PHBV) pour les mélanges PHBV/PEBD, décale vers 1054 cm⁻¹ pour les mélanges compatibilisés.

Ce décalage peut être attribué aux interactions interfaciales entre l'agent compatibilisant et le PHBV.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au développement d'un nouveau matériau à base de poly(hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV). En effet, des mélanges PHBV/PEBD ont été élaborés par voie fondu à l'aide d'une extrudeuse double vis. L'amélioration de la compatibilité entre les deux polymères a été réalisée par l'addition du compatibilisant PE-Eac-AM et/ou par ajout de la nanocharge Cloisite 30B.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du PHBV, du PE-Eac-AM et de la nanocharge C30B. En plus, la comparaison des spectres IRTF des mélanges PHBV/PEBD avec et sans le compatibilisant, nous a montré l'existence des interactions moléculaires entre le PHBV et le PE-Eac-AM durant le processus de préparation. Ce résultat suggère que la présence du compatibilisant dans le mélange, améliore la compatibilité entre le PHBV et le PEBD.

Malheureusement, à cause du confinement dû à la crise sanitaire de covid-19, nous n'avons pas pu atteindre les objectifs assignés à notre travail. Comme perspectives et afin de finaliser et de mettre en avant l'effet du compatibilisant et de la nanocharge sur la compatibilité des mélanges PHBV/PEBD, nous recommandons d'utiliser d'autres techniques d'analyses telles que : Microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), les tests mécaniques...

- [1] **D. Rutot, P. Dubois**, Les (bios) polymères biodégradables: l'enjeu de demain, *Chim. nouv.*, Vol.86, 66-75, 2004.
- [2] **K. Fukushima, D. Tabuani, M. Arena, M. Gennari et G. Camino**, Effect of clay type and loading on thermal, Mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites, *React. & Funct. Polym.*, Vol.73, 540–549, 2013.
- [3] **S. Khenouche**, La morphologie de Nanobiocomposites de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/Nanotubes d'Halloysite et Évaluation de leurs performances, Thèse de doctorat à l'université de Béjaia, 2016.
- [4] **S. Khenouche**, La morphologie de nanobiocomposites de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/Nanotubes d'Halloysite et Évaluation de leurs performances, These de doctorat à l'université de béjaia, 2016.
- [5] **N. CarliL, JS.Crespo, RS.Mauler**, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite, The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part. Appl. Sci. Manuf* .Vol.42, 1601–8, 2011.
- [6] **D.H.S. Ramkumar, M. Bhattacharya**, Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters, *Polym. Eng. Sci.*, Vol .38, 1426–35, 1998.
- [7] **K.M. MadhavanNampoothiri, N. Nair et John**, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Biores. Techno*, Vol. 101, 8493-8501, 2010.
- [8] **M. Du, B. Guo, D. Jia**, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Eur. Polym.*, Vol.42, 1362–9 , 2006.
- [9] **Q. Zhou et M. Xanthos**, Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides, *Polym. Degrad.& Stab.*, Vol. 93, 1450–1459, 2008.
- [10] **R. Khankrua, S. Piva.Art, H. Hiroyuki et S. Suttiruengwong**, Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend, *Polym. Degrad.& Stab.*, Vol. 108, 232-240, 2014.
- [11] **H. Chen, M. Pyda et P. Cebe**, Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends, *Thermo. chim. Acta.*, Vol. 492, 61–66, 2009.

- [12] **K. Hashima, S. Nishitsuji et T. Inoue**, Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance , Polym., Vol. 51, 3934-3934, 2010.
- [13] **V.T. Phuong, M.B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel et A. Lazzeri**, Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt, Polym., Vol. 55, 4498- 4513, 2014.
- [14] **Q. Zhou et M. Xanthos**. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides, Polym. Degrad. & Stab., Vol. 93, 1450–1459, 2008.
- [15] **Y. Wang et M.A. Hillmyer**, Polyethylene-poly (L-lactide) diblock copolymers, synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends, Journal of Polym. Sci. Part. Polym. Chemist., Vol. 39, 2755-2766, 2001.
- [16] **L.A. Utracki**, Commercial Polymer Blends, Ed. Chapman et Hall, London, 1998.
- [17] **M. Xanthos**, Functional fillers for plastics, Part II. In Blend of polymers, 2^{ème} Edition, Ed. John Wiley and Sons, New York, 22-34, 2005.
- [18] **H. Bewa, ADEME**, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, 2005.
- [19] **G. Singh, H. Bhunia, P.K. Bajpai et V. Choudhary**, Thermal degradation and physical aging of linear low density polyethylene and poly (*l*-lactic acid) blends, Journal of Polym. Eng., Vol. 32, 59–66, 2012.
- [20] **G. Jiang, H.X. Huang et Z.K. Chen**, Rheological Responses and Morphology of Polylactide/ Linear Low Density Polyethylene Blends Produced by Different Mixing Typ, Polym.Plas. Techn .& Eng., Vol. 50, 1035–1039, 2011.
- [21] **R. Khankruea, S. Piva-Art, H. Hiroyuki et S. Suttiruengwong**, Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend, Polym. Degrad. & Stab., Vol. 108, 232-240, 2014.
- [22] **K. Shen, J. Haufe, M. K. Patel**. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Final report of Utrecht University to European Bioplastics, 2009.

- [23] **V.T. Phuong, M.B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel et A. Lazzeri**, Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt, *Polym.*, Vol. 55, 4498- 4513, 2014.
- [24] **L.Shen, J. Haufe, Mk. Patel**, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, The Netherlands, 2009.
- [25] **J. W. Rhim, H.M. Park, Ha C-S**, Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Prog. Polym. Sci.*, Vol.38, 1629–52, 2013.
- [26] **O. Pillai, R. Panchagnula**, Polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem .Bio.*, Vol. 5, 447–51, 2001.
- [27] **D. Wyart**, Les polymères biodégradables polylactides et polyvinyliques alcools, *Tech. l'ingen.*, Vol.3, 579, 2014.
- [28] **L. Ariagna, L. Rivera.Briso and Ángel Serrano.Aroca**, *Polymers*, Vol.10, 732, 2018.
- [29] **J. W. Rhim, H.M. Park, Ha C-S**, Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Prog. Polym. Sci.* Vol.38, 1629–52, 2013.
- [30] **M. Avella, E. Martuscelli, M.Raimo**, Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *Sci.*, Vol.35, 523–45, 2000.
- [31] **G. Design, C.E.S. EduPack**, materials selection software. Cambridge, Granta .Design. Limit., 2015.
- [32] **G.M. Harrison, D.H. Melik**, Application of degradation kinetics to the rheology of poly (hydroxyalkanoates), *Appl. Polym. Sci.*, Vol.102, 1794–802, 2006.
- [33] **I. Benakli, F. hamani**, Etude des Biocomposites à Base de Polymère Biosourcé PHBV et Fibres Alfa, mémoire de mastre, université d'Abou Benrelkaid Tlemcen , 2012.
- [34] **V.T. Phuong, M.B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel et A. Lazzeri**, Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt, *Polym*, Vol. 55, 4498- 4513, 2014.

- [35] **L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler**, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite, The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part. Appl. Sci. Manuf.*, Vol.42, 1601–8, 2011.
- [36] **M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo**, Properties of blends and composites based on poly (3- hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *Sci.*, Vol.35, 523–45, 2000.
- [37] **Q.S. Liu, M.F. Zhu, W.H. Wu, Z.Y. Qin**, Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability, *Polym. Degrad. Stab.* Vol.94, 18–24, 2009.
- [38] **N. Grassie, E.J. Murray, Pa. Holmes**, The thermal degradation of poly (-(d)- β -hydroxybutyric acid), Part 3-the reaction mechanism, *Polym. Degrad. Stab.* Vol.6, 127–34, 1984.
- [39] **S.N. Lee, M.Y. Lee, W.H. Park**, Thermal stabilization of poly (3-hydroxybutyrate) by poly (glycidyl methacrylate), *Appl. Polym. Sci.* Vol.83, 2945–52, 2002.
- [40] **P. Pötschke, D.R. Paul**, Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends, *Sci. Part. Polym.* Vol.43, 87–141, 2003.
- [41] **J.K. Lee, C.D. Han**, Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twinscrew extruder, *Polym.*, Vol.41, 1799–815, 2000.
- [42] **S. Brown** . Reactive compatibilization of polymer blends. In *Polymer. Blends Handbook*, Ultracki., Kluw. Academ. Publish., 339–415, 2003
- [43] **M. Si, T. Araki, H. Ade, A.L.D. Kilcoyne, R. Fisher, J.C. Sokolov, M.H. Rafailovich**, Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays *Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays*, *Macromol.*, Vol.39, 4793–801, 2006.
- [44] **K. Yurekli, A. Karim, E.J. Amis, R. Krishnamoorti**, Influence of layered silicates on the phaseseparated morphology of PS-PVME blends. *Macromol.*, Vol.36, 7256–67, 2003.

- [45] **S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun, A. Bergeret et Y. Grohens**, Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 22, 245-257, 2013.
- [46] **Y. Wang et M.A. Hillmyer**, Polyethylene-poly (L-lactide) diblock copolymers, Synthesis and compatibilization of poly (L-lactide)/polyethylene blends, *Journal of polym. Sci. Part., polym. Chem.*, Vol. 39, 2755-2766, 2001.
- [47] **S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun et A. Bergeret**, Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends, *Polym. Bullet.*, Vol.72, 1177-1195, 2015.
- [48] **K. Hamad, M. Kaseem et F. Deri**, .Melt Rheology of Poly(Lactic Acid)/Low Density Polyethylene Polymer Blends, *Advances in Chem. Eng. & Sci.*, Vol. 1, 208-214, 2011.
- [49] **K. Hamad, M. Kaseem et F. Deri**, Poly (lactic acid)/low density polyethylene polymer blends: preparation and characterization, *Asia-Pacific Journal of Chem. Eng*, Vol.7, 310-316, 2012.
- [50] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 1, Microstructural analysis and tensile behavior at constant true strain-rate, *Polym. Eng. & Sci.*, Vol. 51, 117-125, 2011
- [51] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 2, Creep characterization and modeling, *Polym. Eng. & Sci.*, Vol. 51,126-132, 2011.
- [52] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 2, Creep characterization and modeling, *Polym. Eng. & Sci*, Vol. 51, 126-132, 2011.
- [53] **K.S. Anderson, S.H. Lim et M. A. Hillmyer**, Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene, *Journal of Appl .Polym. Sci*, Vol.89, 3757-3768, 2003.

- [54] **L. Miao, Z. Qiu, W. Yang, T. Ikehara.** Fully, biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate)/poly (ethylene succinate) blends, Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React. Funct. Polym.* Vol.68, 446–57, 2008.
- [55] **X. Wang, Z. Chen, X. Chen, J. Pan, K. Xu** , Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate- co 3hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-ydroxybutyrateco-4-hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends, *Appl .Polym. Sci.*, Vol.117, 838–48, 2010.
- [56] **A. Bianco, M. Calderone, I. Cacciotti,** Electrospun PHBV/PEO co-solution blends, Microstructure, thermal and mechanical properties, *Sci. Eng .Vol.33*, 1067-77, 2013.
- [57] **R. Pietro, B. Vetrano, D. Acierno, M .Mauro,** Thermal and Structural Characterization of Biodegradable Blends Filled with Halloysite Nanotubes. *Polym. Compos.* Vol.34, 1460–70, 2012.
- [58] **Scarfato. Paola, A. Dominico, R. Pietro,** Photooxidative Weathering of Biodegradable Nanocomposite Films Containing Halloysite, *Polym.Compos.* Vol.16, 2015.
- [59] **B. Bittmann, R. Bouza, L. Barral, M. Castro.Lopez, S. Dopico.Garcia .** Morphology and thermal behavior of poly (3-hydroxybutyrate- co - 3hydroxyvalerate)/poly (butylene adipate- co -terephthalate)/clay nanocomposites, *Polym. Compos.* Vol.36, 2051–8, 2015.
- [60] **T. Uesaka,** Structure and physical properties of poly (butylene succinate)/cellulose acetate blends, *Polym.* Vol.41, 8449–54, 2000.
- [61] **Z. Qiu, T.Ikehara, T.Nishi,** Melting behaviour of poly (butylene succinate) in miscible blends with poly (ethylene oxide), *Polym.*Vol.44, 3095–9, 2003.
- [62] **U. Pagga, D.B. Beimborn, M. Yamamoto,** Biodegradability and compostability of polymers-test methods and criteria for evaluation, *Environ. Polym. Degrade.* Vol. 4, 173-178, 1996.
- [63] **S. Li, S. Mc, Carthy.** Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomater.*, Vol. 20, 35-44, 1999.

- [64] **R. Chandra, R. Rustgi**, Biodegradable polymers, Prog. Polym. Sci. Vol .23, 1273-1335, 1998.
- [65] **M. van der Zee, J. H. Stoutjesdijk, P. A. A. W. van der Heijden , D. de Wit**, Structure-biodegradation relationships of polymeric materials 1, Effect of degree of oxidation on biodegradability of carbohydrate polymers, Environ. Polym. Degrad. Vol. 3, 1995.
- [66] **R. W. Lenz**, Biodegradable polymers. Adv. Polym. Sci. Vol 107, 1-40, 1993.
- [67] **R. Gattin, C. Poulet, A. Copinet, Y. Couturier**, Comparison of minéralization of starch in liquid, inert solid and compost media according to ASTM and CEN norms for the composting of packaging materials, Biotechn. Letters., Vol. 22, 1471-1475, 2000.
- [68] **I. Jakubowicz**, Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). Polym. Degrade. Stab. Vol. 80, 39-43, 2003.
- [69] **K-L. G. Ho, A. L. Pometto**. Temperature effects on soil mineralization of polylactic acid plastic in laboratory respirometers, Environ. Polym. Degrade. Vol .7 101-107,1999.
- [70] **H. Nishide, K. Toyota, M. Kimura**, Effects of soil temperature and anaerobiosis on degradation of biodegradable plastics in soil and their degrading microorganisms, Soil. Sci. Plant. Nutr. Vol .45, 963-972, 1999.
- [71] **S. Li, S. Mc. Carthy**, Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). Biomater., Vol. 20, 35-44 , 1999.
- [72] **J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, J. Swings**, Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate- Co-3-hydroxyvalerate) in compost, Environ. Polym. Degrad. Vol .2, 177-183, 1994.
- [73] **N. Rouba**, Préparation et caractérisation de films PEBD/amidon, partiellement biodégradables, Thèse de doctorat à l'université de Bejaia, 2016.
- [74] **F.A. Camargo, L.H. Innocentini, Mei, A.P. Lemes, S.G. Moraes, and N. Duran, J. Compos.**, vol. 46, 1, 2011.
- [75] **N. Rouba, Tahar Sadoun, Naima Boutagrabet, Djamila Kerrouche**, Iranian Journal of Chem.&Chem. Eng., Vol.34, 2015.

[76] **A. k. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T.M. Aminabhavi, K.V.S.N. Raju,**
Ceram. Inter., vol. 38, 2012.

Résumé : L'objectif de ce mémoire de fin d'études est le développement de matériaux polymères, respectueux de l'environnement, répondant aux exigences des industries. Pour cela, nous nous sommes intéressés à des mélanges de poly(3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV) et polyéthylène basse densité (PEBD). Pour l'amélioration des propriétés de ces mélanges, non miscibles, deux stratégies ont été envisagées: la compatibilisation avec un agent réactif et l'ajout d'une nanocharge. Les mélanges ont été élaborés par voie fondue à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. L'ensemble des travaux réalisés s'articulent autour de deux parties. La première est une partie théorique. La deuxième est une partie expérimentale, qui a pour but d'apporter une contribution à l'étude de l'effet du compatibilisant et la nanocharge sur la miscibilité de ces mélanges. Au travers l'analyse spectrale par IRTF, les résultats révèlent la présence des interactions interrassiale entre le PHBV et le PEBD en présence de l'agent compatibilisant.

Mots-Clés : Mélanges de polymères– Compatibilisant- PHBV – PEBD – nanocharge-nanobiocomposites.

Abstract : The objective of this memory of study thesis the development of polymeric materials , respectful of the environment respondant industry requirement, for it we were interested in mixtures of poly(3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalerate) (PHBV) and low density polyethylene (LDPE) for improving the properties of these immiscible mixtures, two strategies were considered : compatilization with a reactive agent and the addition of a nanoburden. The mixtures were produced by the melt process using a twin-screwextruder all the work carried out revolves around two parts : the first is a theoretical part, the second is an experimental part, which aims to make a contribution to the study of the effect of the compatibilizer and the nanoburden on the miscibility of these mixtures. Through spectral analysis by IRTF the results reveal the presence of interracial interactions between PHBV and LDPE in the presence of the compatibilizing agent.

Keywords : Polymer mixtures, Compatibilizing, PHBV, LDPE, Nanburden, Nanobiocomposites