

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira- Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**En Génie des Procédés**

**Option : Génie des Polymères**

**Thème**

**Etude de la biodégradation d'un blend à base d'un biopolymère PHBV/PP**

**Présenté par**

*M<sup>elle</sup> ZIDAT Siham*  
*M<sup>elle</sup> SLIMANI Kahina*

**Devant le jury composé de**

Chadia IHAMOUCHE

MCB (UAMB)

Présidente

Djamila KERROUCHE MC (UAMB)

MC (UAMB)

Examinatrice

Noura HAMOUR

MCA (UAMB)

Promotrice

Hassina AOUAT

Dr (UAMB)

Co-Promotrice

**Année Universitaire**  
**2020/2021**

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu de nous avoir met le bon chemin et de nous avoir éclairé la voie du savoir.*

*On tient a remercié intensément notre promotrice madame Hammour Noura pour son encouragement, ses orientations et ses conseils, ainsi pour le temps qu'elle a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Son exigence nous a grandement stimulés.*

*On tient à remercier la direction des stations d'épurations des eaux usées(l'ONA) qui m'ont offert la boue activée qui est l'objet principale de notre travail de recherche.*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma mère qui m'a donné la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.*

*À mon père. Tous les mots ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance pour ton dévouement et tes sacrifices, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'épauler. Je te dédie ce travail, puisses-tu y trouver le fruit de tes efforts.*

*À mes chères sœurs Kamelia, Thiziri et Maylice pour l'amour qu'elles me réservent je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.*

*À mes grands parents paternel et maternel, ceci et ma profonde gratitude pour votre amour, que ce travail soit le meilleur cadeau que je puisse vous offrir.*

*À mes oncles Hakim, Zahir, Saddek, Makhelouf et mon unique tante Samira merci pour votre amour et vos encouragements.*

*À mon soutien moral et ma source de joie et de bonheur, à la personne qui est très cher à moi Boualem pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.*

*À mes chères amies Dounia, Kahou, Lam, Louize Wissam au nom de l'amitié qui nous réunit, et au nom de nos souvenirs inoubliable.*

*À ma chère binôme Siham pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*À tous les gens qui me donnent l'envie d'aller en avant.*

*Je vous remercie tous, votre soutien et vos encouragements me donnent la force de continuer.*

*Kahina*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*À la mémoire de mes parents qui m'ont quitté très tôt. J'aurais souhaité votre présence en ce moment pour partager ma joie. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, ils apprécient cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de leurs âmes. Que vos âmes reposent en paix.*

*À mes très chères sœurs et frères qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et me soutenir tout au long de mes études. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*Sans oublier mon binôme Kahina pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.*

*À tous ceux et celle qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Siham*

## Liste des tableaux

TABLEAU 1 : PROPRIETES DU POLYPROPYLENE. ....	7
TABLEAU 2 : PROPRIETES DE QUELQUES POLYESTERS TYPIQUES A USAGE MEDICAL (CHEN, LU, 2004). ....	13
TABLEAU 3 : APPLICATIONS MEDICALES DES BIOPOLYMERES. ....	14
TABLEAU 4 : LES PROPRIETES PHYSIQUES DU DIOXYDE DE TITANE. ....	28
TABLEAU 5 : RECAPITULATIF DES APPLICATIONS DU TiO <sub>2</sub> . ....	31
TABLEAU 6 : PROPRIETES DU PHBV. ....	43
TABLEAU 7 : PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES ET THERMIQUES DU POLYPROPYLENE (PP500P). ....	44
TABLEAU 8 : CARACTERISTIQUES DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE. ....	45
TABLEAU 9 : CARACTERISTIQUES DE PEROXYDE DE BENZOYLE. ....	45
TABLEAU 10 : DIFFERENTES FORMULATIONS PREPAREES. ....	46
TABLEAU 11 : RESULTATS THERMIQUES DE L'ATG/DTG AVANT LA BIODEGRADATION. ....	65
TABLEAU 12 : RESULTATS THERMIQUES DE L'ATG/DTG APRES BIODEGRADATION. ....	67

## Liste des figures

FIGURE 1 : STRUCTURE DE POLYPROPYLENE. ....	4
FIGURE 2 : POLYPROPYLENE ISOSTATIQUE. ....	5
FIGURE 3 : CLASSIFICATION DE POLYMERES BIODEGRADABLES. ....	10
FIGURE 4 : STRUCTURE CHIMIQUE DE PHBV. ....	17
FIGURE 5 : BIOSYNTHESE DU PHB ET DU PHBV DANS L'ALCALIGENES EUTROPHUS . ....	17
FIGURE 6 : STRUCTURE GENERALE DES PHA. ....	18
FIGURE 7 : PROPRIETE ET APPLICATIONS (3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE). 19	
FIGURE 8 : ÉVOLUTION DE LA PRODUCTION MONDIALE DES MATIERES PLASTIQUES URANT LE XX <sup>EME</sup> SIECLE. ....	21
FIGURE 9 : ÉVOLUTION DU NOMBRE D'ARTICLES PUBLIES SUR LE TiO <sub>2</sub> ....	25
FIGURE 10 : LES STRUCTURES CRISTALLINES DU TiO <sub>2</sub> ANATASE (A), RUTILE (B) ET BROOKITE (C).....	26
FIGURE 11 : STRUCTURE DE BANDES CALCULEES DU RUTILE ET DE L'ANATASE (GAUCHE) ET ILLUSTRATION DES DIFFERENTS TYPES DE BANDES INTERDITES (DROITE).....	27
FIGURE 12 : SPECTRE DE REFLECTANCE DU TiO <sub>2</sub> .....	29
FIGURE 13 : GOUTTELETTES D'EAU SUR LA SURFACE D'UN MATERIAU AVANT IRRADIATION (GAUCHE) ET APRES IRRADIATION UV (DROITE) . ....	30
FIGURE 14 : VOIES DE DEGRADATION DES POLYMERES DANS L'ENVIRONNEMENT. ....	34
FIGURE 15 : MECANISME DE BIODEGRADATION DES POLYMERES . ....	35
FIGURE 16 : MECANISME DE COUPURE DE CHAINE ALEATOIRE SUR LE PHBV.....	41
FIGURE 17 : LES GRANULES DU PHBV VIERGE. ....	42
FIGURE 18 LES GRANULES DU PP VIERGE.....	43
FIGURE 19 : L'ANHYDRIDE MALEIQUE (AM).....	44
FIGURE 20 : STRUCTURE MOLECULAIRE DU PEROXYDE BENZOYLE. ....	45
FIGURE 21 : LA PHOTO DE LA MINI EXTRUDEUSE AVEC PRESSE D'INJECTION.....	46
FIGURE 22 : SPECTROMETRE INFRAROUGE. ....	49
FIGURE 23 : L'APPAREIL D'ANALYSE ATG/DTG.....	50
FIGURE 24 : PHOTO DU DISPOSITIF D'ABSORPTION D'EAU. ....	51
FIGURE 25 : COURBE THEORIQUE CONTRAINTE/DEFORMATION DES MATERIAUX POLYMERES... 52	
FIGURE 26 : PHOTO DE LA MACHINE DE TRACTION UTILISEE. ....	53
FIGURE 27 : APPAREILLAGE DE MESURE DE L'INDICE DE FLUIDITE.....	54
FIGURE 28 : SPECTRE IRTF DU PHBV AVANT (F1) ET APRES (F1') BIODEGRADATION.....	55

FIGURE 29 : SPECTRE IRTF DU PP AVANT (F2) ET APRES (F2') BIODEGRADATION. ....	56
FIGURE 30 : SPECTRE IRTF DU PHBV/PP AVANT (F3) ET APRES (F3') BIODEGRADATION. ....	57
FIGURE 31 : SPECTRE IRTF DU PHBV/PP/TiO2 AVANT (F4) ET APRES (F4') BOUE ACTIVEE. ..	58
FIGURE 32 : SPECTRE IRTF DU PHBV/PP/AM AVANT (F5) ET APRES (F5') BIODEGRADATION.	59
FIGURE 33 : SPECTRE IRTF DU PHBV/PP/AM/TiO2 AVANT (F6) ET APRES (F6')	
BIODEGRADATION.....	60
FIGURE 34 : THERMOGRAMMES ATG DU PHBV ET PP VIERGE. ....	62
FIGURE 35 : THERMOGRAMMES DTG DU PHBV ET PP VIERGE. ....	62
FIGURE 36 : THERMOGRAMME ATG DU PHBV/ PP ET LEUR MELANGE AVANT LA	
BIODEGRADATION.....	64
FIGURE 37 : THERMOGRAMMES DTG DU PHBV/PP ET LEUR MELANGE AVANT LA	
BIODEGRADATION.....	64
FIGURE 38 : THERMOGRAMME ATG DU PHBV/PP ET LEUR MELANGE APRES BIODEGRADATION.	
.....	66
FIGURE 39 : THERMOGRAMMES DTG DU PHBV/PP ET LEUR MELANGE APRES	
BIODEGRADATION.....	66
FIGURE 40 : PERTE DE MASSE DESMELANGES PHBV/PP/AM/TiO2 EN FONCTION DU TEMPS	
D'INCUBATION DANS LA BOUE ACTIVEE.....	68
FIGURE 41 : PHOTO DES ECHANTILLONS AVANT ET APRES BIODEGRADATION. ....	69
FIGURE 42 : EFFET DE LA BIODEGRADATION DANS LA BOUE ACTIVEE SUR LA CONTRAINTE A LA	
RUPTURE DE DIFFERENTES FORMULATIONS.....	71
FIGURE 43 : EFFET DE LA BIODEGRADATION DANS LA BOUE ACTIVEE SUR L'ALLONGEMENT A LA	
RUPTURE DE DIFFERENTES FORMULATIONS.....	71
FIGURE 44 : EFFET DE LA BIODEGRADATION DANS LA BOUE ACTIVEE SUR LE MODULE DE YOUNG	
DE DIFFERENTES FORMULATIONS. ....	72
FIGURE 45 : EFFET DE LA BIODEGRADATION DANS LA BOUE ACTIVEE SUR L'INDICE DE FLUIDITE	
DE DIFFERENTES FORMULATIONS. ....	73

## Liste des abréviations

**AM:**Anhydride Maléique.

**ATG:** Analyse Thermogravimétrique

**DTG:** Thermogravimétrique Derive

**E:**Module d 'Young.

**IRTF :**Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier.

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

**PP:**Polypropylène.

**PHB:** Poly (3-hydroxybutyrate).

**PHA :**Poly (hydroxyalcanoates).

**PLA :**Polylactides.

**PE :** Polyéthylène.

**PGA :**polyglycolides.

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

**PS :** Polystyrène.

**PVC :** Polychlorure de vinyle

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

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

**PET :** Polytéréphtalate d'éthylène

**PBAT :**le poly (butylène adipate téréphtalate).

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

**PPE :** polyphénylène.

**PS :**polystyrène.

**POB :**peroxyde de benzoyle.

**TiO<sub>2</sub> :**Le dioxyde de titane.

**Td :** Température de début décomposition.

**$\sigma$  :** la contrainte à la rupture.

**$\epsilon$  :** la déformation à la rupture.

# Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

## *Partiethéorique*

### *Chapitre I: Généralités sur les polymères*

Introduction .....	4
I.1. Les polymères non biodégradables .....	4
I.1.1. Le polypropylène (PP).....	4
I.1.2. Synthèse de PP.....	5
I.1.3. Propriétés de Polypropylène (PP).....	5
I.1.4. Mise en forme de polypropylène (PP).....	8
I.1.5. Applications de polypropylène (PP).....	8
I.1.6. Les avantages et les inconvénients de PP .....	8
I.2. Les Biopolymères .....	9
I.2.1 Généralités sur les Biopolymères .....	9
I.2.2. Classes des polymères Biodégradables .....	9
I.2.2.1. Polymères issus de la Pétrochimie .....	10
I.2.2.2. Polymères issus d'agro-ressources.....	10
I.2.2.3. Polymères issus d'origine microbienne .....	11
I.2.2.4. Polymères issus des biotechnologies.....	11
I.2.3. Propriétés des Biopolymères .....	11
I.2.3.1. Biodégradabilité .....	11
I.2.3.2. Compostabilité .....	12
I.2.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité .....	12
I.2.3.4. Propriétés chimiques .....	12
I.2.4. Les applications des Biopolymères .....	13
I.2.4.1. En médecine et en pharmacie.....	13
I.2.4.2. En agriculture .....	14
I.2.4.3. En emballage .....	15
I.2.5. Les avantages et les inconvénients des Biopolymères .....	15
I.2.5.1. Avantage.....	15
I.2.5.2. Inconvénients .....	15

I.2.6. Les poly (hydroxyalcanoates).....	16
I.2.6.1 Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	16
I.2.6.2. Biosynthèse des PHBV .....	17
I.2.6.3. Propriétés du PHBV .....	18
I.2.6.4. Les applications de PHBV .....	18

### ***Chapitre II : Mélanges des polymères***

II.1. Historique .....	20
II.1.1. Définition des mélanges des polymères .....	21
II.1.2 L'importance des polymères et de leurs mélanges.....	21
II.1.3 compatibilité dans les mélanges de polymères.....	22
II.1.4. Méthodes de préparation des mélanges polymériques .....	23
II.1.5 objectif de la comptabilisation .....	24
II.1.6 Rôle du compatibilisant.....	24
II.2 Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	25
II.2.1 Propriétés structurales .....	26
II.2.2 Propriétés électroniques et optiques.....	27
II.2.3 Applications .....	28
II.3 Mélanges PHBV/polymères .....	31

### ***Chapitre III: La Biodégradation***

III.1. Définition .....	34
III.2. Les différentes étapes de la biodégradation .....	35
III.3. Les facteurs influençant sur la biodégradation.....	36
III.3.1. Les facteurs microbiologiques de la biodégradation.....	36
III.3.2. Les facteurs physico-chimiques du milieu.....	36
III.3.3. Les facteurs liés à la nature du polymère.....	37
III.4. La dégradation du polypropylène.....	38
III.5. La dégradation de PHBV .....	40

### ***Partie expérimentale***

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

IV.1. Présentation des produits utilisés .....	42
IV.1.1. PHBV.....	42
IV.1.2. Polypropylène (PP).....	43
IV.1.3. Le comptabilisant anhydride maléique (AM).....	44
IV.1.4. Le peroxyde de benzoyle .....	45
IV.1.5. Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	45
IV.1.6. Préparation des mélanges par extrusion .....	46
IV.1.7. Biodégradation dans la boue activée .....	47

IV.1.8. Techniques de caractérisation.....	48
IV.1.8.1. Analyses spectroscopiques .....	48
IV.1.8.2. Les propriétés thermiques .....	49
IV.1.8.3. Test d'absorption d'eau .....	50
IV.1.8.4. Essais mécaniques aux grandes déformations.....	51
IV.1.8.5. Propriétés rhéologiques .....	53
<b><i>Chapitre V: Résultats et Discussion</i></b>	
V .1. Évaluation de la biodégradation des films dans la boue activée .....	55
V.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF des différentes formulations .....	55
V.1.2. Caractérisation par thermogravimétrie (ATG) et (DTG) .....	61
V.1.3. Évaluation de la perte de masse sur la biodégradation des films dans la boue activée .....	67
V.1.4. Suivi de l'aspect .....	68
V.1.5. La caractérisation des échantillons biodégradés sur les propriétés mécaniques .....	69
V.1.6 Effet de la biodégradation sur l'indice de fluidité.....	72
Conclusion générale .....	73
Référence bibliographique	

# **Introduction générale**

Les polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leurs utilisations ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leurs grandes résistances à la biodégradation. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception des produits, soit, en utilisant moins de substances nocives dans les matériaux, en réduisant les consommations de ressources non renouvelables ou en augmentant la valorisation des produits en fin de vie [1].

Bien que le recyclage des polymères usés ait été significativement amélioré afin de réduire leur volume dans les décharges, cette technique reste inadéquate pour certains déchets tels que les sachets, les films de paillage agricole ou les emballages alimentaires, pour lesquels le polyéthylène basse densité est le polymère de base par excellence. Ce dernier est l'un des thermoplastiques les plus utilisés à cause de ses bonnes propriétés à l'état solide, son inertie chimique et son faible coût. Sa production mondiale est d'environ 140 millions de tonnes par an, ce qui peut générer un grand tonnage de déchets [1].

L'aggravation des problèmes de pollution dus aux déchets de polymères synthétiques non-biodégradables a encouragé le développement et l'utilisation des polymères biodégradables, qui sous l'action des organismes vivants (bactéries, champignons, levures, insectes, ...) ou de leurs produits de sécrétions vont se décomposer et disparaître [1].

L'une des voies possibles pour résoudre le problème des déchets, au moins partiellement, est l'ajout d'additifs biodégradables, tels que l'amidon, aux polymères non biodégradables. L'amidon est un polymère naturel, abondant et bon marché qui a été très utilisé avec le polyéthylène pour augmenter sa prédisposition à la biodégradation. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été publiés sur le mélange polyéthylène/amidon. L'idée derrière cette approche repose sur le fait que l'élimination de l'additif biodégradable par les microorganismes va provoquer un accroissement de la surface de contact entre le PP et le milieu auquel il est exposé. Ceci va favoriser une plus grande adsorption de l'oxygène, et faciliter par la même le processus d'oxydation des chaînes du PP. La matrice polymère restante sera ainsi fragilisée et pourra facilement se désintégrer.

Parmi les polymères biodégradables, le poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) (PHBV) a reçu un intérêt considérable durant les dernières années. Ce polymère issu de

ressources renouvelables qui possède des propriétés comparables à celles des plastiques pétrochimiques. A cause de sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, il a été surtout utilisé dans des applications biomédicales, telles que les sutures, la fixation orthopédique et le transport de médicaments (1).

Le PHBV devrait normalement remplacer les polymères de synthèse traditionnels mais sa fragilité rend cette substitution impossible. De nombreuses tentatives ont été faites pour renforcer ce polymère en le mélangeant avec d'autres polymères mais elles étaient toutes orientées vers des applications biomédicales.

Pour des applications commerciales des mélanges à base de PHBV, un coût très réduit des constituants est recherché. A cet égard, le polypropylène serait le matériau idéal. De plus, les bonnes propriétés mécaniques de ce polymère devraient être bénéfiques pour la préparation de mélanges renforcés.

Les études sur les mélanges PHBV/PP sont peu citées dans la littérature. Ainsi, une étude approfondie sur ce mélange sera intéressante du fait que chaque constituant peut contribuer par ses propriétés à rendre l'autre constituant de plus en plus intéressant. Le PHBV pourra intervenir dans l'amélioration de la biodégradabilité du polypropylène alors que le polypropylène pourra jouer un rôle considérable dans le renforcement du PHBV vu ses propriétés mécaniques supérieures.

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques, morphologiques, mécaniques, thermiques et rhéologiques des mélanges de polypropylène avec le PHBV. Vu l'incompatibilité de ces homopolymères, l'utilisation d'un agent compatibilisant s'avère indispensable. Pour cela, le Dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et Anhydride Maléique (AM) ont été utilisés. Ces compatibilisants ont été choisis sur la base de certains travaux qui ont montré une grande compatibilité entre celle-ci et les deux homopolymères PHBV et PP. Ainsi, ce copolymère possède un grand potentiel d'améliorer l'adhérence interfaciale entre ces deux polymères.

Notre mémoire se devise en cinq chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, subdivisée en deux parties, la première qui présente les polymères non biodégradables (PP) leur classement, propriétés, biosynthèse ainsi leur avantages et inconvénients, la deuxième partie est consacrée sur les polymères biodégradable (PHBV), leur propriétés, biosynthèse et leur utilisation.
- ✓ Le deuxième chapitre présente les mélanges des polymères, leurs morphologies, les stratégies de comptabilisation et en particulier les mélanges à base de PP et PHBV et en présentent le dioxyde de titane, en citent ses propriétés ainsi leur application
- ✓ Dans le troisième chapitre en parlent de la biodégradation, les étapes, les facteurs influençant la biodégradation, les caractéristiques de la biodégradation, et en fin en parlent de la biodégradation de PHBV et PP.
- ✓ Les quatrièmes et cinquièmes chapitres sont consacrés à la présentation du protocole expérimental décrivant le mode d'élaborations différentes nouveaux matériaux ainsi que la présentation des différentes méthodes de caractérisation et les résultats obtenus par IRTF, ATG-DTG, la perte de masse, les essais de traction et l'indice de fluidité.

Enfin, on termine notre mémoire par une conclusion général qui ouvre également quelques perspectives.

# **Partie théorique**

**Chapitre I**  
**Généralités sur les polymères**

## Introduction

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composé de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes. On distingue deux catégories de polymères : polymère biodégradable et non biodégradable.

Dans ce chapitre on va parler sur les polymères biodégradables (PHBV) et non biodégradables (PP) : leurs propriétés, leurs domaines d'applications ainsi leurs structures chimiques et nous allons étudier le mélange de PHBV avec d'autres polymères.

### I.1. Les polymères non biodégradables

Les polymères non biodégradables sont des polymères issus de la pétrochimie comme les polymères traditionnels (les polyoléfines) qui sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins résultants de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire des monomères hydrocarbonés, exemples polyéthylène, polystyrène, PVC... .

#### I.1.1. Le polypropylène (PP)

Le polypropylène (PP) un thermoplastique de grande diffusion sa production représente plus de cinquième de production totale des matières plastiques, son développement exceptionnel au cours des dernières décennies est dû à une amélioration constante des procédés industriels de fabrication, à ses propriétés intéressantes dont sa température de fusion (130 à 170 °C), à la possibilité de faire varier largement ses propriétés en le copolymérisant de différentes manières et en lui ajoutant charge et renfort.

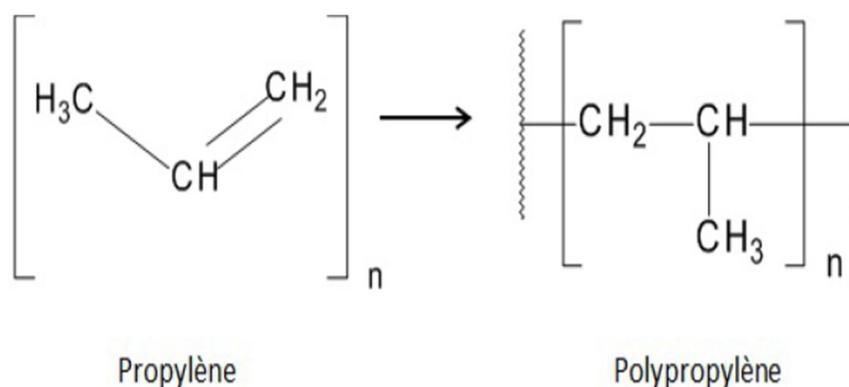


Figure 1 : Structure de polypropylène.

### I.1.2. Synthèse de PP

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta qui conduit à l'obtention de polypropylène isotactique figure(1). D'autres modes de synthèse permettent l'obtention de conformations atactiques (position aléatoire du groupement méthyle) ou syndiotactiques (position alternée du groupement méthyle). Le polypropylène isotactique est le plus répandu car sa stéréorégularité confère au polymère une haute cristallinité et par conséquent de bonnes propriétés mécaniques. Le polypropylène peut cristalliser selon trois phases : principalement la phase monoclinique (a), la phase hexagonale et la phase triclinique (γ). Les grades de polypropylène commercialisés cristallisent majoritairement dans la phase a, avec exceptionnellement la présence d'une faible quantité de la phase hexagonale.

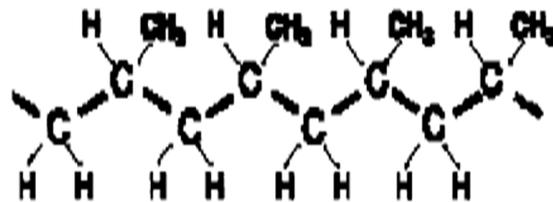


Figure 2 : Polypropylène isotactique.

### I.1.3. Propriétés de Polypropylène (PP)

#### a) Propriétés physiques

**Masse volumique** : le PP est le plus léger des thermoplastiques courants, avec une masse volumique de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.

**Perméabilité** : le PP est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité décroît lorsque le taux de cristallinité augmente [2].

#### b) Propriétés mécaniques

**Caractéristique en traction** : La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.

**La rigidité** : La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.

**Résistance au choc :** Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température [3].

**c) Propriétés électriques**

Le PP est un polymère non polaire donc c'est un très bon isolant électrique. Les propriétés électriques du PP ne dépendent ni de la cristallinité ni de la masse moléculaire.

**d) Propriétés thermiques**

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

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

**e) Propriétés chimiques**

- Le PP est très résistant au stress-cracking.
- L'absorption de l'eau par le PP est très faible.
- Bonne inertie chimique.
- Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène [4].Le tableau suivant présent les propriétés du polypropylène.

Tableau 1 : Propriétés du polypropylène [5].

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

**I.1.4. Mise en forme de polypropylène (PP)**

Les thermoplastiques se présentent généralement sous formes des petits granulés, plaque ou feuille, en chauffant la matière et on le fait passer d'un état solide à un état plastique par plusieurs procédés (extrusion, injection, thermoformage...).

**I.1.5. Applications de polypropylène (PP)**

Utilisé dans de nombreux secteurs tels que :

- Les pièces moulées en PP pour la construction automobile (les parechocs, les tableaux de bord, l'habillage de l'habitacle, les réservoirs d'essences, etc.).
- Les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (ex : emballage de beurre).
- Tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetable (combinaisons de peinture, charlottes, masques chirurgicaux, etc.).
- Sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes.
- On le trouve aussi sous forme de fibres dans les cardages et les tapis synthétiques.
- Des pailles à boire sont fabriquées en PP.
- Le PP expansé est utilisé en aéromodélisme pour construire les petits modèles (moins d'un mètre d'envergure).
- Dans les domaines de l'électronique et de l'électronique (pour les gaines des fils, câbles, etc.).

**I.1.6. Les avantages et les inconvénients de PP****a) Avantage :**

- ✓ Bonne tenue en fonction de la température
- ✓ Excellentes propriétés en fatigue de flexion
- ✓ Qualité alimentaire
- ✓ Bonne inertie chimique
- ✓ Recyclable

**b) Inconvénients**

- ✓ Sensible aux UV
- ✓ Collage difficile
- ✓ Soudage par haute fréquence
- ✓ Fissuration et fragilisation à basse température
- ✓ Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau

- ✓ Non biodégradable

## I.2. Les Biopolymères

### I.2.1 Généralités sur les Biopolymères

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée.

Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la comptabilité [6].

La norme de l'**American Society for Testing and Materials (ASTM) D-5488-94d** définit un matériau biodégradable comme un matériau susceptible de subir une dégradation par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques ou la biomasse. Cette dégradation peut être mesurée par des tests standards sur une période de temps définie.

Si la biodégradabilité est mesurée dans les conditions de compost (humidité relative, température et oxygénation contrôlés), on parle alors de comptabilité [6], Cette partie consiste à étudier une autre classe de matériaux et à traiter ses différentes familles, leurs propriétés et leurs applications, en particulier le poly (3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalerate) (PHBV).

### I.2.2. Classes des polymères Biodégradables

Parmi les polymères biodégradables, il est possible de distinguer deux grandes familles : les polyesters biodégradables et les agro-polymères figure (2) [7]. Dans la famille des polyesters, on retrouve les polyesters qui sont soit produits par des microorganismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie, les agro-polymères sont en général directement extrait de la biomasse, ce sont des polysaccharides comme l'amidon, la cellulose ou des protéines comprenant la caséine ou le gluten. Tous ces types de polymères (à part les polyesters issus de la pétrochimie) proviennent des ressources renouvelables.

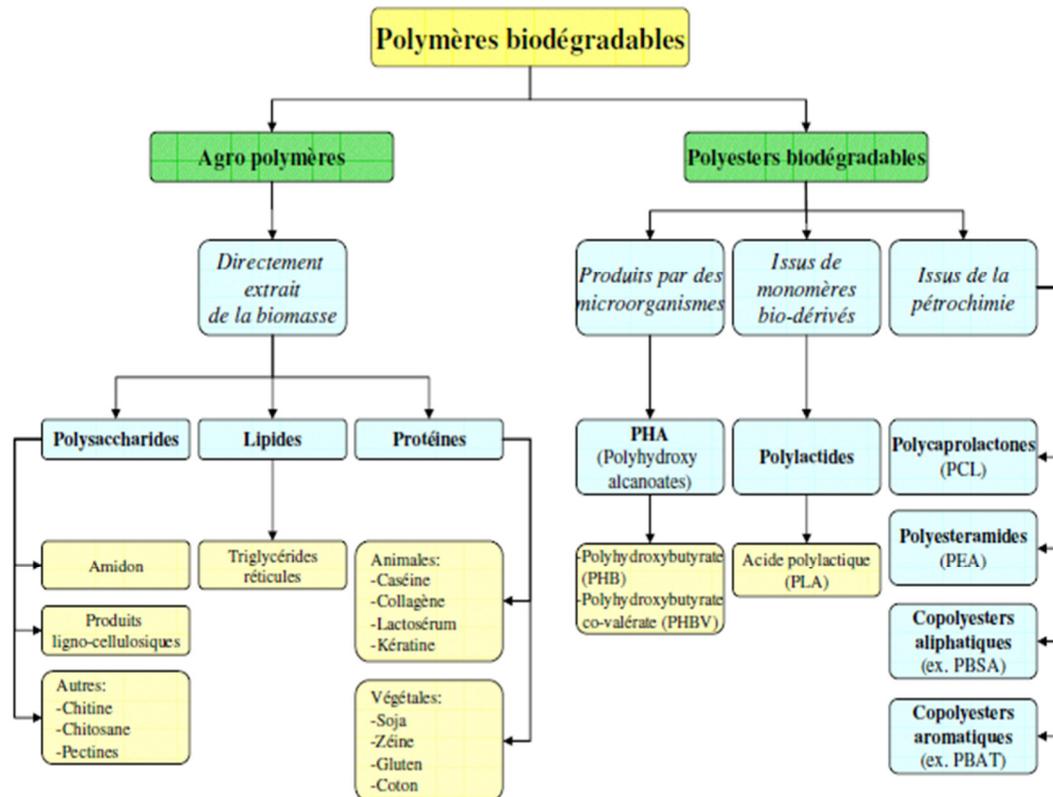


Figure 3 : Classification de polymères biodégradables [8,9].

### I.2.2.1. Polymères issus de la Pétrochimie

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de ressources fossiles. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes, basée sur l'incorporation de liaisons labiles tels qu'ester ou amide dans la chaîne principale facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly(caprolactone) (PCL), copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

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

Les polymères naturels sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes, ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves en énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés

organiques, leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical, dépendent des modifications apportées à leurs propriétés Physico-chimiques initiales. Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon et la cellulose.

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

Ce sont des polyesters d'origine microbienne, issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie), les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres simples et l'amidon parmi ces polymères, les plus connus, le poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB), le poly (hydroxyvalérate) (PHV ) et poly (hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

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

Ils sont produits au départ de ressources renouvelables (amidon, sucres) via une voie biotechnologique par la polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le (Poly (Acide Lactique)) ou PLA (amidon de maïs ou sucre de betterave transformé par fermentation), nous allons dans la suite de ce chapitre, nous intéresser aux polymères utilisés en tant que matrice dans les biocomposites étudiés.

## **I.2.3. Propriétés des Biopolymères**

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

### **I.2.3.1. Biodégradabilité**

Selon le Larousse, « biodégradable se dit d'un produit industriel qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou autres agents biologiques ». En paraphrasant cette définition, on pourrait dire qu'un matériau biodégradable se prend en charge lui-même pour son propre élimination. Toutefois, cette définition est trop générale, plusieurs autres acceptions existent, variables en fonction des auteurs, des méthodes de mesure de la biodégradabilité ou selon que la dégradation s'effectue dans le sol, l'eau, en milieu de compostage ou en décharge. Néanmoins, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement : un matériau est dit biodégradable s'il est dégradé par des microorganismes (bactéries, champignons), le résultat étant la formation d'eau et de CO<sub>2</sub>, (CH<sub>4</sub>) et, éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement.

**I.2.3.2. Comptabilité**

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable.

La solution de la comptabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température, l'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme **ASTM**, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost [10].

**I.2.3.3. Biocompatibilité et Biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs :

Ses propriétés, la caractéristique d'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau, les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle (Middleton, Tipton, 1998 ; Liu et al. 2001).

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 par après par un tissu vivant, les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme.

**I.2.3.4. Propriétés chimiques**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules, leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile (Kumar, 2002 ; Okada 2002 ; Van Dam 2005). 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 (**Warwel**, 2001 ; **Okada**, 2002). On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.

### I.2.4. Les applications des Biopolymères

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

#### I.2.4.1. En médecine et en pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée les propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine (Martin, Williams, 2003 ; Shih et al, 2004). Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le ci-dessus.

**Tableau 2 : propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical (Chen, Lu, 2004).**

Polymères	Température de fusion Tm (°C)	Température de transition vitreuse Tg (°C)	Module de traction (MPa)	Temps de dégradation (mois)
Polymère d'acide glycolique (PGA)	225 - 230	35 – 40	7.0	6 - 12
Polymère d'acide lactique (L-PLA)	173 - 178	60 – 65	2.7	> 24
85/15 Poly (DL lactide-co-glycolide)	Amorphe	50 – 55	2.0	5 – 6

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de structure et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme (www.vbm.fr,2006).d'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacide aminés conviennent également pour les applications médicales (Pillai, Panchagnula, 2001 ; Martin, 2002 ; Shih et al, 2004 Williams, 2002 ; Chen, Wu, 2005 ; Onar, Pamukkale, 2005). Le tableau suivant résume les principales applications des biopolymères dans le domaine médical.

Tableau 3 : Applications médicales des biopolymères.

Biopolymère	Applications Médicales
Poly (hydroxyalcanoates) (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtements et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Poly (glycolides) (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
Poly lactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, matrice de régénération de tissu galénique
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicaments, implantation cellulaire
Polyspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly (lysine)	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricides

#### I.2.4.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications (Chiellini et al, 2003). Dans ce domaine, les films de paillage agricole à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement de films fabriqués à l'aide de polymères conventionnels. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi, les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets. En effet, l'utilisation des polymères biodégradables offre la possibilité de maîtriser la fin de vie de ces matériaux et ainsi de réduire l'impact des déchets sur l'environnement. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération

habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et augmentant le coût de main d'œuvre. Les biopolymères peuvent être employés pour confectionner des cordes et des filets de pêche, ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines.

### **I.2.4.3. En emballage**

Dans le domaine de vie courant, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produit. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour

Assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables (**Davis**, 2003 ; **Klauss**, **Bidlingmaier**, 2004 ; **Davis** et **Song**, 2005). Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. A part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes (**Petersen et al**, 1999).

### **I.2.5. Les avantages et les inconvénients des Biopolymères**

#### **I.2.5.1. Avantage**

- Réduction de l'émission de gaz à l'effet de serre.
- ✓ Economie de ressources fossiles.
- ✓ Possibilité d'utiliser une ressource fossile.
- ✓ Valorisation des coproduits.
- ✓ Panel varié de biopolymères disponibles.
- ✓ Transformable par les processus traditionnels (extrusion, injection, thermoformage).

#### **I.2.5.2. Inconvénients**

- ✓ Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- ✓ Propriétés physique parfois limitées.
- ✓ Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- ✓ Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

- ✓ L'inconvénient majeur de ces biopolymère est leur coût de revient élevé, avoisinant 7,5 €/kg.

### **I.2.6. Les poly (hydroxyalcanoates)**

Les poly (hydroxyalcanoates) produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire [11], ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces polymères, qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoine, sont sensibles à la dégradation par les microbes : les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHA. Le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que thermoplastique biodégradable.

Ce polyester fut commercialisé au début des années 1980. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à une plus grande échelle. Ces Polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de biosynthèse [11]. Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

#### **I.2.6.1 Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (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 et sa biocompatibilité [13]. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ses deux monomères. L'acide 3-hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse.

L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation de la cristallinité qui se traduit par : une augmentation de la

température de fusion, de la perméabilité à l'eau, et de la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [12].

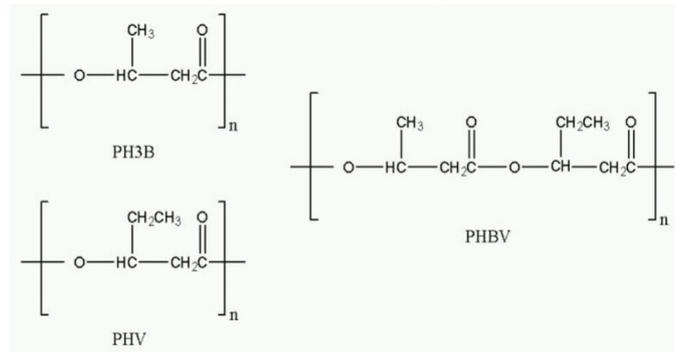


Figure 4 : structure chimique de PHBV.

I.2.6.2. Biosynthèse des PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalérate (PHBV), illustrée dans figure (5) débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec (l'acétoacétyl-CoA) en présence de l'enzyme 3cétotiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA synthèse polymérise alors le R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-) -3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [13].

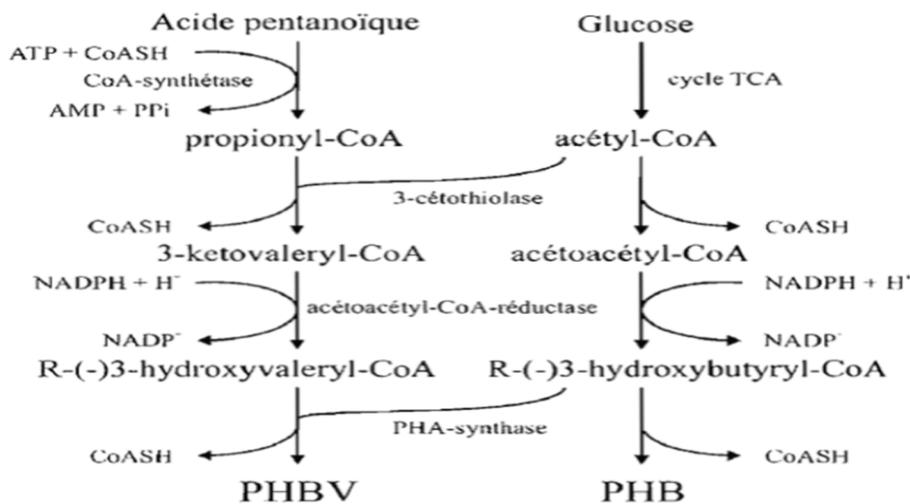
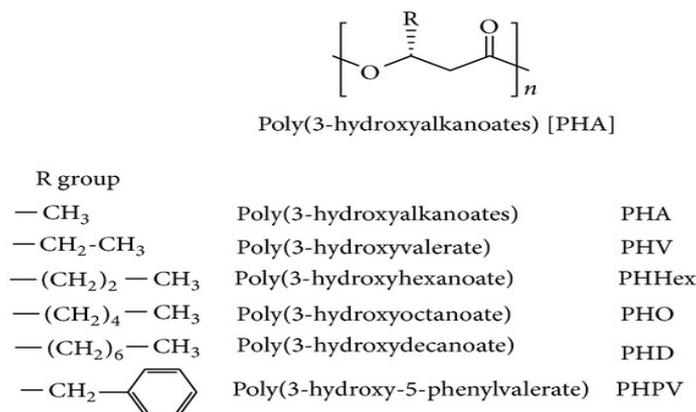


Figure 5 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligenes eutrophus [13].



**Figure 6 : Structure générale des PHA.**

### I.6.2.3. Propriétés du PHBV

Ca résistance à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante. Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les microorganismes (soit une résistance à la chaleur supérieure à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [13].

### I.6.2.4. Les applications 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 [14]. 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 [15]. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour [16].

De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester) [17].

Ces auteurs ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours de la mise en œuvre est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes produite exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes figure (5), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position  $\beta$  par rapport à la liaison ester [17]. En revanche, Sin et al. [18]. Ont montré que la dégradation thermique des PHA à chaînes latérales moyennes semble impliquer plutôt une scission de chaînes  $\alpha$  par hydrolyse des liaisons esters.



Figure 7 : Propriété et applications (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).

## **Chapitre II**

### **Mélanges des polymères**

**II.1. Historique**

La recherche et le développement des polymères synthétiques au cours de la première moitié du XXème siècle ont amené à la création de matériaux aux propriétés exceptionnelles comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polystyrène (PS). Ces produits ont demandé un investissement financier gigantesque sur une longue durée, durant la deuxième moitié du XXème siècle et notamment à partir des années 1980, une autre stratégie de développement de matériaux plastiques s'est mise en place, de moins en moins de travaux de recherche se sont intéressés à la synthèse de nouveaux monomères, de plus en plus d'études se sont consacrées à la modification et/ou à la combinaison de polymères déjà existants. Parmi ces nouvelles thématiques, le mélange de polymères a connu un essor commercial particulier, grâce notamment à des résultats intéressants. La rapidité de développement des matériaux issus de mélanges de polymères associée à l'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules ne sont cependant pas les seuls attraits des mélanges.

L'apport de nouvelles propriétés ou l'atténuation d'une faiblesse technique constituent les points forts des mélanges de polymères de plus, les mélanges de polymères facilitent le travail des transformateurs grâce à une mise en œuvre aisée, une modification rapide des formulations et une diminution du nombre de références de grades à stocker [Utracki, 1999].

### II.1.1. Définition des mélanges des polymères

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [19]. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluri phasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [20].

### II.1.2 L'importance des polymères et de leurs mélanges

En 1900, la production mondiale des matières plastiques était de 25 kilotonnes, valeur qui a doublé durant la première trentaine d'année. Cependant cette production a connu un essor spectaculaire à partir de la seconde guerre mondiale avec une augmentation de 25% en figure (8) [21]. En 2000, la production mondiale des polymères (caoutchoucs compris) a été d'environ 151 millions de tonnes alors qu'en 2003 elle atteignait 190 millions de tonnes. Ce chiffre peut paraître faible, comparé à celui de la production d'acier (environ 965 millions de tonnes), mais vue la faible masse volumique des polymères (de l'ordre de  $1100 \text{ kg.m}^{-3}$  en moyenne, très inférieure à celle de l'acier ( $7900 \text{ kg.m}^{-3}$ )) leur production volumique est plus important : 17 millions de m par an pour les polymères contre 122 millions de m pour l'acier [22]. En 2007, cette production a augmenté à 260 millions de tonnes [23]. la consommation de ces matériaux ne va cesser de croître comme en témoignent les perspectives, qui estiment que ces chiffres vont doubler 10 fois durant la 1<sup>ère</sup> moitié du 21<sup>ème</sup> siècle [21].

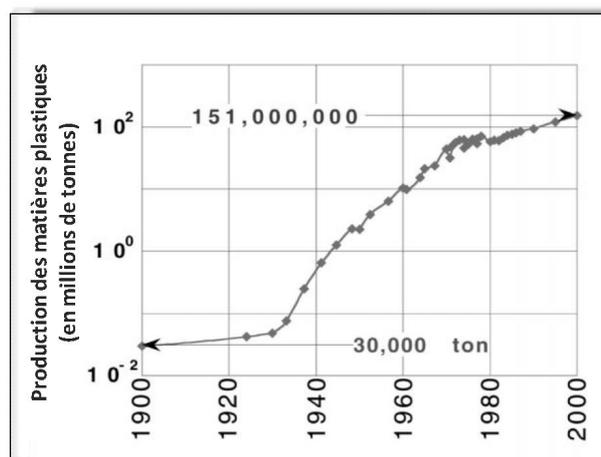


Figure 8 : Évolution de la production mondiale des matières plastiques urant le XX<sup>ème</sup> siècle [21].

Vers 2014, la consommation mondiale des polymères de commodité seulement, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène

(PS), se rapprochera de 180 millions de tonnes par an [24]. Le matériau le plus consommé étant le polyéthylène, l'utilisation des mélanges de polymères afin d'améliorer les propriétés des produits finis a participé significativement dans l'augmentation de la production des matières plastiques. Ces mélanges de polymères, dont les propriétés peuvent être très supérieures à celles des constituants, ont mené à une commercialisation très réussie du HIPS, de l'ABC, du PVC modifié et du HIPP dès les années 40 du XXème siècle [25]. Ils sont devenus tellement importants que dès l'apparition d'un nouveau polymère dans le marché, on assiste rapidement à la commercialisation de ses mélanges. Parfois, pour une stratégie économique les mélanges sont brevetés avant même introduction de la nouvelle résine de base dans le marché [26]. Les mélanges polymériques, préparés par malaxage mécanique, solvatisation ou synthèse chimique directe, sont caractérisés par des performances améliorées dans les propriétés mécaniques, dans la transformation et même une réduction dans le coût de production [27]. Actuellement, les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne et imaginer la vie sans ces matériaux reviendrait de vivre sans vêtements, sans voitures, sans ordinateur, sans colle, sans télévision et la liste est très peu exhaustive [28].

### II.1.3 compatibilité dans les mélanges de polymères

Les performances des mélanges polymériques dépendent fortement des interactions entre les constituants [29]. Selon le niveau de ces interactions, différents types de mélanges sont rencontrés :

- **Mélange miscible** : mélange de polymères se comportant comme un système monophasé caractérisé par des interactions allant à un niveau équivalent au rang des forces intermoléculaires. Son comportement est celui d'un homopolymère les propriétés du mélange varient avec la composition suivant une loi de mélange simple [25,30]. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente, comme le cas du mélange polyphénylène éther/ polystyrène (PPE/PS) [30].
- **Mélange compatible** : terme utilisé pour les mélanges homogènes à l'œil nu qui ont de bonnes propriétés mécaniques [26]. Il implique une homogénéité du mélange jusqu'à un certain niveau dont la dimension est égale à la taille des segments qui sont responsables de la transition vitreuse.

- **Mélange non miscible** : mélange caractérisé par l'absence d'interaction entre les constituants ce qui se traduit par des propriétés mécaniques très faibles [31]. Pour que deux polymères soient complètement miscibles au niveau sub-moléculaire, les exigences optimales sont : une polarité similaire, un poids moléculaire bas et des ponts hydrogènes. Cependant, la plupart des mélanges polymériques ne remplissent pas ces exigences pour une miscibilité théorique complète et par conséquent ils tendent à se séparer en deux phases [29]. Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une « compatibilisation » est nécessaire. Cette dernière est un processus physique ou chimique qui vise à modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères immiscibles et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases présentes [30]. De nombreuses études ont été entreprises afin d'améliorer la compatibilité entre les polymères immiscibles [32], soit par l'ajout d'un troisième composant, qui est compatible avec les polymères de départ [33], ou en induisant une réaction chimique, qui conduit à la modification de l'interface du polymère. Les compatibilisants formés seront localisés préférentiellement à l'interface [34]. Dans le premier cas, le composé tiers introduit, qui est compatible ou miscible avec les deux homopolymères, agira au niveau de l'interface pour réduire la tension interfaciale et inhiber la coalescence des phases. De plus, il peut augmenter l'adhésion interfaciale en établissant des enchevêtrements avec les homopolymères [35,36]. La présence de ces enchevêtrements permettra au stress d'être transféré de la matrice fragile à la phase dispersée à travers l'interface, améliorant ainsi les propriétés mécaniques [37, 38].

Dans le deuxième cas, il s'agit de la "compatibilisation réactive" qui est un moyen très économique pour surmonter le problème lié aux polymères incompatibles ou non miscibles. Cette compatibilisation implique la formation d'un copolymère greffé ou séquencé durant le processus d'extrusion, en utilisant les fonctionnalités réactives présentes sur les chaînes macromoléculaires de chaque polymère [39].

#### II.1.4. Méthodes de préparation des mélanges polymériques

Un mélange polymérique peut être soit en solution soit à l'état fondu.

- **Mélange à l'état fondu** : la préparation des mélanges polymériques en solution est réalisée à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant, le mélange peut être récupéré à partir de la solution par précipitation ou par évaporation du solvant

cette méthode est fréquemment utilisée dans des études académique à l'échelle du laboratoire et moins appropriée à l'échelle industrielle vu le coût élevé et la non disponibilité des solvants et, en particulier la difficulté d'enlèvement d'immense quantité des solvants organiques parfois toxique [40].

- **Mélange en solution** : les procédés les plus couramment utilisés pour le mélange de polymères sont, sans aucun doute, l'extrusion et le malaxage comme montre les figures. Cette technique est la plus utilisée dans la transformation des polymères dans l'industrie et qui présente un intérêt pratique la dégradation thermomécanique du polymère est la principale limitation de cette technique [41].

### **II.1.5 objectif de la comptabilisation**

Les principales de la comptabilisation sont en génération de la stabilisation d'une morphologie optimale, pour maximiser les performances du produit, la compatibilité doit permettre [42] :

- L'optimisation de la tension interfaciale.
- La stabilisation de la morphologie contre les fortes contraintes lors de la transformation.
- L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide.

### **II.1.6 Rôle du compatibilisant**

Un compatibilisant efficace mène à réduction de la taille des particules de la phase dispersée et à une dispersion plus fine d'une phase dans l'autre. D'autre part, un compatibilisant augmente l'adhésion interfaciale couplant les phases ensemble et stabilise la phase dispersée afin d'éviter la coalescence [43,44]. En résumer les aspects recherchés par l'utilisation des compatibilisants est [45] :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion, et pour assurer une fine dispersion.
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre.

- Amélioration de l'adhésion interfaciale entre phases pour favoriser le transfert de contraintes entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques.

## II.2 Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de titane est une molécule composée d'atomes d'oxygène et de titane de formule TiO<sub>2</sub>. C'est un semi-conducteur à large bande interdite (gap = 3,2 eV). Il a un indice de réfraction élevé (à 590 nm) rutile = 2,70, anatase = 2,55) et un fort coefficient de diffusion (96% de la lumière incidente est réfléchi dans le visible). Sa densité théorique, élevée pour un oxyde, est de 4,25 (mesurée entre 3,9 et 4,2). Il possède une température de fusion 1855°C. Le TiO<sub>2</sub> est chimiquement et biologiquement inerte. C'est un matériau abondant sur terre sous forme d'ilménite (oxyde de titane et de fer) et de rutile. Le TiO<sub>2</sub> est obtenu par traitement du minerais ilménite par le procédé sulfate directement ou par le procédé au chlore (pour les minerais rutile), procédés assez simples, ce matériau n'est pas cher [CARPO et al.].

Le TiO<sub>2</sub> se trouve sous trois formes cristallographiques : le rutile, l'anatase et la brookite. Le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane et est produit à haute température, la brookite se forme à des températures plus basses et l'anatase à des températures encore plus basses [reyes-coronado d. et al].

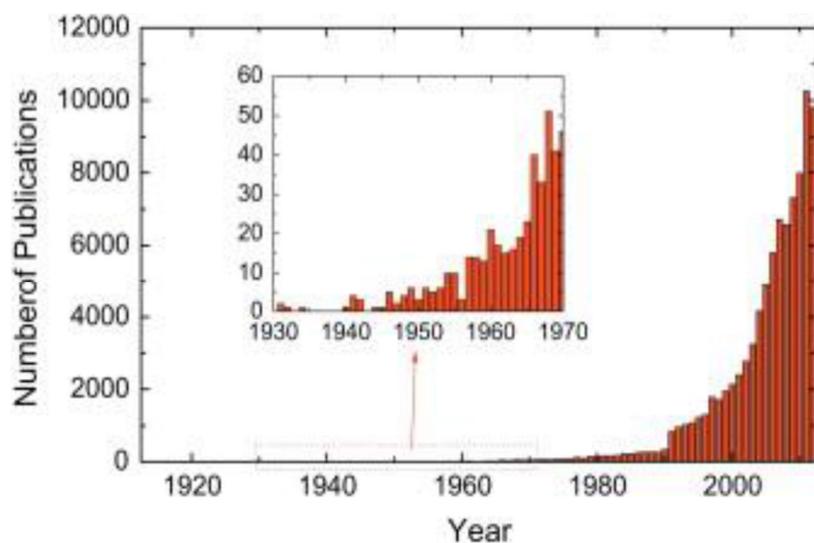
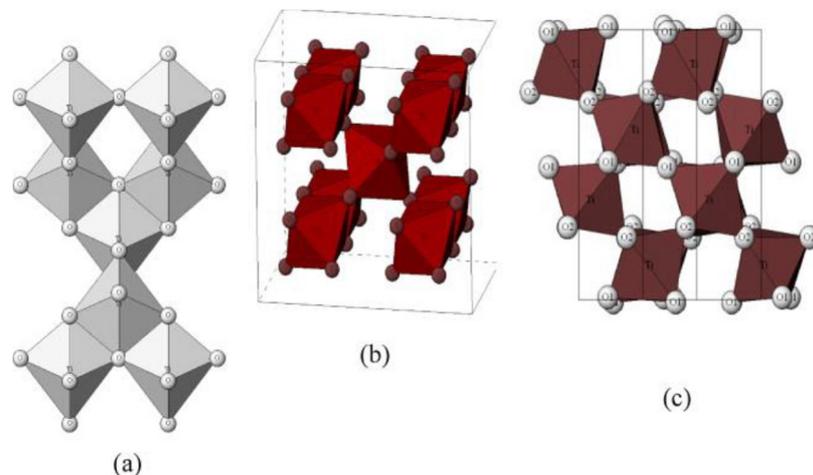


Figure 9 : Évolution du nombre d'articles publiés sur le TiO<sub>2</sub> [46].

### II.2.1 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  peut être trouvé dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui, sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825) [47]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion  $\text{Ti}^{4+}$  entouré de six ions  $\text{O}_2$  figure (10). Il existe deux autres types de structures synthétisées à partir de la phase rutile : le  $\text{TiO}_2$  qui possède la structure de  $\text{PbO}_2$  et le  $\text{TiO}_2(\text{H})$  avec une structure dite « Hollandite » [47].

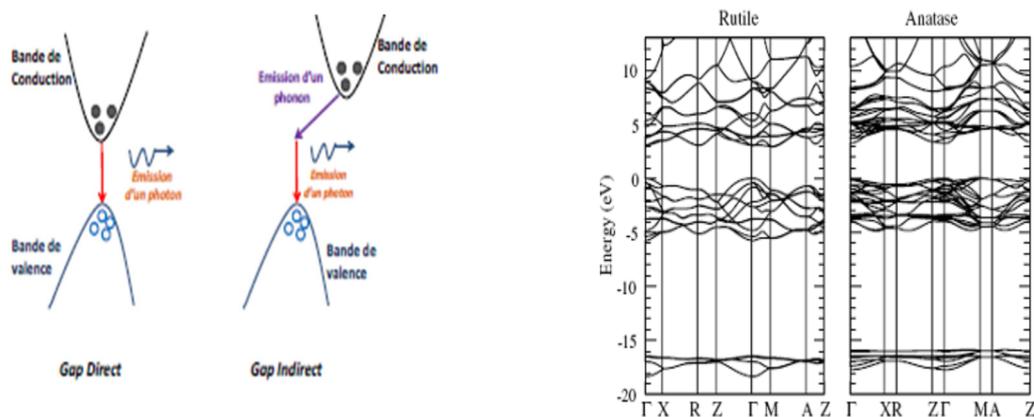


**Figure 10 : Les structures cristallines du  $\text{TiO}_2$  anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [48].**

L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Ces trois structures cristallines diffèrent selon le mode d'assemblage du motif octaédrique  $\text{TiO}_6$ . Dans la phase rutile, les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs  $\text{TiO}_2$ . Pour la phase anatase, celle-ci est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs  $\text{TiO}_2$  qui se partagent leurs sommets. La brookite possède une maille orthorhombique contenant huit motifs  $\text{TiO}_2$  dans laquelle les sommets et les arêtes de l'octaèdre sont partagées. La longueur moyenne des liaisons  $\text{TiO}$  est de  $1,93 \text{ \AA}$  dans l'anatase,  $1,96 \text{ \AA}$  dans le rutile et  $1,87 \text{ \AA}$  dans la brookite [48].

### II.2.2 Propriétés électroniques et optiques

Selon la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde), la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane. En effet, la bande interdite (band gap) peut être « indirect » c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur (k) figure(11) ou « direct » lorsque les deux valeurs sont voisines du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k). La bande de valence est constituée des états p de l'oxygène, et la bande de conduction des états d du titane. Ainsi, le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,26 eV (380 nm), sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,05 eV (407 nm) et enfin sa forme brookite avec une bande interdite de 3,14 eV (395 nm). Tableau (4) présente quelques propriétés physiques des différentes formes du dioxyde de titane.



**Figure 11 : Structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (gauche) et illustration des différents types de bandes interdites (droite) [49].**

Tableau 4 : Les propriétés physiques du dioxyde de titane [49].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
<b>Indice de réfraction (ng-np)</b>	2.946-2.650	2.568-2.658	2.809-2.677
<b>Densité</b>	4.13	3.79	3.99
<b>Energie du gap (ev)</b>	3.05	3.26	3.44
<b>Constante diélectrique</b>	110	55	78

Par ailleurs, le  $\text{TiO}_2$  est connu pour ses propriétés optiques dont son haut indice de réfraction et parmi ses trois phases cristallines, le rutile est celui qui possède l'indice de réfraction le plus élevé. Le dioxyde de titane présente un taux important de couverture, en combinant cette propriété avec sa réfraction particulièrement élevée, celui-ci reflète 96 % de la lumière incidente dans le domaine visible du spectre, ce qui lui procure sa couleur blanche à l'échelle micrométrique (poudre). Du fait de ces propriétés, le  $\text{TiO}_2$  est le pigment blanc le plus opaque utilisé dans l'industrie (peintures, revêtements, plastiques, encres, médicaments et dentifrices, colorant alimentaire...).

### II.2.3 Applications

Qu'il soit à l'échelle nanométrique ou micrométrique, le dioxyde de titane possède de nombreuses applications tableau (5) grâce à ses différentes propriétés. Ainsi, en sus de son utilisation comme pigment dans les peintures, le  $\text{TiO}_2$  est également retrouvé dans les cosmétiques et les produits alimentaires (colorant E-171). De plus, l'absorption des rayonnements UV-A (320-400 nm) et UV-B (290-320) par les particules de rutile permet une utilisation dans les crèmes solaires à haut indice de protection pour une meilleure filtration des rayonnements nuisibles [50]. De par son haut indice de réfraction figure (12).

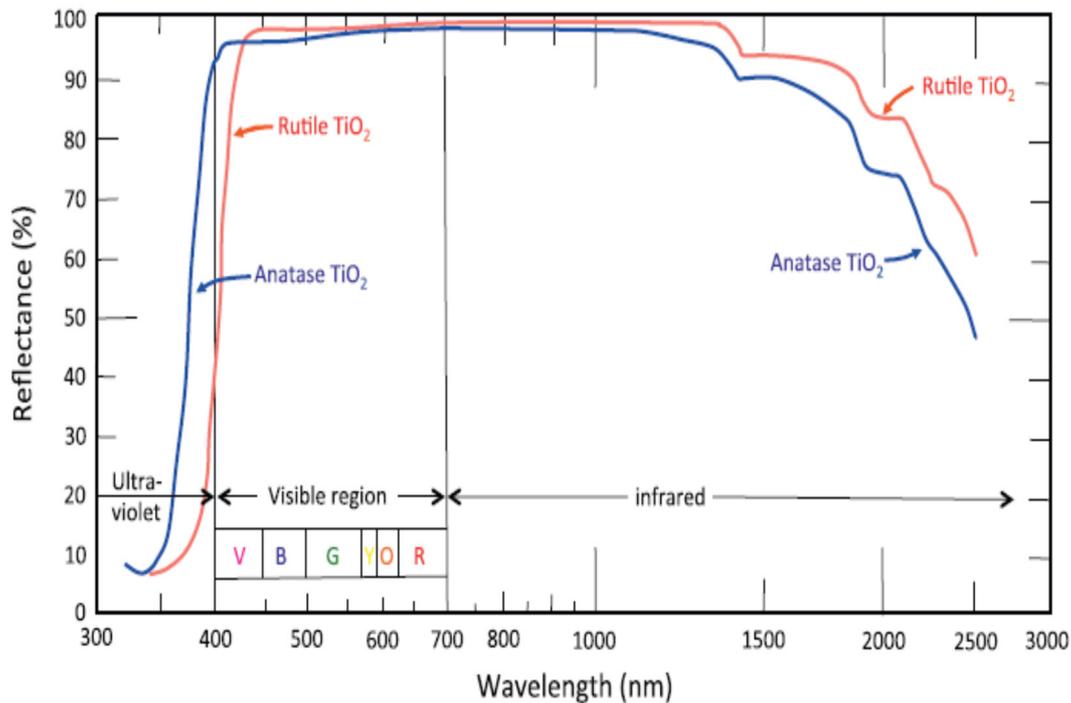
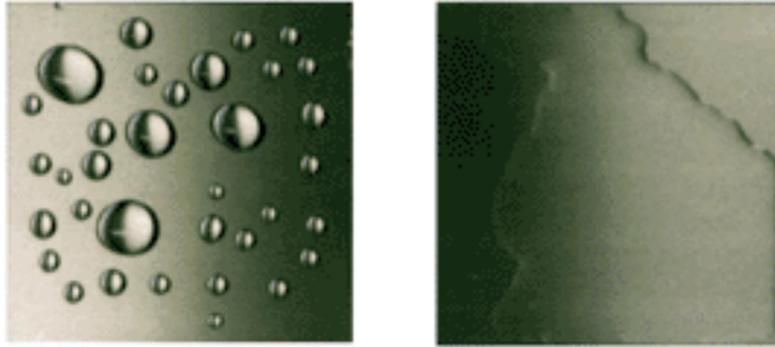


Figure 12: Spectre de réflectance du  $\text{TiO}_2$ [51].

Une autre application importante du  $\text{TiO}_2$  est l'effet antibactérien (stérilisation). Ce dernier est utilisé avec succès pour des applications en microbiologie en tant que microbiocide. Vers 1985, des bactéries telles que « **Escherichia coli** [52 ,53], *Streptococcus sobrinus* AHT [54], *pseudomonas aeruginosa* protéine et *andida albicans* fungi [55] » ainsi que des cellules tumorales (Hela cells) [56] ont été complètement décomposées en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sous irradiation UV. Pour éliminer les germes bactériologiques présents dans les hôpitaux, le  $\text{TiO}_2$  est mélangé dans les ciments et peintures des murs des salles d'opérations chirurgicales ou anti cancéreuses [56]. En 1997, l'équipe de Fujishima et al. Publié pour la première fois les propriétés super hydrophile photo-induites des films de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV figure(13), l'angle de contact formé entre la surface du film et l'eau devient inférieur à  $5^\circ$ . Cette propriété a conduit à des applications « antibuée » par dépôt de films minces de  $\text{TiO}_2$  sur des miroirs, des rétroviseurs [57].

Une nouvelle propriété dite « autonettoyante » peut ressortir en couplant la superhydrophilie photo-induite à l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ . En effet, en combinant la dégradation des molécules organiques par photocatalyse et les propriétés superhydrophile éliminant ces polluants par formation d'un film d'eau, qui en glissant par gravité entraîne avec lui l'ensemble des salissures oxydées et réduites, la surface devient alors plus facile à nettoyer par un rinçage

à l'eau ou simplement par la pluie. Ainsi, des matériaux autonettoyants ont été commercialisés, parmi eux les verres autonettoyants de chez Saint-Gobain, Sun-clean, Bioclean, les toiles antisalissure à Shanghai...etc. Par conséquent, l'incorporation du  $\text{TiO}_2$  dans les matériaux de construction peut avoir un effet sur la dépollution de l'air. Ainsi, le processus de photocatalyse permettra de réduire la concentration des composés organiques volatiles [58].



**Figure 13 : Gouttelettes d'eau sur la surface d'un matériau avant irradiation (gauche) et après irradiation UV (droite) [59].**

Le  $\text{TiO}_2$  possède d'autres applications, on peut citer son utilisation pour la détection de gaz de par la dépendance de sa conductivité électrique avec la composition du gaz [60] et enfin son emploi dans les dispositifs électrochromiques dans lesquels il joue le rôle d'un conducteur [61]. Le domaine de l'énergie tire également partie de la stabilité de l'oxyde dans les cellules photovoltaïques pour la production d'électricité à partir de l'énergie solaire comme la cellule solaire à colorant DSSC, mise au point par **Grätzel** et **O'Regan** en 1991 [62]. Dans laquelle les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sont sensibilisées par un colorant capable d'absorber les rayonnements solaires une autre application concernant la production et le stockage d'énergie propre sans recours aux ressources fossiles est la production d'hydrogène par la dissociation photocatalytique de molécules d'eau ou de solvants organiques [63]. Le tableau (5) résume les applications du  $\text{TiO}_2$ , celle présentant le plus grand intérêt reste néanmoins la photocatalyse.

Tableau 5 : Récapitulatif des applications du TiO<sub>2</sub>.

Domaine	Application	Propriété
<b>Environnement</b>	Papier peint, peinture, enduits, rideaux, abat-jour de fenêtre, Ciment, vitres, tuiles, murs de tunnel, lampes de tunnels, murs insonorisés, désinfection des eaux usagées	Autonettoyant, antibactérien purification de l'air purification de l'eau
<b>Médical</b>	Carrelage, murs des salles d'opérations	Antibactérien, stérilisation Autonettoyant
<b>Energie</b>	Cellules solaires, production d'hydrogène	Conversion de l'énergie solaire, hydrolyse de l'eau

### II.3 Mélanges PHBV/polymères

Les mélanges polymères présentent une autre approche pour l'amélioration des propriétés du PHBV. Cette stratégie est la plupart du temps, plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères, ainsi l'étude des mélanges à base de deux polymères biopolymères comme le PHBV et le PBS est tout à fait opportune.

En 2003, **Qiu et al** [64]. Ont étudié la miscibilité et la cristallisation des mélanges PHBV/PBS préparés par voie solvant à partir d'une solution de chloroforme à température ambiante, d'après leurs analyses en DSC, les mélanges PHBV/PBS ne présentent qu'une seule température de transition vitreuse aux alentours de -35 °C relative au PBS. Cependant, la T<sub>g</sub> du PHBV n'est pas visible dans le mélange car elle est masquée par la cristallisation froide du PBS dans les mélanges PHBV/PBS. En effet, les mélanges présentent deux températures de fusion distinctes ce qui indique que les deux polymères soient immiscibles. Par ailleurs, pour le mélange PHBV/PBS de composition 20/80, la température de cristallisation du PHBV n'est pas détectée

et cela est expliqué par le fait que la cristallisation du PHBV est gênée par la forte présence du PBS (80 % en masse), les auteurs ont également montré que l'ajout de PBS diminue le taux de cristallinité du PHBV.

En **2009**, **Zhu et al**[65]. Ont étudié la miscibilité, la cristallisation, la morphologie, les propriétés thermiques ainsi que les propriétés mécaniques des mélanges de poly (3-hydroxybutyrate co-4-hydroxybutyrate) (P3/4HB) et de PBS réalisés par voie solvant. Les auteurs ont constaté que bien que les deux polymères soient immiscibles, les mélanges contenant moins de 30 % en masse de PBS présentent une meilleure compatibilité. Ils ont également montré que le taux de cristallinité du P3/4HB et du PBS augmente dans les mélanges (P3/4HB)/PBS et que l'ajout de PBS améliore la stabilité thermique du (P3/4HB). La présence du PBS à moins de 30 % en masse permet d'améliorer les propriétés mécaniques du (P3/4HB). Par exemple, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture présentent un maximum pour les compositions à 5 et 10 % en masse de PBS avec une augmentation estimée à 60-80 % et 2 0%, respectivement, en les comparants au P3/4HB.

**Kenouche et al** [66]. Ont étudié les mélanges de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et de poly (butylène succinate) (PBS) à différents rapports pondéraux (80/20, 50/50 et 20/80) ainsi que les nanocomposites PHBV/PBS/nanotubes d'halloysite. Des morphologies typiques co-continues et nodulaires ont été obtenues avec les mélanges. Ensuite ils ont étudié l'effet de l'agent de compatibilisant PHBV greffé anhydride maléique (PHBV-g-MA) et de l'halloysite (HNT) sur la microstructure nodulaire et les propriétés thermiques des nanocomposites PHBV/PBS/HNT. Les clichés MEB ont montré une dispersion améliorée des nodules de PBS dans les mélanges immiscibles PHBV/PBS 80/20, en raison de l'effet de diffusion qu'ont joué les chaînes de PHBV-g-MA à l'interface PHBV/PBS. L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie par flux de combustion par pyrolyse ont montré une meilleure stabilité thermique et une réaction au feu du PHBV dans les mélanges PHBV/PBS par rapport au PHBV seul. L'incorporation de HNT dans les mélanges diminue leur stabilité thermique, mais améliore significativement la réaction au feu.

Divers travaux déjà menés sur les composites PHBV/HNT mettent également en évidence une perte de stabilité thermique occasionnée par les nanoparticules. Les résultats de l'analyse ATG menée par **Carli et al. 2011**[67]. (20 °C/min sous azote) ont montré que la dégradation thermique des nanocomposites a lieu à une température plus basse que celle du PHBV, la

température correspondant à la vitesse maximale de dégradation est plus basse de 12 °C pour le nanocomposite à 5 % en masse d'HNT. Les auteurs ont attribué ce phénomène au fait que l'HNT contient de l'eau physisorbée à la surface et entre les feuillets de la charge, celle-ci étant évacuée lors de la mise en oeuvre, favorisant ainsi l'hydrolyse du PHBV.

**Javadi et al 2011** [68]. Ont étudié l'effet combine de l'incorporation d'un polymère hyperbranché (HBP), d'un compatibilisant (poly (anhydride maléique-alt-1-octadécène) (PA) et de deux argiles différentes (montmorillonite organiquement modifiée (C30B) et les nanotubes halloysite (HNT, de Sigma-Aldrich) sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques du PHBV microcellulaire et non expansé. Selon les analyses par diffraction des rayons X et les observations par microscopie électronique en transmission, la C30B présente une combinaison de structure exfoliée et intercalée pour les deux systèmes nanocomposites PHBV-12 % HBP contenant 2 % en masse de Cloisite 30B. Les images TEM (microscopie électronique à transmission) montrent une dispersion uniforme des nanotubes d'HNT dans la matrice PHBV. **Daitx et al** [69].

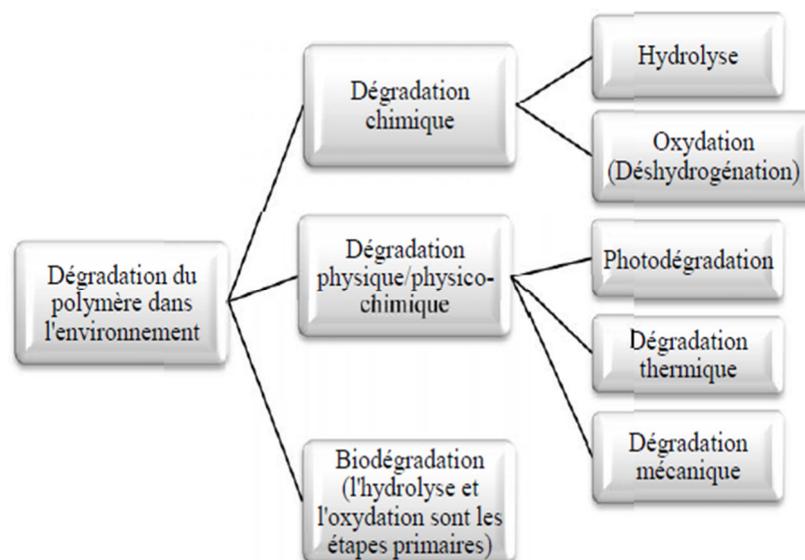
Ont étudié l'effet de la modification par APTES de l'HNT (Sigma Aldrich) sur les propriétés des nanocomposites PHBV/argiles préparés par voie fondue. Les auteurs ont rapporté que l'HNT, comme d'ailleurs une montmorillonite non modifiée, n'a pas d'effet nucléant sur le PHBV. Cependant, l'ajout de l'HNT modifiée diminue la température de fusion du PHBV et son degré de cristallinité, indiquant la formation de petits cristaux dû à la dégradation du PHBV sous l'effet du silane.

**Chapitre III**  
**La Biodégradation**

### III.1.Définition

Dans la nature, les matériaux polymères peuvent subir une dégradation par l'action d'agent biologique, chimique et/ou physique (mécaniques) figure (14) [70]. Généralement, ces voies interviennent de manière concomitante dans le processus de dégradation [71].

Selon les facteurs conduisant à la modification de la structure moléculaire du polymère et par conséquent à la détérioration des propriétés macroscopiques, on parlera d'une dégradation chimique (oxydation, hydrolyse), physique (photodégradation, thermodégradation) ou biologique qui implique une action enzymatique et/ou une décomposition chimique causée par les organismes vivants (bactéries, champignon, levures, insectes,...) ou par leurs produits de sécrétion [72 ,73].



**Figure 14 : Voies de dégradation des polymères dans l'environnement[70].**

Afin de mieux comprendre le phénomène de la biodégradation, il est indispensable de connaître les différents termes utilisés pour le décrire. Selon la norme NF EN 13432 :2000, la biodégradation est définie comme suit : « sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse : en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse. »

### III.2. Les différentes étapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes : la dégradation primaire (ou partielle) et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes. Il y a fragmentation du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu (Vert, 1999). Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale) (Kaplan *et al.* 1993 ; Van der Zee, 1997).

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomère formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bioassimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse.

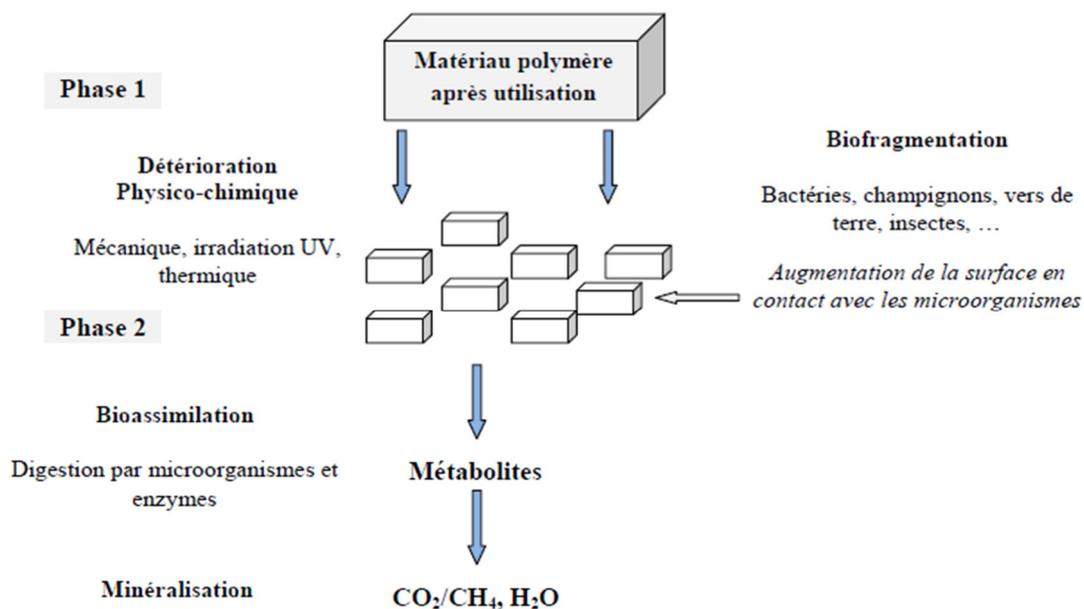


Figure 15 : Mécanisme de biodégradation des polymères [74].

### III.3. Les facteurs influençant sur la biodégradation

#### III.3.1. Les facteurs microbiologiques de la biodégradation

##### ➤ Les microorganismes

Le terme « microorganismes » couvre un groupe hétérogène d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart, unicellulaires. Les microorganismes appartiennent 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, les algues unicellulaires 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.

##### ➤ 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 produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes), l'activité enzymatique d'un enzyme est reliée à la structure conformationnelle de ce dernier, qui présente certaines régions spécifiques à sa surface, formant ainsi un site actif. L'activité de l'enzyme disparaît avec la perte 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 [95]. Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, estérases, isomérases, réductases, lyases et ligases (**Durand et al.** 1982 ; **Lenz**, 1993). Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques. Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont typiquement l'hydrolyse et l'oxydation biologiques.

#### III.3.2. Les facteurs physico-chimiques du milieu

##### ➤ Température

La biodégradation des polymères nécessite des réactions chimiques : l'hydrolyse ainsi que les réactions enzymatiques résultant de la présence de microorganismes. Étant donné que la

température a un impact sur la cinétique des réactions chimiques, il est naturel que cette dernière ait aussi un impact sur la vitesse de dégradation. Des essais effectués avec du PLA ont démontré que la vitesse de dégradation augmentait avec la température (Li & McCarthy, 1999 ; Weir, Buchanan, Or, Ferrare, & Dickson, 2004).

➤ **Influence de PH**

Le pH aura lui aussi une influence sur la biodégradabilité en raison de l'impact de ce dernier sur les réactions d'hydrolyse. Il est aussi important de noter que des valeurs de pH trop élevées ou trop basses auront aussi un impact sur la flore microbienne présente dans le milieu de dégradation choisi. Un pH acide ou basique accélère les réactions d'hydrolyse des liens esters (Ivanova et al. 1997) : les mécanismes d'hydrolyse sont montrés à la (15). Une hydrolyse plus rapide implique une plus grande biodisponibilité des oligomères facilement assimilables par des microorganismes.

➤ **Milieu de dégradation**

Le milieu où aura lieu la dégradation a aussi un impact sur la vitesse de dégradation d'un polymère. Ce travail s'inscrit dans la problématique de fin de vie de matériaux énergétiques. Ces derniers se retrouvent normalement dans les sols. Par conséquent, seulement la dégradation dans un sol et dans le compost sera abordée.

La dissémination de polymères dans le sol peut être intentionnelle (compostage) ou bien être le résultat de l'utilisation de polymères (dépôts de rejets et de résidus). La méthode de dissémination ainsi que le type de sol auront évidemment un impact sur la dégradation du polymère. En plus des facteurs déjà mentionnés dans la section précédente, d'autres facteurs auront un impact sur la dégradation de polymères dans un sol, tels le PH du sol et la température.

### **III.3.3. Les facteurs liés à la nature du polymère**

➤ **Effet de 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.

Habituellement un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de films 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.

La biodégradation naturelle de PP est un processus lent, l'utilisation de ce polymère dans de nombreux domaines de fabrication a amené la nécessité de rendre ce type de polymère biodégradable.

L'ajout d'additifs pro-dégradants va initier une étape de dégradation qui doit permettre l'assimilation des fragments ainsi formés, on parle alors d'oxo- biodégradation [98]. Utilisés lors de la première étape de biodégradation, ces additifs vont accélérer la réaction entre les carbones des chaînes de polymères et l'oxygène présent dans l'atmosphère. Cette étape repose sur un processus abiotique et peut être accélérée par la photo-dégradation ou la dégradation thermique.

La seconde étape est basée sur l'assimilation par les microorganismes des groupements oxydés qui sont transformés en dioxyde de carbone, en eau et en humus. La formation de groupements fonctionnels oxygénés pendant l'étape précédente rend le polymère hydrophile. L'absorption d'eau dans le polymère est un facteur favorisant la prolifération des bactéries au cœur du matériau.

➤ **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. La dégradation du polypropylène**

La biodégradation de la plupart des polymères de synthèse est un processus très lent qui implique les facteurs environnementaux, suivi par l'action des micro-organismes du milieu environnement [75,76].

Les principales propriétés des polymères sont dues à la nature des constituants mais aussi à la longueur de la chaîne, or cette longueur peut être modifiée. Pour le polypropylène, cette dernière peut se produire principalement par :

- ✓ La rupture des chaînes macromoléculaires.
- ✓ L'arrachement d'un atome d'hydrogène.

Pendant une transformation, une rupture de chaîne d'un polymère est favorisée par une augmentation excessive de la température de transformation et pour certains polymères, ceci est également possible par la présence d'humidité dans le matériau. Les sollicitations élevées telles qu'un grand cisaillement ou une haute pression, peuvent être également des facteurs aggravants le fait de recycler et donc de multiplier les opérations de mises en œuvre peut rendre le phénomène de dégradation plus sensible.

Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'étude de la re-transformation du polypropylène soit par le procédé d'extrusion ou d'injection [77, 78, 79,80]. Les études en question, ont permis d'analyser le comportement mécanique, thermique et rhéologique de cette polyoléfine, très sensible à la dégradation. Les changements observés sur l'ensemble des propriétés sont les conséquences de modifications chimiques de la structure lors de l'exposition du polymère aux conditions extrêmes de transformation (cisaillement, T, pression, O<sub>2</sub>, impuretés).

L'effet de multiples cycles d'extrusion à différentes températures, sur la dégradation du polypropylène a été étudié en 2007, par **H.M. daCosta** et al[77]. La dégradation du PP a été examinée par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et analyse mécanique des propriétés. Les résultats obtenus après analyse thermique ont montré que la dégradation du PP est plus importante pour des taux de cisaillement élevés qu'à des hautes températures. Ce qui engendre une diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère. Cette analyse a vérifié l'augmentation de la cristallinité ( $X_c$ ) et de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) avec le nombre de cycles et la température d'extrusion. En revanche, la température de fusion, se voit en diminution, ce qui est indicateur d'un état de dégradation continu et avancé par la scission des chaînes macromoléculaires. La facilité de mobilité de ces petites chaînes à faibles poids moléculaires permet leur recristallisation d'où l'augmentation de la cristallinité et évidemment de l'enthalpie de fusion.

L'étude menée par **Morlat et al.**[81] sur l'effet de la nanocharge et du compatibilisant sur la photoxydation des nanocomposites à matrice polypropylène stabilisé préparés par voie fondue dans une extrudeuse baxis Co-rotative a montré que la présence des deux, nanocharge et compatibilisant, influe fortement sur la cinétique d'oxydation de la matrice polymère. Ceci se traduit par une diminution significative de la période d'induction. Selon ces auteurs, cette diminution est attribuée soit, à la dégradation des alkyles ammoniums (mécanisme d'élimination d'Hofmann) soit, aux fortes interactions créées entre la surface de la nanocharge et les groupements phénoliques du stabilisant entraînant par la suite l'inhibition de son activité d'antioxydant. Les travaux réalisés par **Qin et al.**[82,83], sur la photooxydation des nanocomposites polypropylène/OMMT et polyéthylène/OMMT en présence d'un agent compatibilisant (PP-g-MA et PE-g-MA) ont montré que la présence de la nanocharge et du compatibilisant accélère la dégradation de la matrice vierge.

En 2007, **A.Bourmaud et al**[84] ont étudié les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites PP/Fibres végétales (chanvre et sisal) au cours de plusieurs cycles d'injection. Les résultats obtenus ne montrent aucun effet significatif de la re-transformation, sur les propriétés mécaniques (module, résistance en traction et allongement à la rupture) de composites PP/Fibre de Chanvre ou PP/Fibre de Sisal. À l'inverse, ces propriétés ont chuté dramatiquement pour la matrice PP vierge. Toutefois, l'utilisation du PP-g-MA comme agent modifiant améliore l'allongement à la rupture lors du recyclage mais qui ne prend effet qu'après le troisième cycle. D'un autre côté, à partir de l'analyse thermique par DSC, les auteurs n'ont remarqué aucun changement notable sur la cristallinité, les températures de cristallisation et de fusion ainsi que les enthalpies, pour les composites étudiés. Par ailleurs, ils ont constaté une diminution de la viscosité limite des composites avec le nombre de cycles d'injection, qu'ils ont expliqué par la scission des chaînes ayant lieu dans la matrice PP et par la diminution de la longueur des fibres utilisées.

### III.5. La dégradation de PHBV

De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester) [86], ces auteurs ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours de la mise en œuvre est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes produites exclusivement selon un

mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes figure (16), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position  $\beta$  par rapport à la liaison ester. En revanche, Sin et al. [87] ont montré que la dégradation thermique des PHA à chaînes latérales moyennes semble impliquer plutôt une scission de chaînes  $\alpha$  par hydrolyse des liaisons esters.

**Wang et al.** [88] ont étudié la biodégradation par incubation aérobie dans une suspension de sol à 28°C du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/ montmorillonite modifiée avec l'hexadécyl-triméthylamine bromide dans une solution aqueuse (OMMT). Les échantillons ont été préparés par voie solution dans le chloroforme, la nanocharge est ajoutée au polymère à des concentrations de 1, 3, 5, 7 et 10% en masse respectivement, puis dispersée par un traitement ultrasonique pendant 3h, suivie d'un vieillissement pendant 4 jours avec une agitation périodique et séchage à 60°C pendant 1h .

Une dégradation du matériau est ensuite provoquée en raison de la diminution des masses molaires. En présence de microorganismes, le processus de dégradation passe à celui de biodégradation en convertissant les composés de faibles masses molaires en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

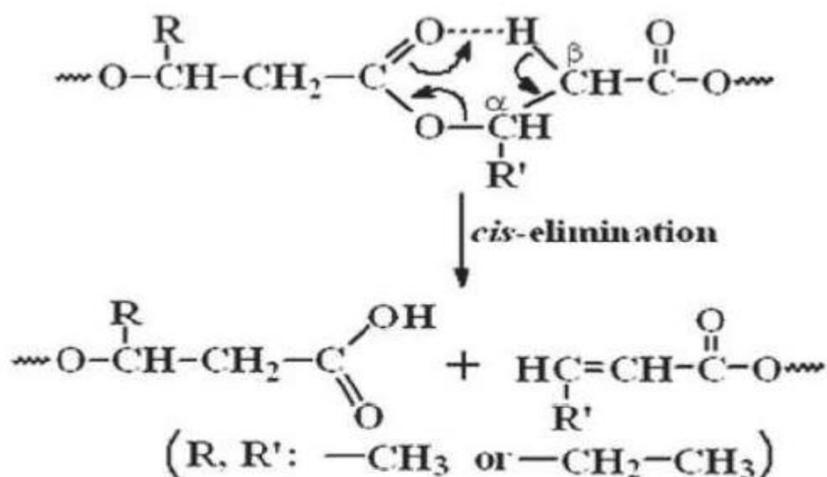


Figure 16 : Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV.

**Partie expérimentale**

**Chapitre IV**  
**Matériaux utilisés et techniques**  
**expérimentales**

Ce chapitre est consacré en première partie, aux différents protocoles et les procédés d'élaboration des échantillons. En deuxième partie, à la description des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons.

## **IV.1. Présentation des produits utilisés**

### **IV.1.1. PHBV**

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



**Figure 17 : Les granulés du PHBV vierge.**

Tableau 6 : Propriétés du PHBV.

	Méthode	Unité	Valeur
<b>Propriété Générales</b>			
Densité	ISO 1183	/	1.25
MFI (190°C ; 2.16kg)	ISO 1133	g/10min	5-15
Propriétés optiques	/	/	Opaque
<b>Propriété s thermiques</b>			
Température de fusion	DSC	°C	170-176
HDT Méthode B120	ISO 75-2	°C	73
Vicat méthode A50	ISO 306	°C	124
<b>Propriété s mécaniques</b>			
Contrainte de traction au seuil élastique	ISO 527	MPa	31
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	39
Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	2
Module en flexion	ISO 178	MPa	3520-4170
Choc Charpy (entaillé)	ISO 179	KJ/m <sup>2</sup>	1.3
Dureté (15s)	ISO 868	Shore D	76

#### IV.1.2. Polypropylène (PP)

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



**Figure 18 : Les granulés du PP vierge.**

Les principales propriétés de ce polypropylène, telle qu'elles sont présentées sur la fiche technique du fournisseur, sont résumées dans le tableau (7).

Tableau 7 : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P).

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

#### IV.1.3. Le comptabilisant anhydride maléique (AM)

La structure moléculaire de l'anhydride maléique est représentée sur la figure (19) et ses principales caractéristiques sont résumées sur le tableau (8).



Figure 19 : l'anhydride maléique (AM)

Tableau 8 : Caractéristiques de l'anhydride maléique.

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

#### IV.1.4. Le peroxyde de benzoyle

La réaction de greffage du polyhydroxyalcanoate sur l'AM a été initiée en utilisant le peroxyde de benzoyle, sa structure moléculaire est présentée en schéma 2 et ses principales caractéristiques sont données sur le tableau (9).

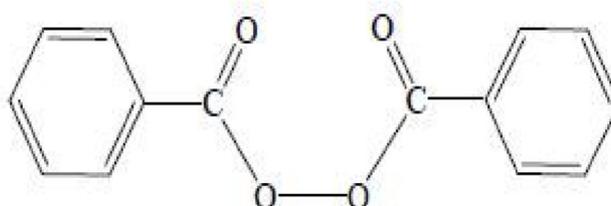


Figure 20 : Structure moléculaire du peroxyde benzoyle.

Tableau 9 : Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle.

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

#### IV.1.5. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane. Il est largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment de type rutile de chez Prolabo, ayant une densité de 4,17g/cm<sup>3</sup>, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieures à 50 µm.

## IV.1.6. Préparation des mélanges par extrusion

Six formulations à base de Polyhydroxyalcanoate et de polypropylène, à l'aide de peroxyde de benzoyle comme amorceur, ont été préparées, en présence et en absence de l'anhydride maléique AM. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une mini-extrudeuse bis vis co-rotative, le profil de température est de 176°C. En sortie de l'extrudeuse, on obtient des extrudât. Les compositions massiques de différentes formulations sont présentées dans le tableau (10).



Figure 21 : La photo de la mini extrudeuse avec presse d'injection.

Tableau 10 : Différentes formulations préparées.

Formulation Ingrédients	F1 Vierge (g)	F2 Vierge (g)	F3 PHBV/PP (g)	F4 PHBV/PP/Ti O <sub>2</sub> (g)	F5 PHBV/PP/AM (g)	F6 PHBV/PP/AM /TiO <sub>2</sub> (g)
PHBV	10	0	7	6,9	6.88	6.78
PP	0	10	3	3	3	3
AM	0	0	0	0	0,1	0,1
POB	0	0	0	0	0,02	0,02
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0,1	0	0,1

F1 = PHBV vierge.

F2= PP vierge.

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

F4 = Formulation avec 30% de PP, 69% de PHBV, et 1% de TiO<sub>2</sub>.

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

F6 = Formulation avec 30% de PP, 67.8% de PHBV, 1% de AM, 0.2% de POB et 1% de TiO<sub>2</sub>.

#### IV.1.7. Biodégradation dans la boue activée

- **Préparation des échantillons**

Les échantillons utilisés dans cette partie sont sous formes de films et des plaques obtenues à l'aide d'une presse hydraulique à une pression de 200 Kgf/cm et une température de 180°C, les films d'une épaisseur de 150-200µm sont découpés en morceaux rectangulaires (3cm x 2cm) alors que les éprouvettes destinées aux tests de traction ont été découpées à partir des plaques de 1 mm d'épaisseur.

- **Description du milieu d'incubation**

Le milieu utilisé dans cette partie pour dégrader PHBV et le PP ainsi que leurs mélanges, est une suspension de boue activée prélevée dans le bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Bejaia. Ce bassin d'aération est un réacteur biologique où un grand nombre de microorganismes, en présence de l'oxygène dissous, deviennent très actifs et assurent la dégradation des déchets carbonés et azotés. Généralement, le terme « boues activées » est utilisé pour décrire ce processus d'épuration, bien que les algues, les champignons, et une variété d'autres organismes unicellulaires soient retrouvés dans la boue activée, les bactéries représentent le groupe le plus significatif de ces microorganismes les bactéries sont présentes en milliards par gramme de matières solides.

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes (dépourvues de noyau), de différentes formes (sphériques, cylindriques, incurvées...), dont la taille est de l'ordre de quelques microns (de 0,5 à 5 µm), à l'exception des bactéries filamenteuses de tailles souvent supérieures (de 10 à plus de 500 µm) et pouvant être pluricellulaires, les concentrations en microflore sont très élevées, de l'ordre de 10<sup>11</sup> à 10<sup>12</sup> bactéries par litre de boues activées.

- **Mesure de la perte de masse des films**

Sachant que la dégradation des échantillons plastiques peut s'exprimer par une Variation notable de leurs masses, il est possible de suivre le phénomène de biodégradation Par le calcul de la perte de masse en utilisant la relation.

**P** : perte de masse en pourcentage

$$P (\%) = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100$$

$m_i$  : masse de l'échantillon avant la biodégradation.

$m_f$  : masse de l'échantillon après la biodégradation.

Pour réaliser ce test, les films sont régulièrement prélevés du milieu d'incubation,

#### IV.1.8. Techniques de caractérisation

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

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

##### IV.1.8.1. Analyses spectroscopiques

###### ❖ Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge (IR) a transformé de Fourier (IRTF) est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de **Beer-Lamber** [3] :  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$   
Avec :

$C$  : concentration de l'espace absorbante (mol.m).

$l$  : longueur de trajet optique (m).

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire de l'espace absorbée.

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

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

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



**Figure 22 : Spectromètre infrarouge.**

#### IV.1.8.2. Les propriétés thermiques

##### ❖ Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

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

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants [4].

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



Figure 23 : L'appareil d'analyse ATG/DTG.

#### IV.1.8.3. Test d'absorption d'eau

Le test d'absorption d'eau consiste à sécher des échantillons sous forme des films dans une étuve à 80 °C pendant 24h. Après séchage, on pèse les échantillons dans une balance analytique de précision 0.0001g. Par la suite les échantillons sont immergés dans l'eau distillée, puis on fait des prélèvements dans un intervalle de temps de [0 à 60 jours]. Les échantillons prélevés sont pesés et la variation de masse est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} * 100$$

Avec :

- **m<sub>0</sub>**: La masse des échantillons avant immersion
- **m** : La masse des échantillons après immersion



Figure 24 : Photo du dispositif d'absorption d'eau.

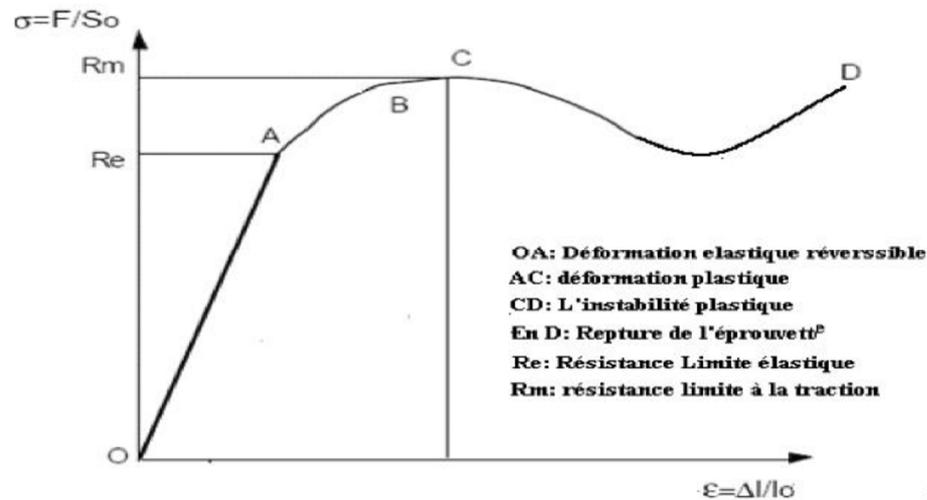
#### IV.1.8.4. Essais mécaniques aux grandes déformations

Les essais mécaniques constituent la plus ancienne discipline des essais de matériaux et leur importance n'a cessé de croître. D'ailleurs certaines caractéristiques peuvent être déterminées par ces essais et notre présent travail sera consacré aux essais de traction.

##### ❖ Essais de traction

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre des films de forme «50 x 10 mm», dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des plaques est effectuée au niveau d'usine de «Sarl Meriplast » à Bejaïa à l'aide d'une machine de traction de type **BTC-FR 2,5TN.D09**, selon la norme DIN EN ISO 527-1. La vitesse de déformation est maintenue constante à 60 mm/min et la force à laquelle est de mise les films est de 0.5N.

La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure (25) représente la courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères en général [5].



**Figure 25 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.**

La pente de la partie linéaire OA représente le module d'Young (E) exprimé en MPa ou en GPa, appelé aussi ou module d'élasticité. On appelle loi de Hooke la relation

$$\sigma_{\text{élastique}} = E * \varepsilon_{\text{élastique}}$$

La contrainte à laquelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

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

Avec :

- $\delta$  : Contrainte à la rupture.
- S : Section de l'éprouvette.
- F : La force d'étirement.

L'allongement à la rupture correspondant est exprimé en %, selon la formule suivante :

$$\varepsilon \% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Avec :

- $\epsilon$  : Allongement à la rupture.
- $L$  : Longueur finale de l'éprouvette.
- $L_0$  : Longueur initiale de l'éprouvette.

La photo de la machine de traction utilisée est illustrée sur la figure (26).



Figure 26 : Photo de la machine de traction utilisée.

#### IV.1.8.5. Propriétés rhéologiques

##### ❖ Indice de fluidité

La fluidité est l'aptitude de la résine à couler dans le moule dans des conditions de températures et de pression bien définies. Pour déterminer l'indice de fluidité « melt flow index », une méthode simple rapide est adoptée. L'indice de fluidité est mesuré à l'aide d'un appareil « *CEAST* » qui consiste à déterminer la quantité de matière qui s'écoule à travers une filière de diamètre et de longueur donnée, placée dans un four, sous un poids spécifique (2.16 Kg) selon la norme : ISO 1133 et sous une température de 190 °C, pendant un temps de 10 minutes. La

photo d'un fluidimètre utilisé est illustrée sur la figure (27). La formule de l'indice de fluidité est donnée par la formulation suivante :

$$IF = 600 * \frac{\text{masse de l'extruât}}{\text{temps d'écoulement}} \quad (\text{g/10min})$$



**Figure 27 : Appareillage de mesure de l'indice de fluidité.**

## **Chapitre V**

### **Résultats et Discussion**

## V.1. Évaluation de la biodégradation des films dans la boue activée

La biodégradation dans la boue activée du PHBV et des mélanges PHBV/PP va causer une série de modifications dans la nature chimique (apparition d'espèce chimiques, disparition d'autre), Ainsi une variation de masse molaire sans oublier les changements extérieurs (couleur, aspect etc...), Notre travail dans cette partie consistera à établir ces modifications et aussi à étudier l'influence de l'anhydride maléique et le TiO<sub>2</sub> incorporée dans le mélange.

### V.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF des différentes formulations

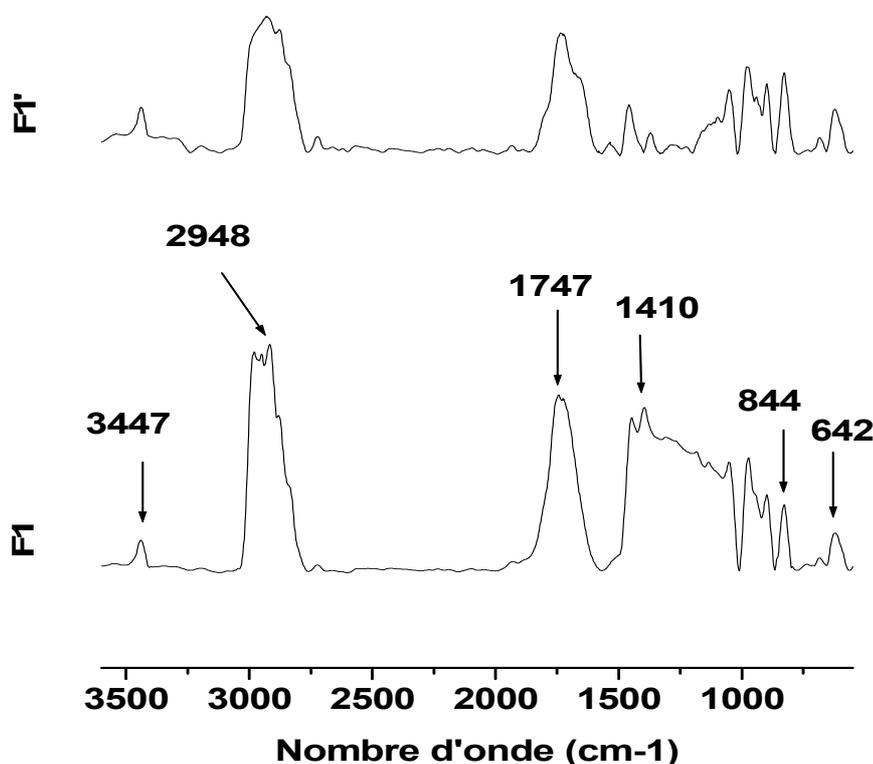
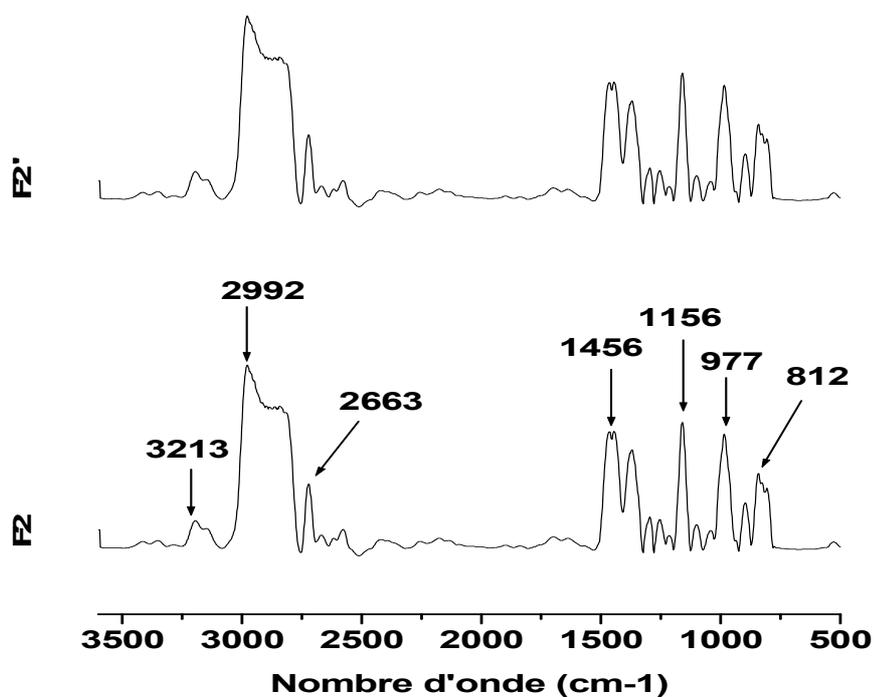


Figure 28 : Spectre IRTF du PHBV avant (F1) et après (F1') biodégradation.

Les changements dans la structure chimique du spectre PHBV avant et après biodégradation a été évalués par spectroscopie IFTR. Le spectre du PHBV avant biodégradation révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment, un pic assez étroit situé à 3447 cm<sup>-1</sup> caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison OH. Une bande avec un pic centré à 2948 cm<sup>-1</sup> attribués respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du

groupement  $\text{CH}_3$  et d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_2$ , Une bande intense centrée à  $1747 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  des esters. Le pic à  $1410 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux variations de déformation dans le plan asymétrique du  $\text{CH}_3$ .

Après 45 jours de la biodégradation dans la boue activée, on observe sur le spectre IRTF du PHBV une diminution de l'intensité des pics des bandes d'absorptions. Ces résultats pourraient être dus aux dégradations chimiques causées par divers microorganismes conduisant à une assimilation microbienne de petites molécules de PHB et PHV hydrolysables colonisant la surface des films de PHBV [89,90].



**Figure 29 : Spectre IRTF du PP avant (F2) et après (F2') biodégradation.**

Le spectre du PP avant la biodégradation figure (29) révèle aussi la présence de plusieurs bandes. Un pic assez étroit situé à  $3213 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{OH}$ , une très large bande avec deux pic à  $2992 \text{ cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations d'élongations asymétrique des groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et un pic à  $1456 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques

au déformations d'élongations des liaisons C-C et C-H, un autre pic à  $977\text{ cm}^{-1}$  une bande relative au groupement C=O..

Pour ce qui concerne le spectre du polypropylène après biodégradation on constate que, aucun changement dans la structure chimique n'a été effectué preuve que le PP n'a pas subi de dégradation.

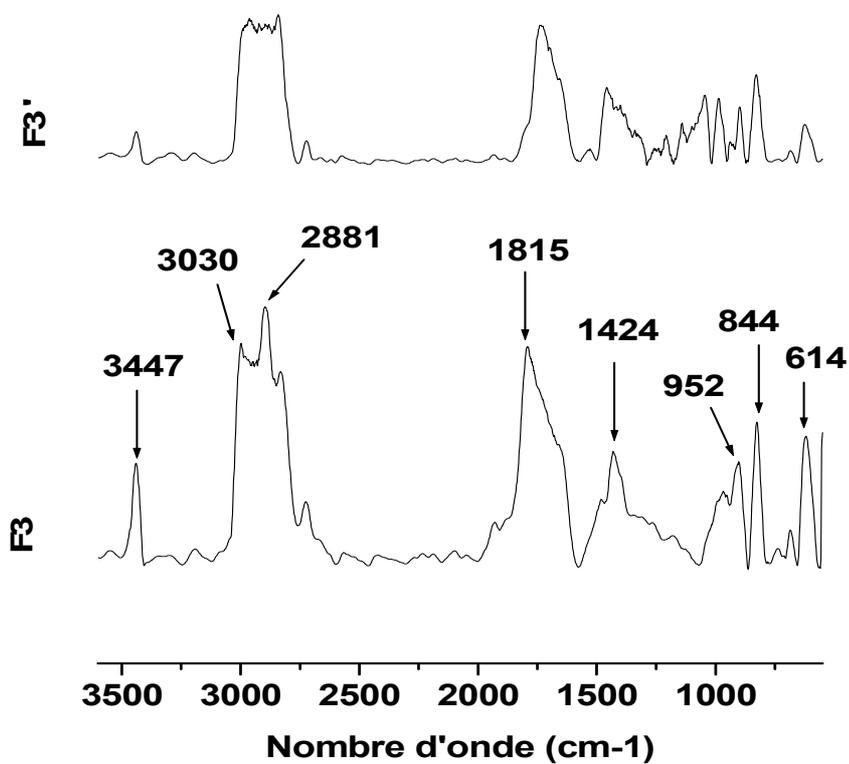


Figure 30 : Spectre IRTF du PHBV/PP avant (F3) et après (F3') biodégradation.

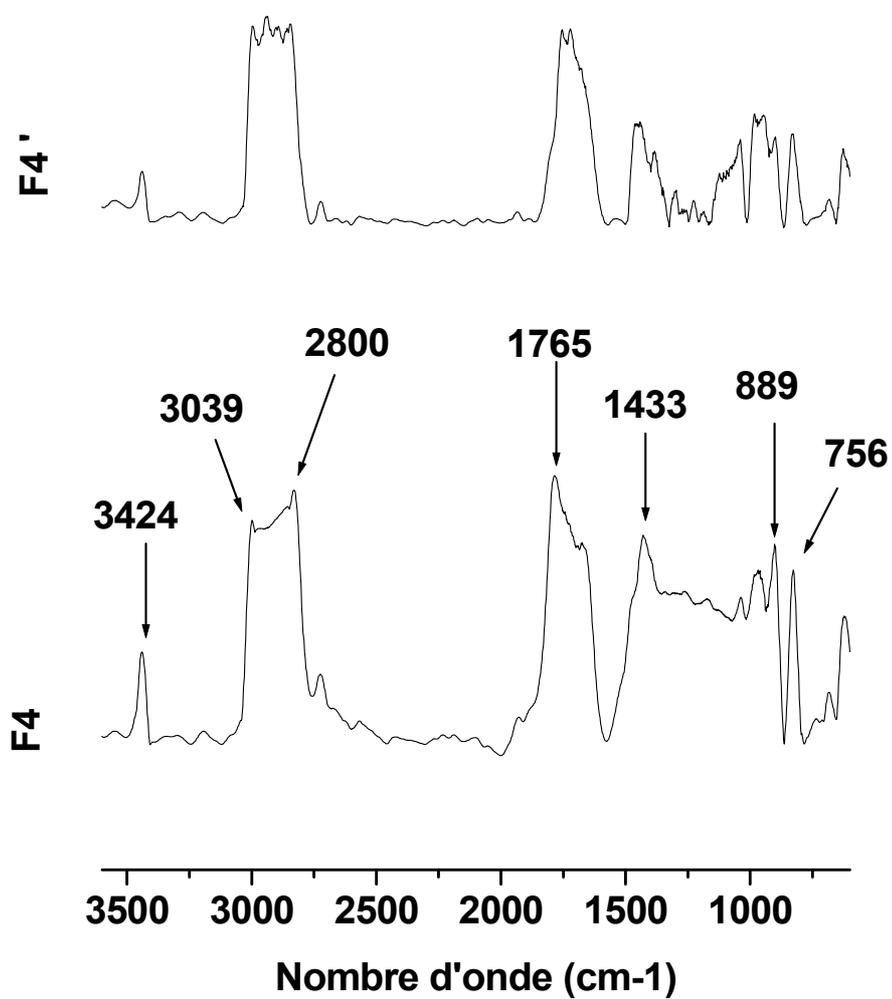


Figure 31 : Spectre IRTF du PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> avant (F4) et après (F4') boue activée.

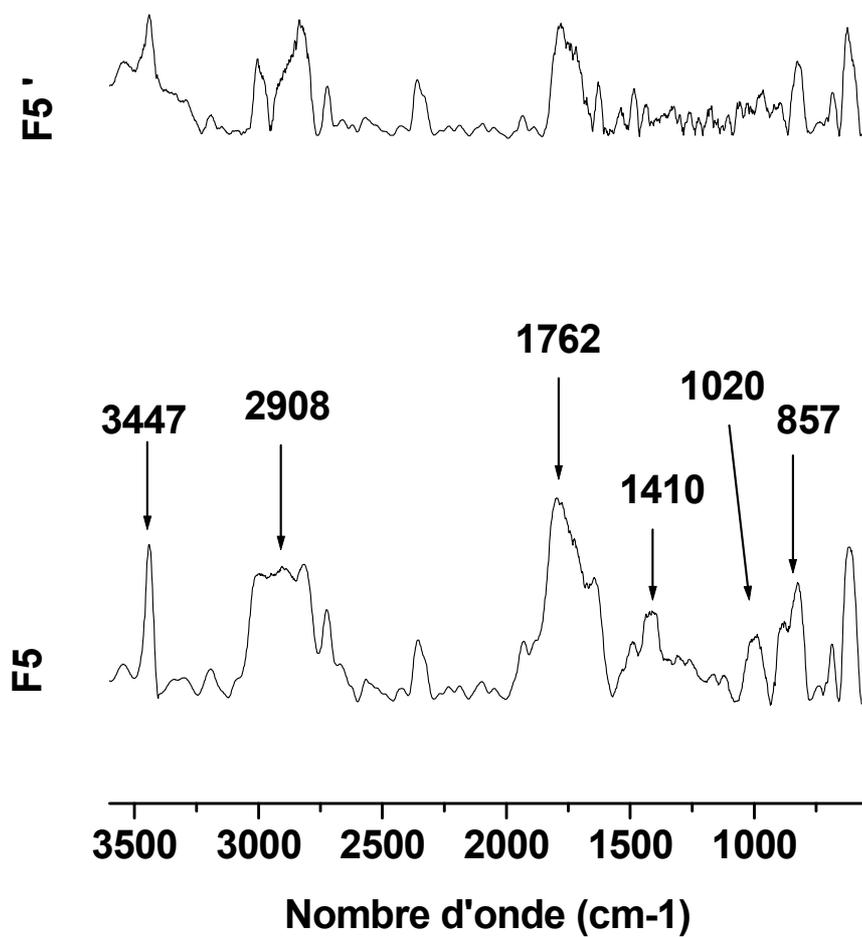
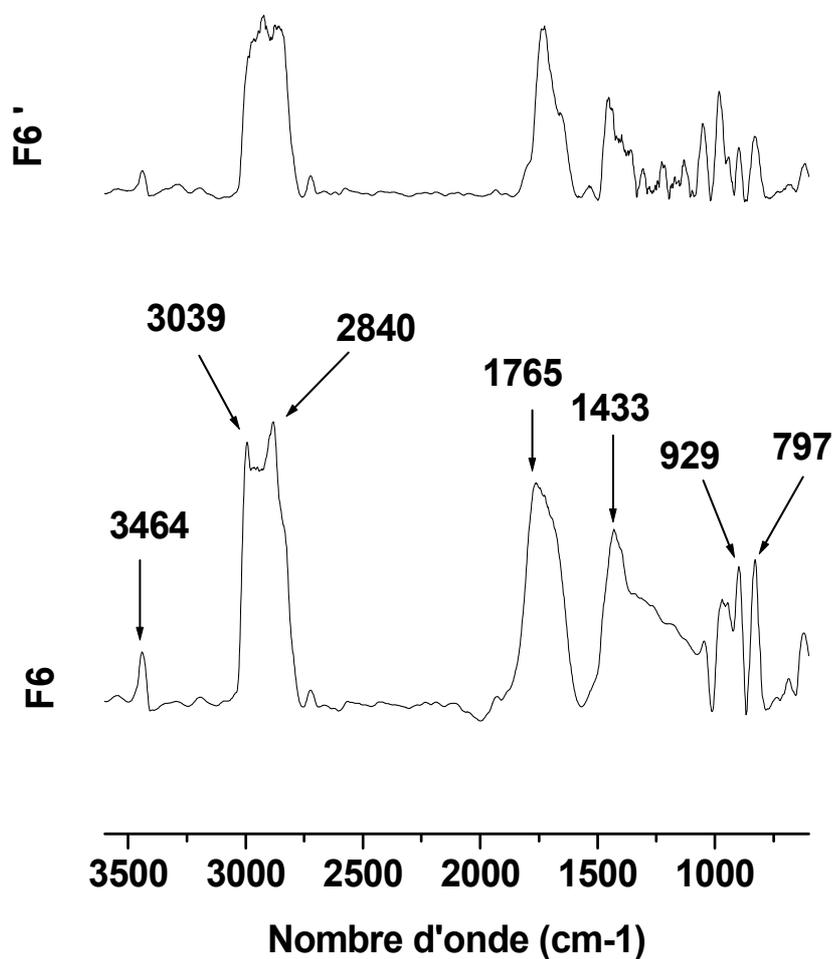


Figure 32 : Spectre IRTF du PHBV/PP/AM avant (F5) et après (F5') biodégradation.



**Figure 33 : Spectre IRTF du PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub> avant (F6) et après (F6')  
biodégradation.**

D'après les figures (30 .31 .32 et 33) on observe que les spectres IRTF des différents mélanges avant la biodégradation présentent des mêmes bandes d'absorption. Cependant la présence de l'anhydride maléique et de dioxyde de titane montre plusieurs changements dans les bandes d'absorptions et leurs intensités ce qui confirme l'existence d'interactions moléculaires entre le PP/PHBV et l'AM et le TiO<sub>2</sub> durant le processus de préparation.

Dans le cas de la biodégradation, les spectres IRTF des différentes formulations présentent une diminution de l'intensité des bandes d'absorption, la plus remarquable celle des films qui contiennent d'anhydride maléique et le  $\text{TiO}_2$ , ce sont les produits qui accélèrent les processus de dégradation par l'action microbienne [91].

### V.1.2. Caractérisation par thermogravimétrie (ATG) et (DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la technique thermique la plus utilisée pour mesurer les changements de masse d'un matériau en fonction de la température ou de temps sous une atmosphère contrôlée. La bonne connaissance de la dégradation et du mode de décomposition sous l'influence de la chaleur est fortement recommandée afin d'optimiser les procédés de transformation.

Les figures (34) et (35) illustrent respectivement, les courbes de la décomposition thermique (ATG) et les courbes de leurs dérivés (DTG), pour le PHBV, PP et leurs mélanges. Les températures caractéristiques les plus importantes des différents matériaux sont résumées dans le tableau (11). Des informations intéressantes peuvent être obtenues à partir des thermogrammes ATG, qui sont liées à la stabilité thermique, telles que:  $T_d$ ,  $T_{50}$  et  $T_{max}$ .

La figure (34) montre que la courbe ATG du PP et du PHBV pur possèdent un plateau, où aucun changement dans la masse n'est observé, suivi d'une chute brusque de la masse des polymères qui indique le début de la dégradation thermique des matériaux.

Ces résultats sont confirmés dans la figure (35) par la présence d'un seul pic dans les courbes DTG correspondantes. Le pic du polypropylène correspond à une température de  $421^\circ\text{C}$  alors que celui du PHBV correspond à  $262^\circ\text{C}$ , comme le montre le tableau (11). Ces résultats sont très proches de ceux signalés par Li et coll [92].

En examinant les résultats du tableau (11), il peut être remarqué que le polypropylène se montre plus stable que le PHBV où la différence entre les températures correspondantes au début de leur dégradation est d'environ  $160^\circ\text{C}$  ( $T_{50(\text{PP})} = 440^\circ\text{C}$ ,  $T_{50(\text{PHBV})} = 280^\circ\text{C}$ ). D'autre part, la décomposition du PP a lieu sur un intervalle de température de  $68^\circ\text{C}$ , qui est plus grand que celui du PHBV ( $46^\circ\text{C}$ ), ce qui indique que la réaction de décomposition du PHBV est plus rapide que celle du PP. En plus, les températures de décompositions maximales des deux polymères correspondantes aux pics des DTG, la dégradation thermique du PHBV aboutit à une plus grande perte de masse (70%) que le PP (60%). D'après la littérature [93], la dégradation thermique du polypropylène se produit par un clivage aléatoire des chaînes et suit un mécanisme

radicalaire. Les principaux produits de la pyrolyse donne principalement du propylène trimère [91]. Au-delà de 500 °C d'autres oligomères et monomères sont aussi formés et environ 0,8 % de produits de carbonisation sont retrouvés en fin de sa décomposition. [94]. Cependant, la dégradation thermique du PHBV est plus complexe, **Kopinke et coll.** ont suggéré que la dégradation à des températures supérieures à 200 °C comprend des réactions de trans-estérification intramoléculaires.

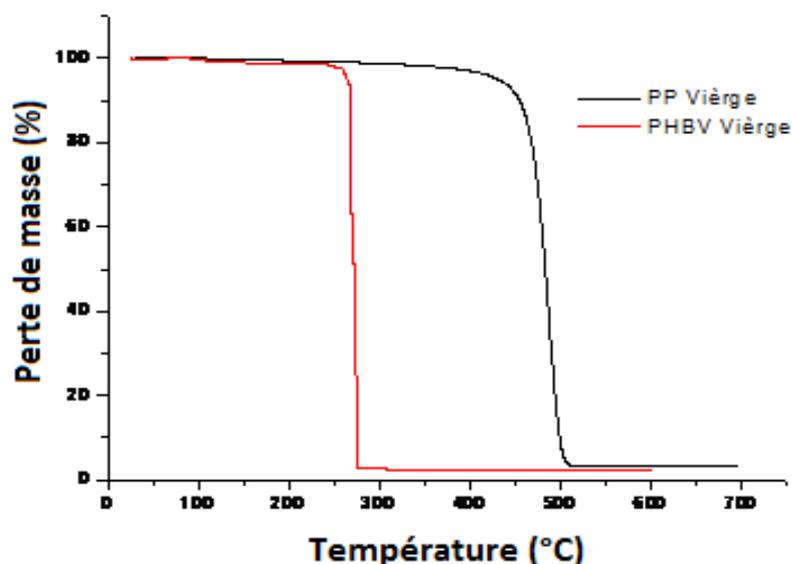


Figure 34 : Thermogrammes ATG du PHBV et PP vierge.

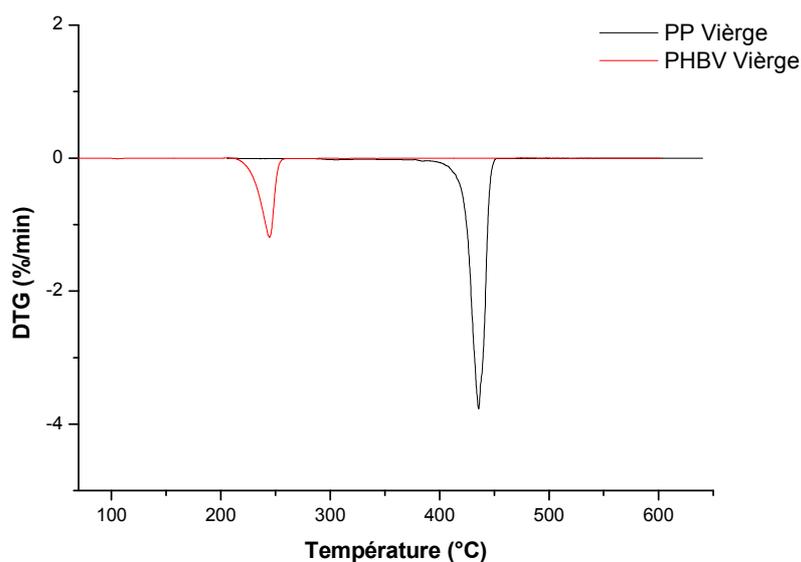


Figure 35 : Thermogrammes DTG du PHBV et PP vierge.

Concernant les mélanges PHBV/PP, PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>, PHBV/PP/AM et PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM, les courbes thermogravimétriques montrent, pour toutes les formulations, un processus de dégradation en deux étapes, confirmé par les courbes gravimétriques différentielles (DTG) figure (37) par la présence de deux pics distincts. La température du premier pic de décomposition se trouve à proximité du pic du PHBV pur alors que le deuxième pic est proche de celui du polypropylène pur. Ainsi, la perte de masse initiale du mélange PHBV/PP est principalement due à la décomposition du PHBV. Tandis que la deuxième étape de dégradation thermique est due à la décomposition du PP. De telles constatations ont été faites au cours de la dégradation thermique du mélange les quantités négligeables des masses résiduelles à 600 °C (tableau (11)), obtenues après la seconde étape de la décomposition, indiquent une dégradation complète des matériaux, quoique le résidu au-delà de 600 °C augmente.

D'après les résultats du tableau (11) on observe que l'ajout de TiO<sub>2</sub> et d'AM dans le mélange PP/PHBV décale la température de début de décomposition vers des valeurs plus élevées comparant au valeur non chargé avec le TiO<sub>2</sub> et compatibilisé. Ceci indique l'amélioration de la stabilité thermique de la matrice PP/PHBV. Cette amélioration est de 232 °C avec l'ajout de la nanocharge seule (PP/PHBV/TiO<sub>2</sub>), de 238 °C avec l'ajout du compatibilisant seule (PP/PHBV/MA) et de 241°C avec l'ajout de la nanocharge et du compatibilisant (PP/PHBV/TiO<sub>2</sub>/MA). Cela signifie que cette dernière retarde la décomposition thermique du PHBV et du PP. **Bittmann et al.**

Ont montré un comportement similaire dans leur étude sur les mélanges de polymères PHBV/PBAT et des nanocomposites PHBV/PBAT/OMMT avec 3% en masse de la charge.

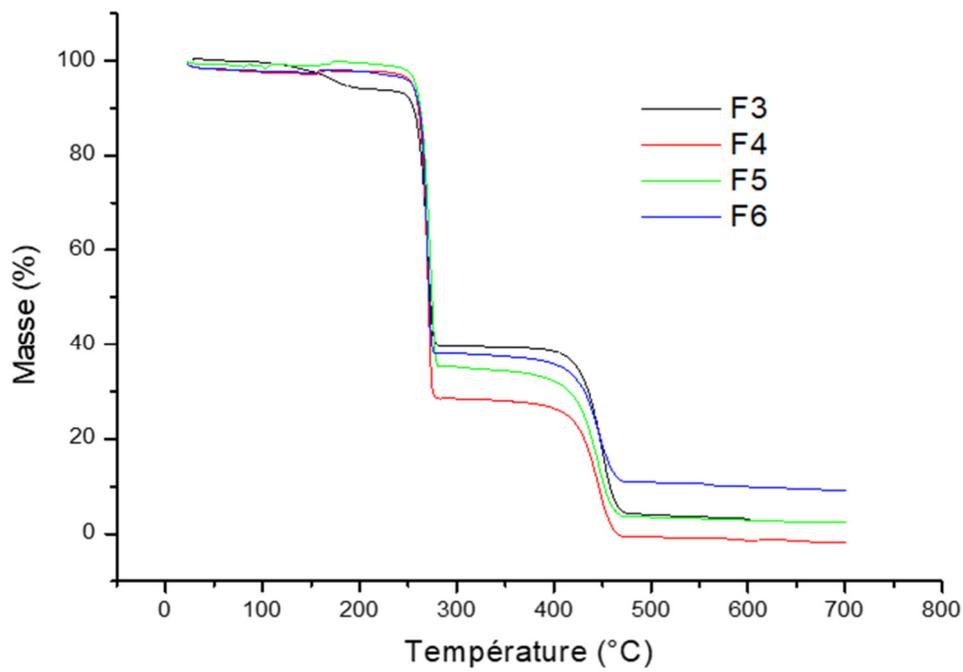


Figure 36 : Thermogramme ATG du PHBV/PP et leur mélange avant la biodégradation.

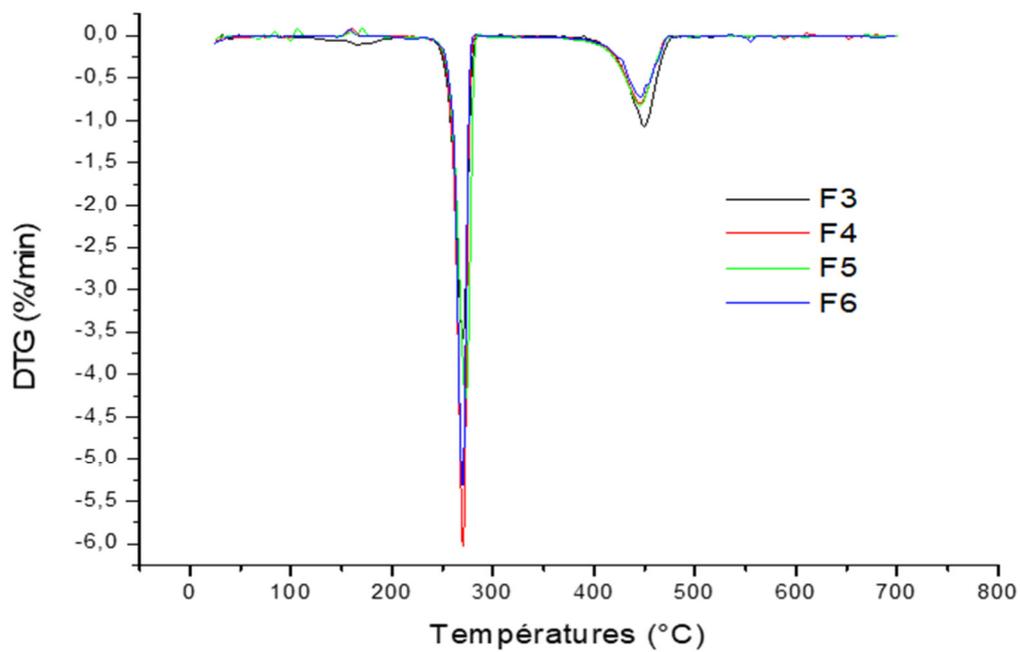


Figure 37 : Thermogrammes DTG du PHBV/PP et leur mélange avant la biodégradation.

Tableau 11 : Résultats thermiques de l'ATG/DTG avant la biodégradation.

Semple	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	V <sub>max</sub> (%/min)	Taux de résidu (%)	m <sub>0</sub>
F1	262	272	280	1.17	1.35	0.0935
F2	421	434	440	3.41	0.85	0.0628
F3	184	270	268	3.5	1.25	0.0841
F4	232	270	269	4.94	1.6	0.0979
F5	238	273	270	4.17	1.85	0.1401
F6	243	270	272	5.28	8.68	0.0728

La figure (38) montre les résultats de l'ATG-DTG des mélanges PHBV/PP et les différentes formulations après 45 jours d'incubation dans la boue activée. Les résultats montrent que la température de dégradation majeure des mélanges PHBV/PP et PHBV/PP/AM a légèrement diminué de 184 à 180°C et de 238 à 236°C respectivement, contrairement pour les mélanges contenant le TiO<sub>2</sub> (PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> et PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM) montre une diminution importante de la température allant de 232 à 193°C pour la formulation PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> et de 243 à 225°C pour la formulation PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub>. Ces résultats suggèrent que la présence de l'anhydride maléique améliore la biodégradation des mélanges, cet effet est beaucoup plus prononcé en présence de dioxyde de titane. Cela explique une diminution de la stabilité thermique [95].

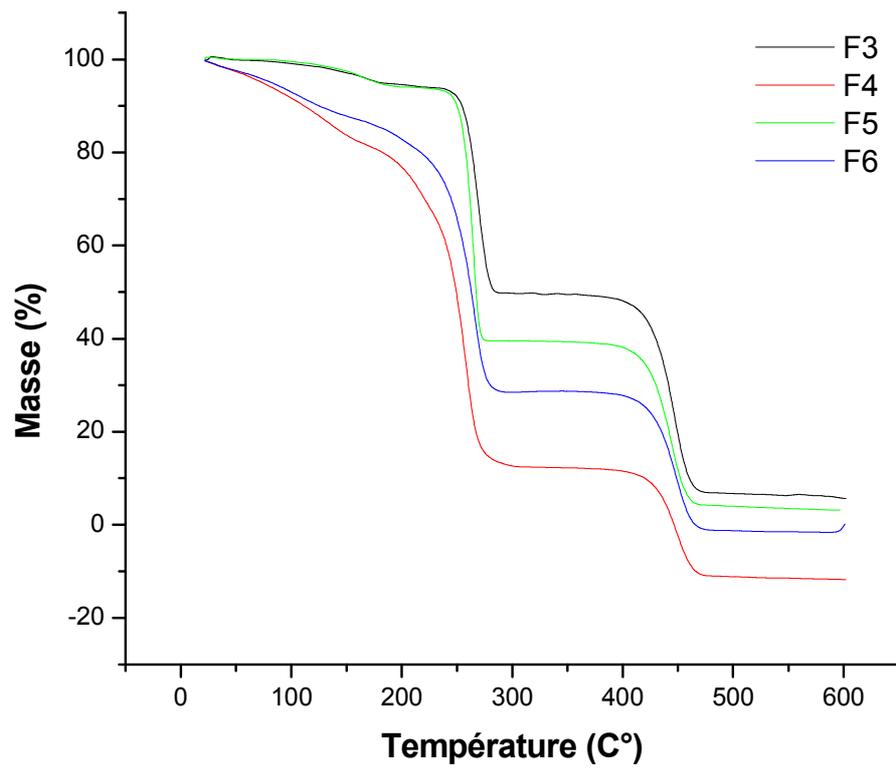


Figure 38 : Thermogramme ATG du PHBV/PP et leur mélange après biodégradation.

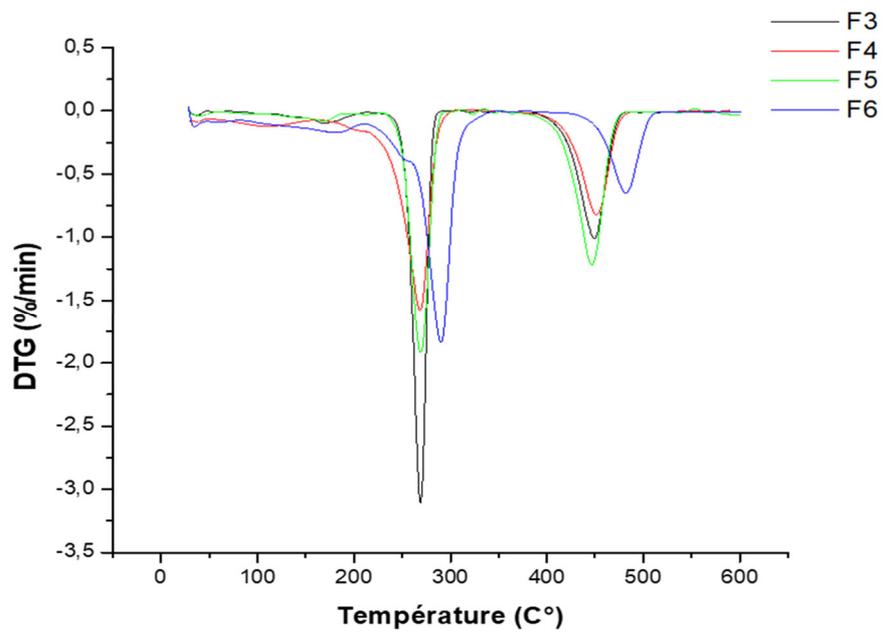


Figure 39 : Thermogrammes DTG du PHBV/PP et leur mélange après biodégradation.

Tableau 12 : Résultats thermiques de l'ATG/DTG après biodégradation.

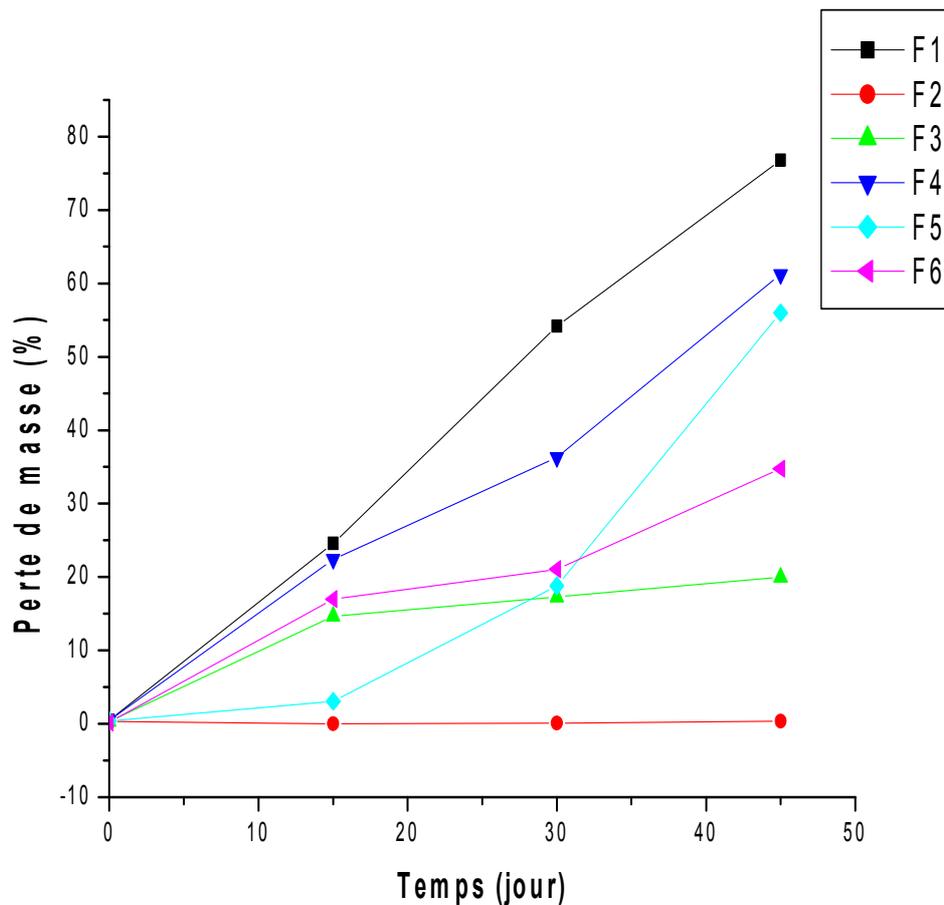
Semple	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	V <sub>max</sub> (%/min)	Taux de résidu (%)	m <sub>0</sub>
F3	180	247	268	3.08	7.14	0.3521
F4	193	247	268	1.56	9.21	0.4772
F5	236	270	267	1.89	4.72	0.4011
F6	225	263	290	1.81	1.31	0.1724

### V.1.3. Évaluation de la perte de masse sur la biodégradation des films dans la boue activée

La mesure de la biodégradabilité par perte de masse est sans doute la méthode la plus simple pour avoir une première idée du comportement d'un polymère dans le milieu de dégradation [96], les échantillons exposés en même temps dans la boue activée.

Les résultats de cette mesure sont illustrés sur la figure (40). D'après cette figure, toutes les formulations exhibent une perte de masse qui a lieu après une période d'induction d'environ huit jours, observée pour la majorité des formulations. Au-delà de cette période, la perte de masse devient de plus en plus visible, surtout après 20 jours d'incubation. Les résultats obtenus révèlent que le PHBV vierge atteint un degré de désintégration plus élevé, avec des pertes de masse de 19 % et 70% après 20 et 45 jours. Par contre, Les formulations contenant le TiO<sub>2</sub> et l'anhydride maléique présentent une biodégradation moins comparant à celle du PHBV vierge, mais possèdent des pertes de masses qui sont supérieures à celle du mélange non compatibilisé. Cette perte de masse peut être attribuée à la digestion concomitante du PHBV, d'AM et surtout TiO<sub>2</sub> par les micro-organismes puisque ce composant contient plusieurs séquences hydrophiles sur la chaîne principale qui peuvent être des sites facilement accessibles par les micro-organismes ou par leurs produits de sécrétion, le polypropylène n'est pas vraiment affecté par les micro-organismes même après 45 jours d'exposition. Une faible perte de masse est cependant observée vers la fin du test.

La faible biodégradation observée pour le mélange PHBV/PP, dévoile une très lente vitesse de biodégradation et reflète la difficulté que trouvent les micro-organismes pour attaquer ce matériau.



**Figure 40 : Perte de masse des mélanges PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub> en fonction du temps d'incubation dans la boue activée.**

#### V.1.4. Suivi de l'aspect

##### ➤ Aspect du milieu

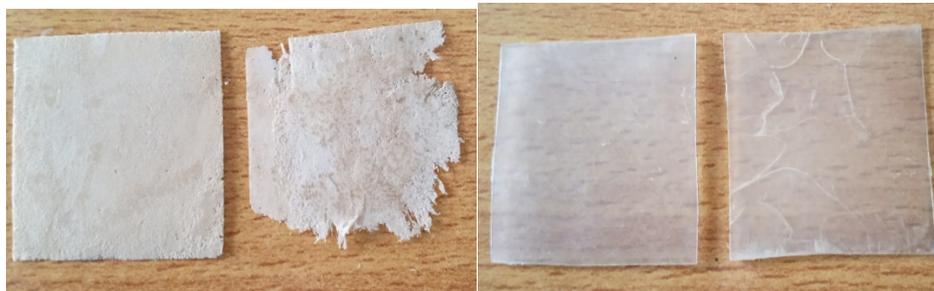
Selon la norme, l'aspect visuel de la matière de boue activée change au cours de deux premières semaines et sa couleur, qui est d'abord noir du fait de la concentration élevée des différentes formulations des mélanges du polymère, vire au marron en 10 jours, et soulignant aussi une couleur, non citée dans la norme, trop sombre qui vire au noir entoure les fragments de notre matériau d'étude.

##### ➤ Aspect des échantillons

L'aspect visuel des échantillons indique un changement de couleur de fragments des mélanges de polymère qui vire à une couleur plus claire et des variations remarquables au niveau

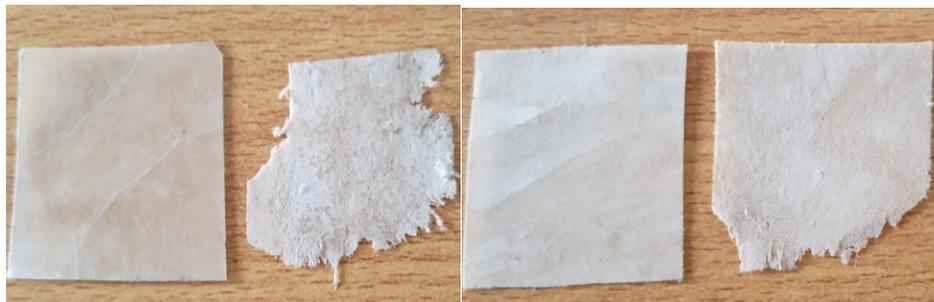
de la surface et ces mélanges telles que les fissurations, des taches blanches confirmées par les photos (41) on a remarqué une fragilisation des échantillons prélevés qui s'effritent facilement ce qui confirme la dégradation de PHBV et ses mélange PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM.

#### Avant/Après biodégradation



PHBV Vierge

PP Vierge



PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> PHBV/PP/AM



PHBV/PP

PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM

Figure 41 : Photo des échantillons avant et après biodégradation.

#### V.1.5. La caractérisation des échantillons biodégradés sur les propriétés mécaniques

Il est bien reconnu que le temps de vie d'un produit en polymère dépend de la conservation de ses propriétés mécaniques initiales. Les propriétés mécaniques, telle que la résistance à la traction, sont très sensibles aux changements ayant lieu à l'échelle microscopique dans un

polymère et qui déterminent la fin de sa vie. Leurs variations sont souvent prises comme une indication directe de la dégradation [97, 98].

Dans cette étude, afin de suivre la biodégradation des différentes formulations soumis à l'action des microorganismes de la boue activée, un test de traction a été effectué. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (42, 43 et 44).

La variation de la contrainte à la rupture est illustrée en figure (42) cette grandeur exhibe une diminution d'environ 58% pour le PHBV pur, presque aucune diminution pour le PP, 23% pour le mélange PHBV/PP, 60% pour la formulation PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> et 45% pour le mélange PHBV/PP/AM, 48% pour la formulation de tous le mélange PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM.

Pour l'allongement à la rupture, illustré en figure (43), Les mélanges PHBV/PP, PHBV/PP/AM, perdent environs, 28 et 40% de leurs valeurs initiales de l'allongement à la rupture, et pour les formulations PHBV, PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM, perdent respectivement 35% et 30% respectivement après la biodégradation. L'allongement à la rupture diminue d'une façon plus importante pour la formulation du PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> environ 58% de sa valeur initiale, cette fragilité peut être due à l'affaiblissement de l'interface existante entre les différentes phases présentes, le polypropylène perde 1% de sa valeur initiale.

La figure (44) représente à la variation du module de Young des polymères avant et après incubation. Cette figure montre une très faible action des microorganismes sur cette grandeur pour le polypropylène. Pour les autres formulations, une variation plus ou moins notable est observée notamment pour toutes formulations contenant le PHBV et leurs mélanges.

Toutes les formulations montrent une diminution dans les propriétés mécaniques après la biodégradation. Cependant, cette détérioration est plus importante pour la formulation contenant le TiO<sub>2</sub> et AM et elle est négligeable pour le polypropylène.

Plusieurs auteurs ont obtenu des résultats similaires lorsqu'ils ont étudié la variation des propriétés mécaniques des mélanges de polymères exposés à l'action des microorganismes [99, 99,100]. À titre d'exemple, **Patel et coll.** [100] ont noté une diminution dans la contrainte à la rupture et dans l'allongement à la rupture des mélanges de polyéthylène/amidon, polyéthylène/poly (acétate de vinyle) (PVA) et polyéthylène/ poly (vinyle alcool) (PVA) après 30 jours d'incubation avec des bactéries de genre Bacillus. Les mêmes observations ont été faites par **Sunilkumar et coll.** [101] qui ont exposé des mélanges de polyéthylène/chitosan à

l'action de l'*Aspergillus niger* pendant une durée de 21 jours. Ces derniers auteurs ont noté aussi la diminution du module d'élasticité après incubation.

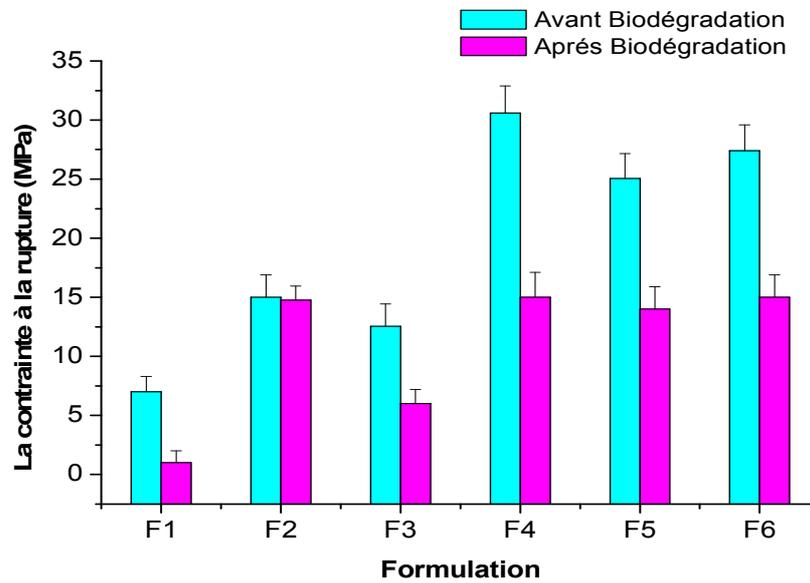


Figure 42 : Effet de la biodégradation dans la boue activée sur la contrainte à la rupture de différentes formulations.

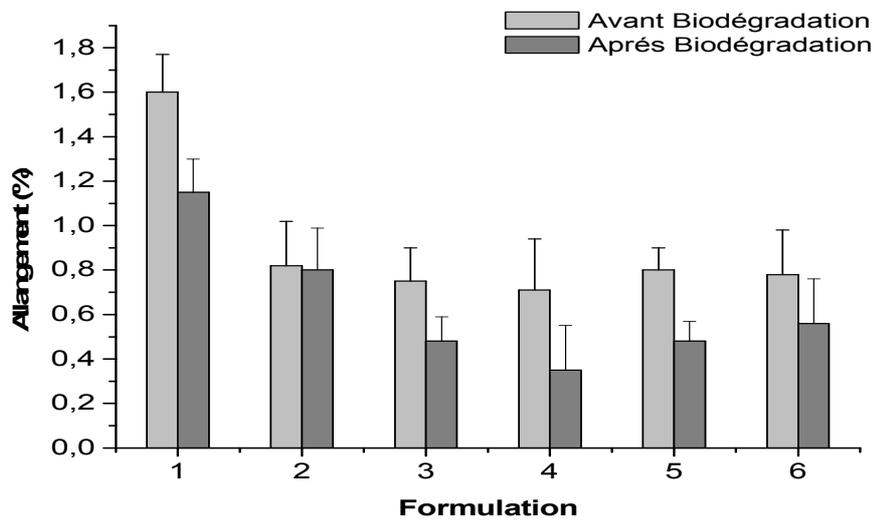
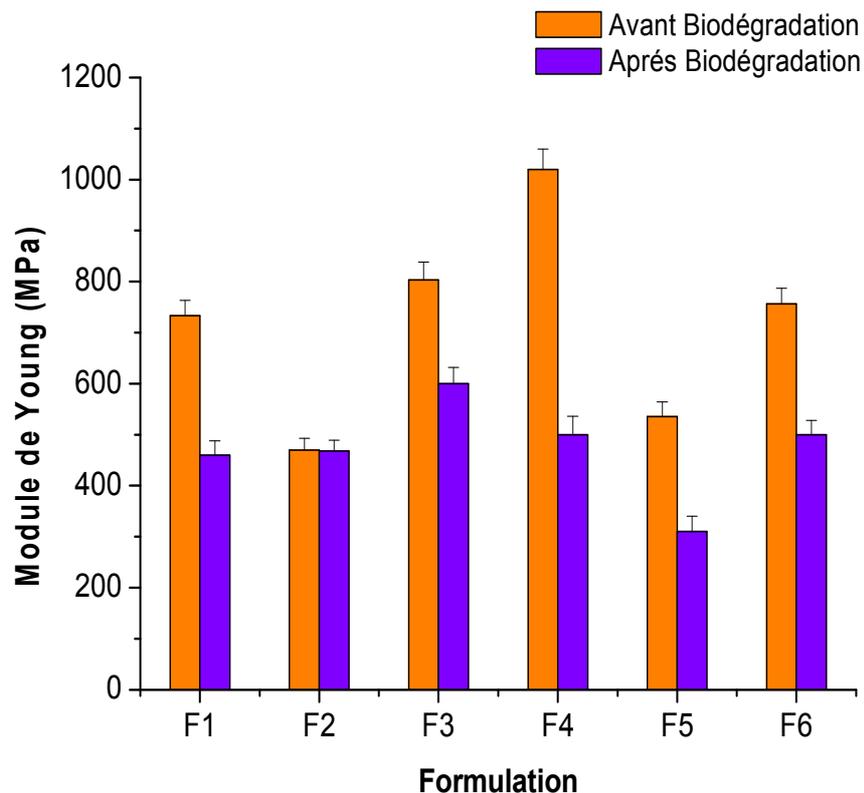


Figure 43 : Effet de la biodégradation dans la boue activée sur l'allongement à la rupture de différentes formulations.



**Figure 44 : Effet de la biodégradation dans la boue activée sur le module de Young de différentes formulations.**

#### V.1.6 Effet de la biodégradation sur l'indice de fluidité

Plusieurs études ont rapporté la relation entre l'indice de fluidité (MFI) des polymères et un certain nombre de caractéristiques physiques et chimiques, tels que la distribution de masse moléculaire, la viscosité, la résistance au cisaillement, etc. [102,103]. L'indice de fluidité à chaud (IF) en lui-même est une mesure de la viscosité [104] et il a été utilisé pour estimer le taux de la dégradation thermique et la dégradation sous cisaillement des polymères [105].

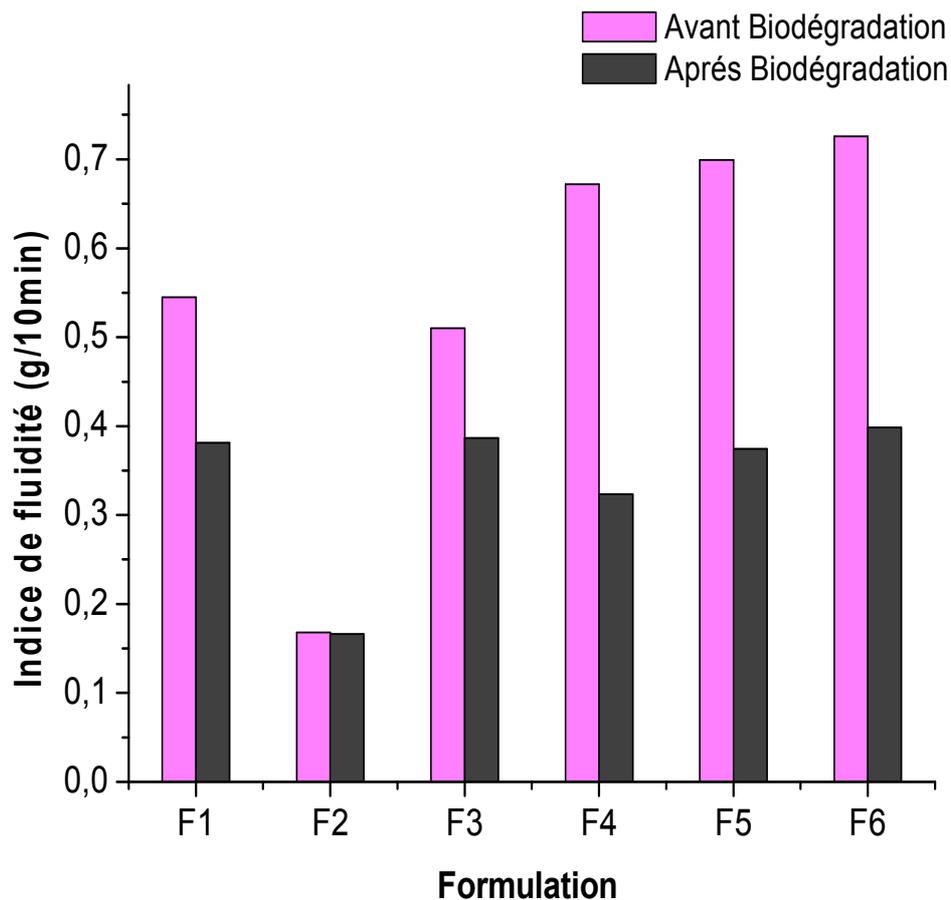
Dans ce travail, la biodégradation du polypropylène, du PHBV et de leurs mélanges, dans la boue activée est évaluée par mesure de l'indice de fluidité des échantillons avant et après biodégradation.

Les résultats obtenus sont illustrés en figure (45), une augmentation des valeurs de l'indice de fluidité du PHBV et de différentes formulations est observée après la période d'incubation.

Du fait que l'indice de fluidité est inversement proportionnel à la masse moléculaire et à la viscosité, il peut être conclut que les formulations tel que le PHBV vierge et leur mélange

subissent des scissions de chaînes qui ont conduit à la réduction de leurs viscosités et par conséquent une réduction dans la masse moléculaire des différentes formulations suite à l'action des microorganismes du milieu d'incubation [106,107].

La figure (45) montre aussi que l'indice de fluidité du polypropylène n'est pas affecté par la biodégradation.



**Figure 45 : Effet de la biodégradation dans la boue activée sur l'indice de fluidité de différentes formulations.**

**Conclusion générale**

Cette étude a porté sur la préparation et la caractérisation des mélanges à base de polypropylène et de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate). Ce couple de polymères immiscibles a été comptabilisé par extrusion réactive en utilisant le dioxyde de titane et l'anhydride maléique. De nombreuses techniques ont été utilisées pour la caractérisation des mélanges (PHBV/PP), (PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>), (PHBV/PP/AM) et (PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM) telles que la IRTF, l'ATG, la DTG, mesure de la perte de masse, en plus d'une caractérisation mécanique (traction et l'indice de fluidité). L'évaluation de la biodégradabilité des mélanges de différentes formulations a été faite dans le milieu biologique (boue activée) contenant des micro-organismes.

A la fin de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées. Tout d'abord, la spectroscopie infrarouge (IRTF) des polymères PHBV, PP purs et le mélange binaires (PHBV/PP) a montré l'absence de toute réaction dans ces mélanges alors que les spectres des mélanges ternaires (PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>), (PHBV/PP/AM), (PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM) ont bien mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents constituants. De telles interactions provenaient des réactions entre les groupes fonctionnels du comptabilisant dioxyde de titane et anhydride maléique. Les réactions ayant lieu principalement au niveau de l'interface PHBV/PP conduiront à une amélioration de l'adhérence interfaciale entre les deux polymères.

Les résultats de l'ATG/DTG des mélanges PHBV/PP et les différentes formulations après 45 jours d'incubation dans la boue activée montrent que la température de dégradation majeure des mélanges PHBV/PP et PHBV/PP/AM a légèrement diminué de 184 à 180°C et de 238 à 236°C respectivement, contrairement pour les mélanges contenant le TiO<sub>2</sub> (PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> et PHBV/PP/TiO<sub>2</sub>/AM) montre une diminution importante de la température allant de 232 à 193°C pour la formulation PHBV/PP/TiO<sub>2</sub> et de 243 à 225°C pour la formulation PHBV/PP/AM/TiO<sub>2</sub>.

Ces résultats suggèrent que la présence de l'anhydride maléique améliore la biodégradation des mélanges, cet effet est beaucoup plus prononcé en présence de dioxyde de titane. Ce explique une diminution de la stabilité thermique.

La perte de masse montre que la présence de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) dans les mélanges avec le polypropylène améliore la biodégradabilité des mélanges. Cet effet est beaucoup plus prononcé dans les formulations contenant le dioxyde de titane et anhydride maléique.

- La formulation PHBV exhibe une meilleure biodégradabilité que les autres formulations.
- La présence de compatibilisant  $\text{TiO}_2$  et AM améliore la biodégradabilité des mélanges de différentes formulations alors que l'absence de ce dernier retarde la biodégradation.
- Une faible biodégradation observée pour le mélange PHBV/PP, dévoile une très lente vitesse de biodégradation et reflète la difficulté que trouvent les micro-organismes pour attaquer ce matériau.

La caractérisation mécanique (traction) et indice de fluidité de toutes les formulations montrent une diminution dans les propriétés mécaniques après la biodégradation. Cependant, cette détérioration est plus importante pour la formulation contenant le  $\text{TiO}_2$  et AM et elle est négligeable pour le polypropylène.

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans la présente étude, il peut être conclu que le mélange non miscible PHBV/PP peut être efficacement compatibilisé par le dioxyde de titane et anhydride maléique. Ces derniers ont capable de créer des liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires des deux homopolymères au niveau de l'interface et améliorer par conséquent les propriétés mécaniques.

**Référence bibliographique**

### Référence bibliographique

- [1] **M. ontanille, Y. ghanou**, Chimie et physico-chimie des polymères, 3ème édition, ed : Dunod 2013.
- [2] **B. Zhang, J. hen, X. Zhang, C. Shen**, “ Crystal Morphology And Structure Of  $\beta$ -form Of Isotactic Polypropylene Under Super cooled Extrusion”, Journal of Applied polymer Science, Vol.120, p 3255–3264, 2011.
- [3] **S. Nishimoto, T. Kagiya**, “Material Design of Radiation Resistant polypropylene”: part II, Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment, polymer Degradation and Stability, Vol.14, P199–208, 1986.
- [4] **M. Kakudo, N. Kasai**, “X-Ray Diffraction By Polymers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam”, 1972.
- [5] **M.T. BENANIBA**, « Role of heat treatment and theckness », Theme improving the termal mechanical and physical properties of a polypropylene-based composite filler magister university Ferhat Abbas Sétif 1, 2014.
- [6]**H. Bewa, ADEME**, « Biodegradability and biodegradable polymeric materials”, 2005.
- [7] **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 Polymer, Vol.32, p 59-66, 2012.
- [8] **M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino**.Polymer layerd silicate nanocomposites. Macromol Mater Eng, 279,1.200.
- [9] **M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino**.Polymer layerd silicate nanocomposites. Macromol Mater Eng, 279,1.200.
- [10] **Q.NINA**, bioplastics, characteristics and regulations, technical sheet.
- [11] **Y.M. Corre, S.Bruzaud, J.L. Audic, Y. Grohens**,“Morphology and functional properties of commercial poly(hydroxyalkanoates), à comprehensive and comparative study”, Polymer. Test, Vol.31, p 226-235, 2012.
- [12] **M. Deroin, G. Cesar, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzaud**, “Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments”, Journal of Polymer Environment, Vol.23, p 493-505, 2015.
- [13] **A. BETANCOURT**, “Analysis, extraction and recovery of poly (3-hydroxybutyrate) present in biomass”, University of Quebec in Montreal, 2008.
- [14] **Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi**, “Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide)”, Polymer (Guildf).Vol 44, p 2799–2806, 2003.

- [15] **K. Zhang, A.K. Mohanty, M. Misra**, “Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly (butylene succinate) with balanced properties”, *ACS Application Materiel Interfaces*. Vol 4 p 3091–3101, 2003.
- [16] **P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang**, “Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromol. Materiel Eng*. Vol. 297, p 402–410, 2012.
- [17] **Y.J. Phua, A. Pegoretti, T.M. Araujo, Z.A.M. Ishak**, Mechanical and thermal properties. Crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly (B-hydroxybutyrate) by Poly (butylene succinate)”, *Polym. Bull*, Vol .71, p 907–923, 2014.
- [19] **L. A. UTRACKI**, « Melt flow of polymer blends»; *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 123, pp. 602, 1983.
- [20] **M. Coleman, J.F. Graf, P. Painter**, “Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends”. Paris, Technomic, p 20-46, 1991.
- [21] **L.A. Utracki, L.A. Utraki** “Introduction to Polymer Blends, In: *Polymer Blends Handbook*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Vol. 1, 2002.
- [22] **J.L. Halary, F. Lauprêtre**, *the macromolecule to the polymer material*, Belin, Paris, 2006.
- [23] **D. Lazarevic, E. Aoustin, N. Buclet, and Brandt**, “Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective”; *Resources, Conservation and Recycling*, Vol.55, p 246–259, N.2010.
- [24] **D. Routot**, « Biodegradable (bios) polymers”, *New Chemistry*, 86, p 66-75, P. 2004.
- [25] **R.B. Seymour, R.D. Deanin**, “History of Polymeric Composites”, NVU Science press, Utrecht, 1987.
- [26] **N.P. Cheremisinoff**, “Handbook of polymer science and technology”, Vol.4, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [27] **S. Radhakrishnan, S. Joshi, G. Crystallization**, “Behavior of poly (phenylene sulphide)/polystyrene blend”. *Européen polymère journal*, vol 23, p 819-824, 1987.
- [28] **C. Chassieux, S. Pascual**, « The essential in polymers”, *Presse Bréal*, Saint-Étienne, 2008.
- [29] **I.M. Ward**, “Mechanical properties of solid polymers”, *John Wiley & Sons*, New York, 1979.

- [30] **D.Paul, C.Bucknall**, "Polymer Blends: Formulation", John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [31] **C.Makaton, S.Saiwari, A.Kaesaman**, "Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene- g-maleic anhydride compatibilizers". Polymer testing, Vol.25, p 413- 423, 2006.
- [32] **D.R.Paul, C.B Bucknall**, Polymer blends. John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [33] **L. Utracki**, "Polymer alloys and blends". Carl Hanser Verlag, New York; 1989.
- [34] **G. X Chen, H. S .Kim, E. S. Kim, J. S. Yoon**, "Compatibilization like effect of reactive organoclay on the poly (L-lactide)/poly (butylene succinate) blends", Vol.46, p. 11829-11836, 2005.
- [35] **K. R. Shull, E. J. Kramer**, "Mean-field theory of polymer interfaces in the Presence of block copolymers", Vol.23, p 4769-4779, 1990.
- [36] **J. C., Lepers, B. D. Favis**, "Interfacial tension reduction and coalescence Suppression in compatibilized polymer blends". AIChE journal, Vol.45, p887-895, 1999.
- [37] **C. Creton, E. J. Kramer, C. Y.Hui, H. R. Brown**, "Failure mechanisms of Polymer interfaces reinforced with block copolymers", Vol.25, p 3075-3088, 1992.
- [38] **K. S., Anderson, S. H. Lim, M. A. Hillmyer**, "Toughening of poly (lactide) by melt blending with linear low-density polyethylene". Journal of applied polymer science, Vol.89, p3757-3768, 2003.
- [39] **G. P .Balamurugan, S. N. Maiti**, "Influence of microstructure and deformation behavior on toughening of reactively compatibilized polyamide 6 and poly (ethylene-co- butyl acrylate) blends". European polymer journal, Vol.43, p 1786 -1805, 2007.
- [40] **Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Halvatà and A. Sikora**, "Polymer Blends", Encyclopedia of Polymer Science and Technologie, New York, Vol 1, p 1-49, 2005.
- [41] **I. Debbah**, Study of the compatibility and properties of mixtures of polyolines and polyethylene terephthalate ", These Doctorat, Ferhat Abbas University, Sétif, 2010.
- [42] **A. Utracki**, « Compapilization of Polymer Blends », The Canadian Journal of Chiminal Engineering, Vol. 80, p 1008-1016, 2002.
- [43] **B. Chen, T. Tang, S. Xu, X. Zhang and B. Hung**, « Compatibilization of Polyamide-6/Syndiotactic Polystyrene Blends usig Styren/Glycidyl Methacrylate Copolymers », Vol. 23, p 141-147, 2003.
- [44] **B. Chen, T. Tang, S. Xu, X. Zhang and B. Hung**, « Morphology, Tensile Strength and Thermal Behavoir of Isotactic Polypropylene/Syndiotactic Polystyrene Blends Comptibilized by SEBS Copolymers », Polymer Journal, Vol. 36, p 284-294, 2004.

- [45] **A. Aji, L. A. Utracki**, «Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer », *Polymer Blends Handbook*, London, Vol. 1, p 295-336, 2002.
- [46] **Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren**, “Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,” *Nano Energy*, vol. 2, p 1031–1045, 2013.
- [47] **O. Carp**, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, p 33–177, 2004.
- [48] **M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou**, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.* vol. 125, p 331–349, 2012.
- [49] **S. Di Mo and W. Y. Ching**, “electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, p 23–32, 1995.
- [50] **Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren**, “Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,” *Nano Energy*, vol. 2, pp. 1031–1045, 2013.
- [51] **S. Bonetta, S. Bonetta, F. Motta, A. Strini, and E. Carraro**, “Photocatalytic bacterial inactivation by TiO<sub>2</sub>-coated surfaces.” *AMB Express*, vol. 3, p 59, 2013.
- [52] **P. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby**, “Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction : toward an Understanding of Its Killing Mechanism Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction : toward an Understanding of Its Killing Mechanism,” 1997.
- [55] **J. Horie, T. Saito, and T. Iwase**, “Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutans streptococco,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 14, p 369–379, 1992.
- [56] **Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren**, “Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,” *Nano Energy*, vol. 2, p 1031–1045, 2013.
- [57] **A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk**, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, p 1–21, 2000.
- [58] **K. koci and L. Obalova**, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub> based catalyts,” *Chem. Pap.*, vol. 62, p 1–9, 2008.
- [59] **R. Wang et al.**, “Light induced amphiphilic surfaces,” *Nature*, vol 388, p 431–432, 1997.
- [60] **O. Varghese**, “Hydrogen sensing using titania nanotubes,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 93, p 338–344, 2003.
- [61]: **J. Macak**, “TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,” *Curr. Opin. Solid stata Mater. Sci.*, vol. 11, p 3–18, 2007.

- [62] **B. O'Regan and M. Gratzel**, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, p 737–740, 1991.
- [63] **B. Seger and P. V. Kamat**, "Fuel Cell Geared in Reverse: Photocatalytic hydrogen production using a TiO<sub>2</sub>/Nafion/Pt Membrane Assembly with no applied bias," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p 18946–18952, 2009.
- [64] **Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi**, "Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide)", *Polymer (Guildf)*. Vol 44, p 2799–2806, 2003.
- [65] **W. Zhu, X. Wang, X. Chen, K. Xu**, "Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/ poly (butylene succinate) blends", *J. Appl. Polymer. Sci.* 2009.
- [66] **S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J.C. Quantin, A.S. Caro-Bretelle, C. Delaite, et al.** « Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly (butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites", *Eur. Polymer. Vol 75*, p 142–162, 2016.
- [67] **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*, p 1601-8, 2011.
- [68] **A.Javadi, Y. Srithep, S.Pilla, C.C.Clemons, S.Gong, L.S.Turng**, Microcellular Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) - Hyperbranched Polymer–Nanoclay Nanocomposites. *Polymer Eng Sci*, p 51-1815–26, 2011.
- [69] **T.S. Daitx, L.N.Carli, J.S.Crespo, R.S.Mauler**, "Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV". *Appl Clay Sci*, p 115-157-64, 2015.
- [70] **S.Matsumora**, "Mechanism of biodegradation, In: Biodegradable polymers for Industrial applications", Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York, 2005.
- [71] **S.Domenek**, « Biodegradable Polymers: Biodegradation Standards and Main Properties, Meat and Meat Products", Vol. 27, p 154-158.
- [72] **A. C Albertsson, S. Carlsson**, "Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation, In: Griffin, G. J. L". *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994.
- [73] **A.Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, Silvestre**, "Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials". *Advances in Polymer Science*, Vol 135, p 207-226, 1998.
- [74] **D.Wyart**, « Biodegradable polymers, AM3579, *Plastics and Composites Treaty, Engineering Techniques*", Paris, 2000.

- [75] **A. C. Albertsson, Z. Banhidi**, "Microbial and oxidative effects in Degradation of polyethene". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.25, p 1655-1671, 1980.
- [76] **J. Ahmed, B.K Tiwari, S. H Imam, M.A.Rao**, "Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications". CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [77] **H.M.da Costa, V.D.Ramos, M.G.de Oliveira**, «Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance», *Polymer Testing*, Vol.26, p 676-684, 2007.
- [78] **V.A.Gonzalez.Gonzalez,G.Neira-Velázquez,J.L.Angulo-Sánchez**,«Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion», *Polymer Degradation and Stability*,Vol.60, p 33-42, 1998.
- [79] **C.Sadrmohaghegh, G.Scott**,«Effect of reprocessing on polymers: part II polypropylene», *Polymer Degradation and Stability* 3, Vol.81, p 333-340, 1980.
- [80] **H.M.daCosta, V.D.Ramos, M.C.G.Rocha**, «Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion», *Polymer Testing*, Vol 24, p 86–93, 2005.
- [81] **S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, J.L.Gardette**, "Photo-oxidation of Polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Influence of nanoclay and compatibilizing agent", *Chemical Materiel*, Vol.16, p 377-383, 2004.
- [82] **H. Qin, S. Zhang, H. Liu, S. Xie, M. Yang, D. Shen**, "Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites", *Polymer*, Vol.46, p 3149-3156, 2005.
- [83] **H. Qin, C. Zhao, S. Zhang, G. Chen, M. Yang**, "Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.81, p 497-500, 2003.
- [84] **A.Bourmaud, C.Baley**, «Investigations on the recycling of hemp and sisal fiber reinforced polypropylene composites», *Polymer Degradation and Stability*, Vol 92, p 1034-1045, 2007.
- [85] **Q.S. Liu, M.F. Zhu, W.H. Wu, Z.Y. Qin**, "Reducing the formation of sixmembered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability", *Polym. Degrad. Stab.* Vol.94, p 18-24, 2009.
- [86] **N. Grassie, E.J. Murray**, "The thermal degradation of poly  $(-d)\beta$ -hydroxybutyric acid), Part 3-the reaction mechanism", *Polym. Degrad. Stab.* Vol.6, p 127-34, 1984.
- [87] **S.N. Lee, M.Y. Lee, W.H. Park**, "Thermal stabilization of poly (3-hydroxybutyrate) by poly (glycidyl methacrylate)", *Appl. Polym. Sci.* Vol.83, p 2945–52, 2002.
- [88] **S. Wang, C.Song, G.Chen, T. Guo, J.Liu, B.Zhang, S.Takeuchi**, "Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxybutyrate organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposites", *Polymer Degradation And Stability*, Vol.87, p 69-76, 2005.

[89] Corti, 290 Muniyasamy et al. 2010.

[90] Berthet, Gontard et al, 2010.

[91] S. Bloembergen, DA. Holden, TL. Bluhm, Marchessault RH, *Macromolecules*, p 19-2865, 1986.

[92] S. Kinzy, R. Falcone, "Thermogravimetric Analysis of Polymers, Bonilla (Ed.), *Handbook of Plastics Analysis*", Marcel Dekker, New York, 2003.

[93] Li, X., Zhang, H., Li, J., Su, L. Zuo, J. Komarneni, S. Wang, "The aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene". *Applied Catalysis A: General*. Vol 455, p 114–121, 2013.

[94] E. Jakab, G. Varhegyi, O. Faix, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 56, p 273-285, 2000.

[95] IM. Arcana, A. Sulaemane, KD. Pandiangan, A. handoko, M. Ledyas-tuti, "Polymer Internationale", p 55-435, 2006

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

[97] E. Ikada. "Electron microscope observation of biodegradation of polymers". *Journal of environmental polymer degradation*, Vol.7, p 197-201, 1999.

[98] A. Shah, A. Hasan, F. Hameed, A. Ahmed, "Biological degradation of plastics: a comprehensive review". *Biotechnology Advances*, Vol.26, p 246-265, 2008.

[99] Sunilkumar, M. Francis, T. Thatchil, T. Sujith, "Low-density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation". *Chemical Engineering Journal*, Vol.204, p 114–124, 2012.

[100] N. Patel, K. Pandya, P. D, Keharia, H. Patel, H. Sinha, "Biodegradable composition based on low density polyethylene". *International Journal of Polymeric Materials*, Vol.54, p 993-999, 2005.

[101] H. Kaczmarek, D. Oldak. "The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose". *Polymer degradation and stability*, Vol.91, p 2282- 2291, 2006.

[102] M. Teresa Rodríguez-Hernández, J. Angulo-Sánchez, L. Pérez-Chantaco, "Determination of the molecular characteristics of commercial polyethylenes with different architectures and the relation with the melt flow index". *Journal of applied polymer science*, Vol.104, p 1572-1578, 2007.

[103] T. Bremner, A. Rudin, D. Cook, G. Melt, "Flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.41, p 1617-1627, 1990.

[104] **E.Ferg, E. Bolo**, “Correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases”. *Polymer Testing*, Vol.32, p 1452-1459, 2013.

[105] **A. Shenoy, V.Saini, D. R.** “Estimation of melt elasticity of degraded polymer from melt flow index”. *Polymer degradation and stability*, Vol.11, p 297-307, 1985.

[106] **E. Ferg, E. Bolo, L. L.** “Acor relation between the variable melt flow in dexand the molecule armass distribution of virginand recycled polypropylene eused in the manufacturing of battery cases”. *Polymer Testing*, Vol32, p 1452-1459, 2013.

[107] **A. Shenoy, V. Saini, D. R.** “Estimation of melt elasticity of degraded polymer frommelt flow index”. *Polymer degradation and stability*, Vol 11, p 297-307, 1985.

## ***Résumé***

Dans ce travail, le polypropylène a été mélangé avec le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) afin d'améliorer la biodégradabilité du mélange. Ce mélange étant incompatible, un compatibilisant ( $\text{TiO}_2$ ) et une charge (AM) ont été ajoutés afin d'améliorer les interactions entre les homopolymères. Les mélanges PHBV/PP, PHBV/PP/AM, PHBV/PP/ $\text{TiO}_2$ , PHBV/PP/ $\text{TiO}_2$ /AM préparés par extrusion ont été soumis à diverses méthodes de caractérisation (spectroscopiques, mécaniques, rhéologiques et thermiques). La biodégradabilité des différents mélanges a été estimée en utilisant une boue activée (milieu microbien).

Les résultats obtenus confirment la capacité de dioxyde de titane et l'anhydride maléique à compatibiliser le mélange PHBV/PP où une amélioration des propriétés mécaniques et rhéologiques a été observée. Cette compatibilisation est aussi confirmée par ATG et DTG (diminution de T).

Les tests mécaniques montrent que les mélanges PHBV/PP/ $\text{TiO}_2$  et PHBV/PP/AM sont plus susceptibles à la biodégradation que les autres mélanges, surtout le mélange qui contient le dioxyde de titane. De plus, l'ajout du compatibilisant améliore la biodégradabilité du mélange, cependant, la vitesse de cette biodégradation est lente et ses taux sont faibles.