

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire

Présenté par : **CHIKH Amirouche et KASSA Amel**

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

En Génie des Procédés

Option : polymères et composites

## Thème

---

# Effet de l'hydrolyse sur la structure chimique des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B

---

Soutenus le 26/06/2013

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> N. ROUBA	Maitre de conférence	U.A.M Béjaïa	<b>Président</b>
M <sup>me</sup> D. AMIMER	Maitre de conférence	U.A.M Béjaïa	<b>Examineur</b>
M <sup>me</sup> C. REMILI	Maitre de conférence	U.A.M Béjaïa	<b>Examineur</b>
M <sup>me</sup> S. KENNOUCHE	Doctorant	U.A.M Béjaïa	<b>Invité</b>
M <sup>me</sup> L. ZAIDI et M <sup>me</sup> N. TOUATI		U.A.M Béjaïa	<b>Promoteurs</b>

Promotion 2013

## **REMERCIEMENTS**

*Louange à dieu le tout puissant, le miséricordieux, qui nous a donné le courage, la santé et la patience pour réaliser ce modeste travail.*

*Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre reconnaissance envers tous ceux qui ont rendu possible ce travail.*

*Nos vifs, chaleureux et sincères remerciements vont à notre promotrice **M.ZAIDI Lynda** et notre co-promotrice **M.TOUATI Naima** qui nous ont orientés afin de voir ce travail aller à sa fin.*

*Nous remercions également **M<sup>r</sup> ZEMBOUAI Idriss** et **M<sup>elle</sup> IGUI Kahina**, **Mr SAHNOUNE Mohamed** et **M<sup>elle</sup> KENNOUCHE Salima** qui nous ont vraiment aidé pour réaliser ce travail.*

*Nous remercions ainsi **M.BRADAY** qui nous a beaucoup encouragé et aidé tout au long de ce chemin.*

*Sans oublier **M. LAABIDI Samira** et toute l'équipe du laboratoire Génie des Polymères de l'université de Sétif qui nous ont orienté et aidé merci infiniment...*

*Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.*

*Nos remerciements vont également à tous les techniciens des laboratoires d'analyses, ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

# *Dédicaces*

*Je tiens tout d'abord à remercier le bon dieu de m'avoir accordé la patience et l'abnégation nécessaire à l'accomplissement de ce travail.*

*J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'œuvre de mon mémoire aux personnes suivantes :*

*- A la mémoire de mon grand père.*

*- A ma chère grande mère.*

*- A mes parents que j'aime plus que tout, qui par leurs efforts, leurs conseils, leur persévérance, m'ont permis d'arriver à ce niveau : je ne les remercierai jamais assez.*

*- A mes deux chers frères Amine et Karim qui étaient toujours là pour moi.*

*- A mes oncles et à mes tantes.*

*-A tout mes cousins.*

*- A tous mes amis(es) surtout Abdenour, Dihya, Habiba, Lydia et Nadjeh, qui ont toujours été à mes cotés, m'ont soutenu et ont supporté mes sauts d'humeur.*

*-A toi Nina, Nyssa , Dihouche et Fifi sans oublier NAIMA AIT.HAMMA et NAIMA ACHOURI.*

*- A mon binôme Amirouche et sa famille.*

*Sans oublier tous mes camarades de promotion polymères et composites 2012-2013*

*<< Après la pluie vient le beau temps!!!!>>*

*Amel*

# *Dédicaces*

*A ma mère,  
que dieu l'accueil dans son vaste paradis.*

*Amirouche*

## Liste des abréviations

**1C30B** : Nanocomposite à un pourcent de charge (en masse) en Cloisite 30B.

**3C30B** : Nanocomposite à trois pourcent de charge (en masse) en Cloisite 30B.

**5C30B** : Nanocomposite à cinq pourcent de charge (en masse) en Cloisite 30B.

**HV**: Hydroxyvalérate.

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

**C30B** : Cloisite® 30B.

**CEC** : Capacité d'échange cationique.

**d** : Distance inter-foliaires.

**$\theta$** : Demi-angle de déviation.

**$n$**  : Ordre de diffraction (nombre entier).

**$\lambda$**  : Longueur d'onde des rayons X.

**HALS**: Hindered amine light stabilizers.

**IC**: Indice carbonyle.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

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

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage.

**ATG**: Analyse thermogravimétrique.

**MMT-Na** : Montmorillonite sodique.

**OMMT** : Montmorillonite organomodifiée.

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

**PHA** : Polyhydroxyalcanoate.

**PHB** : Poly3-hydroxybutyrate.

**PHV** : Poly3-hydroxyvalérate.

**PHO**: Poly3-hydroxyoctanoate.

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

**PLA**: Poly acide lactique.

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

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion.

**T<sub>c</sub>**: Température de cristallisation.

**T<sub>d</sub>**: Température de début de décomposition

**T<sub>d50%</sub>**: Température de demi-dégradation

**χ<sub>c</sub>**: Taux de cristallinité.

**ΔH<sub>f</sub>**: Enthalpie de la fusion.

**ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>**: Enthalpie de fusion d'un cristal idéal

**W<sub>0</sub>**: Poids initial des échantillons.

**W<sub>t</sub>**: Poids à la durée d'exposition  $t$  dans la solution de NaOH.

**UV** : Ultra violet.

## Liste des figures

- Figure 1 :** Développement des capacités de production de polymères biodégradables.
- Figure 2 :** Classification des polymères biodégradables.
- Figure 3 :** Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (homopolymère).
- Figure 4 :** Structure chimique des copolymères de PHA.
- Figure 5 :** Structure chimique du PHBV.
- Figure 6 :** Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.
- Figure 7 :** Structure de la ; a) butyrolactone et b) valerolactone.
- Figure 8 :** Structure multi échelle de la montmorillonite: (a) Feuillelet élémentaire, (b) Feuillelet primaire, (c) Tactoïde ou agglomérat.
- Figure 9 :** Couche octaédrique.
- Figure 10 :** Couche tétraédrique.
- Figure 11 :** Structure cristallographique des Kaolinites. On voit les deux couches tétraédriques et octaédriques dont se compose cette famille d'argiles.
- Figure 12 :** Structure cristallographique d'une Smectites : la montmorillonite. On remarque
- Figure 13 :** Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites l'empilement des trois couches T.O.T.
- Figure 14 :** a) Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. b) Schéma représentant la technique du procédé par voie fondue.
- Figure 15 :** Schématisation d'un processus de coupure de chaînes.
- Figure 16 :** Schématisation d'un processus de soudure de chaînes.
- Figure 17 :** Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides.

**Figure 18 :** Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides.

**Figure 19 :** Structure de la Cloisite 30B.

**Figure 20 :** Extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005

**Figure 21 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B.

**Figure 22 :** Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

**Figure 23 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différents échantillons nanobiocomposites PHBV/C30B à 0, 1, 3, 5% en masse.

**Figure 24 :** Analyses MEB (50 $\mu$ m) a) PHBV viègre ; b) PHBV 1% ; c) PHBV 3% ;  
d)PHBV5%.

**Figure 25 :** Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

**Figure 26 :** Spectre IRTF du PHBV vierge.

**Figure 27 :** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 2700 - 3900  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 28 :** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région carbonyle.

**Figure 29 :** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 30 :** Courbes ATG PHBV/Cloisite 30B à différents taux.

**Figure 31 :** Courbes DTG PHBV/Cloisite 30B à différents taux.

**Figure 32 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5, 10, 15, 20 et 25 h d'exposition dans la dans la région 2700 - 3900  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 33 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5, 10, 15, 20 et 25 h d'exposition dans la région carbonyle.

**Figure 34 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5,10, 15,20 et 25 h d'exposition dans la région 500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 35 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5, 10, 15, 20 et 25 h d'exposition dans la dans la région 2700 - 3900  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 36 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5, 10, 15, 20 et 25 h d'exposition dans la région carbonyle.

**Figure 37 :** Spectres IRTF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5,10, 15,20 et 25 h d'exposition dans la région 500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 38:** Evolution de l'indice carbonyle en fonction de la durée d'exposition.

## Liste des tableaux

**Tableau I:** Principales structure des PHA.

**Tableau II:** Principaux copolymères des PHA.

**Tableau III:** Comparaison des propriétés du PHB et PHBV(20%HV)

**Tableau IV:** Les tensioactifs les plus utilisés pour la modification de l'argile.

**Tableau V:** Principales caractéristiques physico-chimique du PHBV.

**Tableau VI:** Les principales caractéristiques de la Cloisite 30B.

**Tableau VII:** Conditions opératoires.

**Tableau VIII:** Codes et formulations.

**Tableau IX:** Valeurs de  $T_f$ ,  $T_g$  et  $\chi_c$  obtenus par DSC des échantillons du PHBV et de nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge.

**Tableau X:** Résultats ATG du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge.

# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
 <b>Chapitre I : Généralités sur les nanobiocomposites à base du PHBV/nanocharge lamellaire</b>	
<b>I.1. Généralités sur les nanobiocomposites .....</b>	<b>3</b>
I.1.1. Polymères biodégradables .....	4
I.1.2. Classification des polymères biodégradables .....	5
I.1.3. Polyhydroxyalcanoates .....	6
I.1.3.1. Types des Polyhydroxyalcanoates .....	7
I.1.3.2. Présentation du PHBV .....	9
I.1.3.3. Biosynthèse du PHBV .....	10
I.1.3.4. Synthèse chimique du PHBV .....	11
I.1.3.5. Propriétés du PHBV .....	12
I.1.3.6. Applications du PHBV .....	13
I.1.4. Nanocharges.....	14
I.1.4.1. Modification organophile .....	16
I.1.4.2. Capacité d'échange cationique .....	18
I.1.4.3. La structure des minéraux argileux .....	19
I.1.4.4. Classification des argiles.....	20
<b>I.2. Morphologies des nanobiocomposites .....</b>	<b>21</b>
<b>I.3. Méthode de préparation des nanobiocomposites à base du PHBV .....</b>	<b>22</b>

I.4. Nanobiocomposites à base de PHBV .....	24
---	----

## **Chapitre II : Vieillissement des polymères**

II.1. Définition.....	27
II.2. Différents types de vieillissement .....	27
II.2.1. Vieillissement physique .....	27
II.2.2. Vieillissement chimique.....	27
II.3. Processus de la dégradation des polymères .....	28
II.4. Processus affectant l'architecture macromoléculaire.....	28
II.5. Principaux mécanismes de vieillissement.....	29
II.5.1. Thermochimique .....	29
II.5.2. Photo-oxydation .....	30
II.5.3. Biologique ou biodégradation .....	32
II.5.4. Hydrolyse .....	36
II.6. Tests du vieillissement accéléré .....	37
II.6.1. Exposition à la photooxydation accéléré .....	37
II.6.2. Exposition aux rayons gamma .....	38
II.7. Effets du vieillissement sur les polymères .....	38
II.8. Hydrolyse des PHA et des nanocomposites à base de PHA .....	39

## **Chapitre III: Protocole expérimental**

III.1. Matériaux utilisés .....	41
---------------------------------	----

III.1.1. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) .....	41
III.1.2. Cloisite 30B .....	42
III.1.3. Chloroforme.....	43
III.1.4. Hydroxyde de sodium.....	43
III.2. Préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B .....	44
III.3. Hydrolyse des échantillons nanobiocomposites à base de PHBV .....	45
III.4. Techniques de caractérisation .....	46
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	46
III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	47
III.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	47
III.4.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	48
III.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	49

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1. Elaboration et caractérisation des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B	
IV.1.1. Suivre de l'état de dispersion par DRX.....	51
IV.1.2. Suivre de la morphologie par MEB .....	54
IV.1.3. Suivre de la structure par IR-TF.....	55
IV.1.4. Evolution des propriétés thermiques .....	62
IV.1.4.1. Analyse de la structure par calorimétrie différentielle à balayage DSC .....	62
IV.1.4.2. Analyse thermogravimétrique ATG.....	63

## IV.2.Hydrolyse du PHBV vierge et de nanobiocomposite PHBV/5C30B

IV.2.1. Effet de l'hydrolyse sur la structure chimique de PHBV par spectroscopie IR-TF .....	66
IV.2.2. Effet de l'hydrolyse sur la structure chimique du PHBV/5C30B par spectroscopie IR-TF .....	69
IV.2.3. Mécanisme d'hydrolyse du PHBV .....	73
<b>Conclusion .....</b>	<b>75</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>75</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>76</b>



# *Sommaire*

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

Mais face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks et sachant aussi que le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets, diverses solutions sont mises en œuvre pour pallier à ce problème de consommation, comme par exemple, le recyclage. Néanmoins l'innovation la plus prometteuse reste le développement de polymères et biopolymères biodégradables.

Dans ce domaine, les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Les polyhydroxyalcanoates forment une famille de polymères naturels à laquelle appartient le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV, produits par une grande variété de bactéries qui les stockent comme réserve énergétique intracellulaire. Les PHBV peuvent être totalement dégradés par des microbes. Leur caractère biodégradable et biocompatible permet d'envisager des applications dans de nombreux domaines. Cependant, pour certaines applications, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes [1].

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charges de taille nanométrique, telles que les argiles. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et du renfort sont appelés « nanobiocomposites » et ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [2,3,4].

Ces derniers sont utilisés dans des domaines larges comme le biomédical et l'emballage.

Toutefois, l'un des éléments essentiels dont il faut tenir compte lors de l'utilisation de ces nanobiocomposites et leur durabilité dans différents environnements, à cause de la dégradation qui peut être générée par plusieurs facteurs; UV, gamma, température, humidité,...etc. Et dont la conséquence directe est la baisse des propriétés fonctionnelles du matériau.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail et qui a pour principaux objectifs:

- Elaboration et caractérisation des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B préparés par voie fondue;
- Effet de l'hydrolyse sur la structure chimique du PHBV et du nanobiocomposite PHBV/Cloisite 30B à 5% en masse.

Notre mémoire se divise en quatre principaux chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude des nanobiocomposites à base du PHBV/nanocharge lamellaire , on y présente les polymères biodégradables ainsi que les nanocharges.

Le second chapitre présente le vieillissement des polymères.

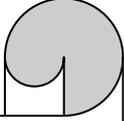
Le troisième chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films et leur vieillissement par hydrolyse ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, IR-TF, DSC et ATG).

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions. Il comporte deux parties : la première consiste en la caractérisation des nanobiocomposites obtenus, la seconde porte sur l'étude de l'hydrolyse des nanobiocomposites PHBV/Cloisitec30B à 5% en masse, en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

Nous terminerons ce travail par une conclusion ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.



*Introduction*



# *Chapitre I*

## *Nanocomposites à base du PHBV/nanocharge lamellaire*

## **Chapitre I : Généralités sur les nanobiocomposites à base de PHBV/nanocharge lamellaire**

Dans cette partie, nous allons présenter quelques généralités sur les nanobiocomposites à matrice biopolymères et nanocharge lamellaire (nanobiocomposites). Pour commencer, nous décrivons l'intérêt des nanobiocomposites, nous présenterons ensuite les biopolymères et les argiles lamellaires, on terminera cette partie par quelques rappels bibliographiques sur la synthèse des nanobiocomposites PHBV/argile.

### **I.1. Généralités sur les nanocomposites**

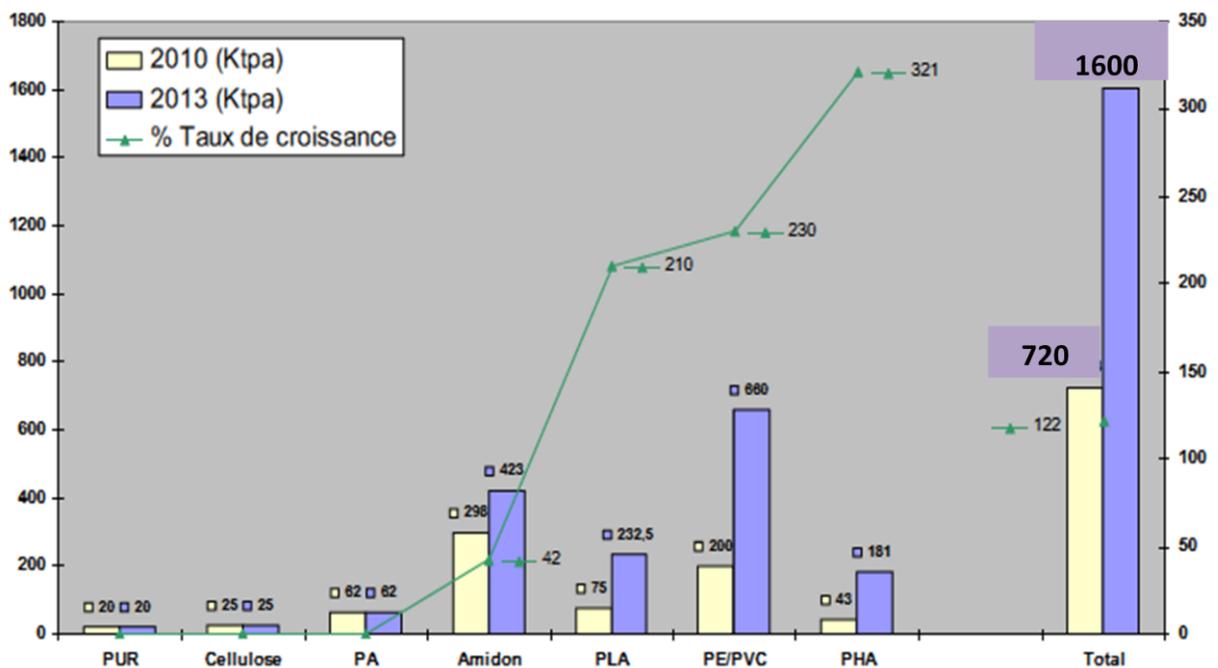
Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La différence réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m), soit 100 à 100,000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels. De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des nanocomposites 'polymère/argile' se base sur les interactions interfaciales entre les nanoparticules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique. Ainsi, et dans des conditions particulières, l'obtention de la structure exfoliée (la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère d'une façon individuelle), confère à ces matériaux une amélioration globale des propriétés comme la tenue au choc, la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle, les propriétés de surface en termes de finition et d'aptitude à la coloration et dans certains cas des propriétés mécaniques améliorées obtenues avec un faible taux de charges : (<5w%). La raison de ce choix réside dans le fait que cette nanocharge est bon marché et combine plusieurs avantages en termes de structure cristallographique inorganique, une taille nanométrique, un grand facteur de forme, une grande capacité d'échange cationique tout en présentant des groupements de surface (groupements hydroxyles) qui favorisent la compatibilisation avec des matrices polymères et ainsi se prêtent à la dispersion via les procédés classiques de mise en œuvre des polymères comme l'extrusion ou l'injection [3].

Il existe différents types de charges et différentes catégories de matrice. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites [4].

Les nanobiocomposites s’inscrivent, par rapport aux nanocomposites « classiques » à base de matrices polymères non dégradables, comme une nouvelle étape technologique basée sur l’éco-conception de matériaux à forte valeur ajoutée. Il s’agit d’incorporer des nanocharges au sein d’une matrice biopolymère afin de concevoir des matériaux hybrides organiques/inorganiques présentant des propriétés améliorées (mécaniques, barrières, stabilité thermique, transparence...) [5].

**I.1.1. Les polymères biodégradables**

Les polymères biodégradables sont actuellement en plein essor de par leurs nombreuses applications à hautes valeurs ajoutées, telles que les matériaux à usage médical (sutures, broches, prothèses chirurgicales...) ou à usage pharmaceutique (matrice à libération contrôlée de principe actif...). De nombreuses autres utilisations sont envisagées afin de remplacer les polymères à hauts tonnages industriels (polyéthylène, polychlorure de vinyle...) et limiter leurs importants effets néfastes sur l’écologie. Ainsi, de nouvelles applications ont fait leurs apparitions comme les paillis et les bandes d’ensemencement en agriculture ou encore des sacs à lessives utilisés en milieu hospitalier [6].



**Figure 1 :** Développement des capacités de production des polymères biodégradables [7].

Les polymères biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. La source peut être végétale ou animale. Le terme polymère biodégradable s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA) [8].

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

Il existe différentes classifications des polymères biodégradables, dans celle que nous présentons ; ceux-ci sont classés selon leur procédé de synthèse [9]:

- a) les polymères issus de la biomasse tels que les agro-polymères à partir d'agro-ressources (par exemple, l'amidon ou la cellulose) ;
- b) les polymères obtenus par production microbienne comme les polyhydroxyalcanoates (PHA) ;
- c) les polymères synthétisés chimiquement à partir de monomères issus d'agro-ressource par exemple, l'acide polylactique (PLA) ;
- d) les polymères obtenus à partir de ressources fossiles comme les polycaprolactones (PCL).

Seules les trois premières catégories sont obtenues à partir de ressources renouvelables. Nous pouvons réunir ces différents polymères biodégradables dans deux familles, des agro-polymères (catégorie a) et les biopolymères (catégories b, c et d), également appelés les biopolyesters.

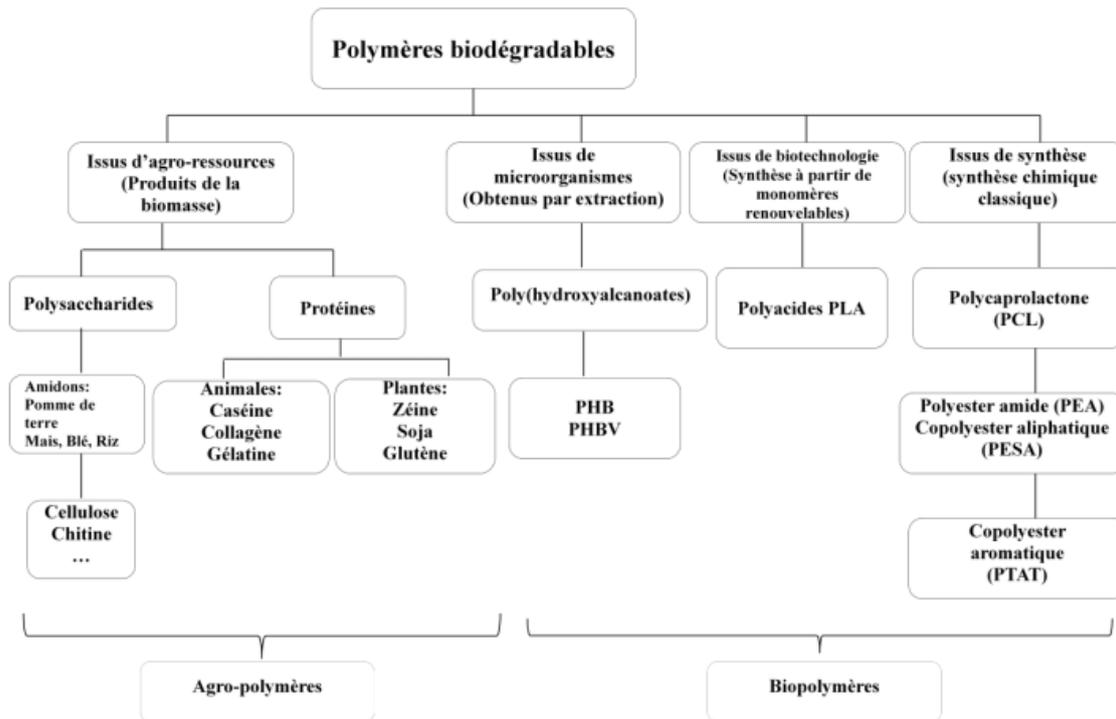


Figure 2 : Classification des polymères biodégradables [9].

Les agro-polymères sont issus de la biomasse et de ses dérivés, donc directement de la nature, alors que les biopolymères sont des polyesters obtenus par fermentation, tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA), ou par synthèse de monomères issus de la biomasse, polyacide lactique (PLA), ou issus de ressources fossiles, polycaprolactone (PCL), polyesteramides (PEA).

### I.1.3. Polyhydroxyalcanoates

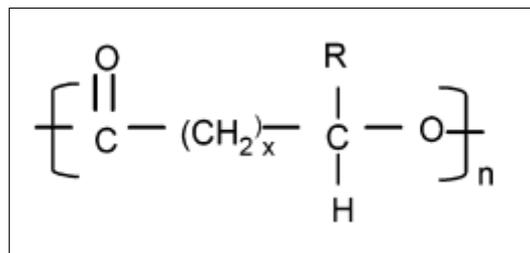
Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont une famille de biopolymères synthétisés par beaucoup de bactéries en tant que granules intracellulaires de stockage de carbone et d'énergie. Les PHA sont principalement produits à partir des ressources renouvelables par fermentation, une large variété d'organismes procaryotiques accumule 30 à 80 % de leur poids cellulaire en PHA. Selon les substrats de carbone et le métabolisme des micro-organismes, différents (homo) polymères, et (Co) polymères, pourraient être obtenus. Le biopolymère principal de la famille des PHA est l'homopolymère de polyhydroxybutyrate (PHB), mais également les différents copolymères (polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyalcanoates) existent comme polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyvalerate (PHBV),

polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyhexanoate) (PHBHx), polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyoctanoate (PHBO), et polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyoctadecanoate (PHBOd). En outre, les PHA sont biodégradables et ainsi appropriés par exemple, à l'emballage à court terme, et également biocompatibles donc peuvent être mis en contact avec les tissus vivants. Le PHA peut être dégradé par la dégradation abiotique, c.-à-d., hydrolyse simple de la liaison ester sans exiger la présence d'enzymes et par dégradation biotique durant laquelle les enzymes dégradent les produits résiduels jusqu'à la minéralisation finale [9].

### I.1.3.1. Types de polyhydroxyalcanoates

Les PHA sont généralement classés dans les courtes longueurs de chaînes (sCL-PHA) et dans les moyennes longueurs de chaînes (mCL-PHA) basés sur les différents nombres de carbones dans les unités de répétition. Par exemple, sCL-PHA contient des unités de répétition de quatre ou de cinq carbones, tandis que le mCL-PHA contient six atomes de carbone ou plus dans les unités de répétition. La nomenclature des PHA peut encore évoluer pendant que de nouvelles structures continuent à être découvertes. Le polymère principal de la famille des PHA est l'homopolymère de polyhydroxybutyrate (PHB), la figure 3 montre la formule brute du PHA où :

$x \geq 1$ , et R peut être un hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée.



**Figure 3 :** Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (homopolymère) [9].

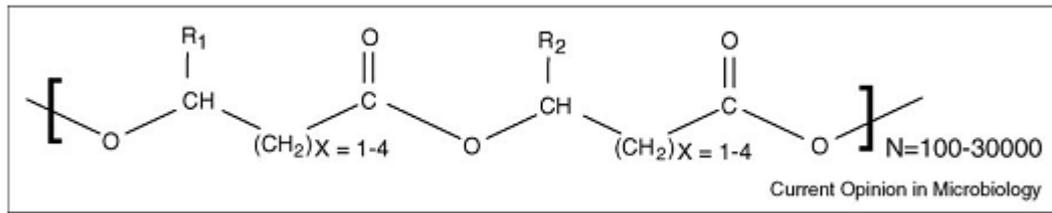
Les principaux membres de la famille d'homopolymères de PHA sont présentés dans le tableau I.

**Tableau I:** Principales structure des PHA basées sur la figure 3 [9].

Nom chimique	abréviation	Valeur de x	Groupement R
poly (3-hydroxypropionate)	P(3HP)	1	Hydrogène

poly (3-hydroxybutyrate)	P(3HB)	1	Méthyle
poly (3-hydroxyvalerate)	P(3HV)	1	Ethyle
poly (3-hydroxyhexanoate) ou Poly (3-hydroxycaproate)	P(3HHx) ou P(3HC)	1	Propyle
Poly (3-hydroxyhexanoate)	P(3HH)	1	Butyle
Poly (3-hydroxyoctanoate)	P(3HO)	1	Pentyle
Poly (3-hydroxynonanoate)	P(3HN)	1	Hexyle
Poly (3-hydroxydecanoate)	P(3HD)	1	Heptyle
Poly (3-hydroxyundecanoate)	P(3HUD) ou P(3HUd)	1	Octyle
Poly (3-hydroxydodecanoate)	P(3HDD) ou P(3HDd)	1	Nonyle
Poly (3-hydroxyoctadecanoate)	P(3HOD)ou P(3HOd)	1	Pentadecanoyle
Poly (4-hydroxybutyrate)	P(4HB)	2	Hydrogène
Poly (5-hydroxybutyrate)	P(5HB)	2	Méthyle
Poly (5-hydroxyvalerate)	P(5HV)	3	hydrogène

Un éventail d'homopolymères et de copolymères de PHA ont été produits, dans la plupart des cas à l'échelle de laboratoire. Quelques uns d'entre eux ont attiré l'intérêt des industriels et ont été commercialisés.



**Figure 4 :** Structure chimique des copolymères de PHA [10].

Les copolymères de PHA (figure 4) varient dans le type et la proportion de monomères, et sont en général aléatoire dans l'ordre. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) ou P (3HB-co-3HV) est basée sur un agencement aléatoire de deux monomères avec  $R_1$  = méthyle et avec  $R_2$  = éthyle. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) est constitué de deux monomères avec  $R_1$  = méthyle et  $R_2$  = propyle. Quelques exemples d'homo et copolymères sont présentés dans le tableau II.

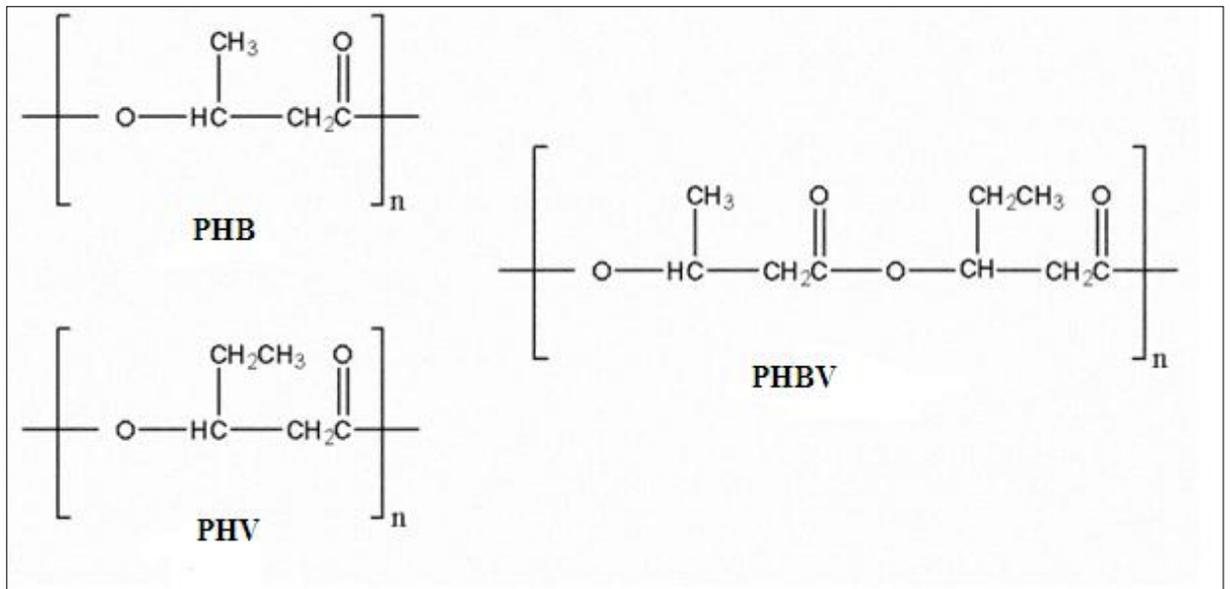
**Tableau II:** Principaux copolymères des PHA [9].

Abréviation	Autre écriture	Structure
PHBV	P (3HB-co-3HV)	Copolymère
PHBHx	P (3HB-co-3HHx)	Copolymère
PHBO	P (3HB-co-3HO)	Copolymère
PHBD	P (3HB-co-3HD)	Copolymère
PHBOd	P (3HB-co-3HOd)	Copolymère

### I.1.3.2. Présentation du PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), il a été commercialisé sous le nom commerciale Biopol. Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque, sont reliés par des liaisons ester; l'épine dorsale du polymère est constitué d'atomes de carbone et d'oxygène. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la

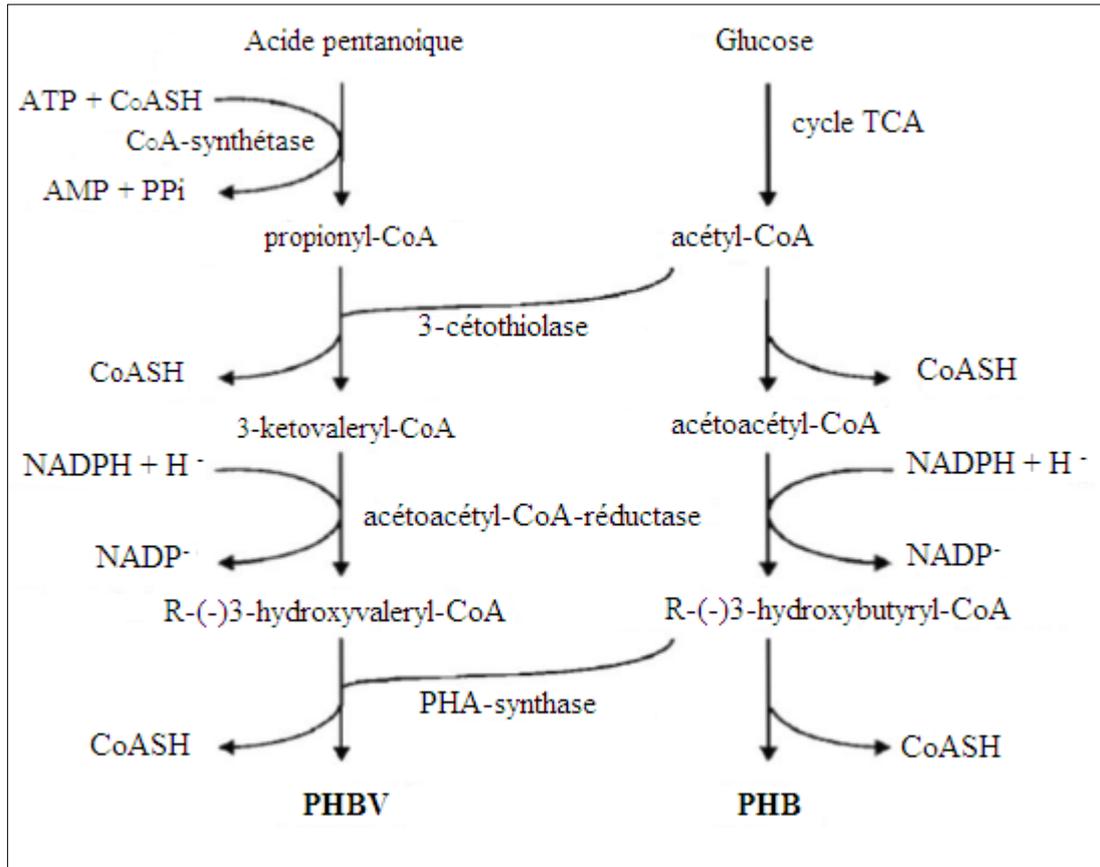
souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et d'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation : de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, de la température de transition vitreuse (Tg) et la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [11]. Le P(3HB-co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que P (3HB), car il est plus souple, plus fort et plus facile à traiter [12]. La structure du PHBV est montrée sur la figure 5.



**Figure 5** : structure chimique du PHBV [13].

### **I.1.3.3. Biosynthèse du PHBV**

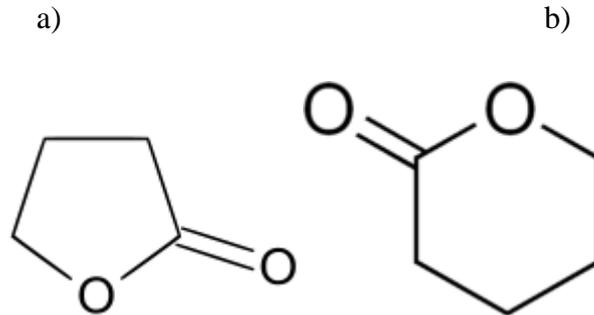
La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), est illustrée dans la figure 6, elle débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotiolase (3-ketotiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [1].



**Figure 6 :** Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [1].

#### I.1.3.4. Synthèse chimique du PHBV

La majorité de PHA peut être chimiquement synthétisée à partir des lactones substituées appropriées. La polymérisation par ouverture de cycle des lactones est généralement effectuée avec du zinc ou de l'aluminium comme catalyseur avec de l'eau comme Co-catalyseur. Plusieurs itinéraires alternatifs ont été également étudiés, par exemple le PHBV peut être produit par la polymérisation du butyrolactone et du valerolactone favorisée par un catalyseur oligomère d'aluminoxane. Plus récemment, plusieurs études ont démontré la possibilité de produire les PHA par la polymérisation par ouverture de cycle des lactones catalysée par des enzymes comme voie d'élaboration plus environnementale que la précédente. Concernant la stéréochimie, les PHA synthétique peuvent être presque identique aux biopolymères bactériens correspondants et ceci fait que ces matériaux ont un excellent comportement de biodégradation [14].



**Figure 7** :Structure de la ; a) butyrolactone et b) valerolactone [15].

En raison de la spécificité de la synthèse des PHA, l'itinéraire de la biosynthèse ne permet pas beaucoup de contrôle de la composition et de la structure dans des copolyesters de PHA. En revanche, la synthèse chimique peut permettre un meilleur contrôle de la structure et de la composition finale des polyesters. Cependant, la biosynthèse de PHA mène à des poids moléculaires beaucoup plus élevés en comparaison avec ceux réalisés suivant des méthodes chimiques. Ainsi, bien qu'académiquement intéressant, dû aux coûts élevés des lactones monomères les homologues synthétiques des PHA bactérien sont peu susceptibles d'être concurrentiels avec les PHA produits par fermentation. D'ailleurs, puisque la biosynthèse de PHA est conduite par des micro-organismes développés dans un soluté contenant des ressources renouvelables telles que l'amidon, le glucose, les acides gras, et même les nutriments en eaux usées résiduares à 30-37 °C et à pression atmosphérique, c'est évidemment une méthode de production plus favorable à l'environnement et plus viable économiquement [14].

#### **I.1.3.5. Propriétés du PHBV**

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courant en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante [1].

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader

et les utiliser comme sources de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [16].

**Tableau III:** Comparaison des propriétés du PHB et PHBV(20% HV) [14].

	<b>PHB</b>	<b>PHBV(20% HV)</b>
Température de fusion (°C)	175	145
Température de transition vitreuse (°C)	4	-1
Taux de cristallinité (%)	60	n.a
Module de YOUNG (GPa)	3.5	0.8
Module d'élasticité (MPa)	4	20
Allongement à la rupture(%)	5	50

### **I.1.3.6. Applications du PHBV**

La fabrication des pHA est assez complexe. En effet, les différentes opérations unitaires ne sont pas encore optimisées car le procédé fonctionne toujours en mode discontinu. Les quantités produites sont donc limitées. Par conséquent, les PHA sont les biopolymères les plus chers du marché (8 à 15 euro/kg). Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour divers

applications. En effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé, thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner.

Le PHBV est biocompatible, c'est-à-dire qu'il peut être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il est aussi biorésorbable, c'est-à-dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicaments) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Voici quelques exemples d'applications médicales : médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes.

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques [10].

Cependant, pour certaines applications, les propriétés du PHBV sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature. L'approche la plus répandue demeure l'incorporation de nanoparticules au sein de la matrice PHBV.

#### **I.1.4. Nanocharges**

Il existe deux grandes familles de nanocharges, les nanocharges organiques et les non-organiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Concernant les nanocharges inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles ou les silices cependant les plus utilisées actuellement sont les argiles comme le talk ou la montmorillonite. Ce succès vient du bon compromis qu'elles offrent entre un coût très faible, une facilité d'utilisation et la propriété d'être biodégradable [1]. Malheureusement leurs propriétés hydrophiles rend leur association avec la résine plus difficile d'où la nécessité d'une modification pour les adapter aux résines organiques [17].

- **Les argiles**

Les argiles sont des matériaux minéraux composées de particules d'aluminosilicates hydratés associés à un ou plusieurs cations Ca, Na, Mg, K, Fe, dont la taille ne dépasse pas deux micromètre (2 $\mu$ m) [18].

Les grains d'argile sont formés par un empilement de feuillets. Pour une nature d'argile donnée, ces feuillets ont une structure atomique précise ; ils sont composés d'une superposition de couches octaédriques et tétraédriques constituées par un maillage d'ions Si, O, OH, Al et Mg [19].

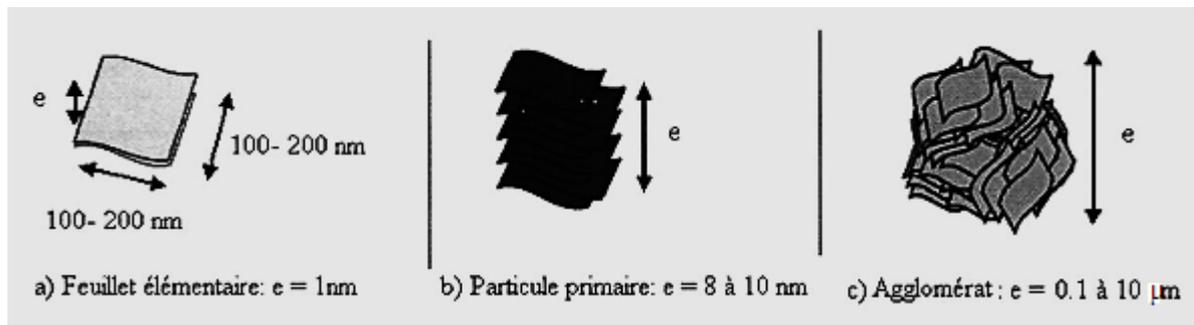
- **Les montmorillonites**

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés: un plan, dit basal, est constitué uniquement d'ions  $O^{-2}$  où le deuxième plan, dit compact, est composé d'ions  $O^{-2}$  et  $OH^{-}$  disposés de manière jointive.

Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un petit cation, le plus souvent du silicium  $Si^{4+}$ . Les couches octaédriques sont formées par deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six (6)  $O^{-2}$  et/ou  $OH^{-}$ , se place un cation (le plus souvent  $Al^{3+}$ ). Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée  $d_{001}$ ). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets. La formule générale de la montmorillonite est  $(Si_8)^{IV} (Al_{4-y} Mg_y)^{VI} O_{20} (OH)_4 M_y^+$ . M représente le cation compensateur situé dans l'espace interfoliaire et y le degré de substitution. Cette formule est déduite de celle de la pyrophyllite

de formule  $[(\text{Si}_8)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ , du fait de substitutions isomorphes d'ions magnésium dans la couche octaédrique d'oxyde d'aluminium [3].

La structure cristallographique de la montmorillonite représente une organisation à l'échelle atomique, qui est considérée comme un premier niveau de la structure d'une organisation multi-échelle à savoir: le feuillet élémentaire, la particule primaire et l'agrégat qui sont représentés à la Figure 8.



**Figure 8 :** Structure multi échelle de la montmorillonite: (a) Feuillet élémentaire, (b) Feuillet primaire, (c) Tactoïde ou agglomérat [3].

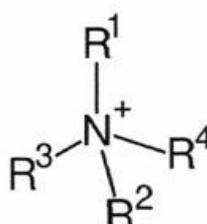
#### **I.1.4.1. Modification organophile**

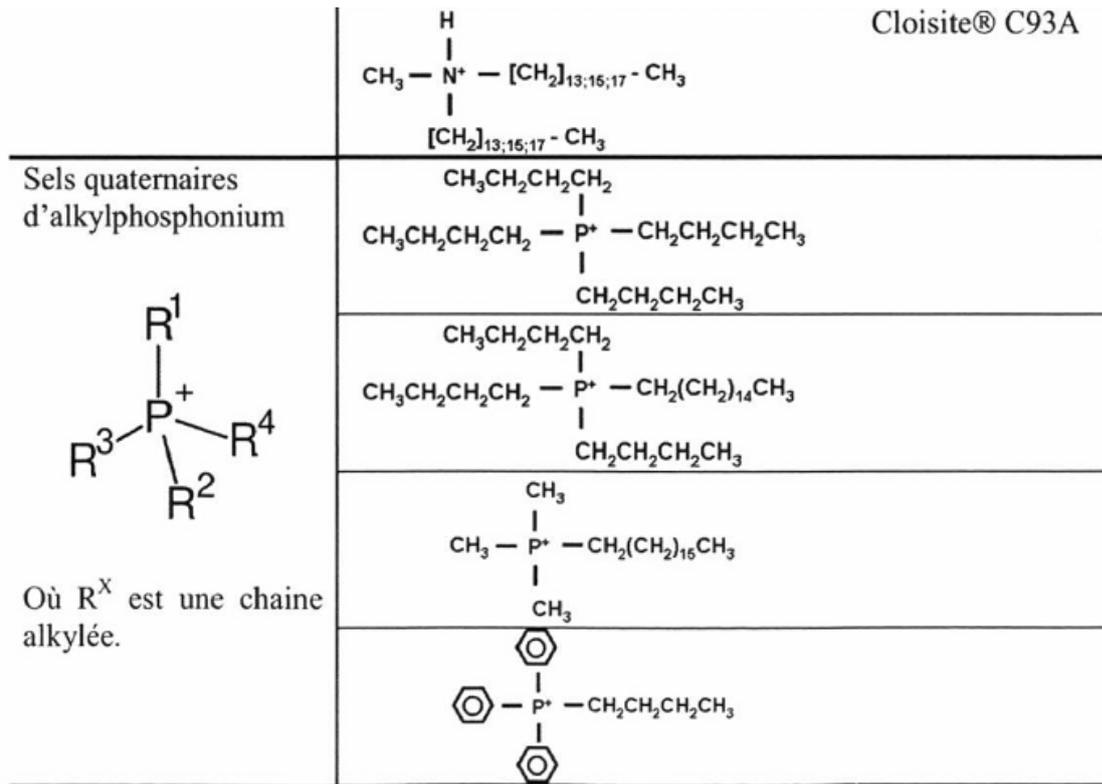
Le procédé, appelé "organomodification", consiste à modifier les montmorillonites de façon à abaisser leur énergie de surface et donc à améliorer la mouillabilité. Les cations inorganiques ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) dans l'espace inter feuillets sont alors échangés par des tensioactifs (appelés organomodifiants), généralement de type alkylammonium ou alkylphosphonium [21].

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration à la fois de la dispersion dans un polymère et des propriétés finales du matériau, sont liées au type d'ion alkylammonium qui joue un rôle considérable dans l'échange cationique de l'argile inorganique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques (capables d'interagir avec les oxygènes de la surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène), portés par l'ion sont de grandes importances sur l'efficacité et la réussite de l'échange. Ce sont les ions alkylammonium ( $\text{NH}_4^+ < \text{RNH}_3^+ < \text{R}_2\text{NH}_2^+ < \text{R}_3\text{NH}^+ < \text{R}_4\text{N}^+$  classés ici dans l'ordre croissant de substitution radicalaire) qui

jouent le rôle d'ions organiques les plus couramment utilisés dans l'échange cationique. Cependant, les ions alkylammonium quaternaire sont les cations les plus efficaces. La propriété des montmorillonites qui se traduit par le gonflement en milieux aqueux, favorise l'échange entre les cations sodium ou calcium par les ions alkylammonium au niveau de l'espace interfoliaire. À l'issue de cet échange, une augmentation intéressante de la distance interlamellaire ait lieu. Toutefois, le choix de la fonction portée par la chaîne alkyle est réalisé de sorte à ce qu'il y a des liaisons favorables entre la charge minérale et les chaînes de la matrice polymère [3].

**Tableau IV:** Les tensioactifs les plus utilisés pour la modification de l'argile [3].

<p>Sels quaternaires d'Alkylammonium</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - [\text{CH}_2]_{13;15;17} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
 <p>Où R<sup>X</sup> est une chaîne alkylée.</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ [\text{CH}_2]_{13;15;17} - \text{CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C10A
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - [\text{CH}_2]_{13;15;17} - \text{CH}_3 \\   \\ [\text{CH}_2]_{13;15;17} - \text{CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C15A Cloisite® C20A
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ [\text{CH}_2]_{13;15;17} - \text{CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C25A
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - [\text{CH}_2]_{13;15;17} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Cloisite® C30B



#### I.1.4.2. Capacité d'échange cationique

La CEC est une caractéristique cruciale pour la modification des propriétés hydrophiles des argiles. Ce paramètre nous renseigne sur la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle est la combinaison de deux types de charges différentes : la charge permanente et la charge variable.

La charge permanente est une charge négative qui se localise à la surface. Elle résulte des substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  dans les structures tétraédriques,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans les structures octaédriques). La charge variable est une charge située aussi à la surface mais dont la polarité dépend du PH du milieu. Autrement dit, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'absorption d'un surfactant. En variant ces deux paramètres, on influence directement le nombre de cations que l'on peut substituer par des cations compensateurs. Cette valeur est exprimée en Meq/100g: milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Par exemple les Smectites (dont fait partie la montmorillonite) possèdent un haut taux d'échange cationique : 80-150 Meq/100g alors que

les Kaolinites n'ont que 1-10 Meq/100g d'où une meilleure compatibilité des Smectites avec les résines [17].

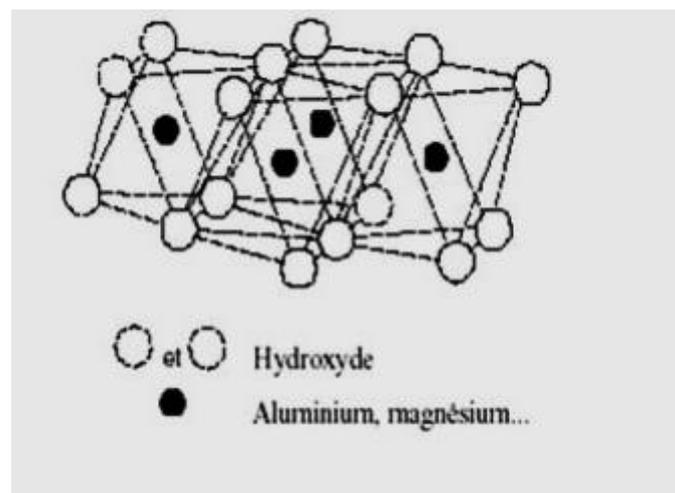
### **I.1.4.3. La structure des minéraux argileux**

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles [21]

Les cations plus petits se logent dans les cavités du squelette.

- **La couche octaédrique**

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compactes dans lesquels des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés. (figure 9) [21].



**Figure 9 :** Couche octaédrique [21].

- **La couche tétraédrique**

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles (figure 10).

Les groupes tétraèdres sont disposés en réseau hexagonal qui se répète pour former une feuille de composition  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et la feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la

structure de base qui forment la gamme de minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [21].

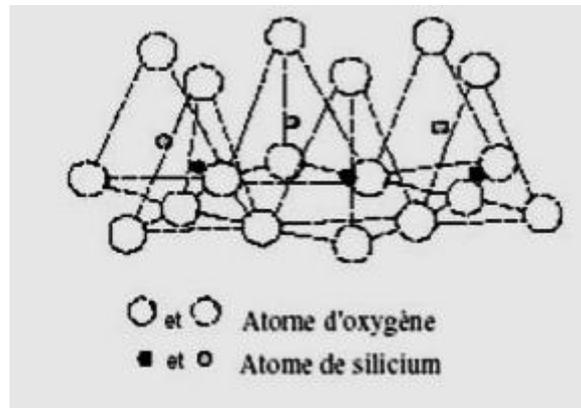


Figure 10 : Couche tétraédrique [21].

#### I.1.4.5. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes [22] :

- **Minéraux de type 1 : 1 (ou T-O)**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å. A ce type correspond le groupe de la Kaolinite.

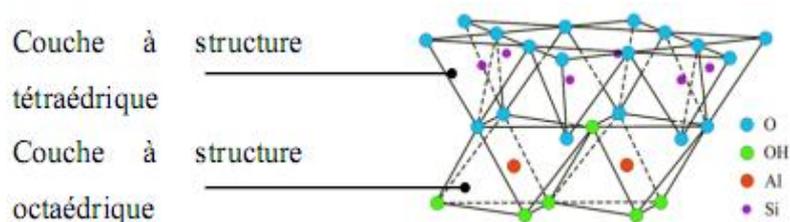
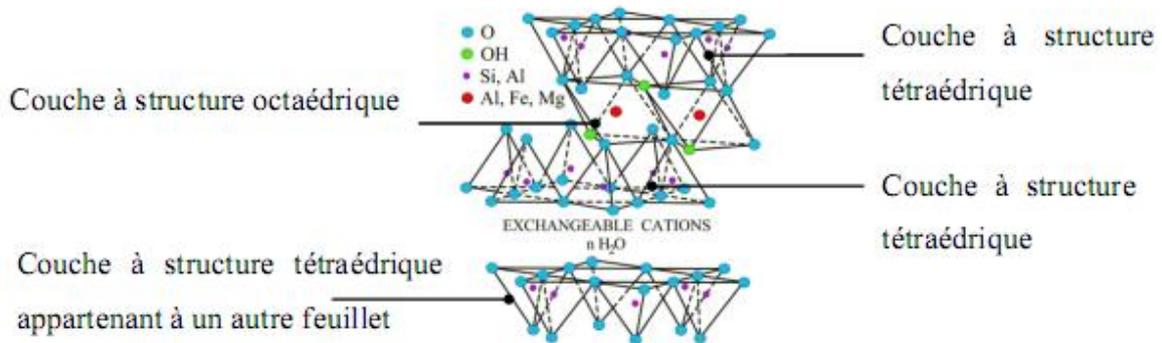


Figure 11 : Structure cristallographique des Kaolinites. On voit les deux couches tétraédriques et octaédriques dont se compose cette famille d'argiles [17].

- **Minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ de 9.4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspond le groupe du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.



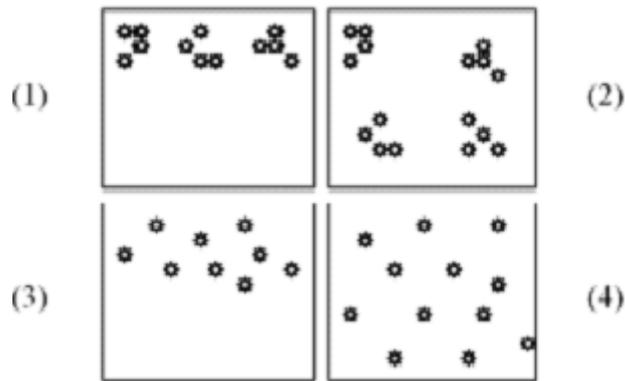
**Figure 12 :** Structure cristallographique d'une Smectites : la montmorillonite. On remarque l'empilement des trois couches T.O.T [17].

- **Minéraux de type 2 : 1 : 1(ou T-O-T-O)**

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de la couche octaédrique inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å. A ce type correspond le groupe des chlorites.

## **I.2. Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/OMMT**

La dispersion que la figure 13 nous montre, traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts [23].



**Figure 13** : Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [23].

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

Il est possible d'obtenir trois types de structures différentes ( non intercalée, intercalée et exfoliée).

### **I.3. Procédés de réalisation des nanocomposites polymère/argile**

Plusieurs voies mènent à la mise au point des nanocomposites polymère/argile. Toutefois, les modes les plus amplement traités dans la littérature sont:

- **Par voie in situ**

Le principe de la polymérisation in-situ repose sur la croissance des chaînes de polymères à travers les espaces qui séparent les différentes couches des silicates. On mélange les monomères directement avec les charges dans un premier temps comme illustré sur la Figure 14-a, ensuite on rajoute un initiateur de polymérisation au mélange pour démarrer la polymérisation. Par conséquent, le choix du type de résine utilisée pèse énormément sur les moyens employés et sur la facilité du procédé. Dans le cas des résines thermodurcissables par exemple, un mélangeur à rouleaux suffit tandis que pour les résines thermoplastiques, le procédé de polymérisation est plus complexe. Il requiert des installations très onéreuses et un

protocole très complexe ce qui restreint son utilisation à certains laboratoires très spécialisés [17].

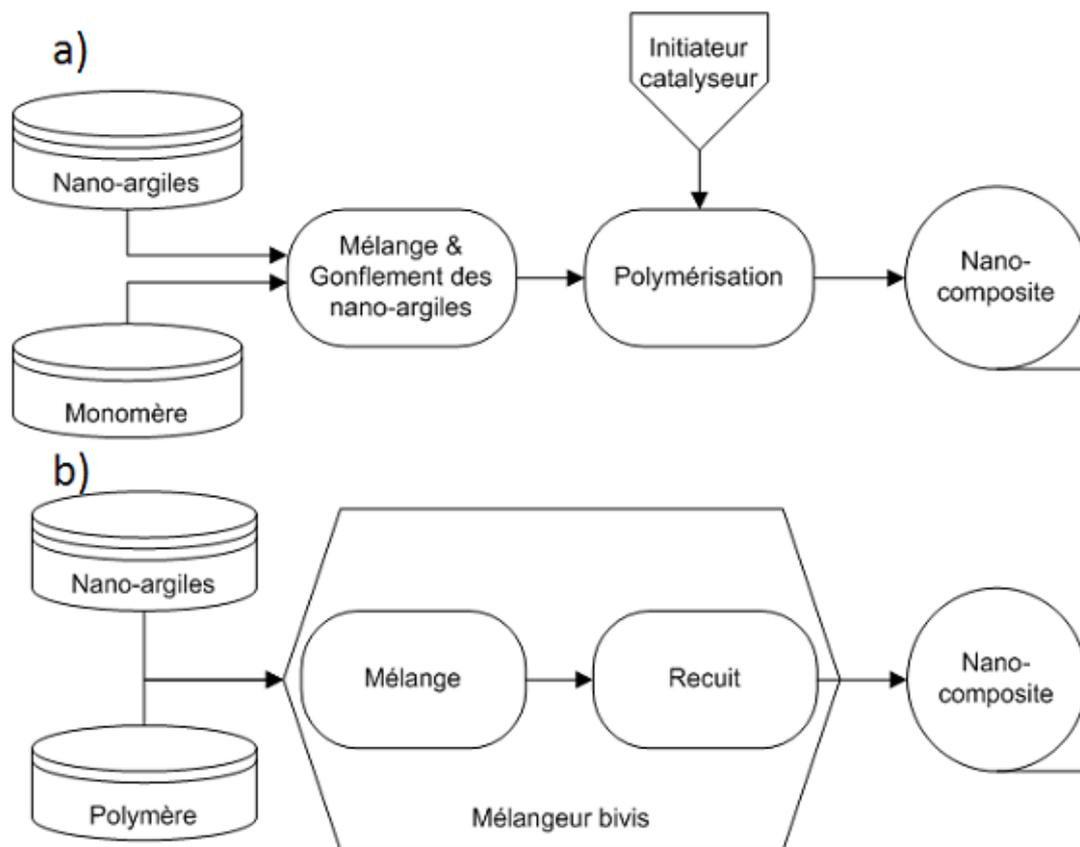
- **Par voie solvant**

Cette voie vise à introduire la montmorillonite dans un solvant organique du polymère. Ainsi le nanocomposite est obtenu après récupération du solvant par évaporation.

La dispersion par voie solvant en revanche présente plusieurs inconvénients comme l'emploi de solvants parfois toxiques en plus de la possibilité de perdre l'état de dispersion une fois le solvant est évaporé [3].

- **Par voie fondue**

Dans ce procédé, on utilise le polymère à l'état solide. Son principe de base repose sur l'élévation de la température du polymère pour atteindre la  $T_f$ , ensuite on insère les charges tout en cisillant l'ensemble par le biais des vis d'extrusion comme illustré sur la (Figure 14-b). Le protocole de mélange est semblable à celui utilisé pour l'insertion des charges traditionnelle. Un autre aspect qui joue en faveur de cette technique outre sa facilité, est le fait que les outils nécessaires à ce procédé (extrudeuse à vis) existent déjà chez les industriels des matériaux plastiques. Ainsi, les extrudeuses mono-vis ou bi-vis figurent parmi les installations de base pour ce type d'industries et par conséquent, l'introduction de cette technologie ne nécessitera pas d'investissements significatifs [17].



**Figure 14 :** a) Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. b) Schéma représentant la technique du procédé par voie fondue [17].

#### I.4. Nanobiocomposites à base de PHBV

Divers études ont été réalisées sur la synthèse des nanobiocomposites à base de PHBV: méthodes de dispersion, morphologie du nanobiocomposite, relation structure/propriétés. Par conséquent, de nombreuses tentatives ont été effectuées pour atteindre l'état d'exfoliation dans les nanobiocomposites à base de PHBV.

Maiti et coll [24], ont préparé des nanobiocomposites à base de PHBV et deux types d'argiles organophile à des taux de charge variant de 2 à 4% en masse, par extrusion (à l'état fondu). Les nanocharges utilisées sont: la montmorillonite modifiée par l'octadecylammonium (MMT-C<sub>18</sub>) et le fluoromica. Il a été prouvé par DRX et MET qu'une structure intercalée a été obtenue avec une diminution de la distance interfoliaire à des taux de nanocharge élevés. Cela revient à la difficulté de disperser la nanocharge au sein de la matrice. L'analyse mécanique dynamique a révélé un meilleur effet de renforcement du fluoromica comparé à celui de MMT-C<sub>18</sub>. Le module de conservation «E'» augmente avec la teneur en nanocharge.

Toutefois, celui du nanobiocomposite PHB/fluoromica est plus élevé. Les auteurs ont expliqués ce comportement par la dégradation PHB en présence de la MMT-C<sub>18</sub>, due à la présence des sites aluminium (Al) dans les couches inorganiques qui catalysent l'hydrolyse des liaisons esters du PHB, contrairement au fluoromica qui contient des sites magnésium (Mg). Les études de biodégradation ont mis en évidence cette différence, puisque le taux de biodégradation avec la MMT-C<sub>18</sub> est plus élevé que celui du nanobiocomposite chargé avec le fluoromica.

Une étude similaire sur les nanobiocomposites PHBV/argiles a été menée par Lim et coll [25]. Néanmoins, ils ont utilisé la voie solution pour obtenir des nanobiocomposites PHB/Cloisite 15A à différents taux (3, 6 et 9% en masse). L'analyse DRX a révélé l'obtention d'une structure intercalée, atteignant une distance interfoliaire de 34,8 Å avec 9% en masse de C25A. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a indiqué une augmentation de la température de début de perte en masse qui a été attribuée à la bonne dispersion de la nanocharge au sein de matrice PHB.

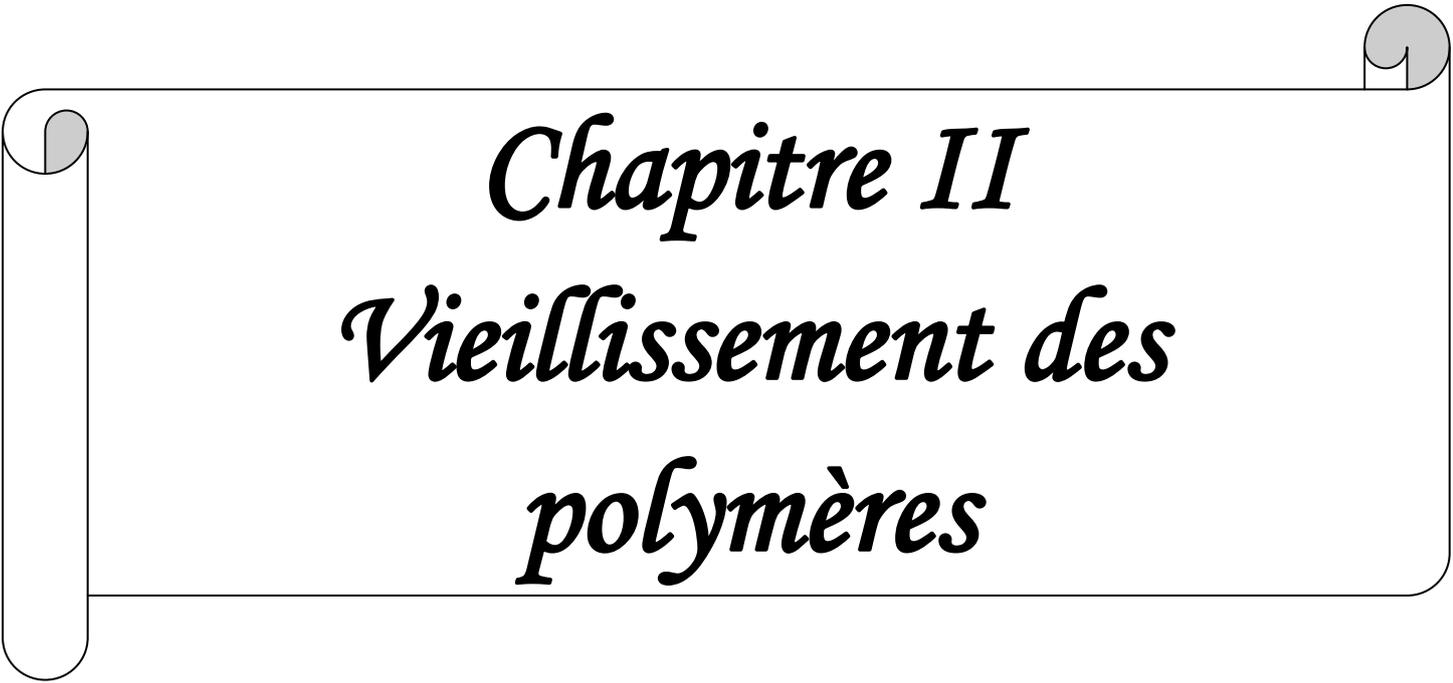
Les scientifiques se sont aussi intéressés à l'élaboration de nanobiocomposites à base de PHBV sur tout que ces dernier présente de meilleurs propriétés que le PHB et une meilleur aptitude à la transformation.

En 2003, Choi et coll [26], ont décrit la microstructure ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B à faible teneur en argile (< à 3% en C30B)). Ces nanobiocomposites ont été préparé par voie fondue en utilisant un mélangeur de type brabender. La DRX et le MET ont clairement confirmé l'obtention d'une structure intercalée. Cette structure a été formée grâce aux forte interaction des liaisons hydrogène du PHBV avec les groupement hydroxyles de la C30B. Les auteurs ont démontré que la C30B agit comme un agent nucléant, en augmentant le taux de cristallinité. En outre, les thermogrammes DSC ont révélé que la taille des cristallites a été réduite en présence des couches lamellaires de la C30B d'ou une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ). L'ATG révélé une augmentation de la température de dégradation, elle est de 10°C pour le nanobiocomposite à 3% en masse de C30B au sein de la matrice PHBV et celles-ci ont agit comme barrière contre la pénétration de l'oxygène et des gaz de combustion. L'analyse des propriétés mécaniques a montré que les argiles peuvent également agir comme un agent de renforcement efficace. Le module de Young a augmenté de 480 à 790 MPa, ceci est expliqué par la force des liaisons entre le PHBV et C30B.

Zhang et coll [27], ont étudié la structure et les propriétés des nanobiocomposites PHBV/OMMT. Ils ont synthétisé du PHBV à 3% et 6,6% molaire d'unités HV et ils ont préparé une OMMT par échange cationique à partir de bromure d'hexadecyltriméthylamonium. Les nanobiocomposites ont été élaborés par voie solution en ajoutant 1, 3, 5 et 10% en masse d'OMMT au PHBV dissout dans du chloroforme et les solutions obtenues ont été exposées à un traitement par ultrason. Ces conditions ont conduit à des structures intercalées mises en évidence par DRX. Des agrégats d'argile ont été formés lors de l'augmentation du taux d'argile à savoir 10% en masse. L'étude de la cristallisation du PHBV/OMMT a montré que l'OMMT agit comme agent nucléant au sein de la matrice PHBV, et qu'une augmentation de la vitesse de cristallisation conduit à la formation de cristaux plus ordonnés [28]. Avec l'augmentation de la teneur en OMMT, la forme cristalline prédominante du PHBV a été déplacée de la forme cristallisée vers la forme cristalline nucléée.

Wang et coll [29], ont postulé que les couches nanométriques d'OMMT affectent la cristallisation de deux façons opposées. D'une part, une petite quantité d'OMMT peut diminuer la forme cristalline nucléée avec une augmentation de la vitesse de cristallisation. D'autre part, en raison de l'interaction des couches d'OMMT avec les chaînes de PHBV, le mouvement de celle-ci se trouve restreint par l'OMMT. Par conséquent, le taux de cristallisation a augmenté tandis que le degré relatif de cristallinité a diminué avec l'augmentation de la quantité d'argile dans les nanobiocomposites PHBV/OMMT. En outre, le comportement du PHBV lors de la transformation a été amélioré par l'incorporation d'OMMT et ceci en augmentant les plages de température de traitement et en abaissant la température de fusion. Les propriétés mécaniques du PHBV ont été améliorées par l'incorporation de 3% en masse d'argile [28]. Au-dessus de cette teneur, il se produit une aggrégation alors la résistance à la traction et la contrainte à la rupture diminuent. L'analyse mécanique dynamique (à travers l'étude du module de relaxation et la température de relaxation ( $T_{\alpha}$ )) a montré que l'interface a été optimisée en raison de la taille nanométrique de la charge qui restreint la mobilité des segments de chaînes près de l'interface organique-inorganique. Cela confirme que des intercalés du nanocomposite ont été formés.

L'étude de la biodégradabilité de ces systèmes dans une suspension de sol a montré que celle-ci diminue avec l'augmentation de la quantité d'OMMT, cette diminution est liée à la fois aux interactions PHBV-OMMT, à la perméabilité à l'eau, au degré de cristallinité et la propriété anti-microbienne des OMMT.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top. The scroll is white with a thin black outline. The top-right corner of the scroll is curled up, and the left edge is also curled. The text is centered within the scroll.

*Chapitre II*  
*Vieillissement des*  
*polymères*

## CHAPITRE II: Vieillessement des polymères

Le vieillissement constitue un obstacle important à l'utilisation des matériaux polymères, mais il n'y a pas un vieillissement des polymères mais des vieillissements, ceux-ci peuvent avoir une origine physique ou chimique et les différents mécanismes sont souvent liés ou induits les uns par les autres. Donc la conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières. Dans cette partie on va expliquer ce phénomène en détaillant les principaux mécanismes rencontrés dans la littérature.

### II.1. Définition

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant une modifications de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition [30].

La durée de vie d'un matériau est définie par le temps pendant lequel ce matériau, ou plus précisément une de ses propriétés va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies, sans nécessiter de réparations importantes des dommages [32].

### II.2. Différents types de vieillissement

#### II.2.1. Vieillessement physique

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique [33].

#### II.2.2. Vieillessement chimique

C'est une évolution de la structure chimique du polymère sous l'influence de l'environnement.

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation : la concentration en oxygène, en eau, l'intensité lumineuse et le débit de dose des radiations ionisantes etc. La

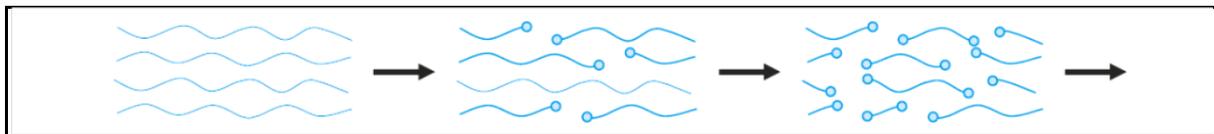
température et le temps ne sont jamais des causes de vieillissement. En l'absence d'autres facteurs influents, c'est l'instabilité propre du matériau qui cause l'évolution, la température ne faisant qu'accélérer les cinétiques. Cette classification peut se révéler ambiguë, mais classifier des processus en fonction des principaux mécanismes réactionnels (par exemple réactions d'oxydation, réaction d'hydrolyse, etc.) ou des conséquences de ces réactions à l'échelle macromoléculaire (par exemple réactions de coupure, de soudure, de modification des groupements latéraux) peut faciliter la compréhension [33].

### II.3. Processus de la dégradation des polymères

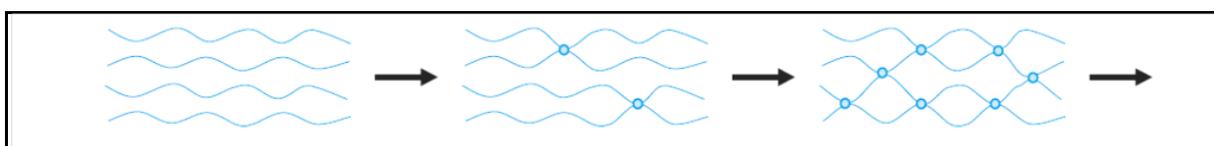
La dégradation se manifeste par les mêmes processus pour les types de vieillissements générés par les différentes radiations qui sont : coupures de chaînes, réticulations. Les processus d'oxydations, également extrêmement importants, ont beaucoup d'aspects communs, qu'ils soient amorcés par voies photochimique, ou radiochimique [34].

### II.4. Processus affectant l'architecture macromoléculaire

Deux types de processus peuvent affecter la taille et l'architecture des macromolécules : les coupures (figure 15) et les soudures (figure 16). Coupures et soudures peuvent être sélectives ou statistiques.



**Figure 15:** Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [33].



**Figure 16:** Schématisation d'un processus de soudure de chaînes [33].

Les cas typiques de processus sélectifs sont :

- Les processus de dépolymérisation ne sont en général favorisés qu'à des températures élevées ; c'est la reformation des unités structurales initiales.
- Les processus de réticulation intramolécule ne sont éventuellement favorisés que dans les polymères insaturés, par exemple les élastomères polydiéniques ; ils correspondent à la

formation d'un ou de plusieurs réseaux tridimensionnels, par voie chimique ou physique. Des liaisons entre les chaînes macromoléculaires sont créées.

- Les processus de coupures sélectives de liaisons intermoléculaires sont rencontrés dans les cas d'élastomères vulcanisés par le soufre.

Cependant, les processus de coupures et de soudures de loin les plus importants dans un contexte de vieillissement sont les processus statistiques, c'est-à-dire les processus se produisant en des sites répartis aléatoirement le long des chaînes [33]. Les scissions de chaînes s'accompagnent généralement de pertes de masse mais aussi d'importantes chutes du degré de réticulation, du module caoutchoutique ( $E_c$ ) et de la  $T_g$ . Alors que les soudures se traduisent par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes. Généralement ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photodégradation des polymères complexes [35].

## II.5. Principaux mécanismes de vieillissement

Comme cité précédemment, les différents mécanismes sont classés suivant le facteur principal de dégradation, ainsi on peut trouver :

### II.5.1. Thermochimique

Nous appellerons par convention vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [36].

Selon l'environnement gazeux considéré, il faudra tenir compte de la dégradation par thermolyse, processus purement thermique et de la thermo-oxydation, qui implique les effets combinés de la température et de l'oxydation. Les effets potentiels de la dégradation thermique sont :

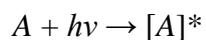
- L'oxydation surfacique : ce phénomène de thermo-oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface du polymère. Il s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface [36].

- Scissions de chaînes et réticulation : quatre familles de processus peuvent avoir lieu lors du vieillissement thermique sous atmosphère inerte, à savoir les coupures statistiques de chaînes, qui interviennent aléatoirement le long du réseau, la dépolymérisation, la réticulation et les réactions au niveau des groupements latéraux. Les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes [37].

### II.5.2. Photo-oxydation

Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement des polymères.

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



Avec  $h\nu$  énergie de photon.

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

Les molécules excitées peuvent amorcer des réactions en chaînes, responsables du photovieillessement comme les: réarrangements intramoléculaires, ruptures de chaînes ou photo-isomérisations. Ces réactions sont des désexcitations chimiques, mais les molécules peuvent également se désexciter physiquement par des processus tel que la fluorescence, la phosphorescence etc. Les processus de désexcitation les plus importants dans le cas du photovieillessement sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres [38]:

- Le clivage photolytique (processus chimique) provoque la coupure d'une chaîne moléculaire en deux chaînes plus courtes, radicalaires ou non.

- La photosensibilisation (processus physique) résulte d'un transfert d'énergie. Une molécule absorbante A peut se désexciter en transférant de l'énergie à une autre molécule A non absorbante.

La photo-oxydation est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau, l'épaisseur de la couche dégradée peut être limitée par la diffusion d'O<sub>2</sub>. En présence de dioxygène les dégradations, intrinsèques ou induites, suivent le schéma réactionnel standard établi par *BOLLAND et al.* à la fin des années 1940 [38]:

➤ Amorçage

Des sites fragiles du polymère ou d'une impureté sont excités par les rayonnements UV et donnent des radicaux libres.

P: R–R'

$R-R' + h\nu \rightarrow R + R'^{\circ}$

$S + h\nu \rightarrow S^{\circ}$

➤ Propagation

Formation et décomposition d'hydroperoxydes. En présence du dioxygène de l'air, les radicaux formés par amorçage sont oxydés et conduisent par capture d'hydrogène du polymère, à des hydroperoxydes ROOH et donc à de nouveaux radicaux P<sup>°</sup>. Ces radicaux s'oxydent à leur tour et entretiennent ainsi la réaction de photo-oxydation.

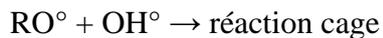
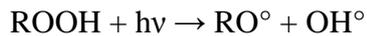
$R^{\circ} + O_2 \rightarrow ROO^{\circ}$

Réaction rapide

$PH + ROO^{\circ} \rightarrow P^{\circ} + ROOH$

(hydroperoxyde)

Les hydroperoxydes formés sont très instables, aussi bien aux radiations UV qu'à la chaleur. Leur décomposition conduit à la création de deux sortes de radicaux : hydroxyles OH<sup>°</sup> très réactifs pouvant intervenir dans d'autres mécanismes de dégradation, et des alkoxy instables PO<sup>°</sup>, qui se décomposent à leur tour soit par coupure en b, préférentiellement sur les liaisons de plus faible énergie, ou soit par réaction "cage" (réaction avec un radical hydroxyle).

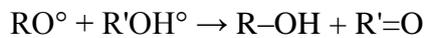


➤ Terminaison

La propagation s'interrompt lorsque deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives.



(recombinaison)



(dismutation)

Ces réactions d'oxydation radicalaires conduisent donc à deux types de produits: les hydroperoxydes ROOH relativement instables et les produits de la réaction de terminaison (peroxydes ROOR', cétones R-CO-R', aldéhydes R-COH et alcools ROH).

Les réactions de photo-oxydation, qui comportent des étapes radicalaires, sont activées par une élévation de température. Les énergies d'activation apparentes sont notablement plus faibles que pour la thermo-oxydation [36].

### II.5.3. Biologique ou biodégradation

La biodégradation peut être définie par la décomposition, la dégradation de matières organiques par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), en eau (H<sub>2</sub>O), et/ou en méthane (CH<sub>4</sub>) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [39].

Suivant le milieu, la biodégradation peut être aérobie ou anaérobie [40]:

Conditions aérobies : C polymère + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + résidus + biomasse

Conditions anaérobies : C polymère → CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + résidus + biomasse

- **Paramètres influençant la biodégradation**

- Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation : citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [7].
- Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation : ainsi certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau [38].
- Structure et propriétés des polymères : comme le degré de polymérisation, une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation, le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau, le taux de cristallinité du polymère, plus il est élevé plus la biodégradation est lente, l'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation [39].
- Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère : les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants : les lubrifiants, les matières colorantes, les protecteurs UV, etc. vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes [39].

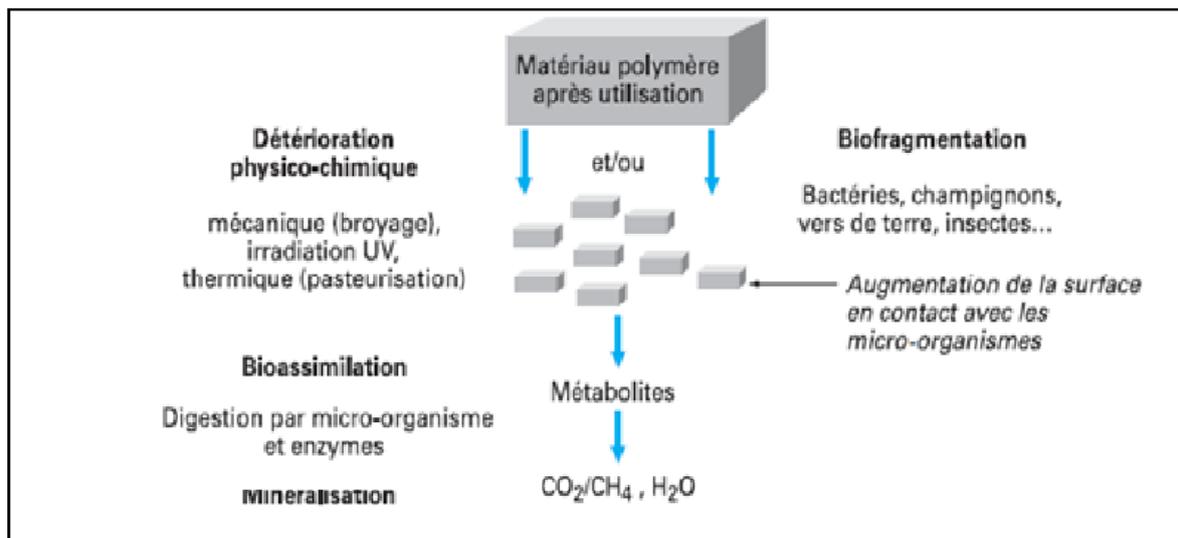
- **Mécanismes**

Les bactéries et les champignons sont les principaux micro-organismes impliqués dans la décomposition des polymères. La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique) [42].

L'hydrolyse biologique est catalysée par les enzymes. Les produits de dégradation sont les mêmes que dans l'hydrolyse chimique. À cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère, en général, ce sont des dépolymérase. L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases [39].

La biodégradation se décompose en trois étapes successives et/ou concomitantes (N FU 52-001) [7]:

- La fragmentation : qui regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier. D'après la norme NF EN 13432, on parle de désintégration lorsqu'il y a fracture d'un matériau en petits fragments, 90% ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- La bioassimilation : définie comme le phénomène par lequel la (micro) faune et/ou la (micro) flore, constituants élémentaires de la biomasse, utilisent un matériau comme nutriment. Les molécules ou les fragments de molécules sont incorporés par les voies métaboliques des micro-organismes.
- La minéralisation : au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies.



**Figure 17:** Mécanisme de la biodégradation [43].

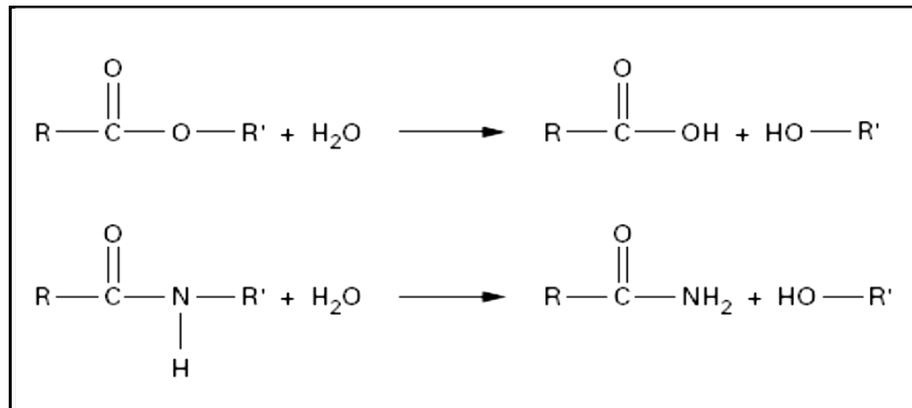
Les bioplastiques contiennent en masse, entre 40 et 100 % de matières premières renouvelables. Aussi, doivent-ils répondre aux critères de norme EN 13 432 :2000 [41]. La seule norme faisant référence aux matériaux solides est la norme NF EN 13432 « Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation ». Elle est relative à la directive européenne 94/62/CE, révisée par la directive 2004/12/CE « Emballages et déchets d'emballages », cette norme comporte quatre critères [39]:

- La composition : la norme établit des taux maximum de solides volatils, de métaux lourds et de fluor acceptables dans le matériau initial.
- La biodégradabilité : le seuil acceptable de biodégradabilité est d'au moins 90 % de la masse totale en 6 mois.
- La désintégration : c'est l'aptitude du produit à se fragmenter sous l'effet du compostage. Le seuil de refus est de 10 % de la masse initiale au-dessus du tamis de 2 mm.
- L'écotoxicité : la norme impose de réaliser des tests d'écotoxicité sur le compost final et exige une performance supérieure à 90 % de celle du compost témoin correspondant. Des valeurs maximum en métaux lourds sont prédéfinies.

Ces quatre critères doivent être tous remplis pour que le matériau soit déclaré apte au compostage [45].

### II.5.4. Hydrolyse

Les polymères industriels concernés sont essentiellement les polymères comportant le groupement ester et les polyamides. C'est un mécanisme ionique catalysé généralement par des acides. Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse génère des acides ; elle est donc susceptible d'être autocatalytique [46].



**Figure 18:** Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [46].

On voit que l'hydrolyse entraîne une coupure du squelette, d'où une perte, à terme des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

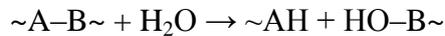
Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes. Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse [47].

La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation. Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents [46]. On distingue deux cas :

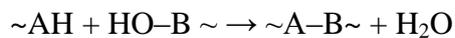
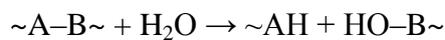
➤ **Hydrolyse non réversible**

On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne. On peut alors écrire [46]:



➤ **Hydrolyse réversible**

Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux de, la réaction de condensation doit être intégrée au schéma [46]:



## II.6. Tests de vieillissement accéléré

Vu que l'étude de la durabilité d'un matériau polymère nécessite souvent un laps de temps très lents, dans les conditions de vieillissement naturel [48]. L'accélération du phénomène de vieillissement permet d'obtenir à des résultats en un temps raisonnable dans le but de prédire la durée de fonctionnalité d'un matériau sous les conditions réelles d'utilisations. L'accélération peut être provoquée par la chaleur, la lumière UV, ou un rayonnement d'énergie élevée (rayon gamma). Les conditions qui sont le plus souvent manipulées sont les radiations, la température et l'humidité [49].

### II.6.1. Exposition à la photooxydation accélérée

L'énergie solaire est le facteur principal dans la dégradation des polymères. La simulation de la distribution de l'énergie du spectre solaire est d'une importance capitale dans le vieillissement accéléré des polymères. Les sources de lumière les plus utilisées sont : l'arc à xénon, l'arc à carbone, la lampe à fluorescence et la lampe à mercure. La comparaison des spectres ultraviolets des différentes sources de lumière artificielles montre que l'arc à xénon donne une meilleure reproduction du spectre solaire [50].

La photooxydation est initiée par l'absorption de la lumière dans le proche UV (290 à 400 nm) soit directement par le polymère soit par les groupements chromophores formés pendant la polymérisation et la transformation des polymères. Les groupes carbonyles et hydroperoxydes, les insaturés vinyliques et les impuretés métalliques sont considérés comme

les groupements chromophores les plus importants [51]. La décomposition des hydroperoxydes en radicaux hydroxydes peut amorcer l'oxydation par l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne du polymère. Le mécanisme généralement admis est celui d'auto-oxydation proposé par BOLLAND et GEE [52].

### II.6.2. Exposition aux rayons gamma

L'interaction du polymère avec des radiations ionisantes, qui se caractérise par une haute énergie, qui est nettement supérieure à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique peut générer une dégradation [48]. L'amorçage par les rayons gamma présente un caractère non sélectif, est suivi d'une formation de macro-radicaux, puis entre en jeu des réactions d'oxydation en chaîne impliquant formation de radicaux, la formation de produits gazeux comme l'hydrogène et des hydrocarbures de bas poids moléculaire, la formation de produits d'oxydation de chaînes et la création d'insaturations [53].

Les principaux effets du rayonnement gamma sur les polymères sont des réactions de réticulations et de coupure de chaînes macromoléculaires qui sont compétitives [54]. d'après la littérature beaucoup d'auteurs ont montré que les réactions de réticulations ont plus d'ampleur à faibles doses tandis que la contribution des réactions de scission de chaînes s'intensifie pour des doses plus élevées [55].

Le processus de vieillissement par irradiation gamma est différent des autres types (thermoxydatif, photooxydatif), cette différence est le résultat de l'importante énergie apportée par les rayons gamma, par conséquent [56] :

- Il est peu sensible aux impuretés et aux irrégularités structurales ;
- Il est peu sensible à l'énergie de liaison ;
- Les hydroperoxydes peuvent s'accumuler jusqu'à des concentrations importantes, contrairement à la photooxydation.

### II.7. Effets du vieillissement sur les polymères

Ces différents types de vieillissement auront des impacts surtout sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères, les plus importants sont [57]:

- Diminution de la contrainte à la rupture ;
- Changement du comportement mécanique ;
- Evolution de la rigidité ;

- Coloration ou décoloration de la matière ;
- Craquelures en surface, farinage.

## II.8. Hydrolyse des PHA et des nanocomposites à base de PHA

La possibilité de dégradation du polymère par hydrolyse doit être tenue en compte. **Doi et coll** [58], ont examiné la dégradation in vitro des films de PHB préparés par voie solvant dans une solution de phosphate à 55 °C et à pH 7.4. L'hydrolyse des films de PHB s'est produite dans toute la matrice du polymère (seulement sur la surface pour la dégradation enzymatique) et les masses molaires ont resté constante avec le temps d'hydrolyse due au mécanisme de scission de chaîne. Le poids des masses molaires des films de PHB était inchangé pendant 48 jours, tandis que la  $\overline{M}_n$  a diminué de 768 000 à 245 000. Dans la même période, l'épaisseur des films de PHB a grimpé de 65 jusqu'à 75 micromètres, prouvant que l'eau a imprégné la matrice de polymère pendant la dégradation hydrolytique. Considérant que la dégradation hydrolytique du PHB procède relativement lentement, la vitesse de la perte de masse des films des copolymères de PHBV semble être plus rapide.

Le comportement de dégradation hydrolytique des films de PHO a été examiné par **Maroi et coll** [59], les films ont subi un processus de dégradation hydrolytique simple caractérisé par une absorption d'eau, une diminution progressive de poids moléculaire, et une perte de masse négligeable (inférieure à 1%) a été enregistrée après 24 mois d'incubation. La dégradation s'est produite la première fois dans la zone amorphe, suivie d'attaque dans le domaine cristallin.  $\overline{M}_w$  et  $\overline{M}_n$  ont diminué lentement, atteignant approximativement 30% du poids moléculaire initial sans apparition d'oligomères.

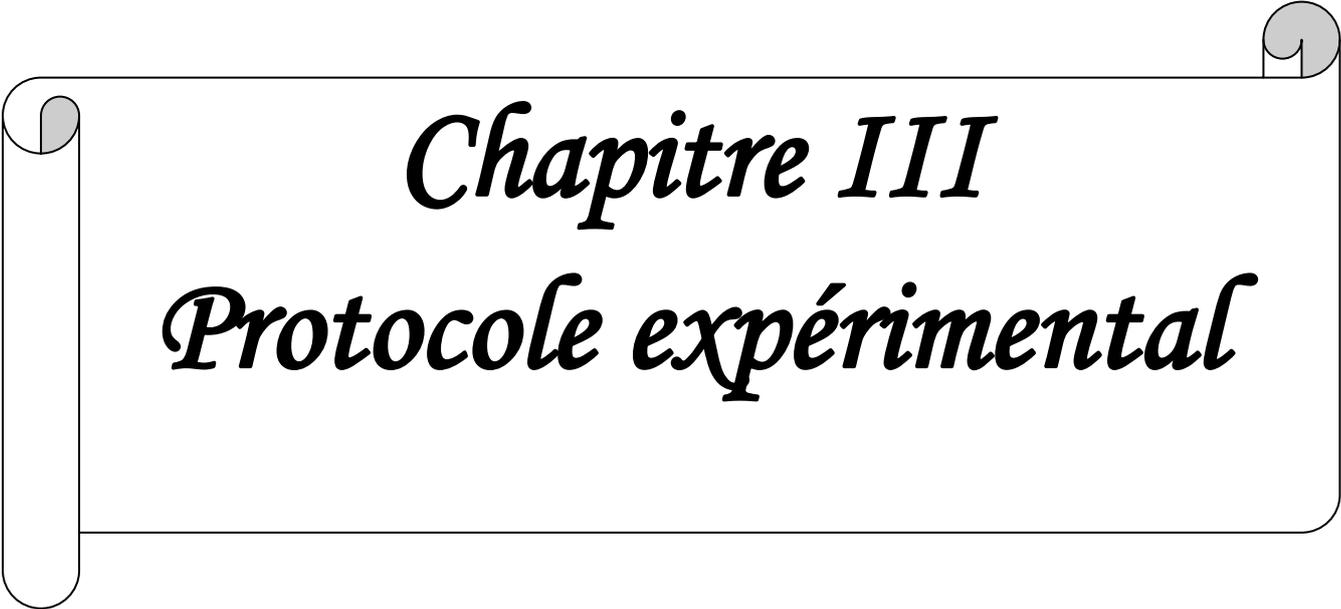
L'hydrolyse des nanoparticules et des microparticules de poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalerate) a été effectuée par **Fernanda Vitoria Leimann et coll** [61], ils ont préformé des nanoparticules par la technique de mini-émulsification dissolvante d'évaporation et des microparticules par la technique d'émulsification dissolvante d'évaporation. Ils ont étudié la morphologie des nano et des microparticules par la microscopie électronique à balayage de pistolet d'émission de champ (FEG-SEM). La cinétique de dégradation du PHBV a été suivie par chromatographie de perméation de gel. L'hydrolyse des nanoparticules de PHBV et des microparticules a été effectuée pendant 50 jours dans des solutions dont le pH a été ajusté à 2.5 et d'autre à 7.0, par des solutions de NaOH (1 mole/l) ou de HCL (0.5 mole/l). Dans l'ordre, des dispersions de particules ont été stockées à pH 2.5 ou 7.0 et à deux températures différentes, 4 et 37° C. Le pH des solutions a été surveillé quotidiennement pendant le

stockage à l'aide d'un pH mètre. N'importe quelle variation de la valeur du pH a été corrigée avec les solutions de NaOH ou de HCL. Le PHBV a montré une forte tendance pour la dégradation hydrolytique à 37°C avec une diminution prononcée du poids moléculaire. Après stockage des nanoparticules de PHBV pendant 25 jours à 37°C,  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  du PHBV ont été réduits jusqu'à 85 et à 80%, respectivement. Les nano et les microparticules de PHBV stockés à 4°C ont présentés une réduction de poids moléculaire nettement inférieure.

L'hydrolyse du nanocomposite PHBV/TiO<sub>2</sub> (dioxyde de Titanium) a été abordée par **A. Buzarovska et coll** [62], ils ont synthétisé les nanocomposites à 0.5, 1, 2, 5 et 10% en masse de TiO<sub>2</sub> par voie solvant, des films de (10\*10\*0.5 mm<sup>3</sup>) ont été coupés et pesés puis plongés dans une solution de NaOH (1N) à 37 °C, après chaque période de prélèvement les films ont été pesés afin de suivre la perte de masse, ils ont constaté que le taux de dégradation hydrolytique a augmenté avec l'augmentation du contenu en TiO<sub>2</sub> (la perte de masse pour le nanocomposite PHBV/10% TiO<sub>2</sub> a atteint 85% après 15h de dégradation par contre elle n'atteint que 25% concernant le PHBV/0.5% TiO<sub>2</sub> pour la même période de dégradation), ils ont attribué ce comportement non seulement à la diminution du taux de cristallinité du à l'augmentation du taux de charge, mais aussi à la structure des cristaux lamellaire qui est très mince.

Le processus d'hydrolyse des PHA est généralement lent, en raison de la présence des chaînes alkyles hydrophobes et d'un taux de cristallinité élevé. Les additifs amorphes ou hydrophiles mènent à l'absorption d'eau et à l'accélération du processus d'hydrolyse. En revanche, on observe un taux réduit de dégradation avec l'addition des espèces hydrophobes telles que les plastifiants de citrate [62]. La dégradation hydrolytique est également fortement accélérée à températures élevée ou dans un milieu alcalin [63].

Plusieurs études ont prouvé que la présence d'un deuxième composant, qui par sa nature chimique, pourrait perturber le taux de cristallinité des PHA, augmente leur dégradation hydrolytique. Néanmoins, l'absorption d'eau par le polymère, directement lié à la nature hydrophile de la matrice, est le facteur le plus important influençant le processus d'hydrolyse [14].



*Chapitre III*  
*Protocole expérimental*

## Chapitre III : Protocole expérimental

Dans ce chapitre, on va décrire le protocole expérimental qu'on a suivi au cours de ce travail. Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations de nanobiocomposites à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec une nanocharge minérale, la Cloisite 30B (C30B) incorporée à différents taux massiques à savoir: 1, 3 et 5% en masse de nanocharge.

Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des échantillons ainsi que leur dégradation par hydrolyse. Enfin, on donnera un aperçu sur quelques techniques de caractérisation utilisées.

### III.1. Matériaux utilisés

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

La matrice utilisée est le copolymère PHBV contenant 8% en mole de HV commercialisée par la société Natureplast sous le nom PHI 002, dont ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

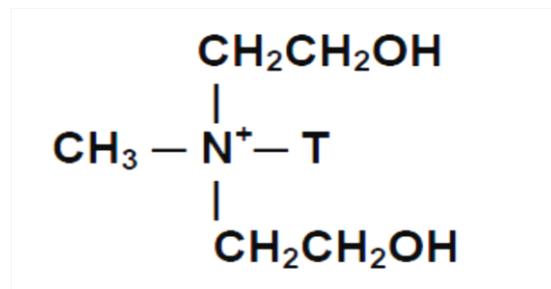
**Tableau V:** Principales caractéristiques physico-chimique du PHBV [64].

Propriété	Valeur
Point de fusion	170 - 176°C
Température de transition vitreuse (Tg)	5°C
Densité	1,25 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Limite d'élasticité	39 MPa
Module de Young	2.8 - 3.5 GPa

Allongement à la rupture	2%
--------------------------	----

### III.1.2. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel le PHBV. La structure de l'alkylammonium quaternaire utilisé dans l'échange cationique est schématisée dans la figure ci-dessous:



**Figure 19:** Structure de l'ion quaternaire utilisé pour avoir la Cloisite 30B [65].

T : Représente une chaîne hydrocarbonée.

Sa composition en pourcentage en masse de chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

Ces principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

**Tableau VI** : Les principales caractéristiques de la Cloisite 30B [65].

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire
C.E.C (mec/100mg)	90
Distance interfoliaire (A°)	18
Granulométrie (µm pour 50% de volume)	6
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66-1,98
Taux d'humidité (% poids)	< 2%
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	750

### III.1.3. Chloroforme

Pour préparer des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B et pour une meilleure qualité des spectres IR-TF, on a utilisé le chloroforme, ayant les caractéristiques suivantes :

- Formule générale :  $\text{CHCl}_3$ .
- Masse moléculaire : 119.38 g/mol.
- Température d'ébullition : 61.2°C.
- Densité : 1,478 g/cm<sup>3</sup>.

### III.1.4. Hydroxyde de sodium

L'hydrolyse du PHBV et du nanobiocomposite a été réalisé en milieu alcalin (NaOH 1N). Les principales caractéristiques du NaOH utilisé sont:

- Formule générale : NaOH

- Masse moléculaire : 39,99g/mol.
- Température d'ébullition : 1390°C.
- Densité : 2,1 g/cm<sup>3</sup>.

### III.2. Préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B

La préparation des échantillons nanobiocomposites a été réalisée par voie fondue en utilisant une extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005. Les conditions de manipulation sont regroupées dans le tableau VII :

**Tableau VII:** conditions opératoires.

Vitesse de rotation (Tr/min)	50
Température de fusion (°C)	180
Temps de séjour (min)	5
Pression d'injection (bar)	5
Temps d'injection (s)	2
Masse (g)	12

Le polymère ainsi que la nanocharge, sont préalablement étuvés pendant 24h à une température de 80°C.

Pour préparer les extrudats de PHBV vierge, des granulés de ce polymère sont introduits dans l'extrudeuse qui a été préalablement programmée avec les paramètres mentionnés dans le tableau VII.

Les nanocomposites sont réalisés dans les mêmes conditions que le PHBV vierge, en ajoutant à chaque fois les masses correspondantes à 1, 3 et 5% de cloisite 30B.

Une fois les échantillons récupérés, ils sont roulés dans du papier aluminium et mis au réfrigérateur afin de les conserver et éviter toute réaction de dégradation.



**Figure 20:** Extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005

### III.3. Hydrolyse des échantillons nanobiocomposites à base de PHBV

Des échantillons de PHBV sont coupés et pesés puis maintenus dans la solution de NaOH (1N) préalablement plongée dans un bain thermostaté à 37°C. Après chaque période de dégradation (5h), les échantillons sont prélevés, lavés avec de l'eau distillée, et séchés à l'air ambiant. La perte de masse ( $W_{Loss}$ ) est calculée avec l'équation suivante :

$$W_{Loss} = [(W_0 - W_t) / W_0] * 100 \quad (1)$$

$W_{Loss}$  est le poids initial des échantillons.

$W_t$  est le poids à la durée d'exposition  $t$  dans la solution de NaOH.

Après calcul de la perte de masse, les échantillons sont dissous dans du chloroforme sous agitation pendant 3h, les solutions obtenues sont versées dans des boîtes de Pétrie, puis mises sous la hotte pour faire évaporer le solvant. Les films obtenus sont analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

**Tableau VIII:** Codes et formulations.

	<b>PHBV (%)</b>	<b>Cloisite 30B (%)</b>
PHBV vierge	100 (g)	0 (g)
PHBV/1C30B	99 (g)	1 (g)
PHBV/3C30B	97 (g)	3 (g)
PHBV/5C30B	95 (g)	5 (g)

### III.4. Techniques de caractérisation

#### III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [66].

La distance interfoliaire est calculée à partir de la loi de Bragg :

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

Avec :

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

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

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

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

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type *X Pert Pro Analytical* en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre  $0^\circ$  et  $50^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ .

### III.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ( $\times 10$ ) à celle du microscope électronique en transmission ( $\times 500.000$  ou plus).

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques mm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple [67].

On a observé les surfaces des films de nanocomposite grâce à des images obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un appareil de marque QUANTA 200 FEG (FEI Company) sous une tension de travail de 3.0 kV. Avant de faire l'analyse, les échantillons ont été recouverts d'une couche de carbone avec un évaporateur de carbone type Balzers (Carbon Evaporator Device CED030 (Balzers)).

### III.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

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

$$A = \xi \cdot L \cdot C \quad (3)$$

Avec :

C (en mol. m<sup>-3</sup>) : concentration de l'espèce absorbante.

L (en m) : longueur du trajet optique.

$\zeta$  (en mol<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les intensités de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [68].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque *SHIMADZU FTIR-8400S*, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>, dans la région 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) préparée sous une pression de l'ordre de 100 KN d'un mélange constitué de 50mg de KBr et 2 mg de l'échantillon à caractériser.

#### III.4.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air). Elle permet de déterminer les transitions de phase [69]:

- La température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des polymères et des verres métalliques ;
- Les températures de fusion et de cristallisation ;
- Les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du

processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système.

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

La DSC est largement utilisée en milieu industriel en contrôle qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères [70].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un équipement Perkin Elmer (DIAMANT de PYRIS) sous une atmosphère d'azote, L'analyse est faite sur des échantillons de 15-20mg qui ont été chauffés jusqu'à 200°C (avec un taux de chauffage de 10°C min<sup>-1</sup>) et maintenus pendant 3 minutes à cette température. Les échantillons ont été refroidis jusqu'à la température ambiante et immédiatement réchauffés à 200 °C, ce deuxième balayage a été fait en utilisant le même taux de chauffage que le premier (10°C min<sup>-1</sup>).

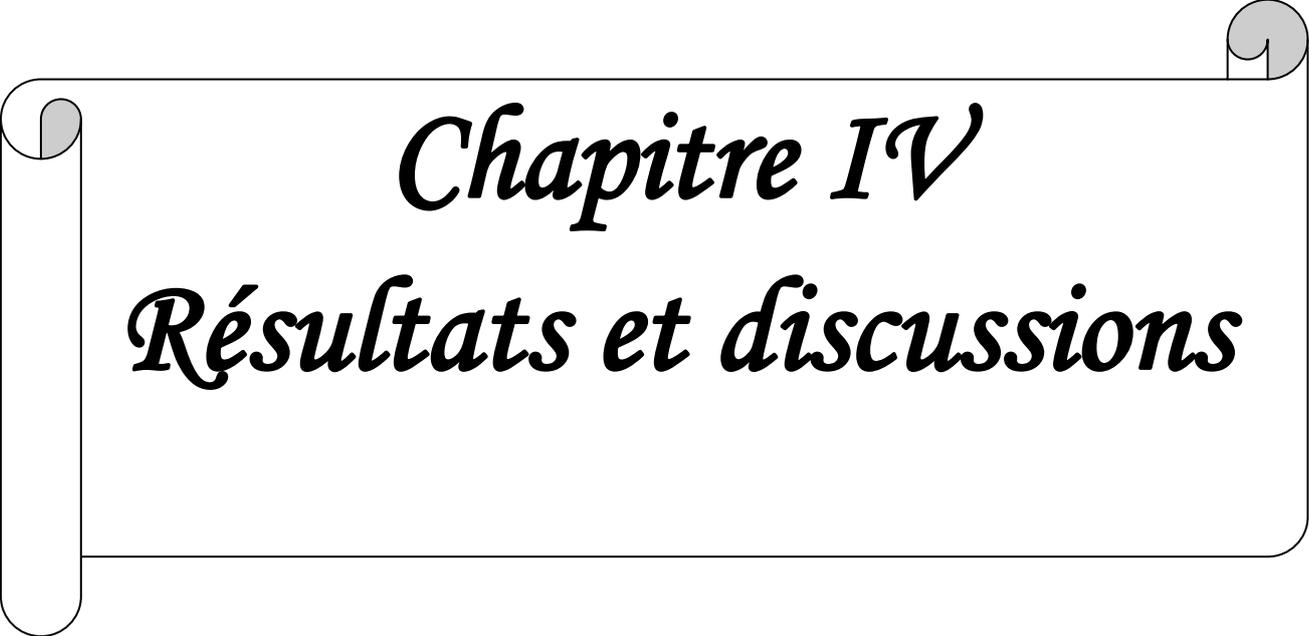
#### III.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais *thermogravimetric analysis* (TGA), 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 [59].



*Chapitre IV*  
*Résultats et discussions*

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Ce dernier chapitre est consacré dans un premier temps à la caractérisation des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B élaborés par voie fondue. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour évaluer l'état d'intercalation des macromolécules entre les feuillets de la nanocharge.

L'étude de la morphologie des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de nanocharge a été suivie par microscopie électronique à balayage. Cette technique est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence d'agrégats de la nanocharge qui peut être due à la mauvaise interaction entre nanocharge et la matrice.

L'effet de l'ajout de la nanocharge sur la structure du PHBV a été évalué par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). Enfin, les propriétés thermiques des nanobiocomposites PHBV/C30B sont déterminées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

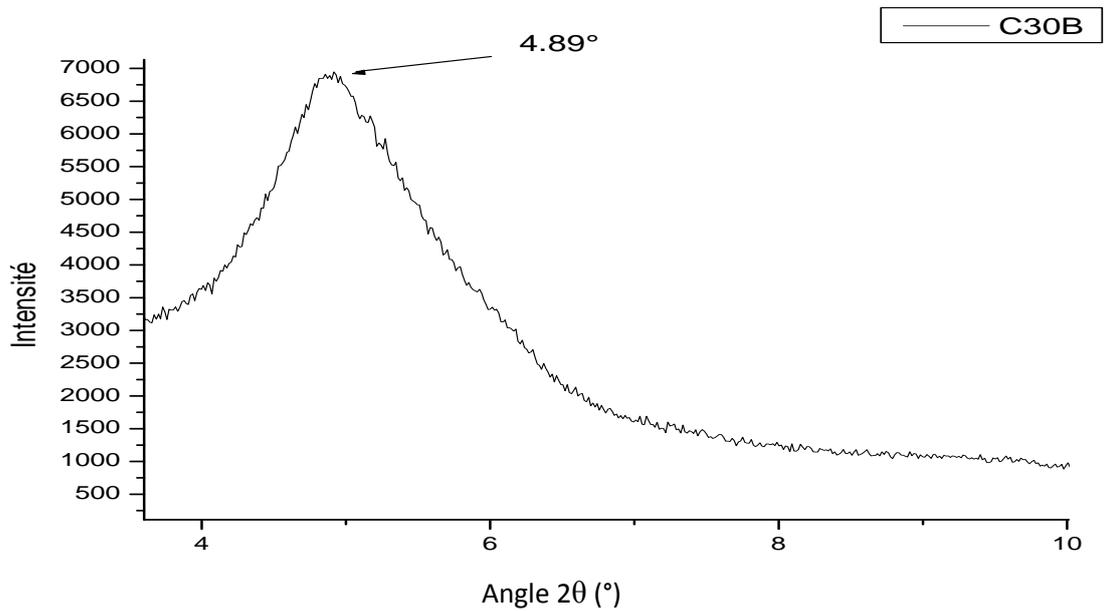
En deuxième lieu, l'effet du vieillissement par hydrolyse sur la structure chimique et la perte de masse du PHBV et de nanobiocomposite à 5% en masse de la cloisite 30B a été également évalué.

### IV.1. Caractérisation des nanobiocomposites élaborés

#### IV.1.1. Caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite 30B dans la matrice PHBV par DRX

La caractérisation de l'état de dispersion de nanocharge dans la matrice polymère permet de définir la morphologie du nanobiocomposite obtenue. Ceci est très utile, car de la morphologie va dépendre les propriétés du nanobiocomposite et du coup le comportement vis-à-vis du vieillissement accéléré.

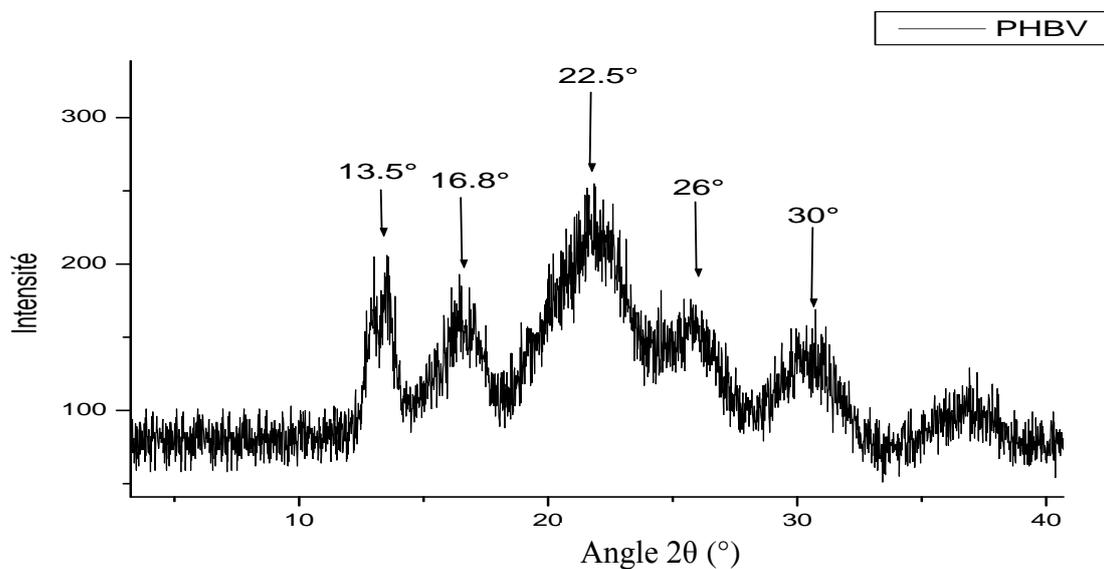
Les argiles présentent toujours un pic entre 0 et  $10^\circ$ , c'est l'apparition ou non de ce pic dans les spectres des nanobiocomposites, ainsi que son emplacement qui vont nous renseigner sur la dispersion de la nanocharge dans la matrice d'où la morphologie du nanobiocomposite obtenue.



**Figure 21:** Diagramme de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B.

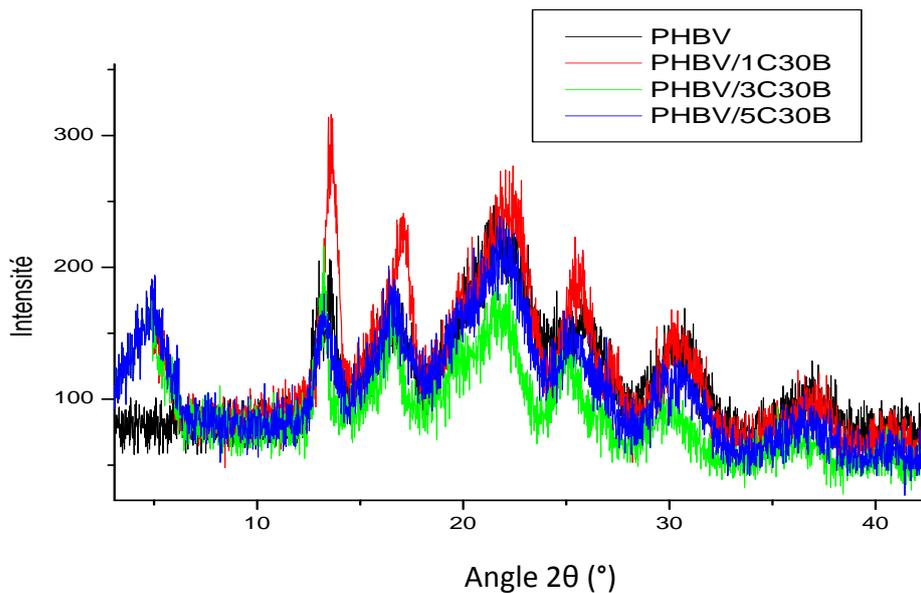
La figure 21 montre le diagramme de diffraction des rayons X au petits angles ( $2\theta = 2-10^\circ$ ), de la cloisite 30B.

On observe clairement la présence d'un pic large et intense à  $2\theta = 4,89^\circ$  qui correspond à la diffraction du plan basal (001) de l'empilement des feuillets [71], impliquant une distance interfoliaire  $d$  de  $18,1\text{Å}$ .



**Figure 22:** Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

Comme attendu, le diagramme DRX du PHBV pur (Figure 22) ne présente aucun pic entre 2 et 8°. Ce résultat est en accord avec celui donné dans la littérature [74]. Le diagramme DRX du PHBV met en avant la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles  $2\theta$  : 13.5°, 16.8°, 22.5°, 26° et 30° correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (121), (040) et (002) de la phase cristalline orthorhombique [72,73].



**Figure 23:** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différents échantillons nanobiocomposites PHBV/C30B à 0, 1, 3, 5% en masse.

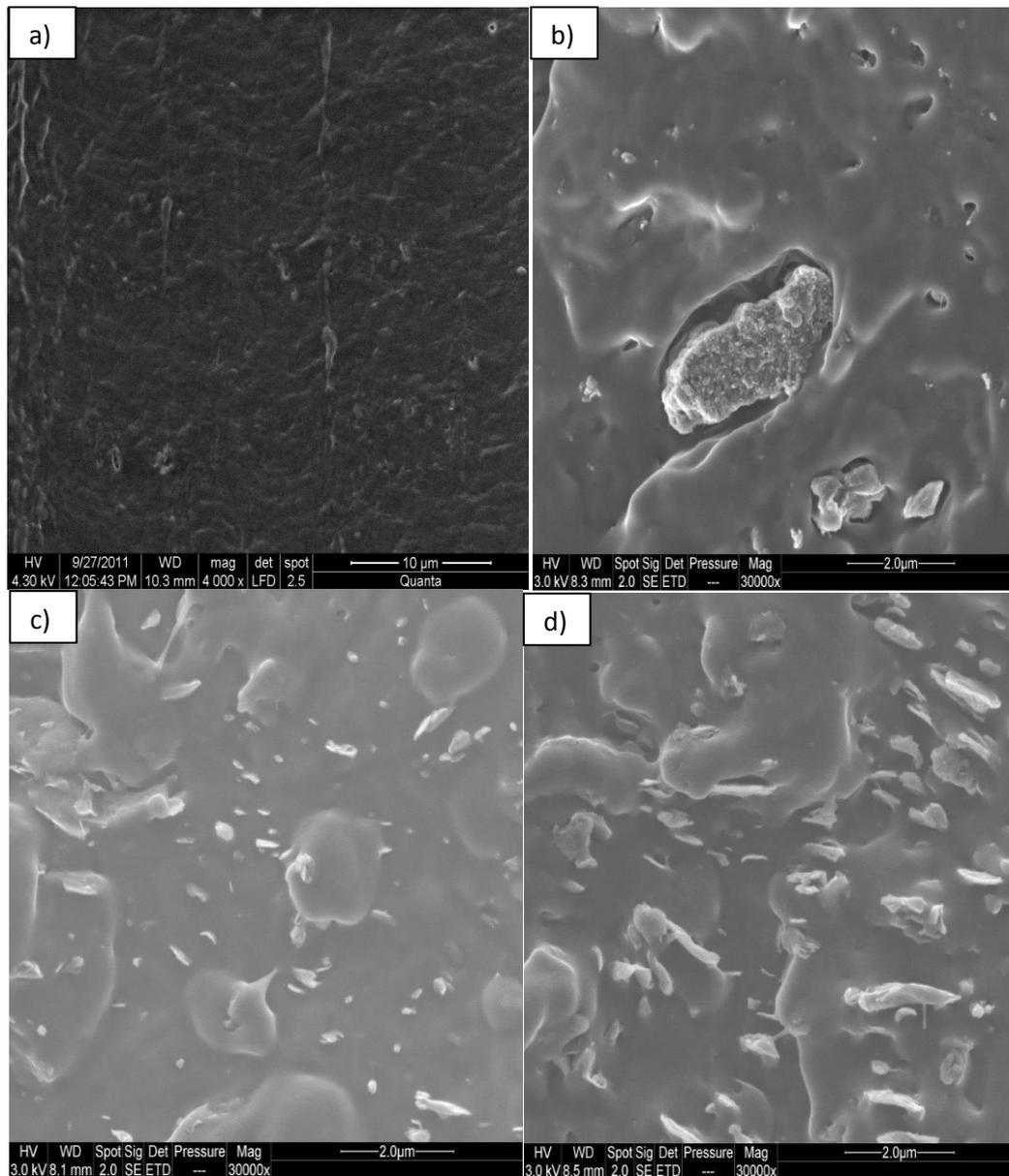
Dans le cas des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge (Figure 23), on remarque sur ses diagrammes qu'aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques de la phase cristalline du PHBV après l'ajout de la cloisite 30B, ce qui signifie que cette dernière n'influe pas sur la matrice.

En ce qui concerne la région entre 2 et 8°, les diagrammes nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge montrent l'apparition d'un pic au même endroit que le pic basal de la nanocharge, ce qui suggère la formation de cristaux moins parfaits et donc un système un peu plus désordonné. [75,76].

**IV.1.2. Etude de la morphologie (MEB)**

Dans cette partie de l'étude, la morphologie des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge a été examinée par MEB et comparée à celle du PHBV vierge.

Le figure 24 (a), (b), (c), et (d) montrent les micrographies de surface fracturée du PHBV et de ses nanobiocomposites à 1, 3 et 5% en masse de la cloisite 30B, respectivement. d'après la figure 24 (a), le PHBV présente une surface lisse, homogène et régulière. Les micrographies des surfaces fracturées des nanobiocomposites PHBV/C30B à 1, 3, et 5% en masse observées sur la figure 24 (b), (c) et (d) montrent une morphologie de surface qui se caractérise par la présence d'agrégats de nanocharge de différentes tailles impliquant une faible adhésion interfaciale entre la matrice PHBV et la cloisite 30B, d'ou une mauvaise dispersion de cette dernière au sein de la matrice PHBV. Le résultat morphologique montre donc que la structure des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge obtenue est plutôt de nature microcomposite ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX.



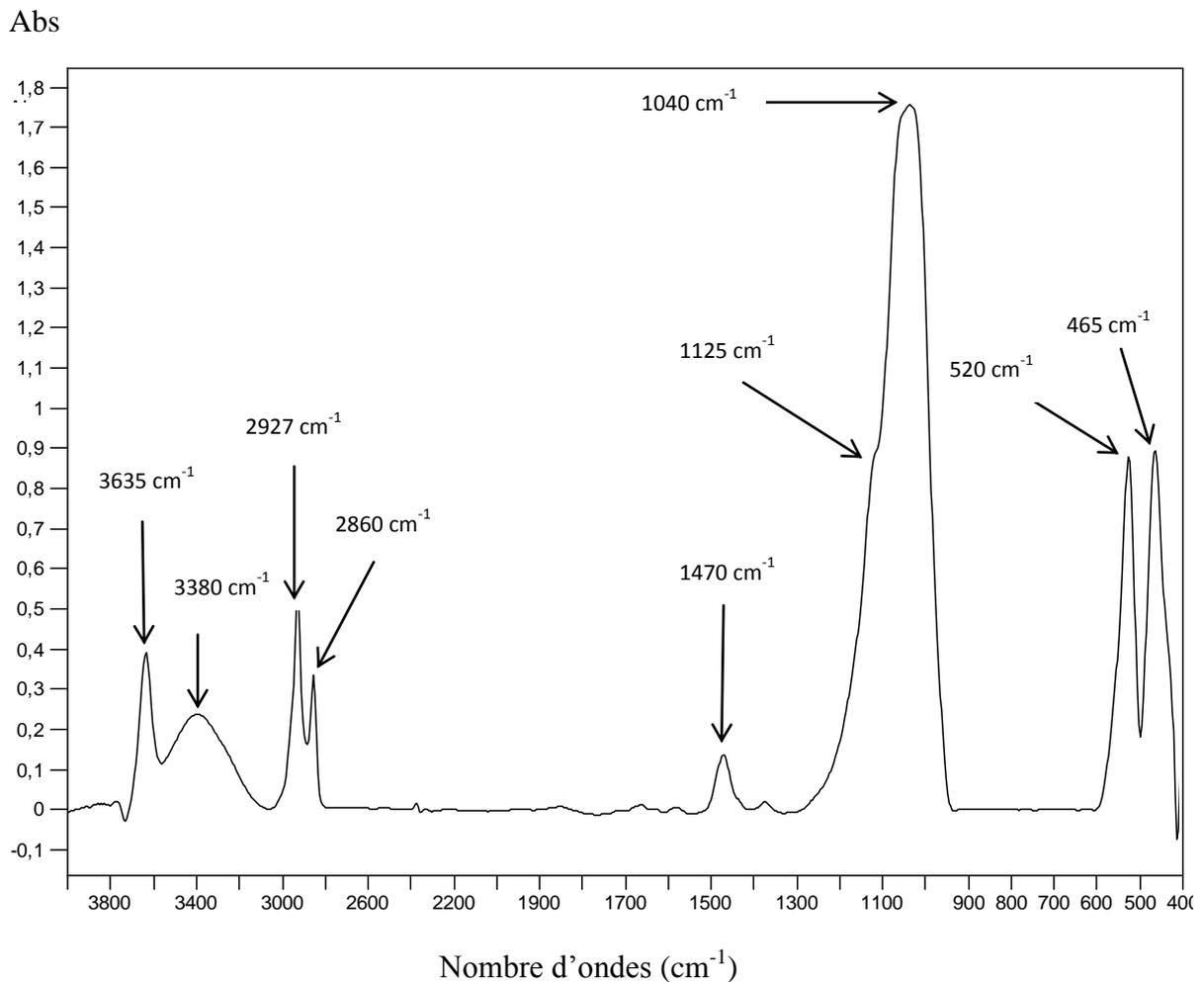
**Figure 24:** Micrographies en MEB du PHBV (a) et des échantillons nanobiocomposites (b) PHBV/1C30B, (c) PHBV/3C30B et (d) PHBV/5C30B.

### IV.1.3. L'effet de l'ajout de la cloisite 30B sur la structure chimique du PHBV suivi par IR-TF

#### ❖ Spectre IR-TF de C30B

La modification de la structure chimique se manifeste par l'apparition, la disparition ou encore le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IR-TF, ça c'est l'aspect qualitatif, quantitativement, un accroissement de l'intensité des pics peut être observé traduisant une augmentation de la concentration de l'espèce concernée.

Avant de discuter des changements de structure, on présente les spectres de la Cloisite 30B, du PHBV vierge et de ses nanobiocomposites, afin de mettre en avant les groupements fonctionnels qui les composent.



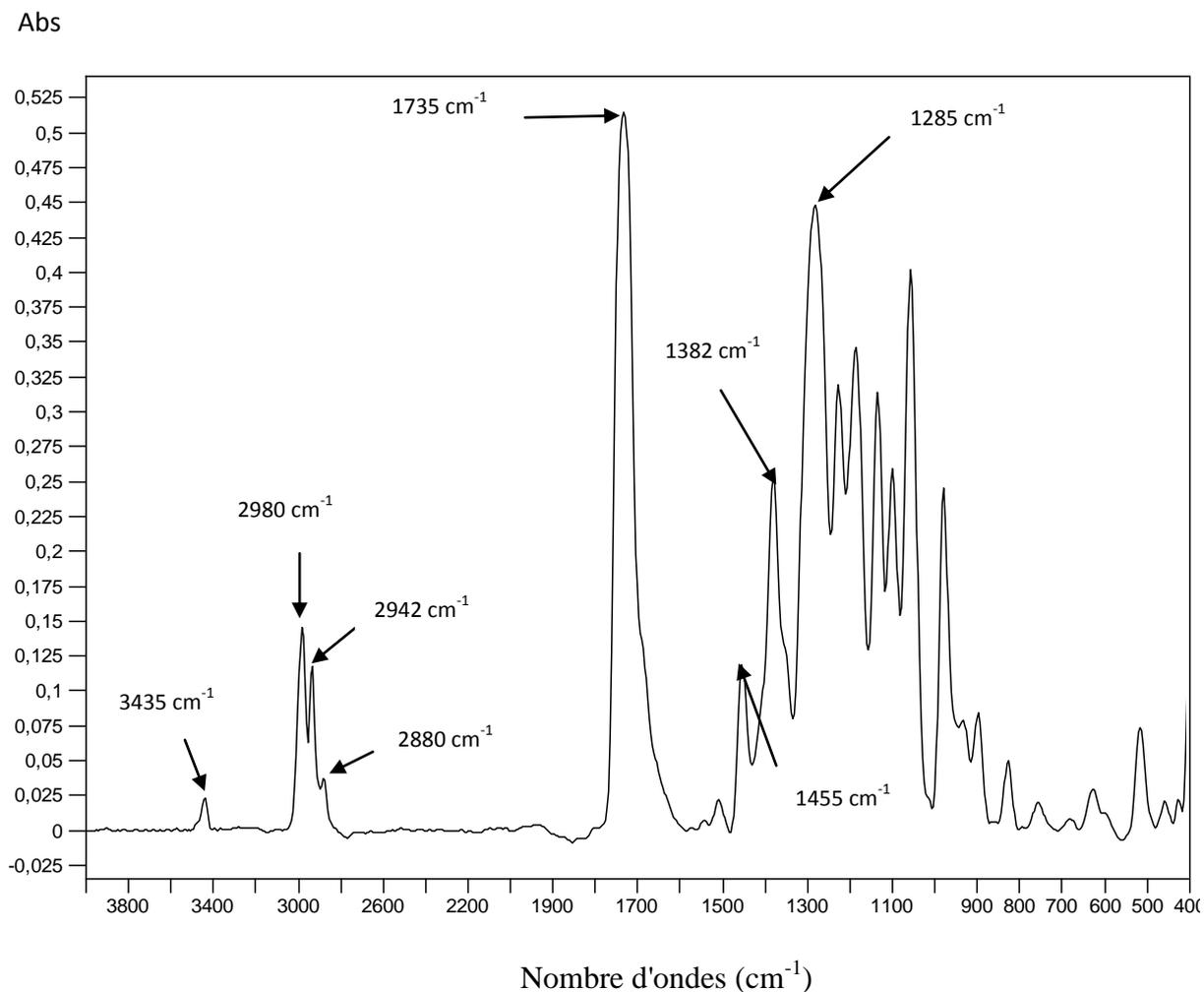
**Figure 25:** Spectre IR-TF de la Cloisite 30B.

La lecture du spectre IR-TF de la Cloisite 30B illustré en figure 25, montre les bandes d'absorptions suivantes:

- Un pic à  $3635\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison du groupement Si-OH.
- Une bande centrée à  $3380\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation de la liaison du groupement OH de l'eau intercouche.

- Deux pics d'absorption, localisés à 2927 et 2860  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison du groupement  $\text{CH}_2$ .
- Une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de 1470  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation de la liaison du groupement  $\text{CH}_2$ .
- Un pic très peu marqué situé à 1125  $\text{cm}^{-1}$  et un autre intense à 1040  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation de la liaison des groupements Si–O.
- Deux bandes étroites situées à 520 et 465  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O–Al et O–Mg [71].

❖ **Spectre IR-TF du PHBV pur**



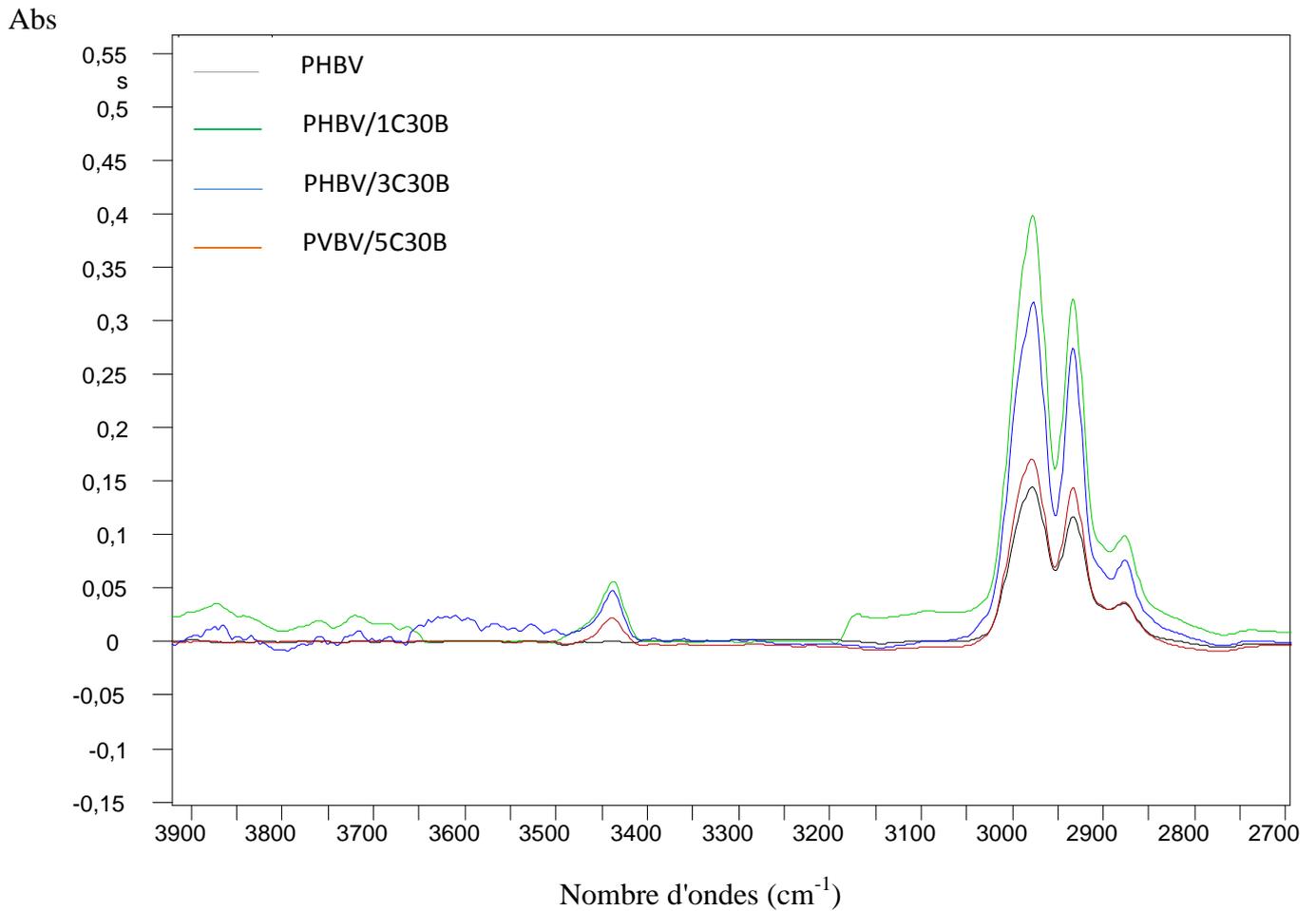
**Figure 26:** Spectre IR-TF du PHBV vierge.

Le spectre IR-TF du PHBV pur révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment:

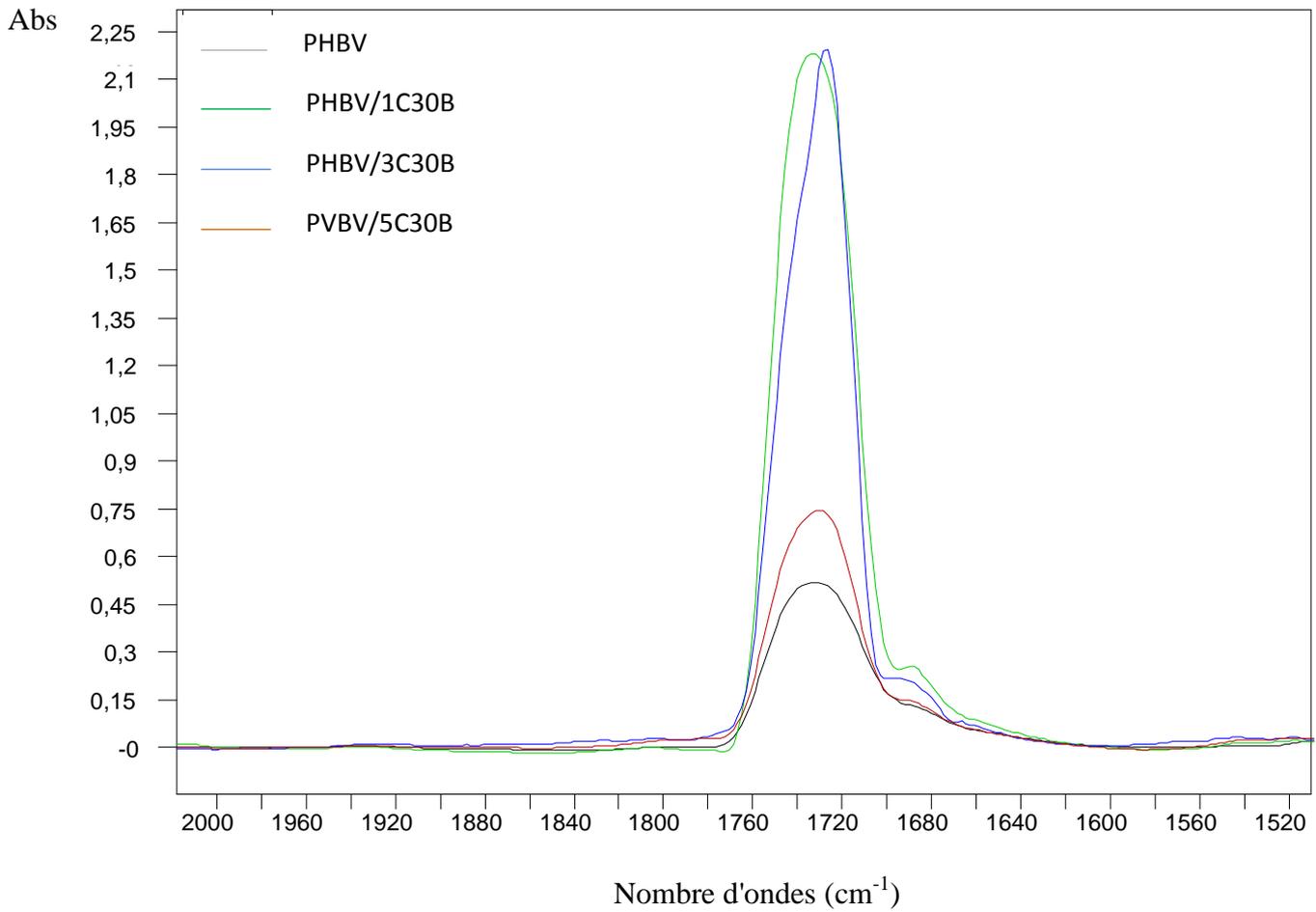
- Un pic assez moyen situé à 3435  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison  $\text{-OH}$ .
- Une série de bandes avec des pics centrés à 2980, 2942 et 2880  $\text{cm}^{-1}$ ; attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de la liaison du groupement  $\text{CH}_3$ , d'élongation symétrique de la liaison du groupement  $\text{CH}_2$  et de l'élongation symétrique du  $\text{CH}_3$ .
- Une bande très intense centrée à 1735  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupement de la liaison carbonyle  $\text{C=O}$  des acides carboxyliques.

- Une très large bande avec des pics à 1455, 1382 et 1285  $\text{cm}^{-1}$  correspondants dans l'ordre aux vibrations de déformation du  $\text{CH}_3$ , à l'élongation de la liaison du groupement  $\text{C}=\text{O}$  des esters, à la vibration de la liaison  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ .
- Une série de pics entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons  $\text{C}-\text{C}$  [78, 79, 80].

❖ Spectre IR-TF des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge

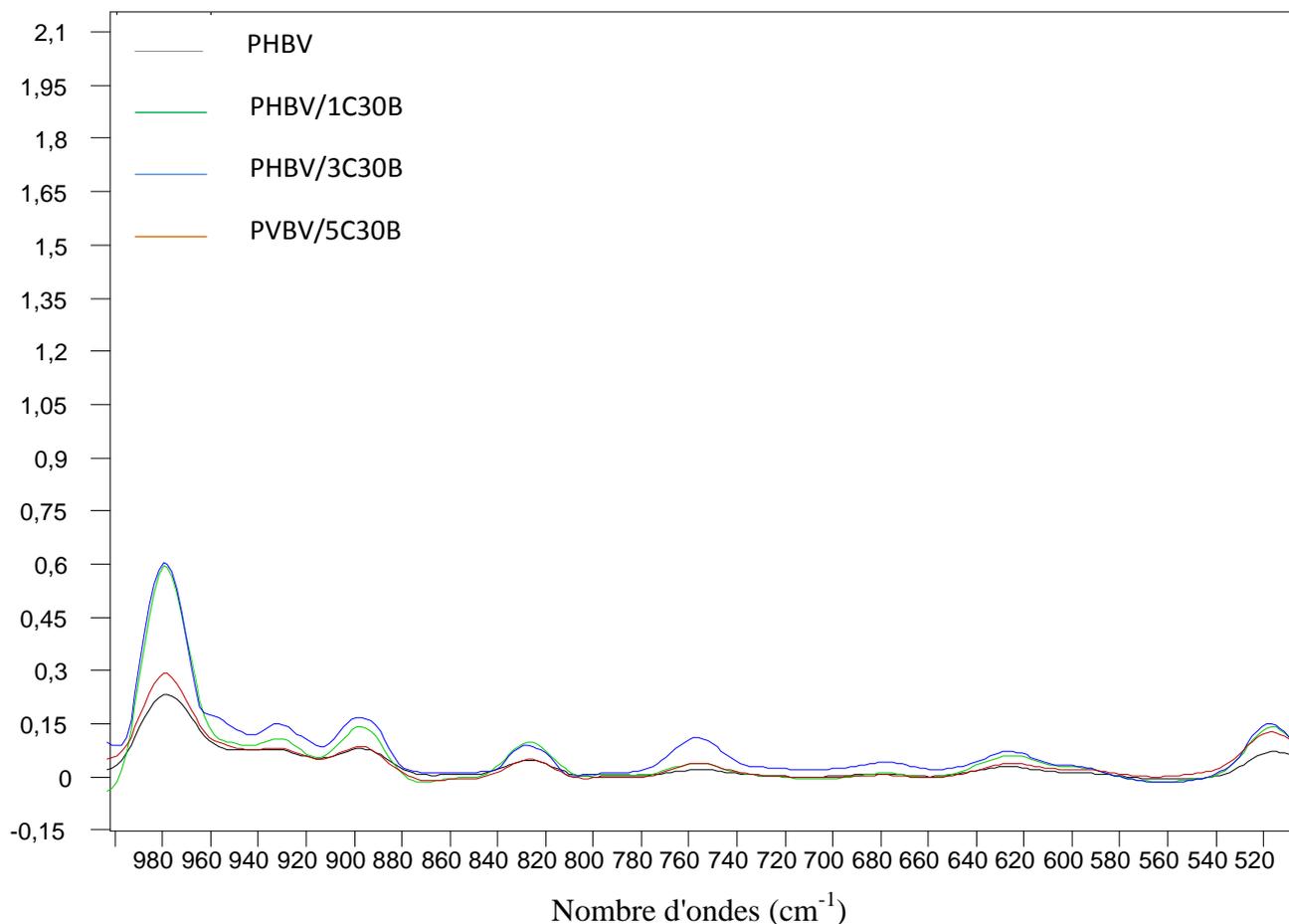


**Figure 27:** Spectres IR-TF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 2700 - 3900  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 28:** Spectres IR-TF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région des carbonyles.

Abs



**Figure 29:** Spectres IRT-F du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'influence de l'ajout de la nanocharge à la matrice PHBV a été étudiée par spectroscopie IR-TF afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire. De la même manière que pour les spectres du PHBV pur l'analyse des spectres IR-TF enregistrés sur les films nanobiocomposites, montre une grande similitude avec celui du PHBV pur. En effet, on remarque la même allure des différents spectre indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présences. Ceci est clairement montré en figure 27 (a), (b) et (c) qui correspondent aux spectres enregistrés respectivement sur les échantillons nanobiocomposites PHBV/C30B (chargés à 1, 3 et 5% en masse), dans les trois régions, à savoir région: (a): 3600 et 2700  $\text{cm}^{-1}$ , (b): 1900-1600 $\text{cm}^{-1}$  et (c): 1500-800 $\text{cm}^{-1}$ .

La comparaison des différents spectres de nanobiocomposites PHBV/C30B avec celui du film PHBV pur révèle que la position des bandes d'absorption en présence de la cloisite 30B n'est pas modifiée. Cependant, on observe des bandes d'intensité plus élevée pour les films nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge. Les résultats IR-TF montrent aussi que les bandes d'absorption augmentent régulièrement avec le taux de charge. En général, l'ajout de la charge n'influence pas trop sur la structure chimique du PHBV.

#### IV.1.4. Evolution des propriétés thermiques

##### IV.1.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le tableau IX rapporte les valeurs de températures de fusion ( $T_f$ ), de cristallinité ( $T_c$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ ) et du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/cloisite 30B (chargés à 1, 3 et 5% en masse).

Les résultats du Tableau IX indiquent que la présence de la C30B ne semble pas modifier la température de transition vitreuse et la température de fusion, ce qui semble en accord avec les résultats rapportés en littérature [81-83]. Par contre, le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) des échantillons nanobiocomposites est plus faible que celui du PHBV pur et diminue graduellement avec l'augmentation du taux de nanocharge. L'explication pourrait être une diminution de l'arrangement des chaînes PHBV lorsque le taux de Cloisite 30B augmente [84-87].

**Tableau IX:** Valeurs de  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $T_g$  et  $\chi_c$  obtenus par DSC des échantillons du PHBV et de nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge.

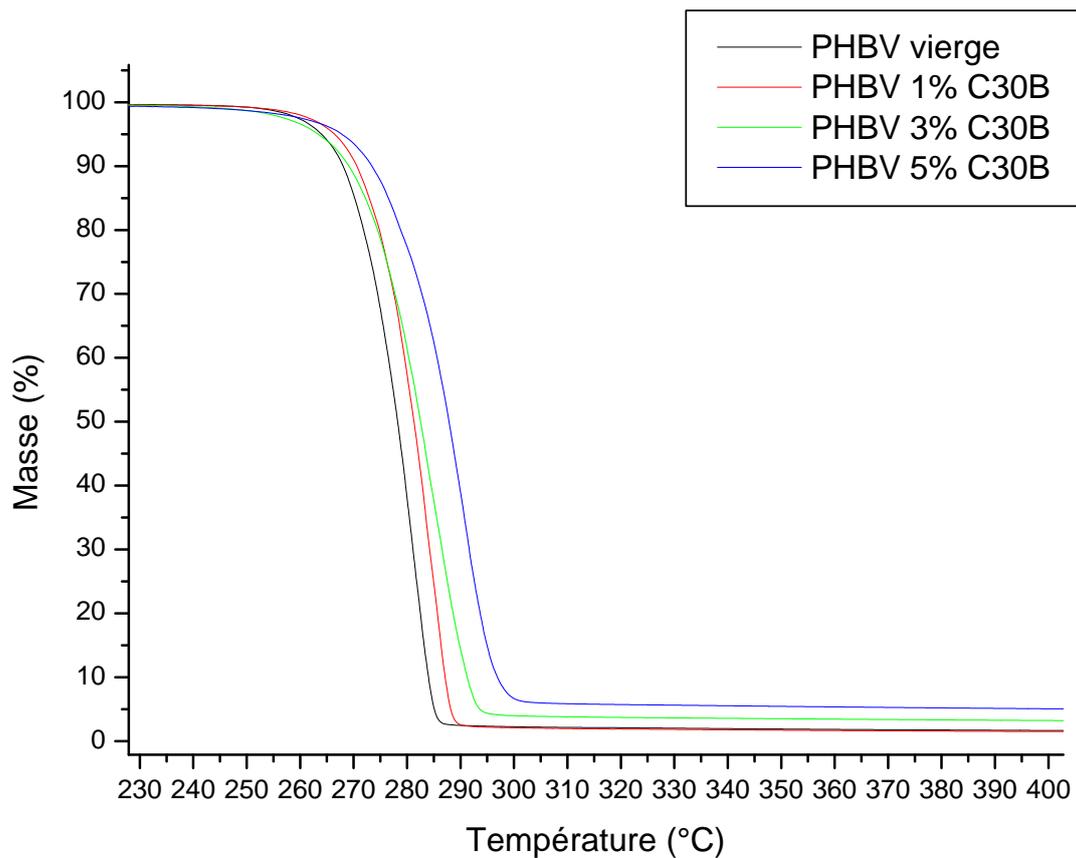
Formulations	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\chi_c$ (%)
PHBV	169,01	115,84	1,84	70
PHBV/1C30B	170,38	116,70	1,52	63
PHBV/3C30B	169,62	117,43	/	49
PHBV/5C30B	168,73	117,38	-3,31	61

#### **IV.1.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les figures 30 et 31 présentent les thermogrammes ATG et DTG respectivement, pour les nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charges 2,5 ; 5 et 7% en masse et comparés avec ceux du PHBV vierge.

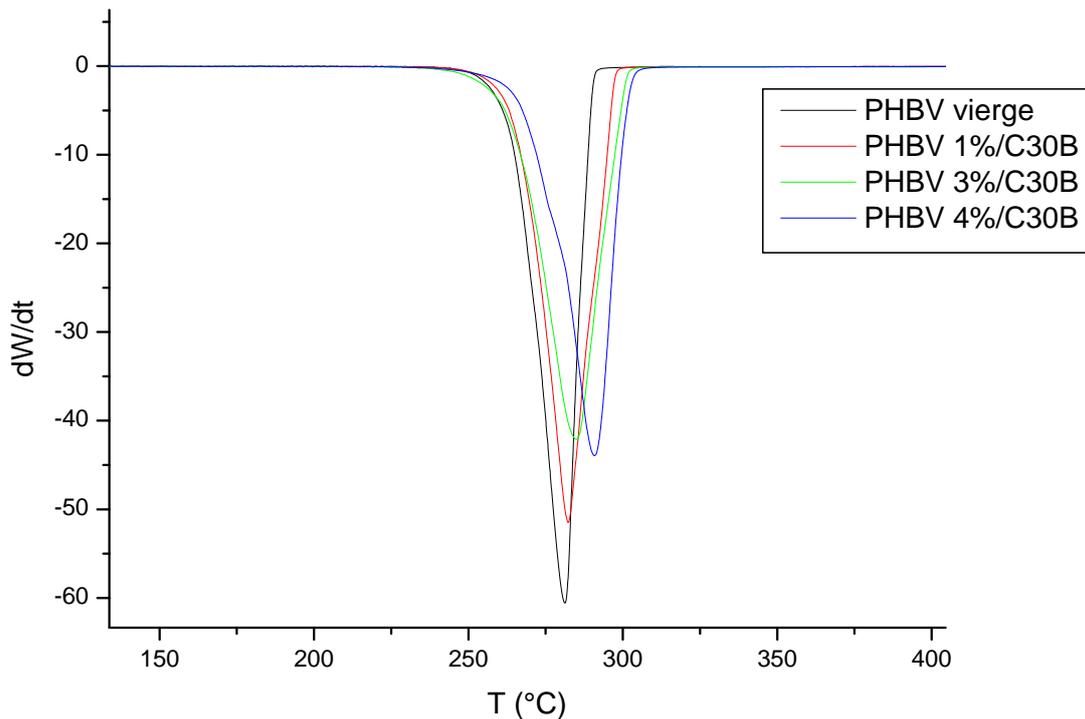
En figure 30, pour des températures inférieures à 400 °C, l'allure générale des courbes de tous les échantillons est identique où on constate un seul palier de stabilité qui s'étale de la température ambiante jusqu'à la température de début de décomposition où la perte de masse est quasiment nulle. Au-delà de la température de début de décomposition, l'allure des thermogrammes montre un processus de dégradation en une étape du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de décomposition.

En figure 31 on constate également une nette amélioration de la tenue thermique des nanobiocomposites PHBV/C30B comparée à celle du polymère. La plupart des auteurs [76-78], attribue cette amélioration de la tenue thermique l'effet barrière joué par les nanoplaquettes d'argile qui empêchent le dégagement et le départ des gaz de volatilisation issus de la décomposition du polymère, ainsi que la transmission lente de la chaleur du milieu extérieur limitant ainsi la décomposition rapide du matériau.



**Figure 30:** Thermogrammes de perte en masse du PHBV et des nanobiocomposites à différents taux de charge ( 1, 3 et 5% en masse de C30B).

Lorsque le taux de nanocharge augmente, cet effet barrière est amplifié, d'où une tenue thermique croissante. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés par plusieurs auteurs sur des nanobiocomposites à matrice PHBV.



**Figure 31:** Thermogrammes DTG de perte en masse du PHBV et des nanobiocomposites à différents taux de charge ( 1, 3 et 5% en masse de C30B).

Le tableau X regroupe les différentes propriétés thermiques des échantillons nanobiocomposites, telles que, la température de début de décomposition correspondant à 10% de perte de masse  $T_{d10\%}$ , la température correspondant à 50% de perte de masse ( $T_{d50\%}$ ) et le taux de résidu.

D'après le tableau X, on note que la température de début de décomposition du PHBV vierge est de 257 °C, qui est en accord avec les valeurs rapportés en littérature [40-44]. Toutefois, l'incorporation de la Cloisite 30B dans le PHBV permet d'accroître la  $T_{d10\%}$  de 6, 3 et 10°C des nanobiocomposites chargés de 1, 3 et 5% en masse respectivement. On constate également d'après les résultats présentés dans le tableau X, une nette amélioration de la tenue thermique des nanobiocomposites PHBV/C30B comparée à celle du PHBV. En effet, une augmentation de la stabilité thermique est enregistrée pour l'ensemble des nanobiocomposites élaborés à base de PHBV comparé à la matrice seule.

**Tableau X:** Résultats ATG du PHBV vierge et des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents taux de charge.

Formulations	T <sub>d10%</sub> (°C)	T <sub>d50%</sub> (°C)	Résidu à 600°C (%)
PHBV	257.78	278.23	1.02
PHBV/1C30B	263.48	281.26	1.02
PHBV/3C30B	260.01	282.51	2.76
PHBV/5C30B	267.94	287.83	4.48

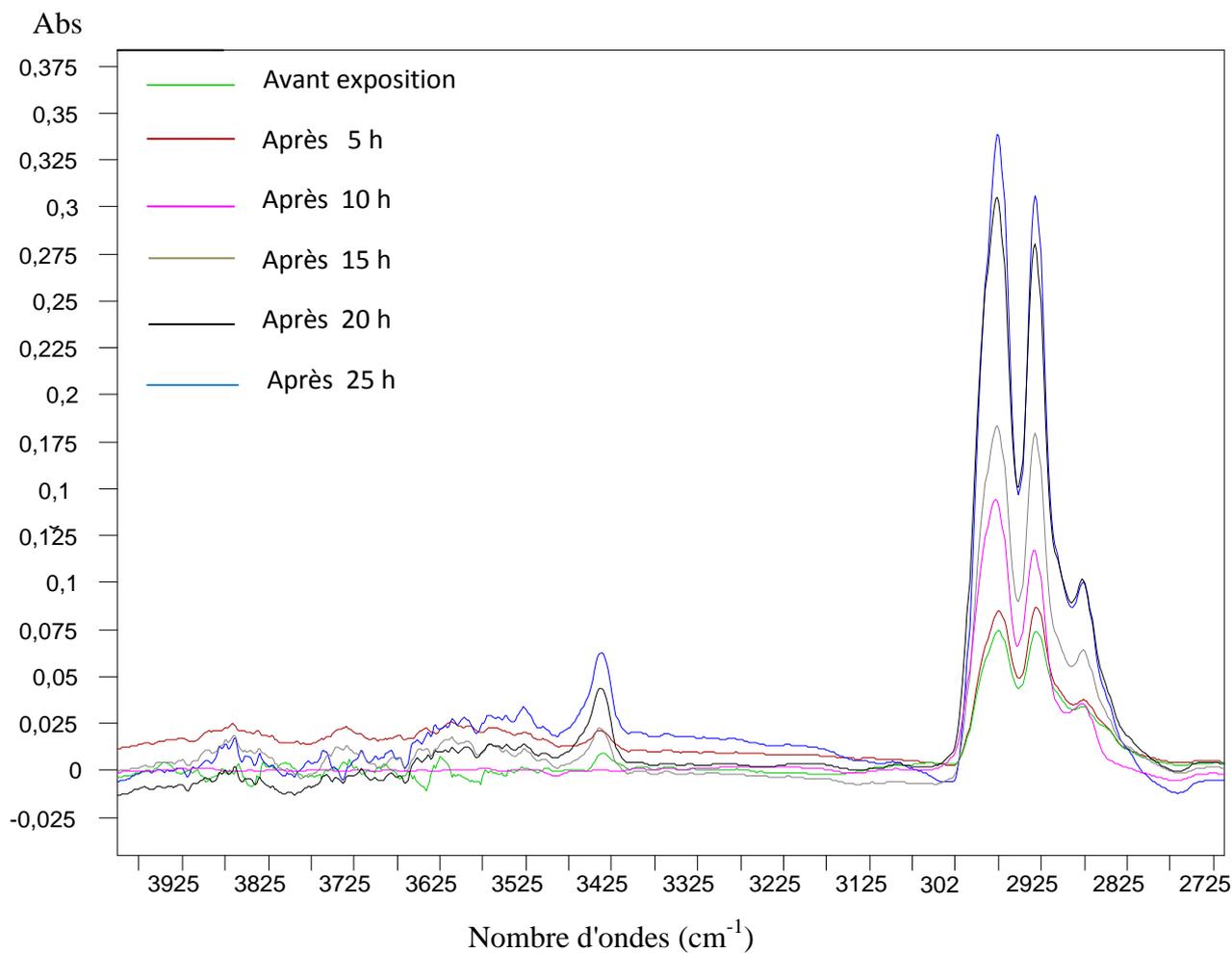
Le poids résiduel après décomposition complète des nanobiocomposites PHBV/C30B augmente avec la teneur en argile [77]. Cette augmentation est due à la matière inorganique qui ne s'est pas dégradée.

## IV.2. Hydrolyse du PHBV vierge et du nanobiocomposite PHBV/5C30B

L'hydrolyse des films dans la solution de NaOH va causer une série de modifications dans la nature chimique des nanobiocomposites : apparition d'espèces chimiques, disparition d'autres etc. Ainsi qu'une variation de masse molaire, sans oublier les changements extérieurs (couleur, texture etc...). Notre travail dans cette partie consistera à établir ces modifications et aussi à étudier l'influence de la charge incorporée sur le vieillissement.

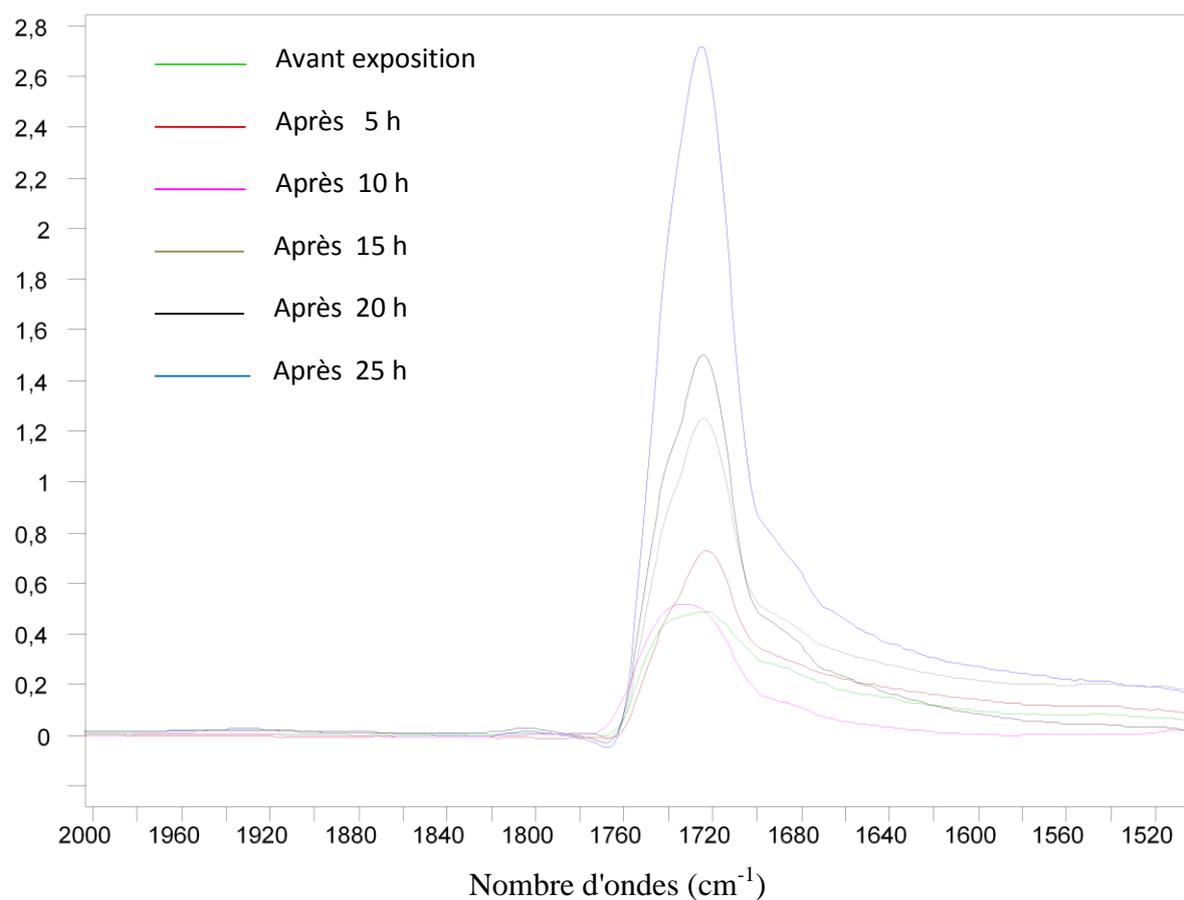
### IV.2.1. Analyse de la structure chimique par IR-TF du PHBV vierge après hydrolyse

Les spectres IR-TF du PHBV vierge (figures 32, 33 et 34) enregistrés dans trois régions différentes, respectivement avant hydrolyse et après 5, 10, 15, 20 et 25 heure d'immersion dans la solution de NaOH, les spectres montrent que la structure chimique du polymère est affectée. En effet nous pouvons observer une augmentation de l'intensité de l'absorbance des pics à  $1720\text{cm}^{-1}$ , ce qui suggère la formation de groupements carbonyle de type cétone et instauration  $\alpha, \beta$ .

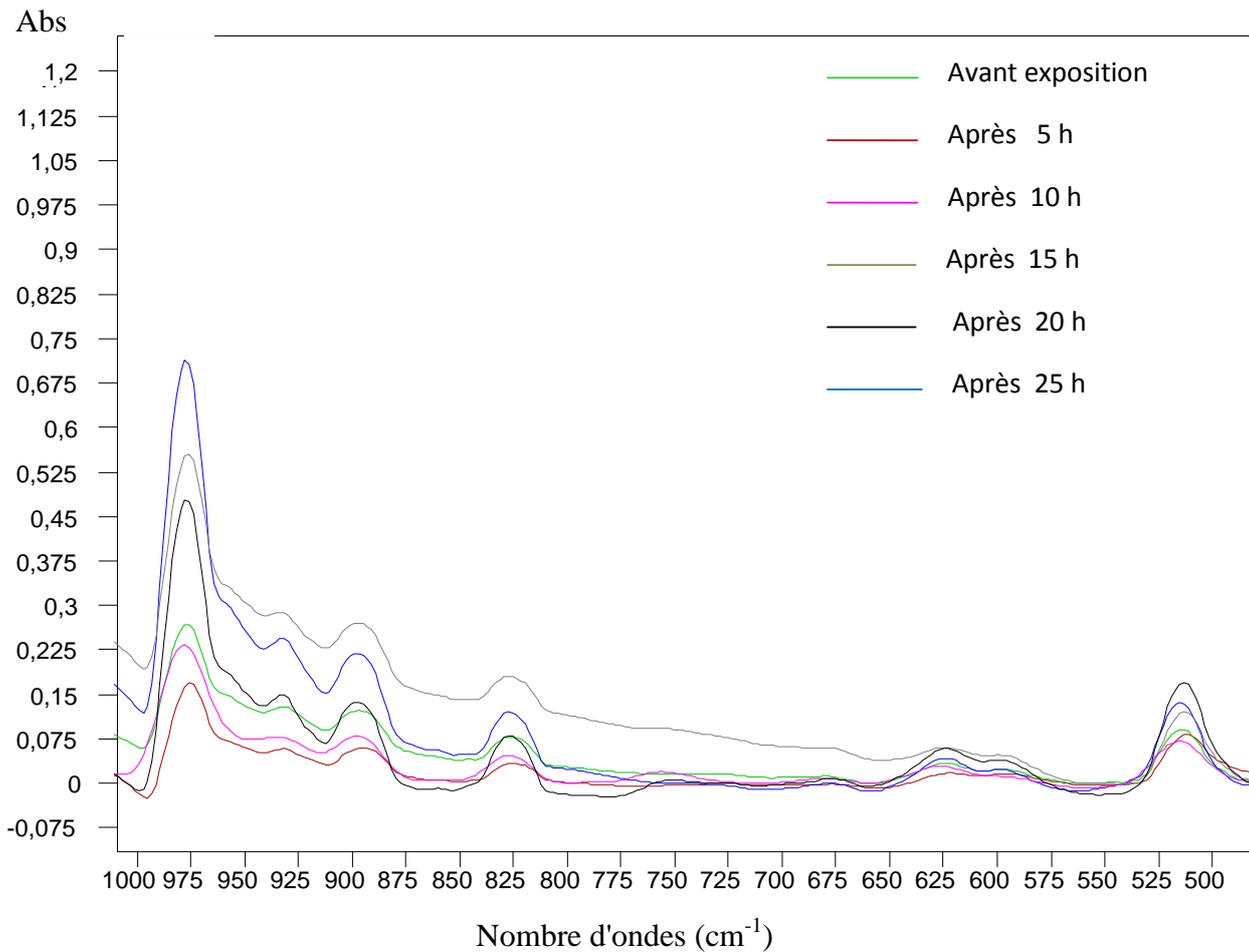


**Figure 32:** Spectres IR-TF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5,10,15,20 et 25 h d'exposition dans la dans la région 2700 - 3900 cm<sup>-1</sup>.

Abs



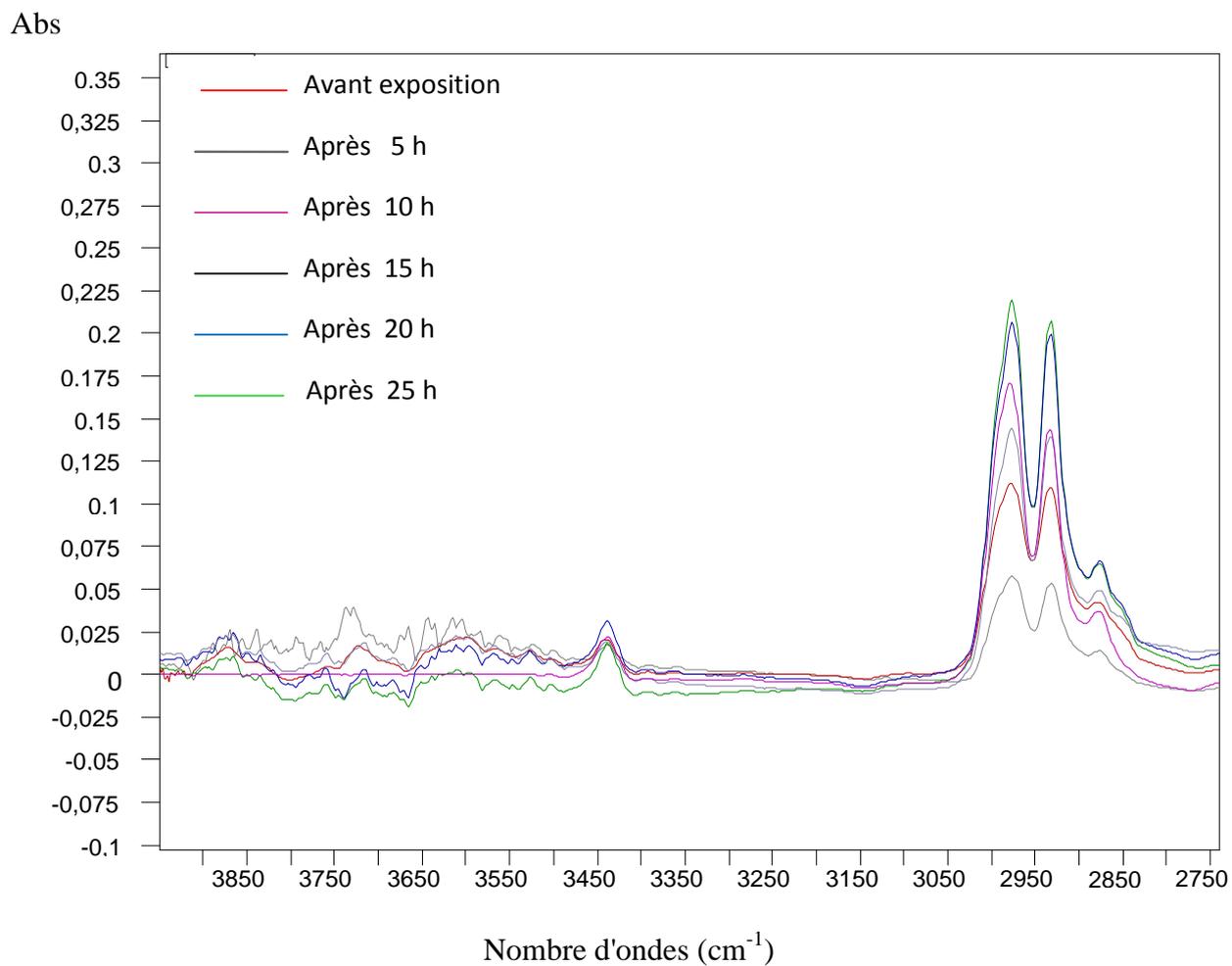
**Figure 33:** Spectres IR-TF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5,10,15,20 et 25 h d'exposition dans la région carbonyle.



**Figure 34:** Spectres IR-TF du PHBV vierge avant hydrolyse et après 5,10,15,20 et 25 h d'exposition dans la région 500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

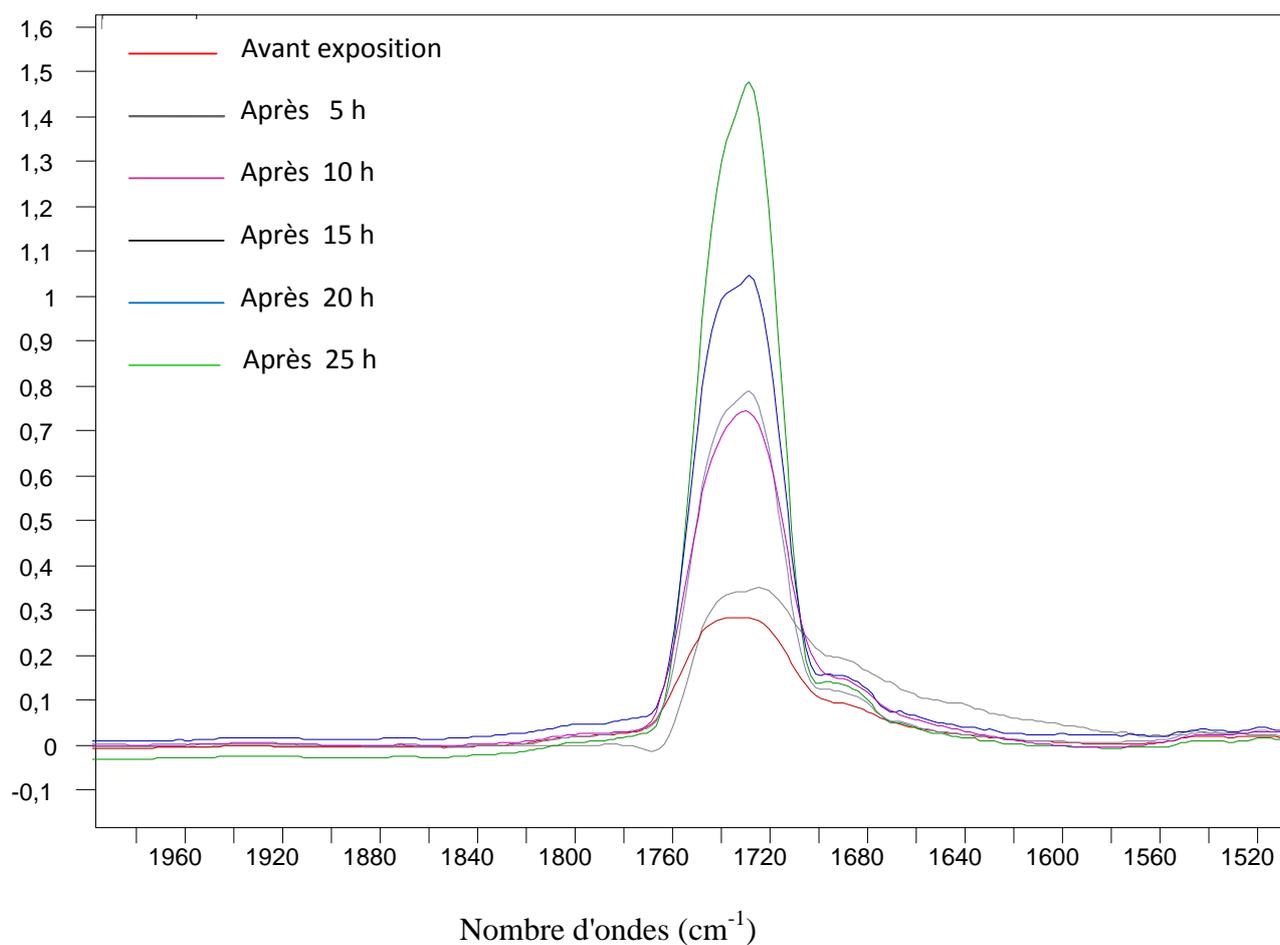
#### IV.2.2. Analyse de la structure chimique par IR-TF du PHBV/5C30B après hydrolyse

Pour les nanobiocomposites, ici seul le cas PHBV/5C30B est présenté en figure 35, 36 et 37, nous remarquons les mêmes changements structuraux que dans le cas du PHBV vierge, mais avec une intensité plus importante, ce qui signifie que le processus de vieillissement est plus important en présence de la charge (voir figure 37).

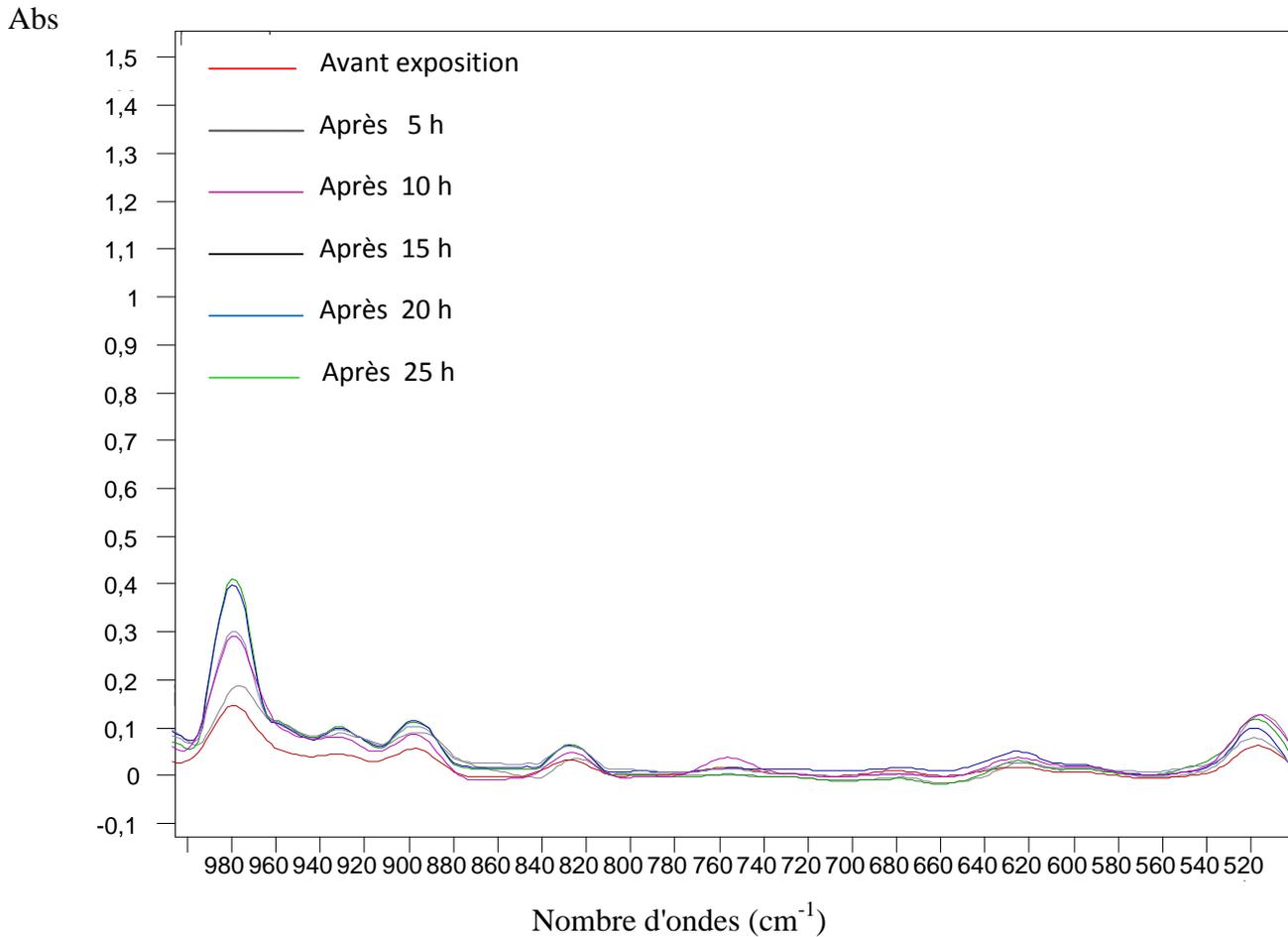


**Figure 35:** Spectres IR-TF du PHBV/5C30B avant hydrolyse et après 5, 10, 15, 20 et 25 h d'exposition, dans la dans la région 2700 - 3900  $\text{cm}^{-1}$ .

Abs

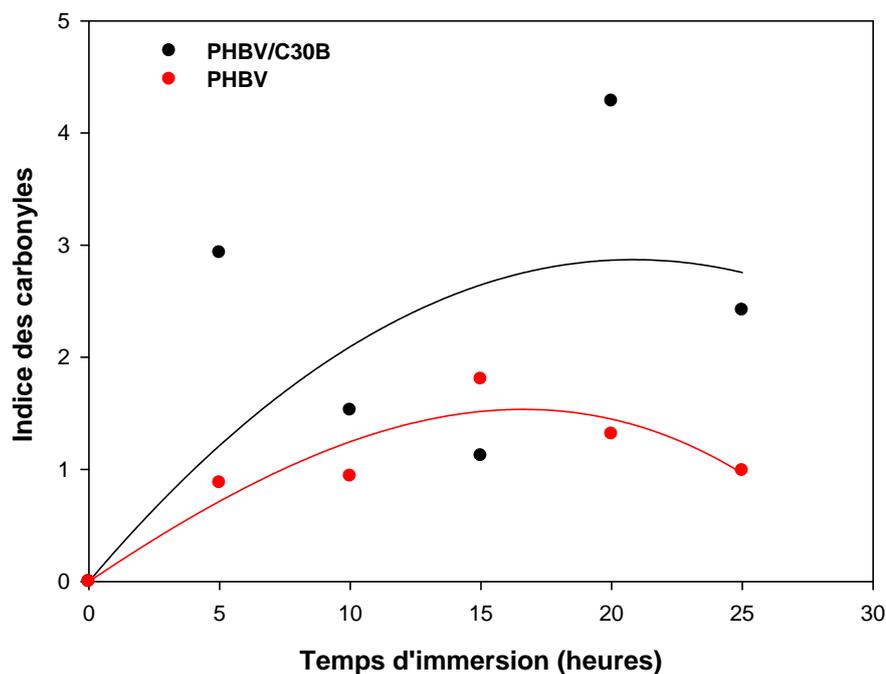


**Figure 36:** Spectres IR-TF du PHBV/5C30B avant hydrolyse et après 5,10,15,20 et 25 h d'exposition dans la région carbonyle.



**Figure 37:** Spectres IR-TF du PHBV/5C30B avant hydrolyse et après 5,10,15,20 et 25 h d'exposition dans la région 500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Mais ces changements ne nous renseignent pas directement sur la cinétique de dégradation, c'est pour cela que l'indice de carbonyle IC, qui est la quantité de carbonyle produite, peut être directement corrélée avec la dégradation du polymère. Son évolution en fonction du temps d'exposition, présentée sur la figure 38, peut donc nous renseigner sur la cinétique de dégradation.



**Figure 38:** Evolution de l'indice carbonyle en fonction de la durée d'exposition.

Les résultats de l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'immersion pour le PHBV et PHBV/5C30B sont indiqués en figure 38. On constate sur cette dernière que l'indice des carbonyles augmente en fonction du temps d'immersion dans la solution alcaline pour le PHBV et le nanocomposite PHBV/C30B et ce dès le début de l'immersion. En effet, on remarque l'absence de la période d'induction. Cette augmentation est cependant plus marquée pour la formule nanobiocomposite en comparaison au PHBV vierge. Cela signifie que la présence de la nanocharge accélère le processus de dégradation du PHBV. L'effet catalytique de la nanocharge peut s'expliquer par la plus grande sensibilité du nanobiocomposite à la dégradation hydrolytique en raison d'une part du taux de cristallinité plus faible, et d'autre part au caractère hydrophile qui favorise la pénétration des molécules  $\text{OH}^-$  au sein de la matrice PHBV et ainsi l'hydrolyse des liaisons ester. Des résultats similaires ont été observés par **Buzarovska et coll** [57], sur des nanobiocomposites PHBV/ $\text{TiO}_2$  et PHBV/Cellulose triacétate, respectivement.

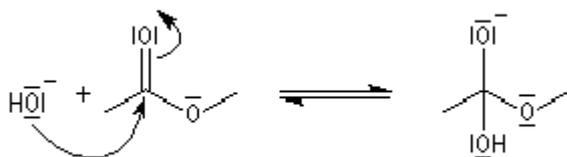
#### IV.2.4. Mécanismes d'hydrolyse

L'hydrolyse des esters est également perçue comme une réaction de saponification, en milieu basique, le produit final est l'ion carboxylate. Les ions  $\text{OH}^-$  ne sont pas des catalyseurs

car ils sont consommés dans la réaction, la transformation est totale. Le mécanisme adéquat serait donc le suivant :

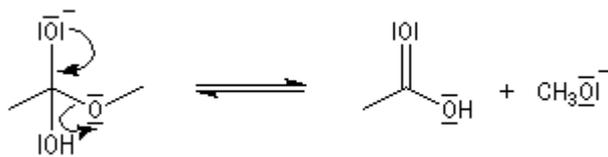
- Première étape :

Addition de l'ion hydroxyde sur le groupe carboxyle de l'ester avec formation d'un intermédiaire tétraédrique. Cette étape biomoléculaire est cinétiquement déterminante. Comme les ions hydroxydes sont de bien meilleurs nucléophiles que l'eau, la saponification est plus rapide que l'hydrolyse [87] ;



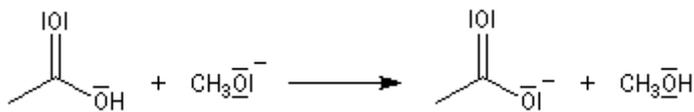
- Deuxième étape :

Fragmentation de l'intermédiaire tétraédrique avec élimination d'un ion éthanoate ;



- Troisième étape :

Déprotonation de l'acide carboxylique par l'ion éthanoate avec formation d'un ion carboxylate. Cette réaction quantitative rend la transformation globale totale.



## **Conclusion**

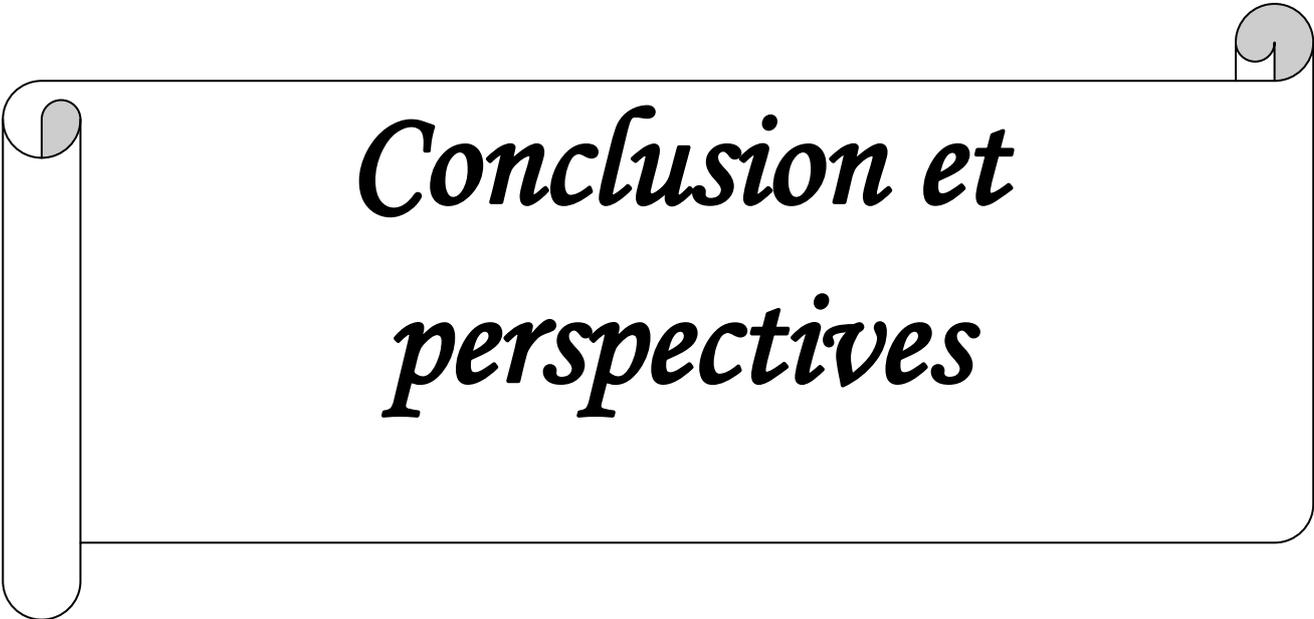
Ce travail a pour objectifs l'élaboration des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B à différents taux de charge (0, 1, 3 et 5% en masse) par voie fondue et l'étude de l'effet du vieillissement par hydrolyse sur la structure chimique du nanobiocomposite PHBV/5C30B.

Au terme de ce travail, on tire les conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X a révélé l'obtention de structures microcomposite pour les échantillons PHBV/1, 3, 5C30B en masse.
- Les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage confirment les résultats de DRX, et montrent l'apparition d'agrégats de tailles voisinent de 2  $\mu\text{m}$  dont le nombre augmente en fonction du taux de charge.
- La DSC a révélée que l'ajout de la nanocharge n'affecte pas les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse. Cependant, on note une diminution du taux de cristallinité dans les nanobiocomposites par rapport au PHBV vierge.
- La stabilité thermique évaluée par ATG a montrée une augmentation de la température de début de dégradation avec l'ajout de la nanocharge. Celle ci augmente de 10°C pour le nanobiocomposite PHBV/5C30B.
- La présence de la nanocharge dans la matrice PHB n'affecte pas sur le mécanisme de dégradation par hydrolyse du PHBV, mais joue un rôle catalytique en accélérant la formation des groupements carbonyles.

## **PERSPECTIVES**

Nous avons montré dans notre travail que la présence de la Cloisite 30B dans la matrice PHBV inhibe le phénomène de dégradation des nanobiocomposites, Il est nécessaire d'aller plus loin dans les investigations pour mieux cerner les résultats obtenus, on peut notamment envisager d'étudier le vieillissement sur une période plus longue pour avoir des résultats concluants, ainsi que d'enrichir l'étude en utilisant d'autres méthodes de caractérisation tel que les tests mécaniques, MET...etc.



*Conclusion et  
perspectives*

1. **A.O. BETANCOUR.** Thèse : « *Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse* ». Université du Québec à Montréal, 2008, 135p.
2. **Club materiaux.** « *Le vieillissement des polymères* » LEEE, laboratoire d'essais et d'évaluation en environnement.2003.
3. **H. ATTAYEBI .**Thèse : « *Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie* ». Université Laval Québec.2011.
4. **N. JOUAULT.** « *Nanocomposites silice/polymère* ». Thèse. université de Bretagne sud. 2009.
5. **M. Alexandre, P. Dubois,** Mater. Sci. Eng., 28, 1, 2000.
6. **B. BELLONCLE.** Thèse « *Synthèse, dégradation et bio-propriétés du polyglyoxylate d'éthyle* » INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN. 2008.
7. **Z. SAADI.** Thèse : « *Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères* ». Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques. 2008.
8. **ADEME.** « *Matériaux polymères biodégradables et applications* » Note de Synthèse II .2006.
9. **L. Avérous , E. Pollet .** « *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology* », Springer-Verlag London. 2012.
10. **T. Keshavarz , Ipsita Roy .**« *Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda* » journal of Current Opinion in Microbiology. 2010.
11. **C. Vasile, G. Zaikov.** « *Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems* » 2012.
12. **S. Chanprateep.** « *Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates* » Journal of Bioscience and Bioengineering.2010.
13. **A. Pich et coll.** « *Preparation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) particles in O/W emulsion* ». Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology, Germany.
14. **E. Pollet , L. Averous .**« *Production, Chemistry and Properties of Polyhydroxyalkanoates* » LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.

15. **L. Dufosé , A. Latrassé , H. E. Spinnler.** « *Importance des lactones dans les arômes alimentaires : structure, distribution, propriétés sensorielles et biosynthèse* ». Science des aliments. 1994. 14 : 17-50.
16. **A. LONGIERAS.** « *Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost* ». Université de Reims Champagne Ardenne, 2005.
17. **M. BOUCHAAR.** Thèse : « *Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques* ». École Polytechnique de Montréal.2011.
18. **S. Cailler, S. Hennin.** « *Minéralogie des argiles tome II (classification et nomenclature)* » Technique et documentation, (1982).
19. **G. PHILIPONNAT, B. HUBERT.** « *Fondations et ouvrages en terre* », pp21-32(2007).
20. **P.BORDES.** *Nano-biocomposites : «Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites»* . Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2007, 246p.
21. **S. BENDOUCHE.** « *Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture* ». Mémoire de magister. Université de Boumerdes (2009).
22. **L. AMIROUCHE.** « *Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes* ». Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri (TIZI-OUZOU). (2011).
23. **A. ILLAIK.** Thèse : « *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL)* ».2012.
24. **Maiti, P., Batt, C.A., GIANNELIS, E.P.** « *Renewable plastics: Synthesis and properties of PHB nanocomposites*», Polymeric Materials Science and Engineering, 2003.
25. **Lim, S. T., Hyun, Y.H., Lee, C.H., Choi, H.J.** « *Preparation and characterization of microbial biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/ organoclay nanocomposite*», Journal of Materials Science Letters, 2003.
26. **Choi, W. M., Kim, T.W., Park, O. O., Chang, Y. K., Lee, J.** « *Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites* », Journal of Applied Polymer Science, 2003.

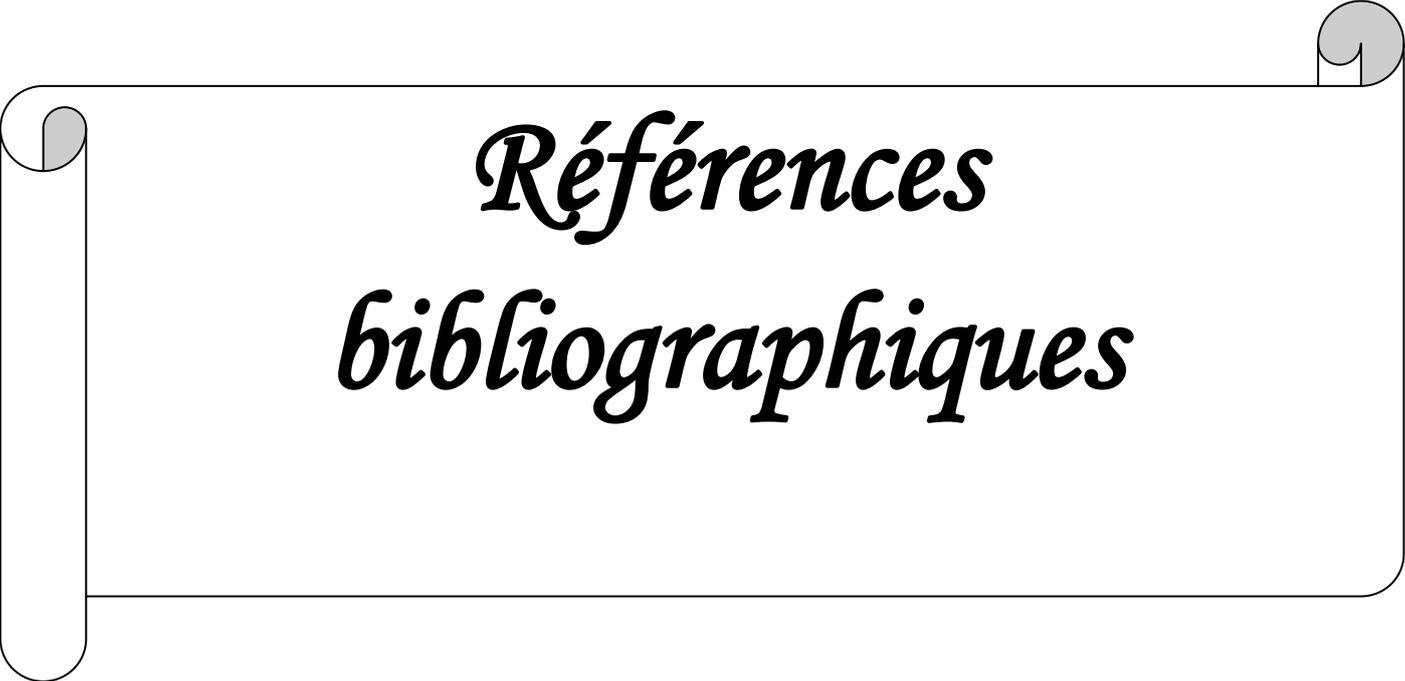
27. **Chen, G. X., Hao, G.J., Guo, T. Y Song, M.D., Zhang, B. H.** « *Structure and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/clay nanocomposite* », Journal of Material Science Letters, 2002.
28. **Chen, G. X., Hao, G.J., Guo, T. Y Song, M.D., Zhang, B. H.** « *Cristallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposite* », Journal of Material Science Letters, 2004.
29. **Wang, S., Song, C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., Zhang, B., Takeuchi, S.** « *Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite* », Polymer Degradation and Stability, 2005.
30. **A. Seyni.** « *Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage* ». Institut national Polytechnique de Toulouse, 2008.
31. **F. Assassi :** « *Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée a stabilité thermique améliorée* ». Mémoire de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Mohammed BOUDIAF) .2010.
32. **J. Verdu .** « *Vieillissement physique des plastiques* ». Techniques de l'ingénieur, 2002.
33. **E. Richaud, J. Verdu .** « *Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation* ». Techniques de l'ingénieur, 2011.
34. **J.Verdu,** « *Vieillissement plastiques* », Edition AFNOR, Paris 1984.
35. **L. Douminge.** « *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence* ». Université de La Rochelle, 2010, 151p.
36. **J. Verdu.** « *Différents types de vieillissement chimique des plastiques* ». Techniques de l'ingénieur, 2002.
37. **X. Buch.** « *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde* ». Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000, 240p.
38. **L. Monney .** « *Photovieillissement* ». [www.membres.multimania.fr](http://www.membres.multimania.fr).

39. **D.Wyart.** « *Les polymères biodégradables* ». Techniques de l'ingénieur, 2007.
40. **El Hadji Babacar.** « *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose* ». Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008, 218p.
41. **ADEME.** « *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables* ». note de synthèse N°1, 10/03/05.
42. **H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois.** « *Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique* ». Biotechnologie Agronomie Société et Environnement, 2006.
43. **G. Castelan.** « *Polymères biodégradables* ». *Techniques de l'ingénieur*, 2012.
44. **N. Quelenis.** « *Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation* ». Fiche technique emballage, Avril 2008 N°45.
45. **M. Bourgeois.** « *Fibres agrosourcées* ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
46. **E. Richaud, J. Verdu.** « *Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation* ». Techniques de l'ingénieur, 2011.
47. **J. Verdu.** « *Action de l'eau sur les plastiques* ». Techniques de l'ingénieur, 2000.
48. **E.Richaud,** « *Durabilité des géotextiles en polypropylène* », thèse de doctorat, école nationale supérieure d'art et métiers.2006.
49. **B.Mortaigne,** « *Vieillissement des composites (mécanisme et méthodologie d'étude)* », Technique de l'ingénieur, Réf.AM 5320.
50. **J.L.Philipart, C.Sinturel, J.L.Gardette,** « *Influence of light intensity on the photooxydation of polypropylene* », polymer degradation and stability, 58, 1997.
51. **J.L.Philipart, C.Sinturel, R.Arnaud, J.L.Gardette** « *Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxydation of polypropylene* », polymer degradation and stability, 64, 1999.
52. **Ph.Eurin, J.Ch, Marechal R.Cope,** « *Prévoir la durabilité des polymères, obstacles et limites* », caoutchoucs et Plastiques. 1985.

53. **S.Rouif**, « *Modifications physico-chimiques des plastiques par ionisation* », technique de l'ingénieur. Ref.AM 3039.
54. **J.Zhang , D. D. Jiang , C. A. Wilkie** , « *Fire properties of styrenic polymer clay nanocomposites based on an oligomerically-modified clay* » , Polymer Degradation and Stability , 2006 .
55. **M.Kaci , H.Djadjelli, T. Boukadami**, « *Study of the effect of gamma irradiation on the structure properties of metallocene linear low density polyethylene containing hundred amines* » , Polymer bulletin, 2007 .
56. **S. Kachbi**, « *Etude de la cinétique d'oxydation des nanocomposites polystyrene (PS)/cloisite 15A en photooxydation accélérée et sous irradiation gamma* ». Mémoire de magister. Université A-Mira de Bejaia, 2008.
57. **D. APPERT**. « *1 jour, 10 ans, 100 ans... longévité des polymères* ». 2007.
58. **Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, et coll.** Macromolécules 1990, 23, 26–31.
59. **Y. Marois, Z. Zhang, M. Vert, et coll.** J. Biomed. Mater. Res. 2000, 49, 216–224.
60. **F. V. Leimann et coll.**, « *Hydrolysis of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Nanoparticules* » J. APPL. POLYM. SCI. 2012.
61. **A.Buzarovska et coll.** << *poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/Titanium Dioxide Nanocomposites Degradation Study*>> journal of applied polymer science.2009.
62. **T. Freier, C. Kunze, C. Nischan, et coll.**, Biomaterials 2002, 23, 2649–2657.
63. **A. C. Albertsson, S. Karlsson**, Acta Polym. 1995, 46, 114–123.
64. Fiche technique ENMAT™ Thermoplastics Resin Y1000P. 29/12/2011.
65. Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
66. Fiche technique de la Cloisite 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.[http :// WWW.scprod.com/](http://WWW.scprod.com/).
67. **K.C.A. Smith, Charles Oatley**: Pioneer of scanning electron microscopy, EMAG '97 Proceedings, IOP Publishing Lt, 1997.

68. **J.L. Gardette.** « *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique* ». Techniques de l'ingénieur, 1998.
69. **J.A. Dean,** « *The Analytical Chemistry Handbook* », New York, McGraw-Hill, 1995, p. 15.1–15.5.
70. **E. Pungor.** « *A Practical Guide to Instrumental Analysis* », 1995, p. 181–191.
71. **A. R. Ramdan, A.M.K. Esawi, A. A. Gawad.** « *Effect of ball milling on the structure of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B)* ». Applied Clay Science, 2010, (47): p. 196–202.
72. **R. M. Da Silva, M. Thiré, L.C. Arruda, L. S. Barreto.** « *Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgate Nanocomposites* ». Materials Research, 2011, 14(3): p. 340–344.
73. **W. Huang, Y. Wang, L. Ren, C. DU, X. Shi.** « *A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate* ». Materials Science and Engineering, 2009, (C 29): p. 2221–2225.
74. **C. Mei-Ling, S. YI-Ming.** « *Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions* ». Polymer. 2009, (50): p. 5298–5307.
75. **Larissa N Carli, Janaina S Crespo, Raquel S Mauler.** « *PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties* ». Composites part A, 2011, p. 1601–1608.
76. **R. VAIA, E.Giannelis .** « *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment* ». Macromolecules, 1997, 30(25): p. 8000–8009.
77. **P. Bordes, E. Hablot, E. Pollet, L. Avérous.** « *Effet de organomodifiés argile sur la dégradation des polyhydroxyalcanoates* » Polym Degrad Stab, 94 (5) (2009), pp 789-796.

78. **J. Li, M. F Lai, J. Liu.** « *Control and Development of Crystallinity and Morphology in Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate)/Poly(propylenecarbonate) Blends* ».2005.
79. **Y. KE, Y. J. Wang, L. Renb, Q. C ZHAO, W. Huang.** «*Modified PHBV scaffolds by in situ UV polymerization: Structural characteristic, mechanical properties and bone mesenchymal stem cell compatibility* ». Acta Biomaterialia, 2010, (6): p. 1329–1336.
80. **Yun-Xuan Weng, Xiu-Li Wang, Yu-Zhong Wang.** « *Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions*». Polymer testing, 2011, (30) : p. 372–380.
81. **M. Gardette, S. Thérias, J. L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois,** Polym. Degrad. Stab., 96, 616, 2011.
82. **A. Rivaton,** Polym. Degrad. Stab., 41, 297, 1993.
83. **T. Grosstete, A. Rivaton, J.L. Gardette, C.E. Hoyle, M. Ziemer, D.R. Fagerburg,** Polym., 41, 3541, 2000.
84. **S. Bocchini, K. Fukushima, A. Di Blasio, A. Fina, A. Frache, F. Geobaldo,** Biomacromol., 11, 2919, 2010.
85. **S. Belbachir, F. Zairi, G. Ayoub, U. Maschke, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, M. Benguediab, J. M. Lefebvre, J. Mech. Phys. Sol.,** 58, 241, 2010.
86. **S. SolarSKI, M. Ferreira, E. Devaux,** Polym. Degrad. Stab., 93, 707, 2008.
87. **TM. Wu, CY. Wu,** Polym. Degrad. Stab., 91, 2198, 2006.
88. **L. SAMBHA'A** « *Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA. effet de la dégradation hydrothermale* » thèse de doctorat, UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE, 2011.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

*Références  
bibliographiques*

## **Résumé :**

L'élaboration du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/C30B à différents pourcentages massiques (1, 3 et 5%) a été suivie par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et par analyse thermogravimétrique (ATG). La dégradation du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et du nanobiocomposite PHBV/5C30B, a été étudié durant une période de 25H dans une solution de NaOH (1N). Les effets de ce vieillissement accéléré ont été suivis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), Les résultats expérimentaux montrent que la morphologie prédominante est la morphologie microcomposite et montrent aussi que la présence de l'argile augmente le taux de dégradation du PHBV.

**Mots clés :** PHBV, argile, nanobiocomposite, vieillissement accéléré.

## **Abstract:**

The elaboration of the virgin poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) and nanobiocomposites PHBV / C30B with various mass percentages (1, 3 and 5 %) was followed by X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscope(SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).The degradation of the virgin poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) and nanobiocomposite PHBV/5C30B, was studied during one period of 25H in a NaOH solution (1N); The effects of this accelerated ageing were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The experimental results show that prevalent morphology is morphology microcomposite and also show that the presence of clay increases the rate of degradation of the PHBV.

**Keywords:** PHBV, clay, nanobiocomposite, accelerated ageing.