

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

Université Abderrahmane Mira- Bejaia
Faculté de Sciences Exactes
Département de Chimie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Chimie
Option : Chimie des Matériaux

Thème

**Effets de la Cloisite30B sur les propriétés de
Biocomposite Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-
Hydroxyvalerate)/Farine de Grignon d'Olive**

Elaboré par : Encadré par :

TIGHRINE Djamila

PrKACI Mustapha

M^{elle}HASSEINI Leila

Promotion: Juin2014

REMERCIEMENTS

Je commence tout d'abord par remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience pour pouvoir mener ce travail à terme.

*Je remercie également mon promoteur **M^r KACI Mustapha** pour m'avoir guidé afin de voir ce travail aller à sa fin.*

*J'exprime mes vifs remerciements à **M^{lle} Leila HASSEINI** pour avoir mis à mon disposition tous les outils et moyens nécessaires pour réaliser ce travail.*

*Mes sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger mon travail, et **M^r BOUKEROU**.*

Mes 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

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

- 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 frère Amar, mohamed et sa femme Naima, lounis et sa femme Sonia.
-A mes très chères sœurs, Ghania et son mari Lakhdar, Samira et son mari Mahidin.*

- A mon très cher oncle, et mes très chères tantes.

-A mes trop chères nièces, Yasmine, Nesrine, Ines, et à mon neveu Aymen.

- A la mémoire de ma grand-mère.

- A tous mes amies, qui ont toujours été à mes côtés, m'ont soutenu et ont supporté mes sauts d'humeur, Samou, Menad, Zina, Tata.

Sans oublier tous mes camarades de promotion,

Avec ma profonde gratitude.

Tighrine Djamilia

Liste des abréviations

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

3HV:Hydroxyvalérate.

ASTM:American Society for Testing and Materials.

C30B:Cloisite® 30B.

CEC: Capacité d'échange cationique.

d: Distance inter-foliaires.

DRX:Diffraction des rayons X.

E : Module de Young.

IRTF:Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

M :Masse molaire viscosimétrique.

MEB :Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

MMT-Na:Montmorillonite sodique.

OMMT:Montmorillonite organomodifiée.

PCL :Poly(ϵ -caprolactone).

PHA: Polyhydroxyalcanoate.

PHB: Poly3-hydroxybutyrate.

PHV:Poly3-hydroxyvalérate.

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

PLA:Poly acide lactique.

η : Viscosité intrinsèque.

η_r : Viscosité relative.

η_{sp} : Viscosité spécifique.

Liste des figures

Figure 1 : Classification des biopolymères.

Figure 2 :Prévision des capacités mondiales de production des bioplastiques en 2016.

Figure 3 :Granules de PHA au sein d'une bactérie observée au microscope électronique à transmission.

Figure 4 :Structure chimique du PHA.

Figure 5 : Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, le PHBV.

Figure 6 : Schéma d'un composite idéal.

Figure 7 :Structure moléculaire de la cellulose.

Figure 8 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.

Figure 9 : Structure moléculaire de la lignine.

Figure10 :Schéma représentant l'influence de l'ajout de l'agent compatibilisant sur les interactions fibre-matrice.

Figure 11 :Organisation multi-échelles de la montmorillonite

Figure 12 :Structure des phyllosilicates

Figure 13 :Structure des phyllosilicates.

Figure 14 :Structure de la Cloisite 30B

Figure 15 :Photo de la mini - extrudeuse bi-vis utilisée.

Figure 16 : La presse à injection (a) et le moule (b) pour la formation des haltères

Figure 17 :Machine de traction de norme NF EN 638 ISO 9001.

Figure 18 :Photographie du test d'absorption d'eau.

Figure 19 :Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque.

Figure 20 :Montage utilisé pour la détermination de la viscosité.

Figure 21 :Spectre IRTF de la FGO.

Figure 22 :Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

Figure 23 :Spectre IRTF du PHBV vierge.

Figure 24 :Diffractogramme DRX de la FGO.

Figure 25 :Diffractogramme DRX de la C30B.

Figure 26 :Diffractogramme DRX du PHBV vierge.

Figure 27 :Diffractogrammes DRX du PHBV/FGO, PHBV/FGO/PHBV-g-MA, PHBV/FGO/C30B, et PHBV/PHBV-g-AM/FGO/C30B.

Figure 28 :La variation de la contrainte à la rupture du PHBV et ses biocomposites.

Figure 29 : Evolution de l'allongement à la rupture des biocomposites.

Figure 30 : Evolution du module d'Young du PHBV et des biocomposites.

Figure 31 :Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites.

Figure 32 :Schéma expliquant l'influence de l'agent compatibilisant sur l'absorption d'eau des composites.

Figure 33 : La variation des masses viscosimétriques des composites.

Figure 34 :variation de la viscosité de PHBV 5min.

Figure 35 :variation de la viscosité de PHBV 9min.

Figure 36 :variation de la viscosité de PHBV/FGO.

Figure 37 :variation de la viscosité de PHBV/FGO/PHBV-g-AM.

Figure 38 :variation de la viscosité de PHBV/FGO/C30B.

Figure 39 :variation de la viscosité de PHBV/FGO/C30B/PHBV-g-AM.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés du PHBV.

Tableau 2 : Formulations et coudes utilisés.

Tableau 3 : Taux de cristallinité du PHBV et des composites déterminés par DRX.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1 Qu'est-ce qu'un biopolymère ?.....	3
I.2. Classification des biopolymères/bioplastiques.....	3
I. 3. Application des polymères biodégradables.....	5
I.3.1. en médecine et en pharmacie.....	5
I.3.2. En agriculture	6
I.3.3. En emballage.....	6
I.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHA)	7
I.4.1. Synthèse des PHA.....	7
I.4.2 Propriétés du PHBV.....	9
II. Les biocomposites.....	10
II.1. Qu'est-ce qu'un biocomposite ?.....	10
II.2. Les charges lignocellulosique.....	12
a. la cellulose	12
b. l'hémicellulose.....	12
c. La lignine.....	13
II.2.1. Avantages et inconvénients des fibres cellulosiques.....	14
a. les principaux avantages.....	14
b. Leurs inconvénients.....	15
II.2.2. Adhésion interfaciale polymère /charge cellulosique.....	15
II.2.2.1. Notion d'adhésion.....	15
II.2.2.2. Modification de l'interface.....	15

a- Méthodes physiques.....	16
b- Méthodes chimiques	16
II.3.Les argiles.....	17
II.3.1.Les types de minéraux argileux.....	17
II.3.2. La montmorillonite	18
II.3.2.1. Définition	18
II.3.2.2. Modification organophile.....	19
II.3.3.les différents état de la dispersion de la montmorillonite.....	19

Chapitre II : Protocole expérimental

II.1. Matériaux utilisés.....	20
II.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	20
II.1.2. Cloisite 30B.....	21
II.1.3. Chloroforme.....	22
II.1.4.Farine de grignon d'olive.....	22
II.2. Elaboration des bionanocomposites PHBV/C30B/FGO.....	23
II.2.1. Préparation des mélanges par extrusion.....	23
II.2.2. Moulage par injection.....	24
II.4. Techniques de caractérisation.....	25
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	25
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	25
II.4.3. Test mécanique en traction.....	26
II.4.4. Test d'absorption d'eau.....	26
II.4.5. Détermination de la masse viscosimétrique.....	27

II.4.5.1. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.....	28
II.4.5.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.....	29

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Analyse de la structure chimique par IR-TF	30
III.2Analyse de la structure par DRX.	33
III.3.Caractérisation mécanique des biocomposites par traction.....	37
III.4.Teste d'absorption d'eau	42
III.5. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.....	44

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale.....	46
Perspectives.....	47

Références bibliographiques

Annexes.....	48
---------------------	-----------

Chapitre I
Synthèse bibliographique

Introduction Générale

Le plastique occupe une place de choix dans divers domaines et cette place ne fera que progresser dans les années à venir.

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

Dans ce domaine, les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie[1]. 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. PHBV peut être totalement dégradés par des microbes. Leur caractère biodégradable et biocompatible permet d'envisager des applications dans de nombreux domaines [2]. Néanmoins, la mise en œuvre et la fragilité de ces PHBV restent le problème majeur dans certaines applications.

Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été développées pour améliorer les propriétés de ce biopolymère, tels que le mélange avec d'autres polymères comme le PCL, PLA, amidon, etc. La modification chimique ou l'incorporation de nombreuses charges, qui modulent à la fois la biodégradation et les propriétés mécaniques des produits finaux.

Le développement et les changements rapides des produits, des pratiques technologiques et industrielles sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux. Parmi ces matériaux, les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possible, soit les plus performants, ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique (ex : matières recyclées ou biodégradables)[3].

C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail qui vise deux objectifs :

Le premier consiste à valoriser un déchet agricole, qui est le grignon d'olive un sous-produit des huileries. L'Algérie est l'un des pays producteurs de l'huile d'olive, des quantités

importantes de grignons d'olive servent à alimenter les chaudières ou sont carrément incinérées dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement. C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de mettre à profit ce déchet en élaborant un matériau composite à base de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec la farine de grignons d'olive. Mais le problème majeur dans ce type de mélange est l'incompatibilité interfaciale entre la matrice et la charge [4]. Pour pallier à ce problème le traitement entrepris est l'utilisation d'un agent comptabilisant, le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) greffé anhydride maléique (PHBV-g-AM) préparé au laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA).

En effet, les propriétés de ces biocomposites telles que la flexibilité, la perméabilité aux gaz, l'absorption d'eau et la température de dégradation sont faibles. Pour pallier ces inconvénients, une nanocharge de type montmorillonite organiquement modifiée a été incorporée afin d'améliorer les propriétés barrières aux gaz et aux solvants ainsi que la stabilité thermique. Sur la base de ces caractéristiques avantageuses, le champ d'application des polymères nanobiocomposites s'élargit de plus en plus.

Le plan de travail élaboré pour atteindre cet objectif est décomposé en trois chapitres ;

- ❖ Chapitre 1 : Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique et est subdivisé en trois parties ;
 - ✓ Dans la première partie, on présentera de façon générale les biopolymères avant d'approfondir la classe des polyhydroxyalcanoates.
 - ✓ Ensuite, la deuxième partie décrit les biocomposites et la composition chimique des charges lignocellulosiques.
 - ✓ Enfin, la troisième partie donne différentes méthodes de modification des interfaces.
- ❖ Chapitre 2 : Décrit les produits et les méthodes expérimentales utilisées.
- ❖ Chapitre 3 : Ce chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Pour finir, on terminera ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

Rappels bibliographique

I.1. Qu'est-ce qu'un biopolymère ?

Selon l'association « European Bioplastics Association », un biopolymère doit satisfaire au moins l'une des conditions suivantes : une part significative du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable et/ou le matériau doit être biodégradable [5].

La définition du terme **biopolymère** est souvent sujette à controverse et il n'y a pas de distinction claire entre les « biopolymères », les « bioplastiques » et les « polymères biosourcés ». Les biopolymères (ou bioplastiques) sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables. En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles. [6].

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des microorganismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. C'est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique (les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible) et qui conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O , CO_2) et d'une nouvelle biomasse ou résidus [7].

I.2. Classification des biopolymères/bioplastiques

Les bioplastiques peuvent être catégorisés selon plusieurs méthodes. Ils peuvent entre autres être classés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs applications. Une classification selon l'origine des ressources (renouvelables ou non renouvelables) et la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable) [8].

La classification par procédé de fabrication a plutôt été privilégiée dans ce chapitre afin de présenter et expliquer les différents types de bioplastiques (biopolymères). La Figure 2 ci-dessus représente les quatre groupes suivants :

Groupe 1 : Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse.

Groupe 2 : Les bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne.

Groupe 3 : Les bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables.

Groupe 4 : Les bioplastiques pétrochimiques biodégradables.

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).

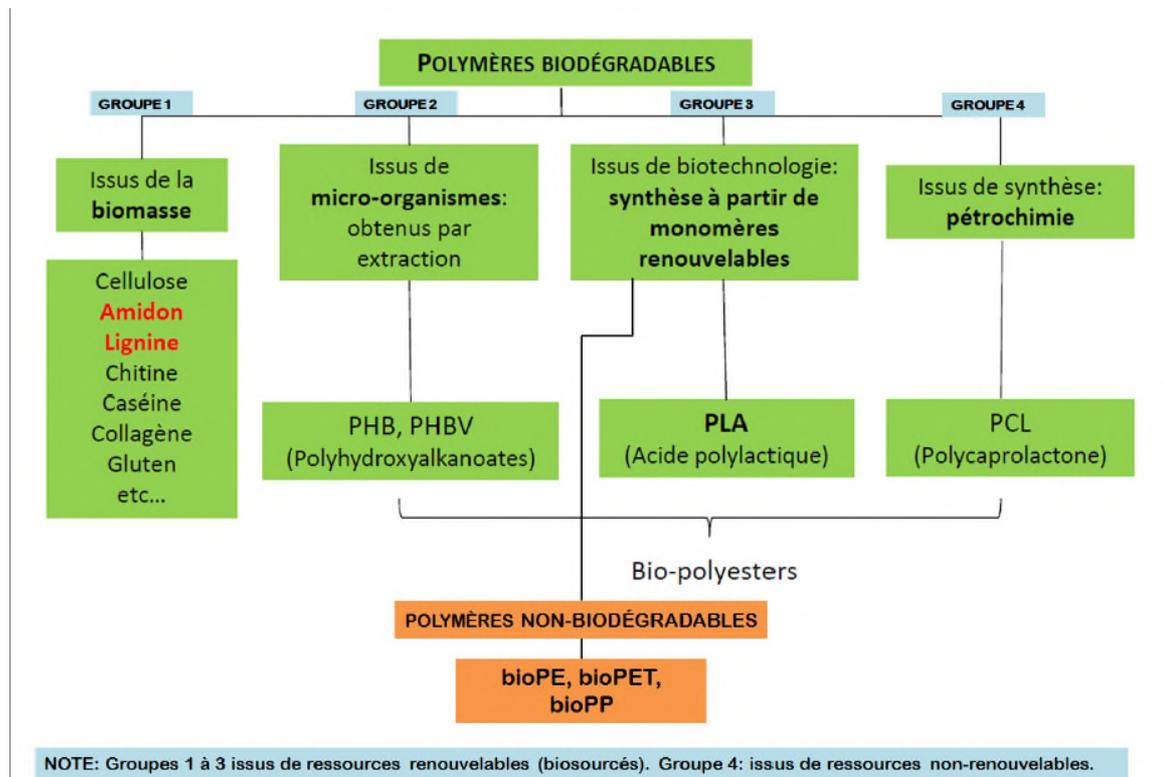


Figure 1 : Classification des biopolymères[9].

I.3. Application des polymères biodégradables

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

II.3.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs

propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA). Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [10,11].

I.3.2. En agriculture

La propriété de biodégradabilité est essentielle dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplaçant les paillis en thermoplastique traditionnels. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Les films plastiques sont utilisés par les cultivateurs pour favoriser la croissance des plantes et quand ils se photodégradent dans les champs, cela évite le coût du ramassage. Ces films servent à [11]

- conserver l'humidité ;
- réduire les mauvaises herbes ;
- augmenter la température du sol.

Le but étant d'améliorer la croissance des plantes. En horticulture, on peut citer quelques applications des biopolymères : [12]

- les pots de transplantation ;
- les ficelles, les clips, les agrafes ;
- les enrobages par libération contrôlée des semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes, de pesticides ;
- les sacs d'engrais ;
- les plateaux à semences.

II.3.3. En emballage

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce

type de produits. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [13].

Les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage [13].

Les capacités mondiales de production des bioplastiques, sont présentées sur la Figure 2, où les polymères biosourcés non biodégradables sont déjà fortement représentés en 2016.

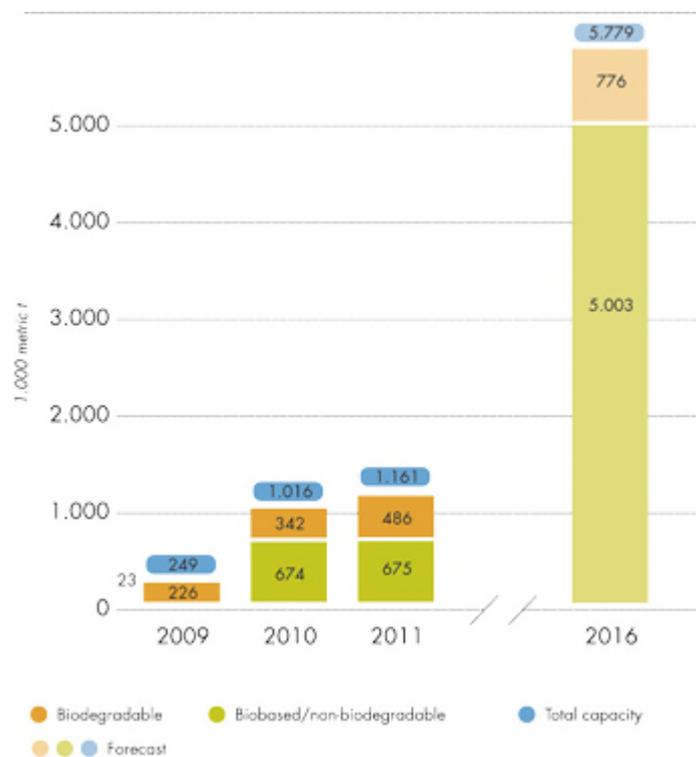


Figure 2 : Prévision des capacités mondiales de production des bioplastiques en 2016[5].

I.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHA)

I.4.1. Synthèse des PHA

Les PHA constituent une famille de polyesters thermoplastiques biodégradables qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation et en excès d'une source de carbone, Ils sont entreposés (Figure 3) en réponse à un stress et

servent de réserve d'énergie aux bactéries. Le type de PHA produit dépend de la bactérie elle-même et du substrat dont elle s'alimente. Les granules du PHA sont capables de synthétiser et elles ont des enzymes pour les transformer en source d'énergie en période de famine [14]. La structure générique du PHA est présentée dans la Figure 4.

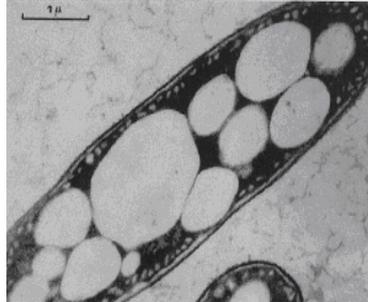


Figure 3 : Granules de PHA au sein d'une bactérie observée au microscope électronique à transmission [15].

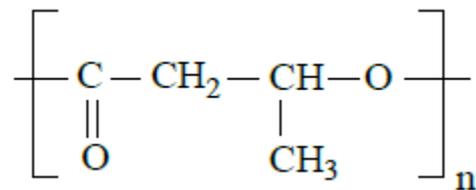


Figure 4 : Structure chimique du PHA [16].

Le premier et le dominant des PHA est le PHB qui est hautement cristallin et un thermoplastique fragile. Ce polyester constitue une catégorie de polymères naturels avec des propriétés physiques proches de celles des polymères synthétiques cela démontre la propriété supplémentaire d'être complètement biodégradable. En dépit de cette propriété attractive l'utilisation du PHB a une ampleur limitée dans des pratiques industrielles à cause de sa fragilité et son coût élevé. La « ICI » a accompli un grand progrès dans la production du PHB par le brevetage d'une procédure pour produire les copolymères du B-hydroxybutyrate et B-hydroxyvalérate [17]. La Figure (5) illustre les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, PHBV.

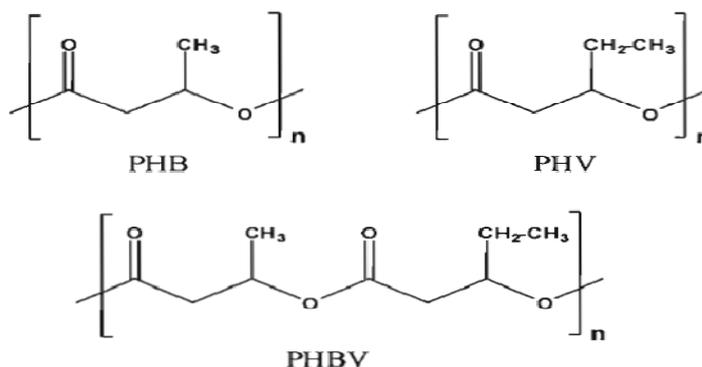


Figure 5 : Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, le PHBV [18].

I.3.2. 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 courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante [18].

Le PHBV est reconnu pour n'être que très peu ou pas sensible aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel il est placé. De plus les micro-organismes qui le produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour le dégrader et l'utiliser comme source de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, la piézoélectricité et la thermoélasticité rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [19].

II. Les biocomposites

II.1. Qu'est-ce qu'un biocomposite ?

Un matériau composite est une association de matériaux différents par leur nature chimique et par leurs propriétés, dans le but d'améliorer ses performances en termes de facilité de mise en œuvre, de résistances physiques, mécaniques et chimiques. On désigne sous le terme de matrice, la phase continue qui est souvent un polymère thermodurcissable ou thermoplastique. Une interface se crée à pour rôle de lier les renforts, d'assurer leur protection contre les attaques chimiques, et le bon transfert des contraintes sur ces renforts (Figure 6).

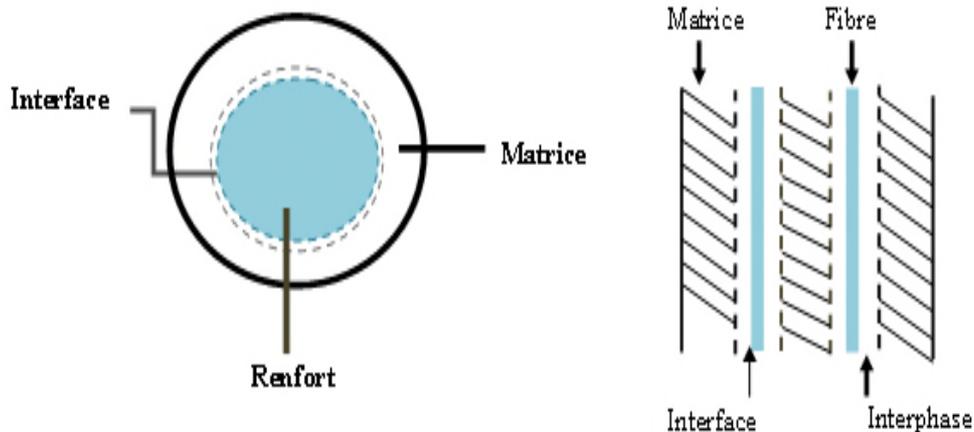


Figure 6 : Schéma d'un composite idéal [20]

Le terme de renfort est utilisé pour désigner la phase discontinue qui apporte les propriétés mécaniques aux composites, le terme de charge étant alors plutôt réservé aux composés n'ayant pas d'interaction moléculaire fortes avec la matrice [20]. Le composite devient biocomposite quand l'un de ses composants est de la source bio (en opposition aux produits pétrochimiques.)

Les avantages des matériaux composites généralement décrits par rapport aux matériaux traditionnels sont :

- L'adaptation du matériau à sa fonction.
- L'optimisation sur le poids et les contraintes.
- L'obtention de performances nouvelles, sous sollicitations mécaniques spécifiques (impact, fatigue, allègement sans pertes de propriétés).
- L'abaissement des coûts, directs (fabrication) et indirects (durée de vie).

Elaborés au départ sur la base de critères d'amélioration des performances techniques, et de diminution des coûts, de nombreux travaux de recherches ont été engagés sur l'obtention de biocomposites pour répondre aux contraintes croissantes et de plus en plus strictes sur le recyclage des produits en fin de vie, l'économie du carbone fossile et pour contribuer à minimiser la production de gaz à effet de serre tant au niveau de la production industrielle que du recyclage des produits.

La base dans un premier temps c'est la substitution des fibres d'origine synthétique, (verre, carbone, polymère) par des fibres végétales, voire animales, puis la mise en œuvre de matrices polymères biodégradables.

II.2. Les charges lignocellulosiques

Les charges cellulosiques sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [21].

Malgré la diversité de l'origine, leur composition chimique varie très peu ; avec des valeurs moyennes de 50 % en carbone, 43 % en oxygène, 6 % en hydrogène et moins de 2 % en azote et en cendres, la teneur de ces constituants change selon l'espèce, les conditions climatiques ou bien l'âge de l'arbre [22].

a. La cellulose

La cellulose est le polymère le plus largement répandu dans la nature, il est le constituant majoritaire des parois cellulaires des plantes, elle présente près de 5 % en masse des substances du bois. C'est une macromolécule à haut poids moléculaire, constituée de chaînes de 1-4 monomères de glucose β liés [23]. comme le montre la Figure 7.

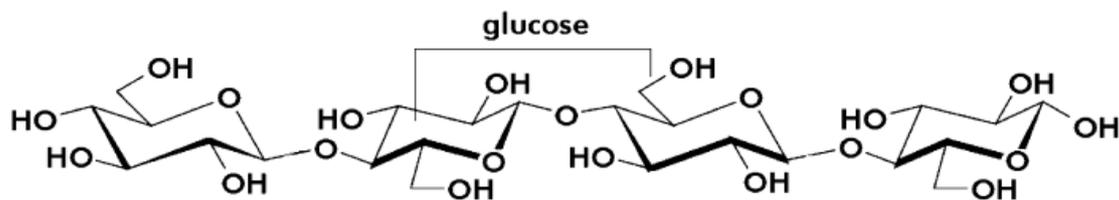


Figure 7 : Structure moléculaire de la cellulose [23].

Contrairement aux autres composantes des fibres qui possèdent une structure amorphe, la cellulose possède une structure en grande partie cristalline. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer au 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné. Les liaisons hydrogènes qui s'établissent le long et entre les chaînes cellulosiques sont à la base des bonnes propriétés des fibres cellulosiques [24].

b. L'hémicellulose

Les hémicellulose sont des polymères plus courts, linéaires ou ramifiés formés de sucres à cinq atomes de carbone (pentose), tels que la xylose, ou de sucres à six atomes de carbone (hexose) autres que le glucose. Elles sont de structure amorphe et forment avec la lignine la gangle dans laquelle sont enrobées les fibrilles de cellulose. Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses, tandis que les hémicelluloses de résineux contiennent habituellement davantage d'hexoses [25].

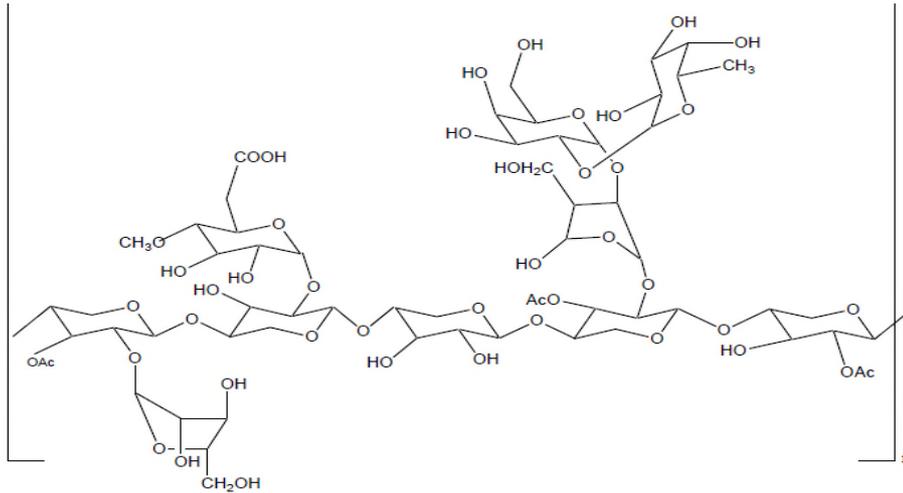


Figure 8 : Structure moléculaire de l'hémicellulose [25].

c. La lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur la surface de la terre. Les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropéniques dont la structure dépendant de l'espèce végétale est indiquée sur la figure 9 : l'alcool coumarylique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapylique[26]. La structure moléculaire de la lignine est représentée sur la Figure9.

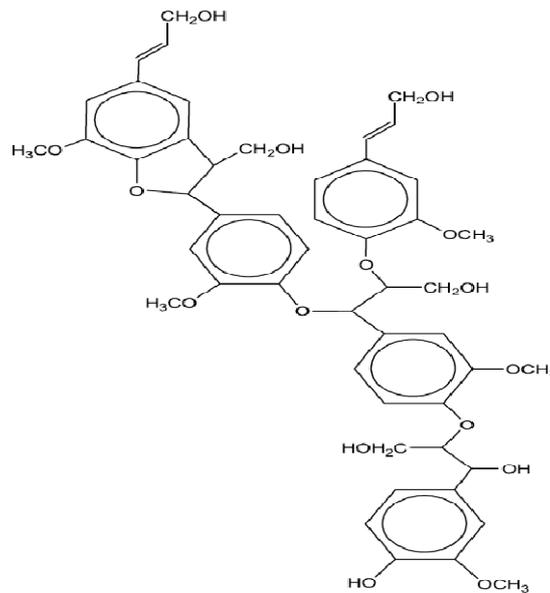


Figure 9 : Structure moléculaire de la lignine [24].

II.2.1. Avantages et inconvénients des fibres cellulosiques

a. Les principaux avantages

L'usage des fibres végétales n'est pas simplement une opération de substitution ; elles ont des spécificités qu'il est intéressant de valoriser par exemple :

- Une origine renouvelable.
- Elles sont durables et biodégradables.
- Les performances mécaniques spécifiques de certaines fibres sont importantes.
- Elles demandent peu d'énergie pour être produites.
- Leur incinération permet de récupérer de l'énergie [27].

b. Leurs inconvénients

L'utilisation des fibres naturelles représente certains inconvénients, liés au caractère hydrophile qui provoque un problème car il diminue la compatibilité avec le polymère hydrophobe ou moins hydrophile et sa faible résistance au feu.

II.2.2. Adhésion interfaciale polymère /charge cellulosique

II.2.2.1. Notion d'adhésion

L'adhésion peut être définie comme étant un ensemble de phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact. L'adhésion est liée à l'adhésivité : aptitude à créer des forces d'interactions entre deux surfaces, à l'état de surface des deux constituants (surface spécifique, porosité, sites actifs) et à la mouillabilité : aptitude à créer un contact entre deux surfaces [28].

Cependant, le renforcement des polymères par la charge cellulosique ne s'effectue pas de façon satisfaisante à cause de la surface polaire et du pourcentage élevé des hydroxyles (OH). Dans un composite, l'efficacité de la charge dépend essentiellement de la capacité de transfert de la contrainte appliquée à partir de la matrice à la fibre. Cela n'est pas atteint pour la charge cellulosique, en raison de la mauvaise adhésion entre la surface hydrophile des fibres naturelles et les polymères moins hydrophile ou hydrophobe. Comme les propriétés mécaniques des structures hétérogènes dépendent de la qualité d'interface entre les constituants il est nécessaire de pallier ce problème et de développer des espèces qui vont améliorer l'interaction charge cellulosique-matrice [22,27].

II.2.2.2. Modification de l'interface

Selon la littérature, beaucoup de tentatives ont été réalisées dans la modification de la caractéristique interfaciale fibre-matrice, en raison d'incompatibilité entre les deux phases, ces diverses méthodes de modification sont subdivisées en deux catégories :

- Méthodes de modification physiques
- Méthodes de modification chimiques

Ces traitements chimiques et physiques permettent d'avoir une grande amélioration de la stabilité dimensionnelle de la charge mais ils présentent aussi un impact important sur d'autres propriétés telles que les propriétés mécaniques et les propriétés de mouillabilité.

a- Méthodes physiques [24].

Les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurelles et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique. On peut citer entre autres :

- L'irradiation par Ultra-violet
- Les traitements par décharges électriques (corona, plasma froid)
- Le traitement par irradiation γ

b- Méthodes chimiques [29]

Récemment, des méthodes de modification chimique de la surface des charges ou fibres, ont été développées par réaction de différents agents. Citons pour exemple le traitement par

l'anhydride maléique, l'acide stéarique, l'anhydride acétique, le glycédyde méthacrylate ou des silanes...etc.

Plusieurs autres travaux ont fait l'objet de modification de l'adhésion interfaciale par l'ajout d'agent compatibilisant. On cite à titre d'exemple : PP-g-MA, PE-g-MA. Ces travaux ont montré l'efficacité d'une modification de l'interphase charge/matrice, soit par traitement de la surface de la charge ou de la matrice, ou bien par incorporation d'un agent comptabilisant, pour améliorer les interactions entre les constituants.

Mr Kaci et al (2007) [23] se sont intéressés à l'étude de la morphologie et les propriétés mécaniques des composites PEBD / FGO. La modification a été faite par l'AM et par l'ajout d'un terpolymer (EBAGMA), ils ont constaté une amélioration de la dispersion des particules de la FGO dans la matrice et une diminution d'absorption d'eau pour les composites traités avec l'AM aussi bien qu'avec le EBAGMA par rapport aux composites non traités.

Han-Seung Yang et al. [23] Ont étudié l'effet des agents compatibilisants (PP-g-MA, PE-g-MA) sur les propriétés thermiques des composites PP/FB et PEBDL/FB. Ils ont rapporté que l'addition de ces agents de couplage améliore la stabilité thermique des composites. De plus, ils ont également constaté que les meilleurs résultats ont été obtenus pour des composites ayant une fraction de 5% de PP-g-MA

Un agent compatibilisant a pour rôle d'améliorer l'adhésion interfaciale fibre-matrice et d'améliorer ainsi la dispersion de la fibre dans la matrice polymère. Il contient généralement deux groupements antagonistes, la partie polaire peut s'interagir avec les hydroxyles de la fibre cellulosique, par contre la deuxième partie possède une certaine affinité avec la matrice à caractère hydrophobe comme le montre la Figure 10.

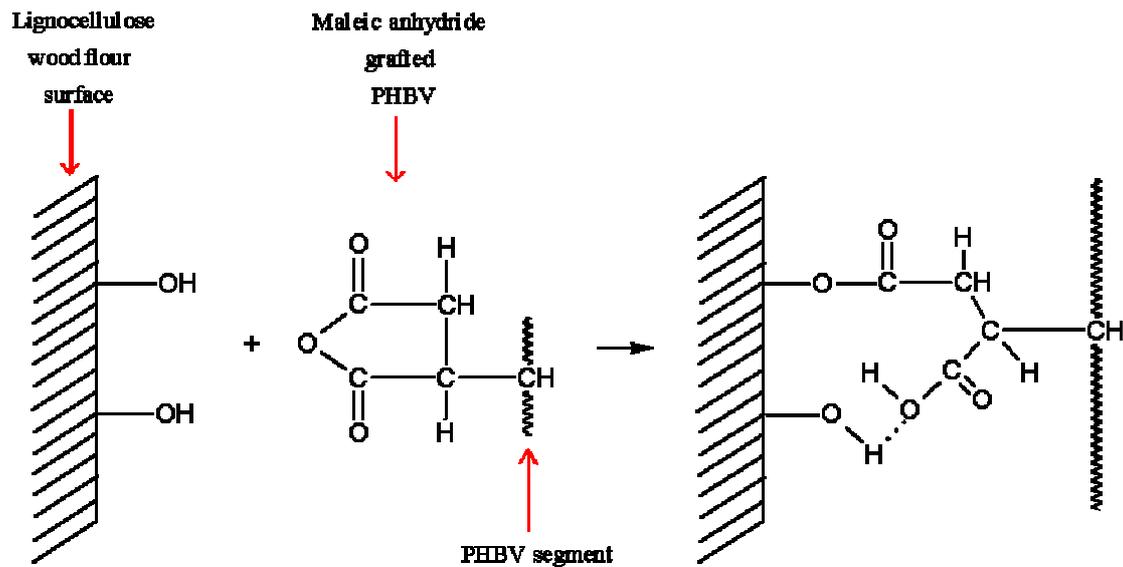


Figure 10: Schéma représentant l'influence de l'ajout de l'agent compatibilisant sur les interactions fibre-matrice.

II.3. Les argiles

Sur le plan minéralogique, les argiles forment une famille extrêmement diverse.

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, se présentant en très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et de couches octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre). Les silicates utilisés pour la formation des nanocomposites sont plutôt ceux appartenant à la famille des smectites et plus particulièrement la montmorillonite [30].

II.3.1. Les types de minéraux argileux [31].

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon :

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.

➤ **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite. Enfin, les nanofeuillets ont également la particularité de pouvoir s'organiser à différentes échelles. On parle alors de structuration (Figure 11).

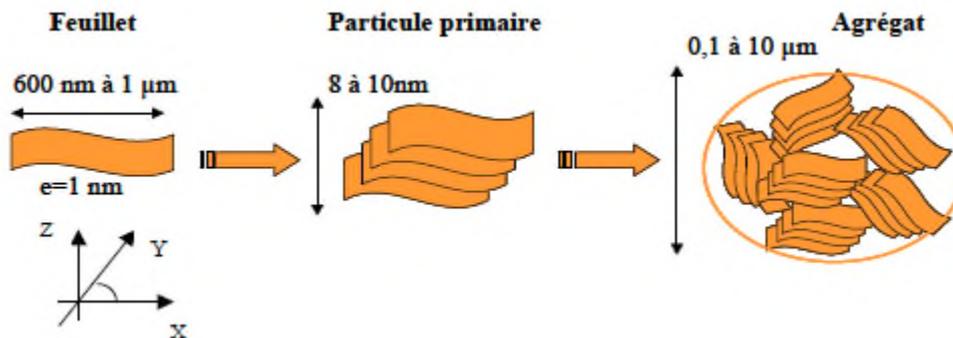


Figure 11. Organisation multi-échelles de la montmorillonite[11].

- L'échelle la plus fine est le feuillet, décrit ci-dessus, assimilable à un disque ou une plaquette.
- La particule primaire, d'une épaisseur comprise entre 8 et 10 nm, est constituée d'un empilement d'une dizaine de feuillets dont les forces les reliant sont de type Van der Waals. L'organisation au sein de cette particule est turbostratique, dans le sens où les feuillets présentent un désorientationnel dans le plan (x,y) mais forment un empilement relativement ordonné selon un axe vertical z, perpendiculaire aux feuillets.
- Enfin l'agrégat, de forme plus sphérique, est formé d'un assemblage de particules primaires dans toutes les directions. Sa taille est alors généralement comprise entre 0,1 et 10 micromètres, définissant la granulométrie de la poudre initiale.

II.3.2. La montmorillonite

II.3.2.1. Définition

Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et

de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre.[32].

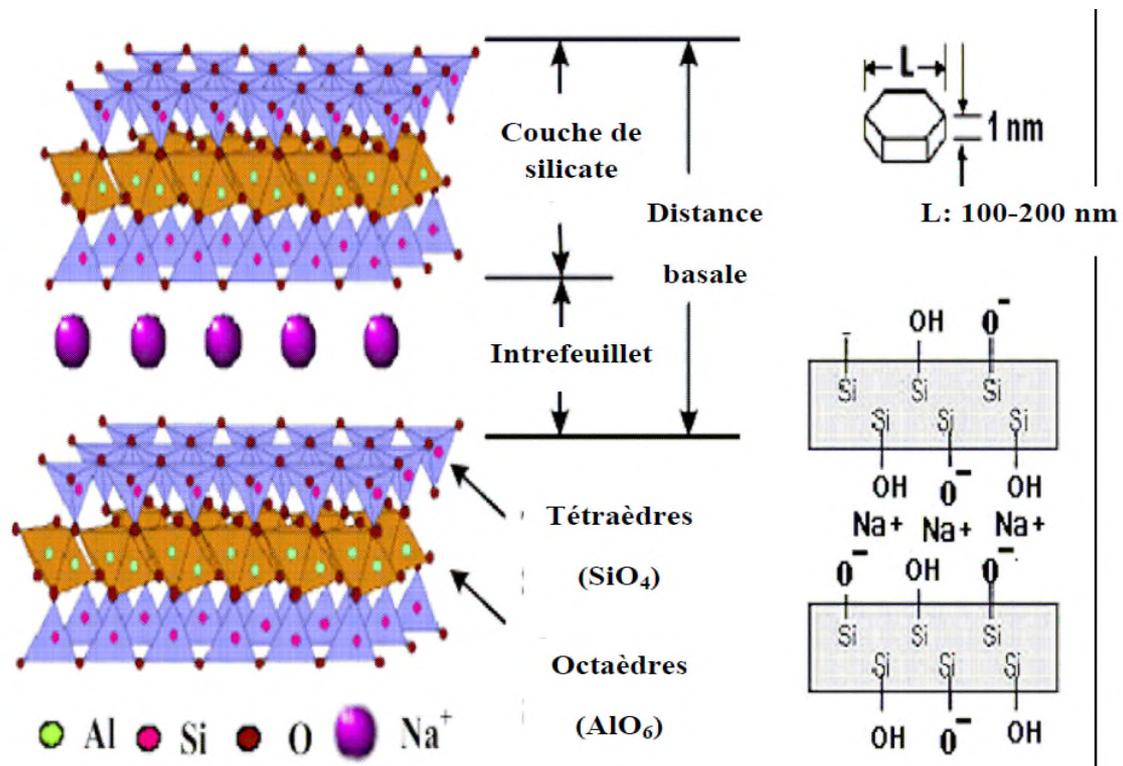


Figure 12 : Structure des phyllosilicates[32].

II.3.2.2. Modification organophile

Les argiles naturelles ou synthétiques sont hydrophiles, ce qui n'est pas favorable à leur bonne dispersion dans les polymères, qui sont généralement peu polaires il est donc généralement nécessaire de faire subir aux argiles un traitement de surface destiné à les rendre compatibles avec la matrice. La méthode de loin la plus courante est l'échange cationique par un cation organique amphiphile. Les ions alkylammonium sont les plus utilisés. La surface de l'argile est d'autant moins polaire que la chaîne alkyl est longue et que la densité de charge (et donc le nombre de cations organiques) est élevée [31].

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 (Na^+ ou Ca^{2+}) dans l'espace inter feuillet sont alors échangés par des tensioactifs (appelés organomodifiants), généralement de type alkylammonium ou

alkylphosphonium. Le nombre total de cations échangeables, correspondant également au nombre de sites négatifs dans les feuillets de montmorillonite, est appelée "capacité d'échange cationique" (CEC) et s'exprime en milliéquivalent par 100 g d'argile (meq/100 g). Les montmorillonites résultantes sont dites organomodifiées (OMMT). Leur CEC, i.e. la quantité d'organomodifiants, peut être inférieure, égale voire même supérieure à celle de la montmorillonite non modifiée (env. 90 meq/100 g). Dans ce dernier cas, les organomodifiants sont présents en excès parmi les feuillets d'argile. Les OMMT modifiées par des ammoniums quaternaires comprenant au minimum une longue chaîne alkyle sont les plus utilisées du fait de leur disponibilité et de leur faible coût [33].

II.4.3. Les différents états de la dispersion de la montmorillonite

Trois types de nanocomposites (Figure 13) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère : [34]

1. Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
2. Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

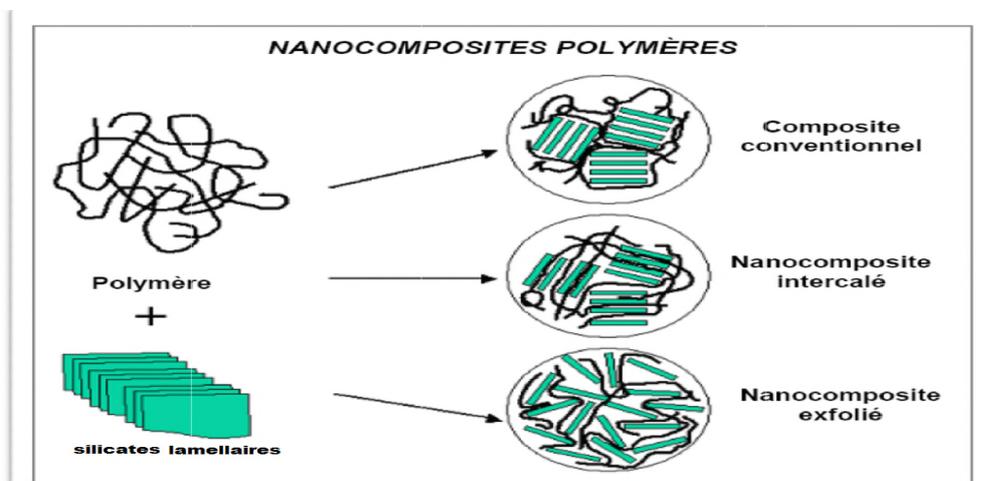


Figure 13 : Structure des phyllosilicates [34].

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites deux outils sont couramment utilisés : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET) et rarement le MEB. Ils fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère [34].

Chapitre II
Protocole expérimental

Chapitre II

Protocole expérimental

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et l'outil de mélange employé. On présentera tout d'abord les matériaux utilisés pour la préparation des différentes formulations.

Ensuite on détaillera le procédé de préparation des mélanges par voie fondue (extrusion). Enfin on donnera un bref aperçu des différentes techniques d'analyse et caractérisation utilisées.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

La matrice utilisée est le PHBV Y1000P contenant 8% en mole de 3HV commercialisée par la société TiananBiopolymer Chine, dont les différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1 : Propriétés du PHBV [35].

Propriété	Valeur
Cristallinité	50%
Point de fusion	170 - 176°C
Température de transition vitreuse (T _g)	6°C
Densité	1,25 g/cm ³
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%

II.1.2. Le Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) greffé anhydride maléique (PHBV-g-AM)

Ce polymère a été synthétisé au niveau du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA), en suivant le protocole expérimental décrit dans la littérature par Salim et al. Le degré de greffage (0.29%) a été déterminé par titrage en utilisant le phénolphtaléine comme indicateur coloré.

II.1.3. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une argile organophile commercialisée par la société « Southern Clay Product (USA) ». Elle est connue sous le nom de Cloisite 30B (notée C30B). Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères de la famille des polyesters, tel le PHBV. La structure de la Cloisite 30B est schématisée par la figure ci-dessous :

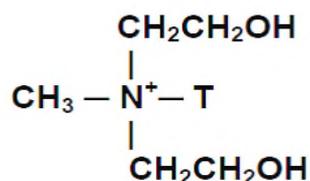


Figure 15 : Structure de la Cloisite 30B [36].

T : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

II.1.4. Chloroforme

Le chloroforme (CHCl_3) a servi de solvant, afin de préparer des films polymères de faible épaisseur, utilisés dans l'analyse infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et pour la détermination de la viscosité intrinsèque des échantillons, ayant les caractéristique suivantes :

- Formule général : CHCl_3 .
- Masse moléculaire : M : 119.38 g/mol.
- Température d'ébullition : 61.2°C.
- Densité : 1,478 g/cm³.

II.1.4. Farine de Grignon d'Olive (FGO)

La charge naturelle utilisée dans cette étude est une matière obtenue des déchets des huileries qui est le grignon d'olive concassé. Ces déchets sont soit jetés dans la nature ou utilisés comme combustible ou aliment de bétail. Les grignons ont été collectés d'une huilerie traditionnelle, sise à Akbou.

➤ Prétraitement des Grignons d'Olive

Les grignons d'olive collectés ont subi plusieurs prétraitements, à savoir :

- a. **Lavage** : Les grignons d'olive ont été lavés avec de l'eau froide, puis avec de l'eau chaude afin d'éliminer les restes de la pulpe.
- b. **Séchage** : Le lavage a été suivi par le séchage à l'air libre pendant une semaine, puis dans une étuve à 105°C pendant 48 heures.
- c. **Broyage** : Après les méthodes traditionnelles à l'aide d'un moulin manuel, nous avons procédé au broyage à l'aide d'un moulin à café.
- d. **Tamisage** : Pour avoir les mêmes dimensions pour toute la charge on a procédé au tamisage à l'aide d'une tamiseuse de type Controlab « Automatic Sieve Shaker D411 ». La dimension de la farine utilisée était inférieure à 50 µm.

II.2. Elaboration des biocomposites/bionanocomposites

II.2.1. Préparation des mélanges par extrusion

Comme une étape préliminaire, le PHBV, PHBV-g-AM et la Cloisite 30B ont été préalablement étuvés (60°C, 24h). La Farine de Grignons d'Olive (FGO) a été préalablement étuvés (105°C, 24h) pour éliminer le maximum d'eau absorbée. Les biocomposites et bionanocomposites sont préparés par mélange à l'état fondu dans une mini-extrudeuse au niveau du laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'Université de Bejaia.

Pour la préparation des mélanges, on a procédé comme suit :

- Tout d'abord, on a élaboré des mélanges maitres : PHBV/C30B1% avec et sans agent comptabilisant à 5wt %. Les différents constituants de ces mélanges maitres ont été mêlés manuellement à sec puis introduits dans une mini-extrudeuse à double vis de type « 5 & 15 Micro Compounder DSM Xplore », la longueur de la vis est de 135mm. Cet appareil se compose d'une trémie d'alimentation en granulés et de deux vis co-rotative qui entraînent la matière. Le profil de la température a été maintenue constant à 180°C afin de permettre à la matrice de se fondre, les mélanges ont été effectués avec une vitesse de rotation des vis de 50 tr/min, pendant un temps de séjour de 5

minutes pour créer suffisamment de cisaillement et permettre à l'argile de se disperser au sein de la matrice. Des extrudats ont été récupérés à la sortie de la chambre de fusion puis coupés sous forme de granulés, ces derniers ont été étuvés à 60°C pendant 24h.

- Pour la préparation des mélanges finaux, la farine de grignons d'olive à un taux de charge de 20 wt.% a été rajoutée aux mélanges maîtres. Les différents constituants de ces composites ont été associés manuellement à sec puis introduits dans la mini-extrudeuse pendant 4 min, à une température de 180°C et à une vitesse de rotation de 50 tr/min.

Les différentes formulations préparées et les codes utilisés sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Formulations et codes utilisés.

Formulations	PHBV	OHF	PHBV-g-AM	C30B
PHBV	100	0	0	0
PHBV/OHF	80	20	0	0
PHBV/PHBV-g-AM/OHF	80	20	5	0
PHBV/OHF/C30B	80	20	0	1
PHBV/PHBV-g-AM/OHF/C30B	80	5	20	1

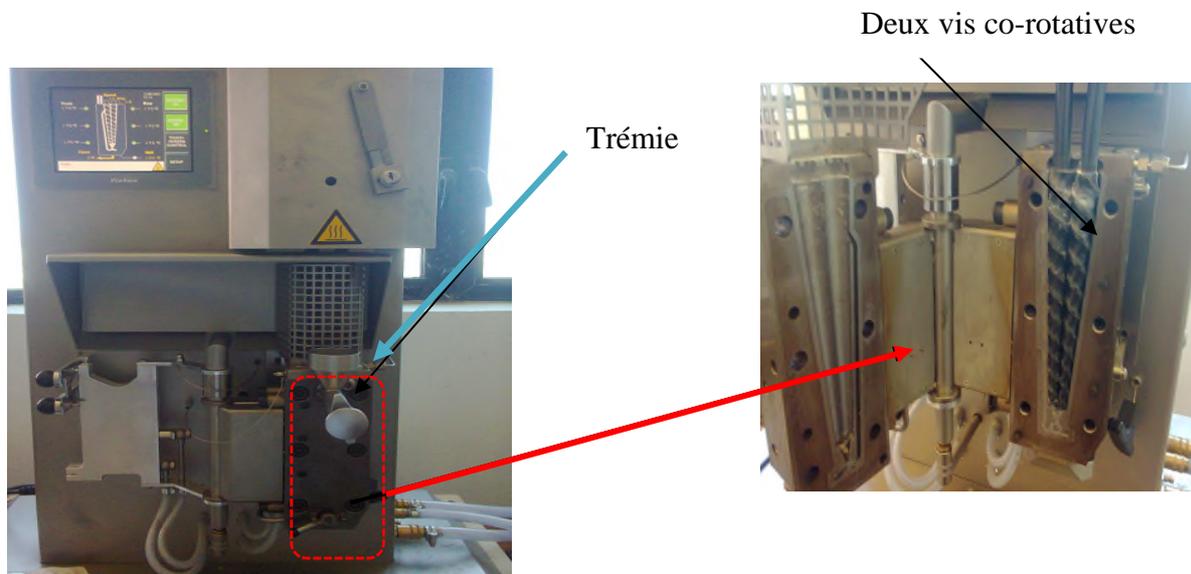


Figure 16 : Photo de la mini - extrudeuse bi-vis utilisée.

II.2.2. Moulage par injection

Afin de réaliser des tests mécaniques en traction, nous avons besoin de préparer des éprouvettes haltères. La mise en forme des échantillons après leur mise en œuvre est assurée par moulage par injection. Le mélange à la sortie de l'extrudeuse est placé dans un moule carré (10cm de côté), porté à une température de 175°C.

Le mélange est ensuite injecté sous une faible pression (5 bar) jusqu'au remplissage complet de l'empreinte sous forme d'haltère. Après refroidissement à la température ambiante, le moule est ouvert et la pièce démoulée. Une même procédure est effectuée pour obtenir des haltères en PHBV pur.

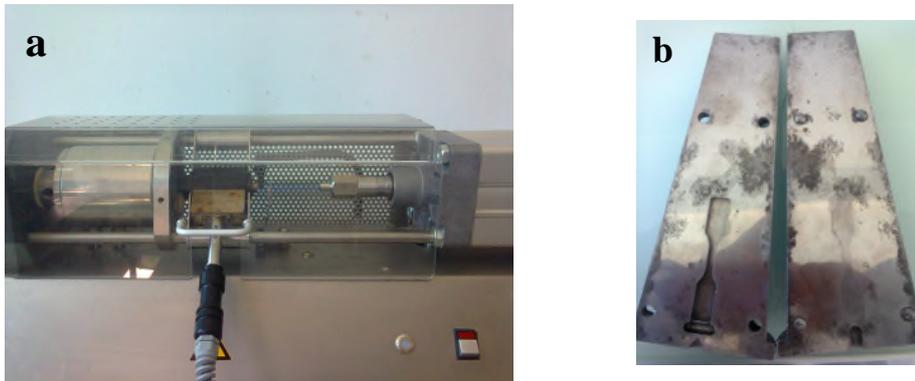


Figure17 :La presse à injection (a) et le moule (b) pour la formation des haltères

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau 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 :

$$A = \zeta \cdot L \cdot C \quad (2)$$

Avec :

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

L (en m) : longueur du trajet optique.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [37].

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

II.4.2. 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 [38].

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

$$d2\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Avec :

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

θ 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).

λ : longueur d'onde des rayons X.

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

II.4.3. Tests mécaniques en traction

L'essai en traction détermine l'aptitude d'un matériau soumis à une contrainte à se déformer. Cet essai est nécessaire pour prévoir et évaluer l'influence du type du surfactant sur le comportement mécanique des matériaux biocomposites.

Le comportement mécanique en traction uni-axiale est réalisé sur des éprouvettes-haltères en PHBV et des biocomposites PHBV/FGO, PHBV/FGO/C30B avec et sans agent compatibilisant respectivement au moyen d'une machine de traction de norme « NF EN 638 ISO 9001 » (figure 18). Les essais ont été effectués à la température ambiante. Les éprouvettes de 65 mm de longueur et 3mm d'épaisseur, sont étirées à une vitesse de déplacement constante de 100 mm/min jusqu'à la rupture.

Une moyenne de quatre essais a été réalisée pour chaque formulation et les différentes valeurs de contrainte, d'élongation à la rupture et de module d'Young ont été rapportées.



Figure 18 : Machine de traction de norme NF EN 638 ISO 9001.

II.4.4. Tests d'absorption d'eau

Avant de procéder aux tests d'absorption d'eau, les échantillons étaient laissés dans le laboratoire à une température $\sim 23^\circ\text{C}$ pendant deux semaines afin de stabiliser le poids des échantillons. Ensuite, les échantillons ont été pesés (m_0) en utilisant une balance analytique de précision 0.0001g. Par la suite, les échantillons sont immergés dans l'eau distillée à une

température de 23°C, selon la norme ASTM D570. Puis on a fait des prélèvements chaque 24h. Les échantillons prélevés sont pesés (m) et la variation de masse est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m\% = \frac{(m-m_0)}{m_0} \times 100 \quad (3)$$



Figure18 : Photographie du test d'absorption d'eau.

II.4.5. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

La variation de la masse molaire du PHBV et des biocomposites PHBV/FGO induite au cours de la mise en œuvre a été évaluée par le calcul de la viscosité intrinsèque des échantillons.

La détermination expérimentale de la viscosité constitue actuellement l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. En effet, la viscosité d'un polymère en solution varie proportionnellement en fonction de sa concentration.

Nous avons donc utilisé cette méthode d'analyse pour déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique des biocomposites PHBV/FGO et du PHBV pur après transformation. Pour cela, on calcule la viscosité intrinsèque des différentes formulations et ce, en mesurant le temps d'écoulement « t_0 » et « t », correspondent au solvant pur et aux différentes solutions polymère, respectivement, à travers un tube capillaire.

II.4.5.1. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$

D'après la loi de Poiseuille, le temps d'écoulement « t » d'une solution à travers le capillaire est proportionnelle à la viscosité η de cette solution, ce qui permet alors de définir [39] :

- La viscosité relative η_r par le rapport entre le temps d'écoulement de la solution avec une concentration donnée du polymère et celui du solvant pur :

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

- la viscosité relative est convertie en viscosité spécifique η_{sp} par l'équation suivante.

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

- La viscosité réduite est définie comme étant le rapport entre la viscosité spécifique et la concentration de la solution polymère, elle a donc une dimension de l'inverse de la concentration.

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

- La viscosité inhérente est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_{inh} = \text{Ln } \eta_r / c \quad (7)$$

- La viscosité intrinsèque est définie comme étant la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissout tend vers 0.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (8)$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut être déterminée graphiquement, en traçant les valeurs la viscosité réduite (η_{sp}/c) et/ou la viscosité inhérente ($\text{Ln } \eta_r/c$) en fonction de la concentration « c » du soluté, ensuite on extrapole à la concentration nulle. La figure 17 représente les courbes permettant la détermination de la viscosité intrinsèque [40].

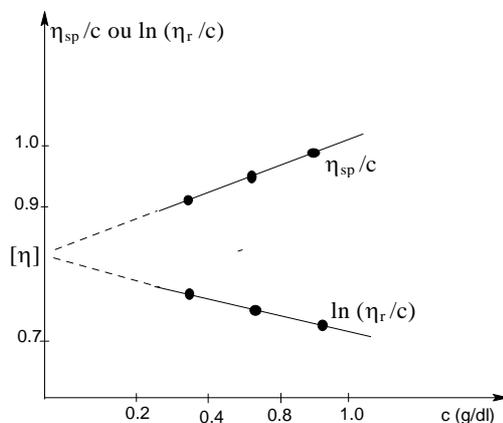


Figure 19 : Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

II.4.5.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

La masse molaire moyenne viscosimétrique M_v des biocomposites PHBV/FGO est déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans l'équation empirique de Mark-Houwink-Sakurada ci-dessous :

$$[\eta] = k \cdot M_v^a \quad (9)$$

Avec $k = 0,129 \cdot 10^{-3} \text{ dl/g}$ et $a = 0,82$ sont des constantes caractéristiques du couple «PHBV - Chloroforme » à une température de 26°C .

En passant au logarithme népérien, on pourra alors déterminer la masse molaire,

$$\text{Ln } [\eta] = \text{Ln } k + a \text{ Ln } M_v \quad (10)$$

Les mesures de la viscosité intrinsèque ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde d'une constante viscosimétrique de 0,025, placé dans un thermostat maintenu à une température de 26°C (voir figure 20) [41].

Les différentes concentrations des solutions du PHBV et des biocomposites PHBV/FGO dissout utilisées varient de 0,2 à 0,4 g/dl, et ils ont été préparées à partir d'une solution mère de 1g/l. La dissolution du PHBV et les différentes formulations élaborées dans le chloroforme a été menée sous agitation pendant 24h dans une fiole. Les mesures ont été effectuées après filtration de la solution afin de séparer l'argile et la farine de la solution polymère. On mesure alors le temps d'écoulement d'un volume « V » de la solution polymère défini entre deux traits de repères situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.



Figure 20 : Montage utilisé pour la détermination de la viscosité.

Chapitre III

RESULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail avec le système constitué du PHBV comme matrice, la farine de grignon d'olive comme charge et la Cloisite 30B comme nanocharge avec et sans agent compatibilisant PHBV-g-AM.

L'objectif de cette partie de notre travail est d'étudier l'effet de l'incorporation de la Cloisite 30B et de l'agent compatibilisant PHBV-g-AM dans le composite PHBV/FGO.

Dans un premier temps nous avons procédé à la caractérisation de la charge lingocellulosique et l'argile par spectroscopie infrarouge (IR) et diffraction des rayons X (DRX).

III.1. Analyse de la structure chimique par IR-TF

Afin de déterminer les groupements caractéristiques existants dans les charges et la matrice utilisée dans cette étude, une analyse par spectroscopie IRTF est réalisée.

III.1.1. Caractérisation chimique de la farine de grignon d'olive

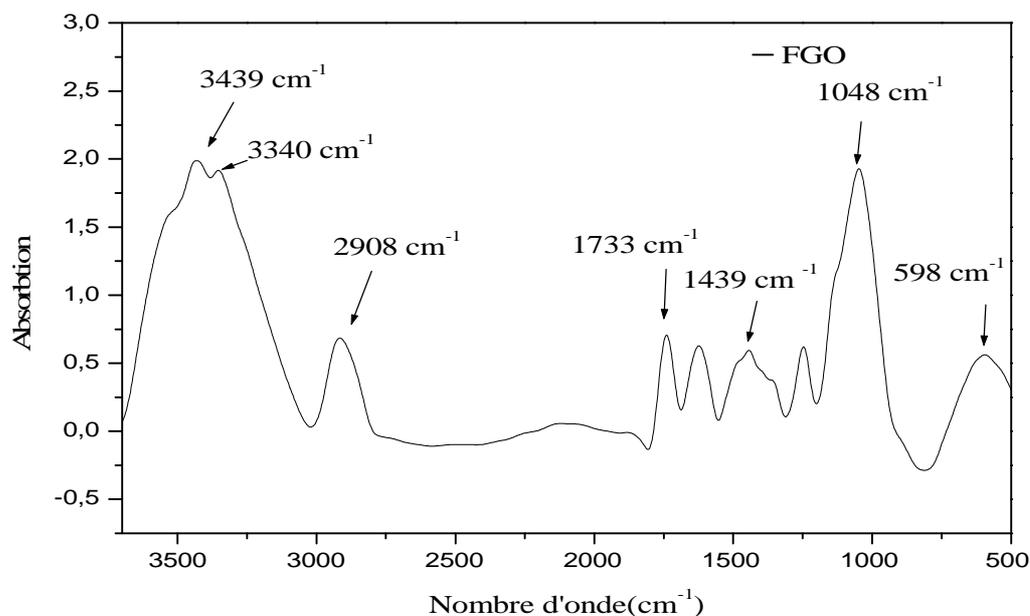


Figure 21 : Spectre IRTF de la FGO

Le spectre de farine de grignons d'olive révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment :

- Une bande large et intense située entre 3550 et 3200 cm^{-1} contenant deux pics intenses à 3439 cm^{-1} et 3340 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles O-H.
- Une bande moins intense centrée à 2908 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H du groupe CH_2 .
- Un pic observé à 1733 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupements carbonyles C=O.
- Une autre bande qui suit la précédente située aux alentours de 1570 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} démontrant la vibration d'élongation des hydroxyles O-H de l'eau
- Apparition d'une bande un peu large située entre 1440 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} où on voit le pic à 1439 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation asymétrique des liaisons C-H du cycle aromatique.
- Un pic très intense situé à 1048 cm^{-1} témoignant la vibration de déformation des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose
- Un pic situé à 598 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation des hydroxyles O-H hors plan des polysaccharides.

Les groupements enregistrés pour la farine de grignon d'olive non traitée sont presque identiques à ceux enregistrés par **Boukerrou, A et al [42]**.

III.1.2. Caractérisation chimique de la Cloisite 30B

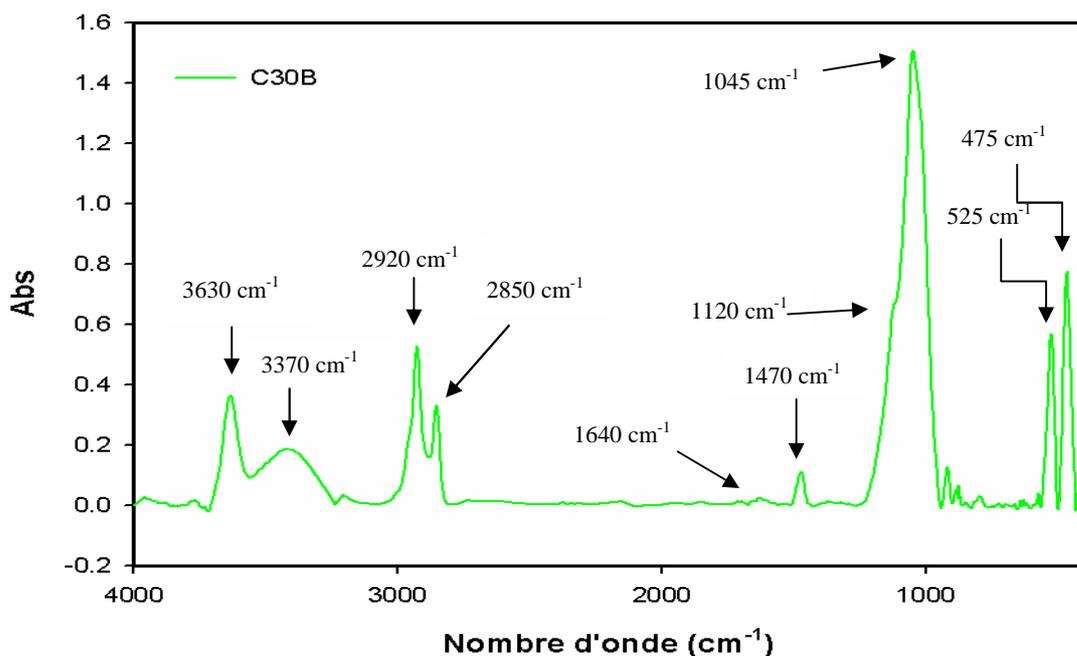


Figure 22: Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

La lecture du spectre de la Cloisite montre les bandes d'absorptions suivantes [42] :

- Un pic situé à 3630 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement Si–OH.
- Une bande centrée à 3370 cm^{-1} attribuée à l'élongation du groupement OH de l'eau intercouche.
- Deux pics d'absorption, localisés à 2920 et 2850 cm^{-1} attribués respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupement CH_2 .
- Un pic de faible intensité situé à 1640 cm^{-1} attribué à la vibration de déformation OH de l'eau présente dans l'argile.
- Une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de 1470 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation CH_2 .
- Un pic de faible intensité situé à 1120 cm^{-1} et un autre très intense à 1045 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation des groupements Si–O.
- Deux bandes étroites situées à 525 et 475 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O–Al et O–Mg.

III.1.3. Caractérisation chimique du PHBV vierge

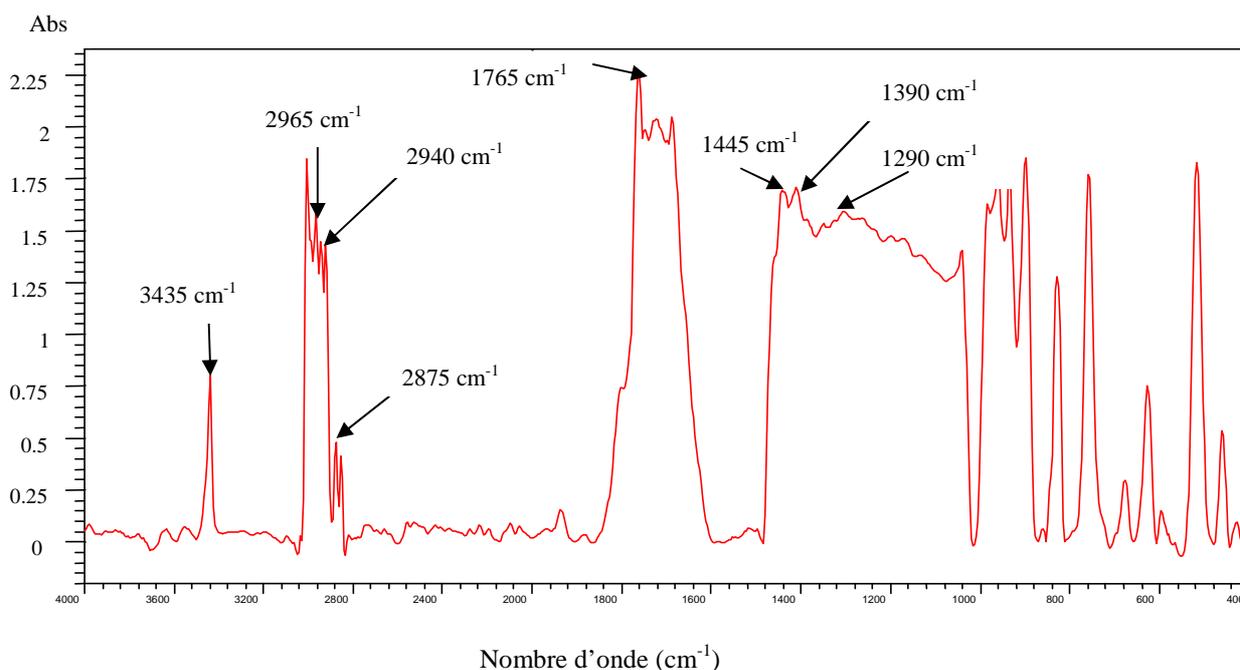


Figure23 : Spectre IRTF du PHBV vierge.

III.1. Analyse de la structure par IRTF

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

- Un pic assez étroit situé à 3435 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison -OH .
- Une série de bandes avec des pics centrés à 2965 , 2940 et 2875 cm^{-1} ; attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation symétrique du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3 .
- Une bande très intense centrée à 1765 cm^{-1} attribuée à l'élongation des groupements esters.
- Une très large bande avec des pics à 1445 , 1390 et 1290 cm^{-1} correspondants dans l'ordre aux vibrations de déformation du C_3 , à l'élongation du groupement C=O des esters, à la vibration de la liaison C-O-H .
- Une série de pics entre 800 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C et CH_3 et aussi bande cristalline C-O-C .

III.2. Analyse de la structure par DRX.

- La structure de la FGO

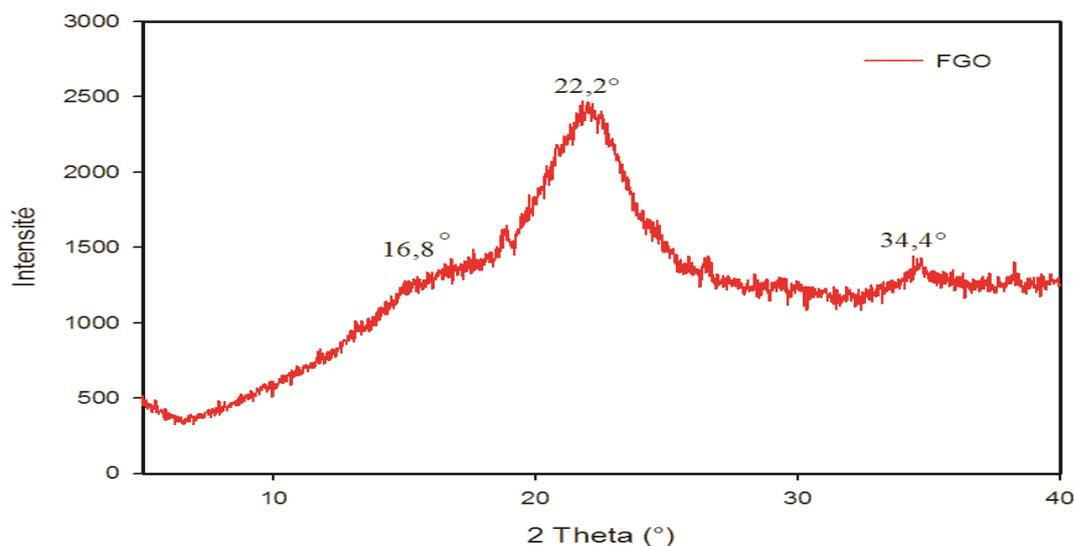


Figure 24: Diffractogramme DRX de la FGO.

Afin d'étudier la structure chimique de la FGO, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX). L'examen de diffractogramme présenté sur la figure 24, indique que la structure cristalline de la FGO est identique à celle de la cellulose à l'état native. **C. Panayiotou et al**[43], ont rapporté dans leurs études que les diffractogrammes de la plupart des fibres montrent deux pics de forte intensité localisés aux alentours de 22° et 34.4° correspondant aux plans cristallographiques (200) et (023) respectivement. A l'exception des fibres de coton et de lin, qui présentent un taux très élevé en cellulose qui fait apparaître deux pics de faible intensité localisée aux alentours de 16° . Par contre, dans notre cas le diffractogramme de la FGO montre un seul pic dans cette région, ceci est attribué à la présence d'une grande proportion de l'hémicellulose et de la lignine. Ce résultat est en accord avec celui de **Boukerrou, A et al** [42].

- **Structure de la C30B**

Les argiles présentent toujours un pic dans la région des petits angles ($0 - 10^\circ$), c'est l'apparition ou non de ce pic dans les spectres des nano-biocomposites, ainsi que l'emplacement auquel il apparaît qui vont nous renseigner sur la dispersion de la charge dans l

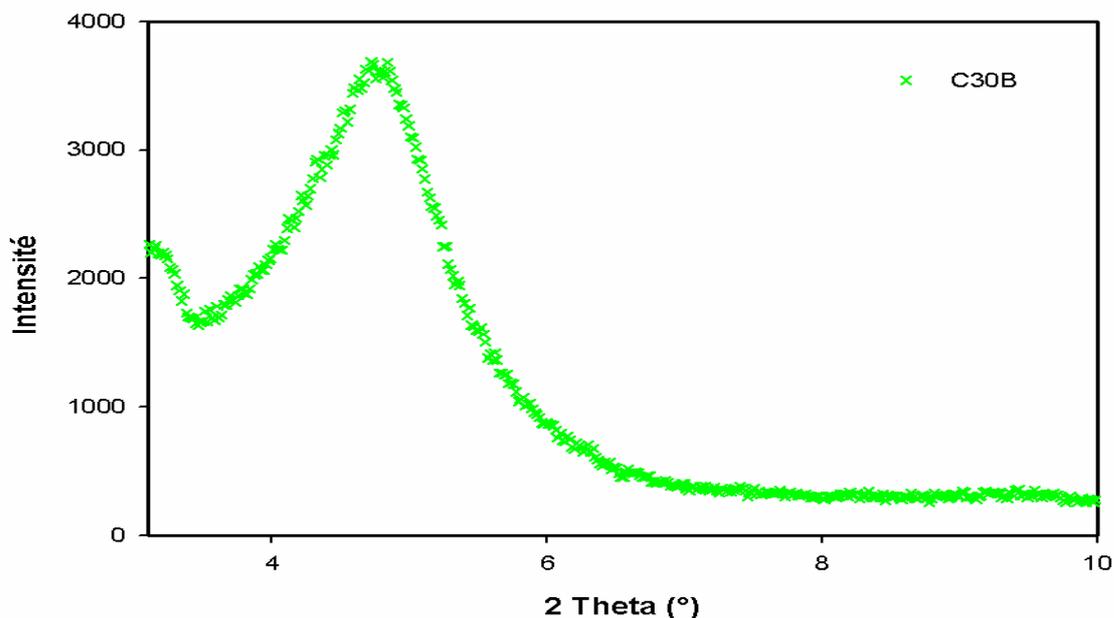


Figure 25: Diffractogramme DRX de la C30B.

Le spectre DRX obtenu en Figure 25 est typique de la Cloisite 30B, il montre un pic à $2\theta = 4.87^\circ$ qui correspond à la diffraction du plan basal (001) de l'empilement des feuillets, ce qui

nous donne une distance d de 18.1\AA , Ce résultat est en accord avec celui donné dans la littérature [44].

- **Structure du PHBV vierge**

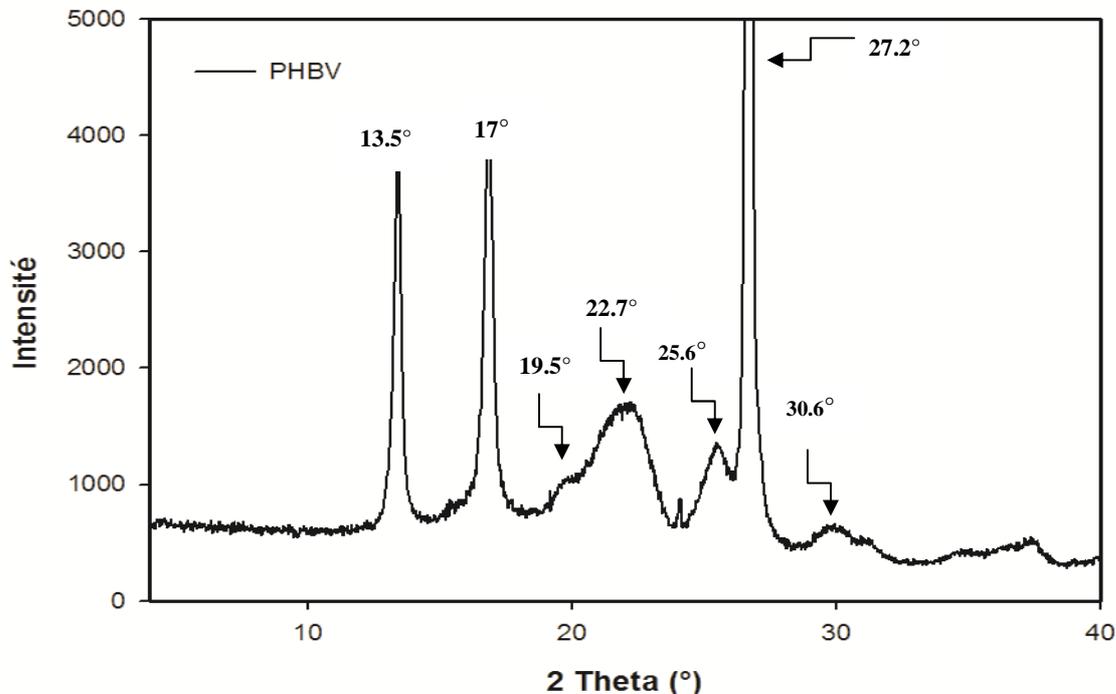


Figure 26: Diffractogramme DRX du PHBV vierge.

Le spectre DRX du PHBV, illustré en Figure 26, met en avant la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence de plusieurs pics aux angles 2θ : $13.5^\circ, 17^\circ, 19.5^\circ, 22.7^\circ, 25.6^\circ, 27.2^\circ$ et 30.6° correspondants respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (021), (111), (121), (040) et (002) de la phase cristalline orthorhombique [44,45]. Par contre, on ne voit aucun pic de diffraction dans la région des petits angles où la Cloisite présente un pic de diffraction. Ce profil est similaire à celui du PHB et cette similitude est due au faible taux de 3HV contenu dans notre PHBV (3% mol) [46].

- **Caractérisation des composites**

La figure 26 montre les diffractogrammes obtenus pour le PHBV, les composites PHBV/FGO avec et sans agent compatibilisant et PHBV/FGO/C30B avec et sans agent compatibilisant. Après l'ajout de la farine de grignons d'olive à la matrice polymérique PHBV, on a remarqué une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques du PHBV, ce qui signifie, une

augmentation du taux de cristallinité, on peut dire que la FGO joue le rôle d'un agent de nucléation[47].

Après l'ajout de l'agent compatibilisant (PHBV-g-AM) on remarque que l'intensité du pic de PHBV a augmenté par rapport à celui observé sans agent compatibilisant. Cela peut probablement être dû à l'amélioration des interactions interfaciales entre la matrice polymérique (PHBV) et la charge lignocellulosique (FGO), en formant des liaisons covalentes entre les hydroxyles (OH) de l'OHF et l'anhydride maléique du PHBV-g-AM.

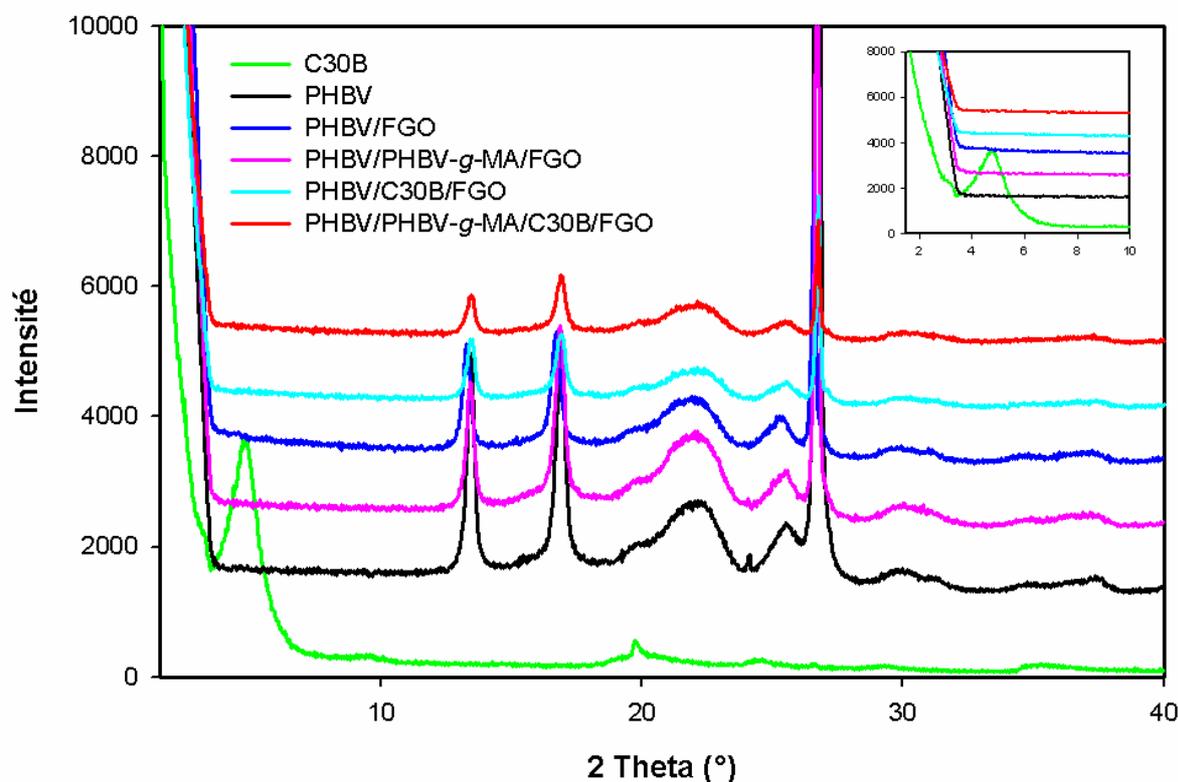


Figure 27 : Diffractogrammes DRX du PHBV/FGO, PHBV/FGO/PHBV-g- MA, PHBV/FGO/C30B, et PHBV/PHBV-g-AM/FGO/C30B.

Après l'incorporation de la C30B dans le composite PHBV/FGO on observe complètement l'absence de pic caractéristique de cette argile. Elle est probablement due à l'existence d'une bonne dispersion.

La méthode de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer le taux de cristallinité des composites à l'aide d'un logiciel "X'Pert High Score", les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.

Par contre l'évolution des taux de cristallinité après l'ajout de l'argile est assez surprenante car on aurait pu s'attendre à ce que l'argile joue un rôle nucléant comme les fibres, or il semblerait que la présence d'argile agisse plutôt comme un frein à la cristallisation [47].

Après l'ajout de l'agent comptabilisant, on remarque une augmentation du taux de cristallinité, cela est probablement dû à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les charges (FGO et/ou C30B) et la matrice polymériques PHBV.

Tableau 3 : Taux de cristallinité du PHBV et des composites déterminés par DRX.

Formulations	Taux de cristallinité (%)
PHBV pur	51
PHBV/FGO	56
PHBV/PHBV- <i>g</i> -AM/ FGO	59
PHBV/C30B/FGO	48
PHBV/C30B/ PHBV- <i>g</i> -AM/FGO	55

III.3.Caractérisation mécanique des biocomposites par traction

III.3.1.Contrainte à la rupture

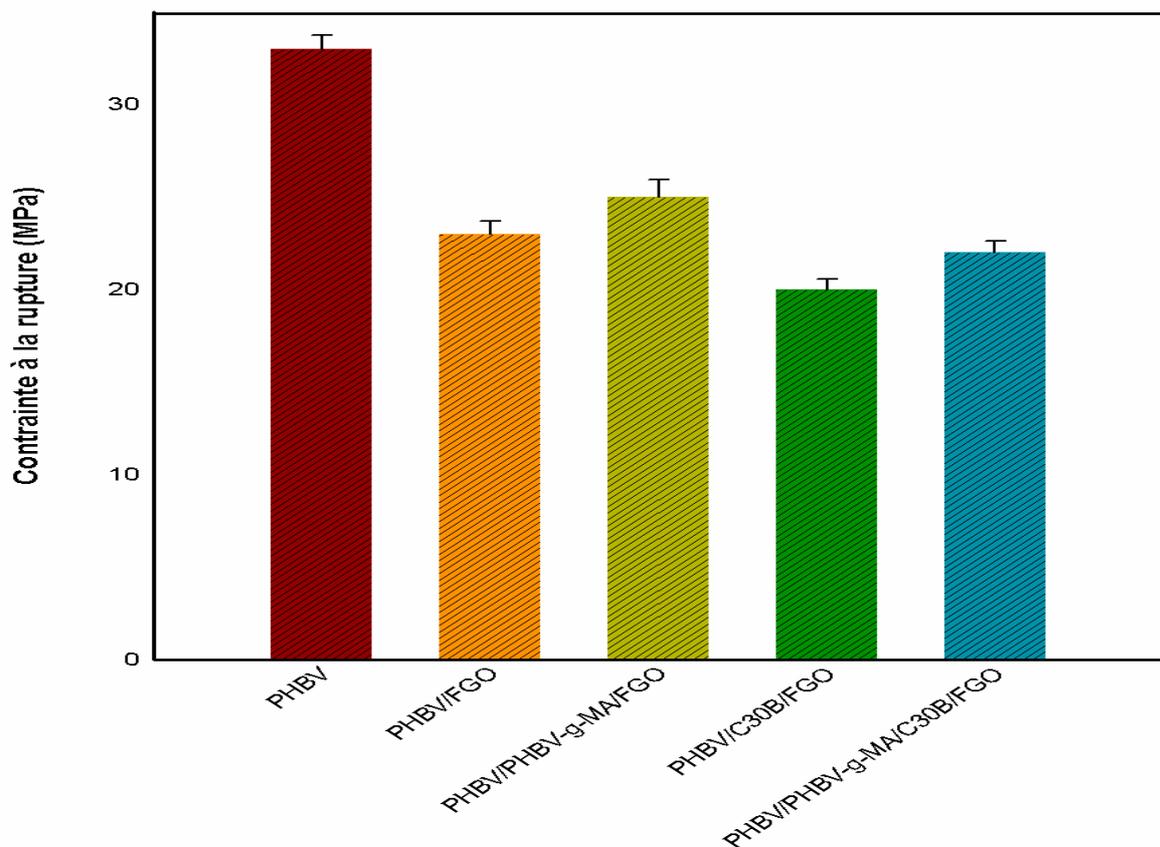


Figure 28 : La variation de la contrainte à la rupture du PHBV et ses biocomposites.

La contrainte à la rupture, nous renseigne sur la résistance des composites aux forces latérales. La figure 28, illustre l'évolution de la contrainte à la rupture du PHBV pur et de ses biocomposites PHBV/FGO avec et sans PHBV-*g*-AM et PHBV/FGO/C30B avec et sans agent (PHBV-*g*-AM). L'ajout de la charge lingocellulosique dans la matrice PHBV conduit à une diminution de la contrainte à la rupture par rapport au PHBV non chargé. Elle passe de 33 MPa pour le PHBV vierge à 23MPa. Cette diminution[48]l'ont expliqué d'une part, par la nature hydrophile de la farine de grignons d'olive qui absorbe plus d'humidité et provoque un gonflement dans la matrice PHBV ce qui induit la fragilisation du matériau et d'autre part en raison du volume important qu'occupent les particules de la charge, créant des défauts (microvides) dans le système et réduit les interactions inter-chaines, associée à une variation ductile-fragile de comportement du matériau.

Après l'ajout du PHBV-*g*-AM, une amélioration de la contrainte est observée. Ceci peut être expliqué principalement à une meilleure adhésion interfaciale fibre/matrice, ce qui permet le transfert de contrainte de la matrice polymérique vers la charge. La synergie entre les fibres et la matrice renforce le matériau et augmente l'énergie nécessaire pour le rompre [23].

L'ajout de la C30B dans le composite PHBV/FGO fait diminuer légèrement La contrainte de 23 MPa jusqu'à 20 MPa, On observe aucun effet de renforcement dans ce cas, ceci se produit en raison de l'incompatibilité entre la matrice thermoplastique et la polarité augmentée en présence de l'argile, ayant pour résultat moins d'adhérence interfaciale. Une telle faible adhérence induit la présence des lacunes qui facilitent la rupture sous l'effort appliqué [23]. Une autre explication pourrait être un effet plastifiant de la nanocharge sur la matrice PHBV, comme cela a déjà été observé pour d'autres matrices polymères en présence de montmorillonite [49].

Contrairement à l'ajout de l'agent compatibilisant la contrainte augmente ce cas induit que l'adhésion interfaciale à lieu.

III.3.2. Allongement à la rupture

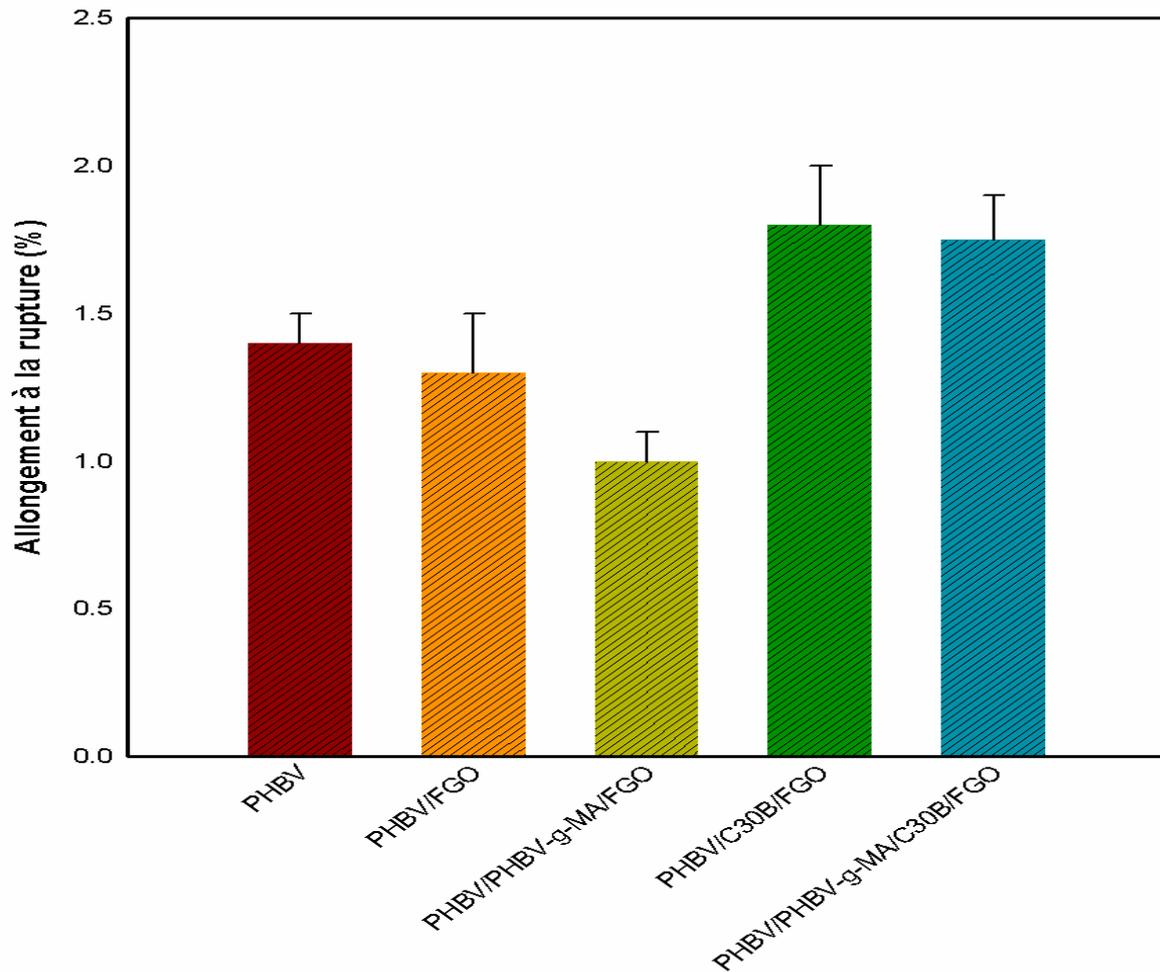


Figure 29 : Evolution de l'allongement à la rupture des biocomposites

La Figure 29 montre la variation de l'allongement à la rupture des composites en absence et en présence de PHBV-g-AM. Ces histogrammes indiquent que l'incorporation de la farine de grignon d'olive à la matrice polymérique PHBV réduit l'allongement à la rupture. Selon **Ismail et al [50]**. La rigidité et la fragilité des composites croissent avec l'ajout de la charge végétale, ce qui réduit l'élasticité des composites et mène à abaisser l'allongement à la rupture.

L'incorporation du PHBV-g-AM induit une réduction plus importante causée par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice.

On voit clairement qu'après l'ajout de la C30B dans PHBV/FGO l'allongement à la rupture augmente par rapport aux autres formulations, on peut conclure que dans ce cas l'argile joue un rôle d'un plastifiant.

Après l'ajout de PHBV-g-AM une légère diminution de l'allongement à la rupture remarquée causée par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les charges (FGO et/ou C30B).

III.3.3. Module d'Young

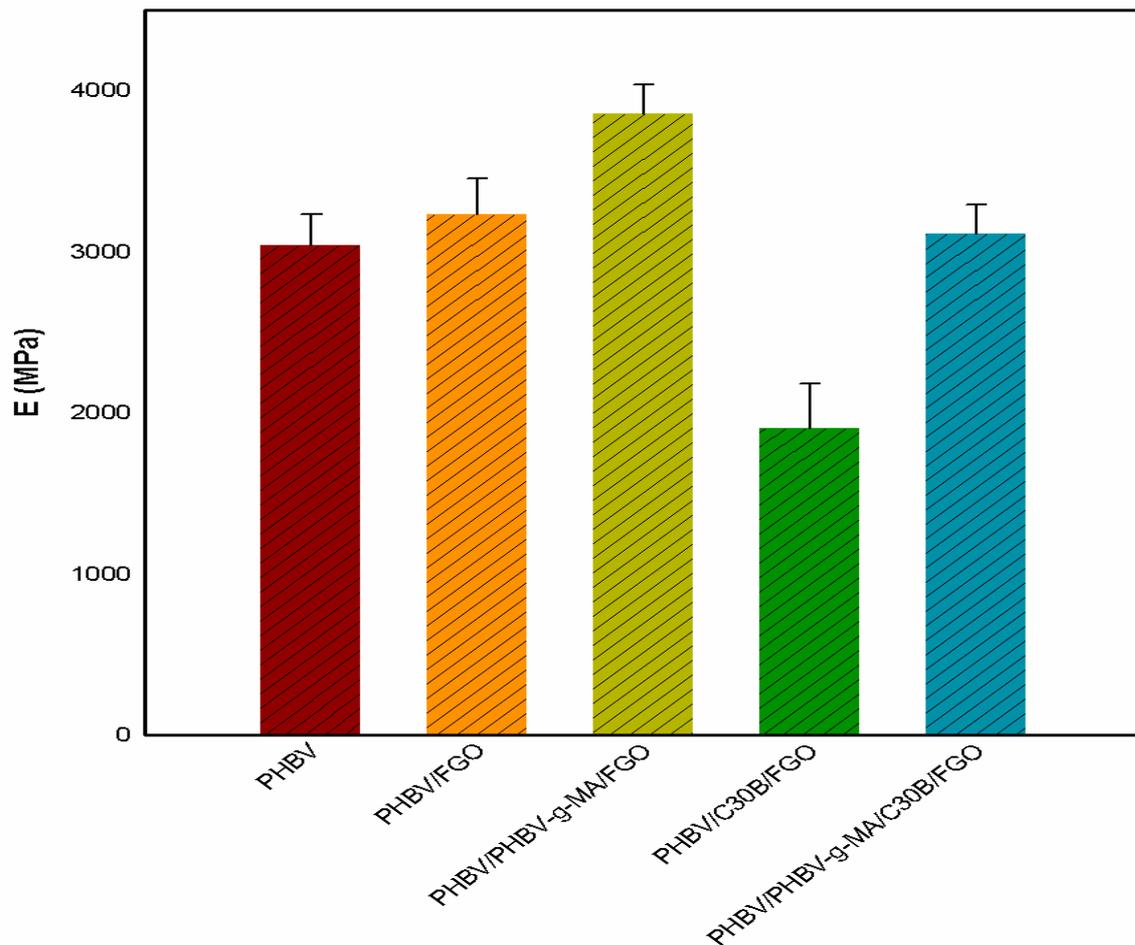


Figure 30 : Evolution du module d'Young du PHBV et des biocomposites.

La Figure 30 illustre l'évolution du module d'Young en fonction du type d'échantillon, nous remarquons que le module d'Young augmente après l'incorporation de la farine de grignon d'olive, il passe de 3042 MPa pour le PHBV vierge au 3233 MPa. L'augmentation du module d'Young est un résultat de la rigidité des matériaux composites et la réduction de leurs élasticités revient à la nature rigide de la charge lingocellulosique. Ce qui est une situation tout à fait courante dans les matériaux basés sur les matrices polymère

chargées avec des fibres cellulosiques. Cette augmentation est probablement attribuée à la cristallinité qui augmente après l'incorporation de la farine. Ce résultat est en accord avec celui de la DRX.

Après l'ajout de l'agent comptabilisant, on a pu remarquer que le module d'Young a augmenté par rapport au composite non comptabilisé, cette augmentation est évaluée à 19% par rapport au PHBV/FGO.

On remarque bien que le module d'Young correspond à la formulation PHBV/FGO/C30B diminue de 41% par rapport au PHBV/FGO, cela signifie que la diminution causée par la présence de l'argile d'où la diminution de la cristallinité et on suggère que la C30B n'as pas joué le rôle d'un nucléant mais plutôt du plastifiant qui freine la cristallisation.

Avec l'ajout de PHBV-g-AM, on constate que le module d'Young augmente de 63% par rapport à la formulation PHBV/FGO/C30B, cela est probablement dû à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PHBV et la FGO qui fait augmenter la rigidité du matériau car le pourcentage de la farine est de 20% et celui de l'argile que 1% d'où la prédominance de la rigidité.

III.4. Tests d'absorption d'eau

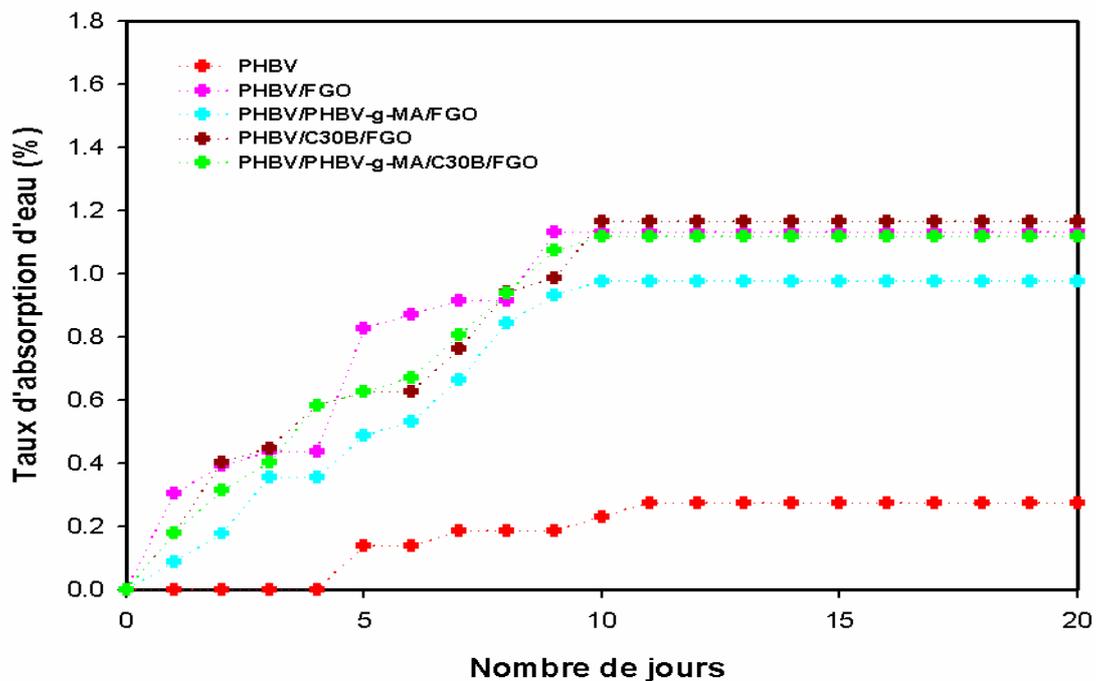


Figure 31 : Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites.

La Figure 31 montre le taux d'absorption d'eau des différents matériaux élaborés pendant 504 heures d'immersion dans l'eau distillée à température ambiante (23°C). L'absorption d'eau, selon la théorie, se produit rapidement au début de l'exposition de la matière avec de l'eau, cependant, après que le temps passe la vitesse d'absorption se ralentit jusqu'à atteindre le point d'équilibre.

Selon **Alireza Shakeri [51]**, généralement l'absorption d'eau croît avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Quand la teneur de la fibre augmente, le nombre de groupe OH libre de la cellulose croît, d'où l'augmentation d'absorption d'eau. Ces groupes OH libres se mettent en contact avec l'eau et forment des liaisons hydrogènes ce qui cause un gain de masse dans les composites.

On observe bien que le PHBV n'absorbe qu'à partir de 5 jours de son immersion dans l'eau et cela se fait à faible taux. Cela est dû au caractère hydrophobe du PHBV, et l'absorption d'eau à partir de 5 jours est due à la présence des groupements esters dans les chaînes du PHBV.

Le caractère hydrophile de la farine de grignon d'olive est responsable de l'absorption d'eau ainsi. Au début de l'immersion des échantillons (à des temps entre 0 et 216 heures), la diffusion est très rapide, c'est ce qu'on remarque d'après l'allure des courbes avec une pente importante. A partir de 168 heures, l'eau est absorbée moins rapidement et on observe la formation d'un plateau au bout de 240 heures, cela est dû à la saturation d'absorption d'eau des composites.

Le composite PHBV/FGO traité avec PHBV-g-AM montre un faible taux d'absorption par rapport à celui non comptabilisé. D'après **Nachtigal [52]**, ceci indique que l'agent compatibilisant améliore la compatibilité entre la fibre et la matrice en établissant des liaisons entre le groupe hydroxyle de la surface de la fibre et le groupe fonctionnel de l'agent de couplage, empêchant la fibre cellulosique de se lier avec l'eau, ainsi limitant le taux d'absorption. Comme le schéma ci-dessous le montre.

L'ajout de la C30B au composite PHBV/FGO a fait augmenter le taux d'absorption en raison de l'augmentation du caractère amphiphile qui est dû non seulement à la présence des groupements hydroxyles de la farine de grignon d'olive mais aussi au groupements hydroxyles de la Cloisite 30B d'où une légère augmentation du taux d'absorption d'eau (1% de C30B).

Mais dès que on ajoute le PHBV-g-AM au système PHBV/C30B/FGO le taux d'absorption d'eau diminue par rapport au celui de non comptabilisé et ce résultat due à l'effet de l'agent comptabilisant qui fait diminuer le caractère hydrophile du composite.

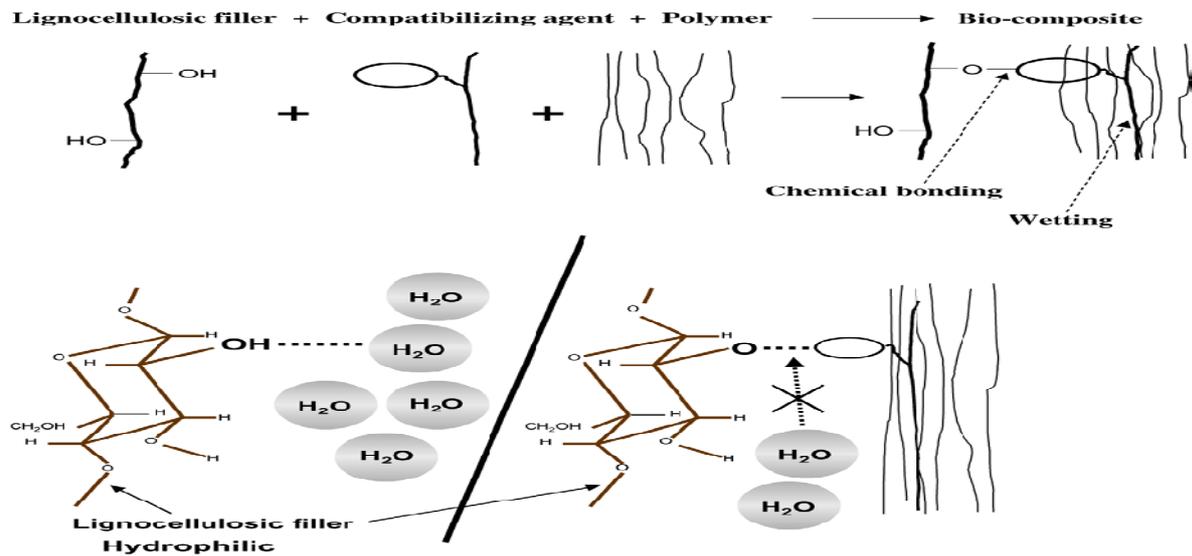


Figure 32: Schéma expliquant l'influence de l'agent compatibilisant sur l'absorption d'eau des composites [52].

III.5. Mesure de la viscosité

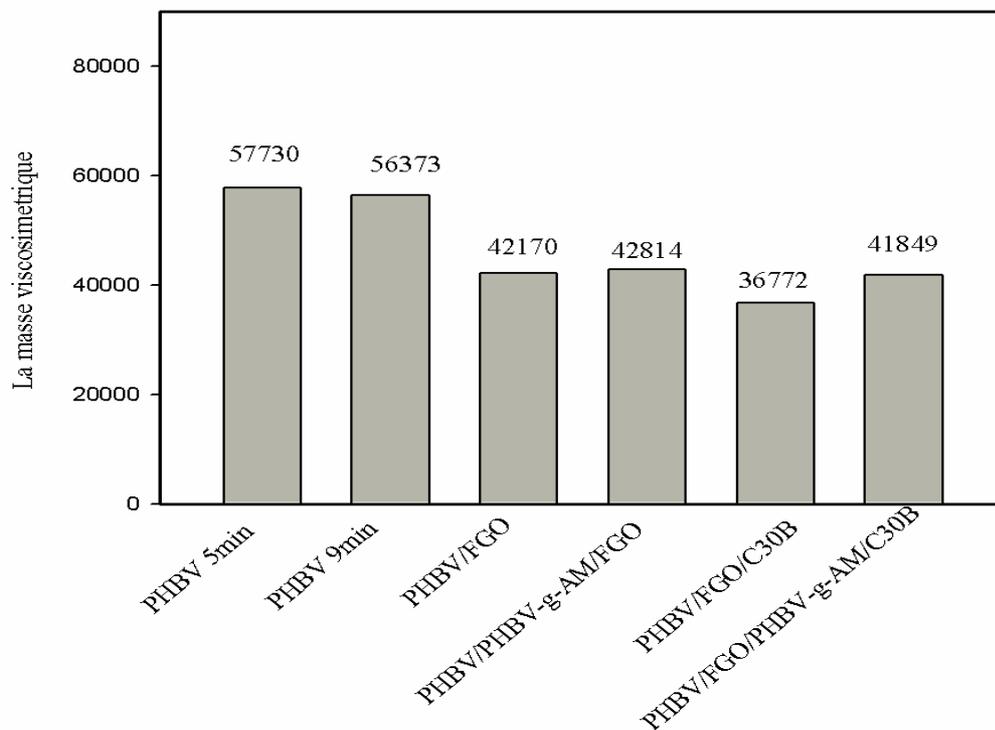


Figure 33 : La variation des masses viscosimétriques des composites.

D'après la figure 33, on remarque une diminution de la masse viscosimétrique de la matrice polymérique (PHBV) après 9 min de processus par rapport à la matrice PHBV après 5min de processus, cela est tout à fait logique, et est dû à la dégradation partielle du PHBV résultant de la scission des chaînes.

Après l'ajout de la farine de grignons d'olive à la matrice PHBV, on constate la diminution de la masse viscosimétrique. Cela, est probablement dû à la faible adhésion interfaciale entre la matrice et la charge lignocellulosique.

L'incorporation du PHBV-g-AM induit l'augmentation de la masse viscosimétrique, par rapport au composite non comptabilisé, cela est probablement dû à l'amélioration des interactions interfaciales entre la matrice et la charge, et la formation d'une phase stable et rigide dans le composite PHBV/FGO[17].

L'incorporation de la Cloisite 30B au système PHBV/OHF a induit une diminution de la masse viscosimétrique, cela est dû au rôle de plastifiant que joue la C30B dans ce système, d'où la rupture des chaînes du PHBV.

L'ajout du PHBV-g-AM fait augmenter la masse viscosimétrique, ce phénomène peut être attribué à l'amélioration des interactions interfaciales entre les charges (FGO et/ou C30B) et la matrice polymérique PHBV.

*CONCLUSION ET
PERSPECTIVES*

Conclusion générale

Les matériaux composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres naturelles sont de plus en plus utilisés grâce à leurs multiples avantages. Cependant, dans ces composites, les problèmes d'interface sont couramment rencontrés. Ceci est dû à l'incompatibilité entre la matrice apolaire et le renfort polaire. Ce dernier favorise aussi une sensibilité aux agents extérieurs, ce qui nuit à la durabilité de ces composites. Au cours de cette étude consacrée à la valorisation des déchets lignocellulosiques. Un intérêt particulier a été porté à la farine de grignon d'olive, comme charge dans la fabrication des Matériaux composites à matrice PHBV.

Ce travail a été consacré à l'étude de l'effet de la Cloisite 30B, l'ajout de l'agent compatibilisant PHBV-g-AM afin d'améliorer l'adhésion interfaciale qui ont été étudiée sur les propriétés mécaniques, physiques des composite PHBV/FGO.

L'analyse des résultats expérimentaux nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Les analyses DRX, nous ont permis de confirmer l'augmentation des zones cristalline de la matrice polymérique en présence d'une charge lignocellulosique. et d'après le calcul de taux de cristallinité, la C30B diminue l'intensité des zones cristallines.

Pour ce qui est des propriétés mécaniques, l'introduction de la farine de grignons d'olive dans le PHBV en absence d'agent de couplage, a un effet négatif sur la contrainte et l'allongement à la rupture, résultant d'un défaut de compatibilité à l'interface. L'agent de couplage a permis d'augmenter la contrainte à la rupture et une légère amélioration de l'allongement à la rupture. Et que la présence de la Cloisite 30B diminue le module d'élasticité ce qui rend le composite moins rigide.

Le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec le temps d'immersion et présence de FGO. Cependant, l'ajout de 5% de PHBV-g-MA empêche la fibre cellulosique de se lier avec l'eau. L'ajout de C30B fait augmenter le taux d'absorption en raison de son caractère hydrophile.

Perspectives

Dans ce travail nous avons essayé de rapporter l'effet de la Cloisite 30B sur les propriétés des composites PHBV/FGO élaborés, Néanmoins, plusieurs points doivent être soulevés et étudiés dans le futur :

- Etudier la morphologie des différentes formulations élaborées par (MEB, MET).
- Etudier les caractérisations thermiques (ATG, DSC)

Références bibliographiques

1. P. Bordes, E.Hablot, E. Pollet, L. Avérous « Effect of clayorganomodifiers on polyhydroxyalkanoatesdegradation»,*MacromolecularChemistry and Physics*, submitted.
2. Larissa N. CarliJanaina S. Crespo Raquel S. Mauler « PHBV nanocompositesbased on organomodifiedmontmorillonite and halloysite:Theeffect of clay type on the morphology and thermal and mechanicalproperties Composites » : Part A 42 (2011) 1601–1608.
3. www.european-bioplastics.org/bioplastics
4. .GERARD Thibaut. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiquesà base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA).l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
5. JBILOU Fouzia, DEGRAEVE Pascal, SEBTI Issam. *Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables*.
6. <http://www.preventpack.be/tpl/publications/pdf/fr/201206-14-Dossier.pdf>.
7. Richard Lapointe, Bioplastiques, biodegradables, compostables et biosourcés, pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives, Sherbrooke, Québec, Canada, 6 septembre 2012
8. www.vpm.fr.
9. CHAOUI Saliha. *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matricepolymère : Approche expérimentale.UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF*.
10. JARROUX Nathalie. « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications ». *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
11. WYART Daniel. « Les polymères biodégradables ». *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
12. Deroiné M, Le Duigou A, Corre Y-M, Le Gac P-Y, Davies P, César G, et al. « Acceleratedageing of polylactide in aqueousenvironments:Comparativestudybetweendistilled water andseawaterjpolymdegradstab.PolymDegradStab DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020
13. Bronwyn L, Peter H, Steven P,Alan W, Paul L, The chemomechanicalproperties of microbialpolyhydroxyalkanoatesProgress in Polymer Science 39 (2014) 397– 442.

Références bibliographiques

14. Timm A, Steinbüchel A. Formation of polyesters consisting of medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acid from gluconate by *Pseudomonas aeruginosa* and other pseudomonads, *Appl Environ Microbiol* 1990 ; 56, 3360-3367.
15. Alain Dufresne, Danièle Dupeyre, Michel Paillet, Lingnocellulosic Flour-Reinforced Poly(hydroxybutyrate-covalerate) Composites. 6 May 2002.
16. BETANCOURT Aïmesther Ojito. Analyse, extraction et récupération de *poly-3-hydroxybutyrate* présent dans la biomasse. Université du Québec à Montréal, 2008.
17. LONGIERAS Antoine. *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, 161p.
18. Jean P. Mercier, Gerald Zambelli et Wilfried Kurz: « Introduction à la science des matériaux ». 3^{ème} édition, 2002.
19. Yves Perrot: « Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène ». Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, 2006.
20. KAID Nassima, « caractérisation de la morphologie et des propriétés physico-mécaniques de matériaux composites EVA/farine de grignons d'olive/EBAGMA avant et après recyclage ». Mémoire magister, Bejaïa, 2010.
21. BENMERAD Chadia, « effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites Polyéthylène haute densité / farine de grignon d'olive ». Mémoire magister, Bejaïa, 2009.
22. Mustapha K, Amel H, Isabelle Pi, Yves G. Effect of reprocessing cycles on the morphology and properties of Poly(propylene)/ Wood Flour composites compatibilized with EBAGMA terpolymer. *Macromolecular journal*.
23. HAMMICHE Dalila, « Synthèse d'un Nouvel Agent de Couplage PVC-g-MA et son Utilisation dans les Composites PVC/Alfa », Mémoire magister, Bejaïa, 2010.
24. DJILALI Nouara, « Etude et valorisation du grignon d'olive dans le domaine des composites », Mémoire magister, Bejaïa, 2008.

Références bibliographiques

25. KRIM Salem, « étude et caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène chargé avec la farine de grignon d'olive », Mémoire magister, Bejaia, 2009.
26. BENMERAD Chadia, « Etude de la durabilité des matériaux composites polyéthylène haute densité / Farine de grignons d'olive », Thèse doctorat, Bejaia, 2013.
27. BALEY Christophe. Biocomposites : des polymères renforcés par des fibres végétales. Etat de l'art et enjeux.SF2M section Ouest le 17 avril 2014 – Tours.
28. Alain : « Adhésion et adhérence des matériaux ».Mécanisme d'adhésion.
29. DUPUIS Dominique, MATHIEU Olivier, BOUCARD Sylvain, JEOL Stéphane, DUCHET-RUMEAU Jannick. « Nanocomposites à nanocharges lamellaires ». *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
30. Marcel Lahmani , Catherine B réticignac , Philippe Houdy, les nanosciences, Belin, 2012
31. AHOUARI HANIA, étude de la durabilité de films de nanocompositespolypropylène /argile soumis a une irradiation gamma, mémoire de magister, génie des polymères université de Bejaia ,2008
32. BATOUCHE Khaled, « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles ». Mémoire magister, Constantine, 2010.
33. CROS Stéphane. « Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage ». *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
34. ILLAIK Abdallah. « Structure des phyllosilicates lamellaire »
35. Fiche technique *ENMAT™ ThermoplasticsResin Y1000P*.29/12/2011.
36. *Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin*.Southern Clay Products, Inc.
37. GARDETTE Jean-Luc. « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique ». *Techniques de l'ingénieur*, 1998
38. BROLL Norbert. « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ». *Techniques de l'ingénieur*, 1996.
39. H. Togrul, N. Arslan, carbohydrate polymers, vol.54, 63-71, 2003.
40. R. AL-ITRY, « mélanges de polymères à base de poly (acide lactique) : Relation Structure/réhologie/ procédés de mise en forme », Thèse de doctorat en science, Université de lyon, 2002.

Références bibliographiques

41. D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall, 1741-C16.qxd P. 527-573, 2005.
42. Boukerrou A, KrimS,Djidjelli H, IhamouchenCh, Martinez J.Study and Characterization of Composites MaterialsBasedonPolypropyleneLoadedwith Olive HuskFlour,23 May 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).
43. Adham R RAMADAN, Amal M K ESAWI, Ahmed ABDEL GAWAD. *Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorilloniteandorgano-montmorillonite (Cloisite 30B)*. Applied Clay Science, 2010, (47): p. 196–202.
44. C. Panayiotou, Novelbiodegradable composites based on treatedlignocellulosicwasteflour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of wasteflour, Composites, Part A 36, 965–974, 2005.
45. Rossana Mara DA SILVA, Moreira THIRÉ, Liliane Cardoso ARRUDA, Ledjane Silva BARRETO. *Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/AttapulгитеNanocomposites*. Materials Research, 2011, 14(3): p. 340–344.
46. Wei HUANG, Yingjun WANG, Li REN, Chang DU, Xuetao SHI. *A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate*. Materials Science and Engineering, 2009,(C 29): p. 2221–2225.
47. MEI-Ling C, YI-MING S. *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.
48. DO THI Vi Vi, « Matériaux composites fibresnaturelles/polymère biodégradables ou non »,l'École Doctorale SISEO, 2011.
49. H. Ismail, A. Rusli, A. Rashid: «Maleated natural rubber as a coupling agent for papersludge filled natural rubber composites». Polymer Testing 24, 856–862, 2005.
50. Sylvain CHARDRON, « Optimisation d'un film d'emballage : approche intégrée de la production, formulation et de l'aptitude au contact alimentaire d'unbiocomposite »,Thèse de doctorat, l'Université de Bretagne-Sud, 2009.
51. AlirézaShakeri, Ali Ghasemiam: « water absorption and thikness swelling behavior of polypropylene reinforced with hybrid recycled newspaper and glass fiber ».Appl. compos. Mater, 2009.

Références bibliographiques

52. Sonia M.B. Nachtigall, Graziela S. Cerveira, Simone M.L. Rosa: « New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites ». *Polymer Testing* 26, 619–628, 2007.

Annexe I : Résultats des mesures de viscosité

- PHBV vierge à 5min

Tableau 4: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV à 5min.

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,2	36.3	44.3	1,22038567	0,22038567	0,99583468	1,10192837
0,25	36.3	46.3	1,27548209	0,27548209	0,97329688	1,10192837
0,3	36.3	48.5	1,33608815	0,33608815	0,96582019	1,12029385
0,35	36.3	50.7	1,39669421	0,39669421	0,95459477	1,13341204
0.4	36.3	53	1,4600551	0,4600551	0,94618543	1,15013774

La figure 35 montre les courbes $(\text{Ln}\eta_r/c) = f(c)$ et $(\eta_{sp}/C) = f(c)$. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,035 \text{ dl/g}$, donc la masse moyenne $[M] = 57730 \text{ g/mol}$.

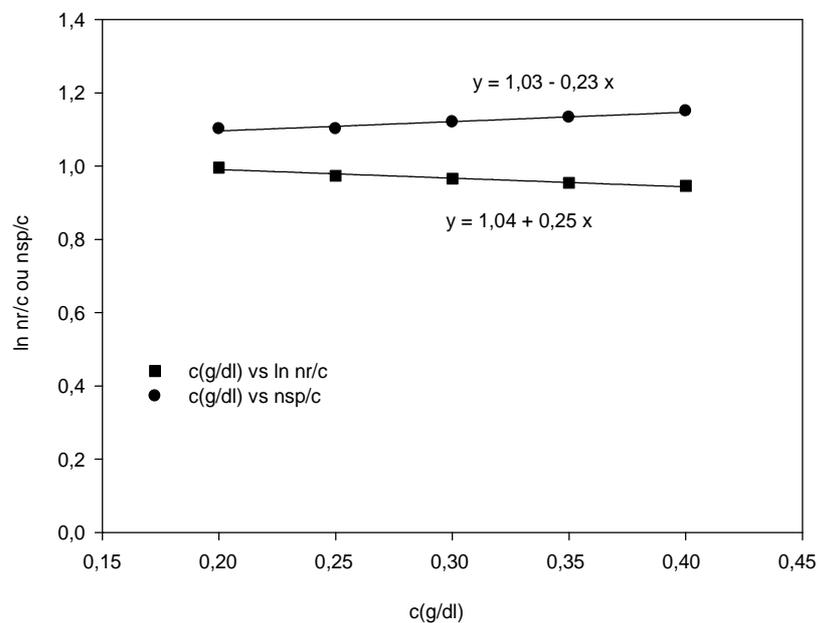


Figure 35 : variation de la viscosité de PHBV 5min.

• PHBV vierge à 9 min

Tableau 5 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV à 9min.

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,2	36,3	44	1,21212121	0,21212121	0,96185946	1,06060606
0,25	36,3	46	1,26721763	0,26721763	0,94729462	1,06887052
0,3	36,3	48	1,32231405	0,32231405	0,93127757	1,07438017
0,35	36,3	50	1,37741047	0,37741047	0,91487218	1,07831562
0,4	36,3	50,2	1,43801653	0,43801653	0,90816188	1,09504132

La figure 36 montre les courbes $(\text{Ln } \eta_r / c) = f(c)$ et $(\eta_{sp} / C) = f(c)$. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,015 \text{ dl/g}$, donc la masse moyenne $[M] = 56373 \text{ g/mol}$.

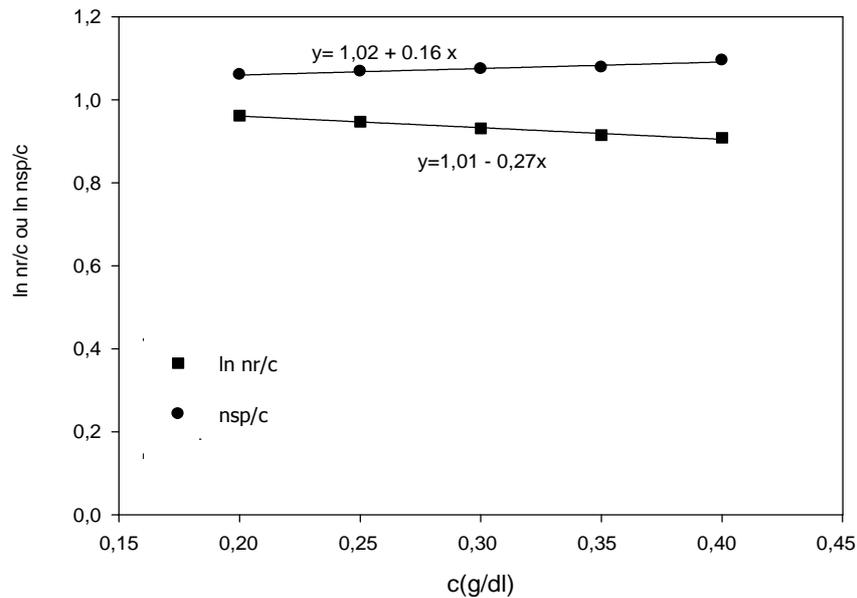


Figure 36 : variation de la viscosité de PHBV 9min.

• PHBV/FGO

Tableau 6 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/FGO.

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,2	36.9	41.73	1,14958678	0,14958678	0,69701277	0,74793388
0,25	36.9	42.9	1,18181818	0,18181818	0,66821634	0,72727273
0,3	36.9	42.3	1,22038567	0,22038567	0,66388979	0,73461892
0,35	36.9	45.1	1,24242424	0,24242424	0,6201843	0,69264069
0.4	36.9	46.2	1,27272727	0,27272727	0,60290514	0,68181818

La figure 37 montre les courbes $(\text{Ln } \eta_r / c) = f(c)$ et $(\eta_{sp} / C) = f(c)$. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,81 \text{ dl/g}$, donc la masse moyenne $[M] = 42170 \text{ g/mol}$.

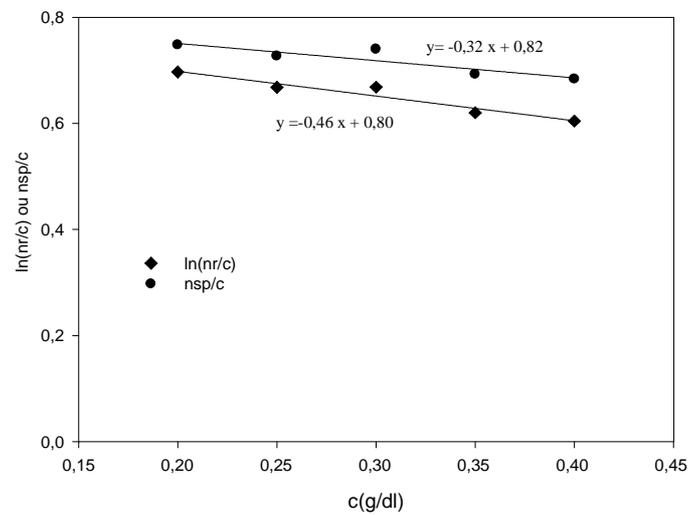


Figure 37 : variation de la viscosité de PHBV/FGO.

• PHBV/PHBV-g-AM/FGO

Tableau 7 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV /PHBV-g-AM/FGO.

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,2	36.9	41.7	1,14876033	0,14876033	0,69341694	0,74380165
0,25	36.9	42.9	1,18181818	0,18181818	0,66821634	0,72727273
0,3	36.9	42.3	1,22038567	0,22038567	0,66388979	0,73461892
0,35	36.9	45.1	1,24242424	0,24242424	0,6201843	0,69264069
0.4	36.9	46.2	1,27272727	0,24242424	0,60290514	0,68181818

La figure 38 montre les courbes $(\text{Ln } \eta_r / c) = f(c)$ et $(\eta_{sp} / C) = f(c)$. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,805 \text{ dl/g}$, donc la masse moyenne $[M] = 42814 \text{ g/mol}$.

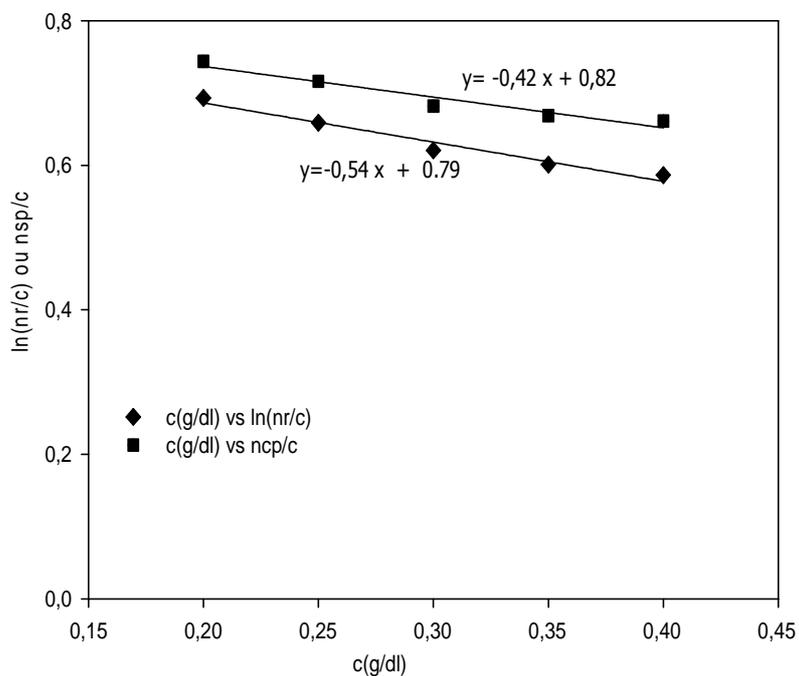


Figure 38 : variation de la viscosité de PHBV/FGO/PHBV-g-AM.

• PHBV/C30B 1%/FGO

Tableau8 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/C30B1%/FGO.

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,2	36.9	41,73	1,14958678	0,14958678	0,69701277	0,74793388
0,25	36.9	42,87	1,18099174	0,18099174	0,66541816	0,72396694
0,3	36.9	44,1	1,21487603	0,21487603	0,6488068	0,71625344
0,35	36.9	45,16	1,24407713	0,24407713	0,62398285	0,69736324
0.4	36.9	46,6	1,28374656	0,28374656	0,62445700	0,70936639

La figure 39 montre les courbes $(\text{Ln } \eta_r / c) = f(c)$ et $(\eta_{sp} / C) = f(c)$. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,98 \text{ dl/g}$, donc la masse moyenne $[M] = 36772 \text{ g/mol}$.

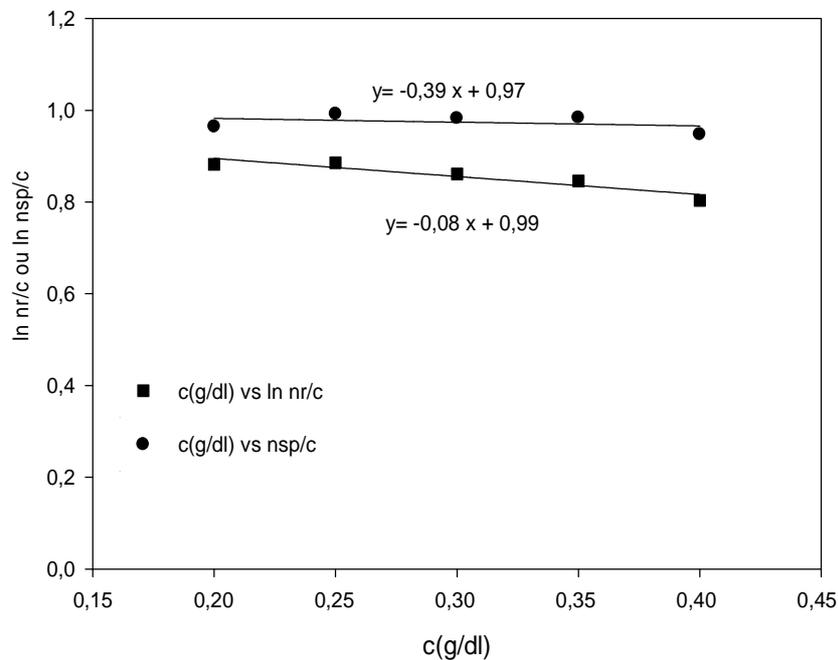


Figure 39 : variation de la viscosité de PHBV/FGO/C30B.

• PHBV/PHBV-g-AM/C30B1%/FGO

Tableau 9 : résultats des mesures de la viscosité du PHBV/PHBV-g-MA/C30B1%/FGO.

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,2	36,9	43,1	1,18732272	0,18732782	0,85852628	0,93663912
0,25	36,9	45,1	1,24242424	0,24242424	0,86825802	0,96969697
0,3	36,9	47,5	1,30853994	0,30853994	0,89637323	1,02846648
0,35	36,9	50,2	1,38292011	0,38292011	0,92627796	1,09405746
0,4	36,9	53,2	1,46556474	0,46556474	0,95560164	1,16391185

La figure 40 montre les courbes $(\ln \eta_r / c) = f(c)$ et $(\eta_{sp} / C) = f(c)$. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,545 \text{ dl/g}$, donc la masse moyenne $[M] = 41894 \text{ g/mol}$.

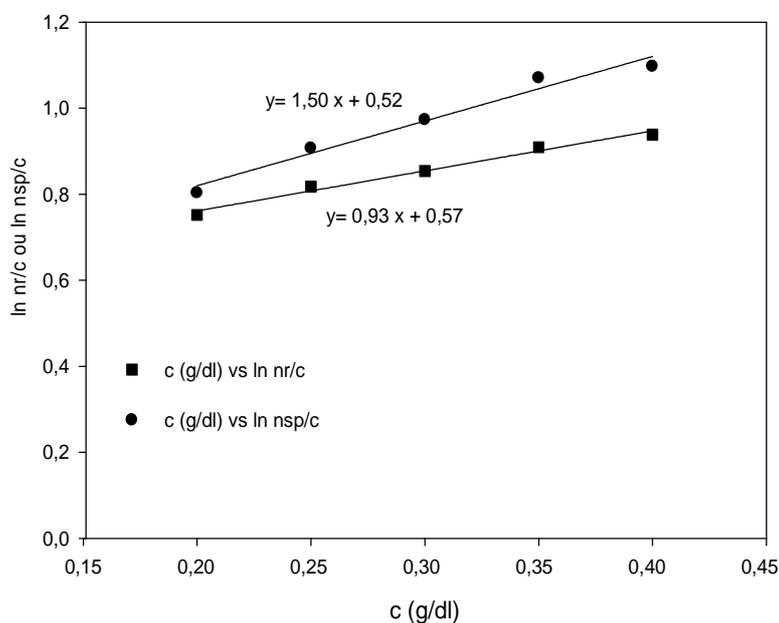


Figure 40 : variation de la viscosité de PHBV/FGO/C30B/PHBV-g-AM.