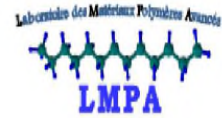


MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ A. MIRA DE BEJAÏA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master II

Filière: Génie des Procédés

Option: polymères et composites

Thème

Etude du vieillissement hydrothermique des matériaux nanocomposites à base de PHBV/PLA et de deux nanocharges Cloisite30B et sépiolite en milieu acide.

Réalisé par:

Mlle. ABALACHE Amel

Mlle. YALAOUI Katia

Encadré par :

M^{me}. ZAIDI Lynda

M^r. ZEMBOUAI Idris

Promotion 2015/2016

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Matériaux Polymères Avancés (LMPA), Faculté de Technologie, Université A. MIRA de Bejaia.

On tient à la fin de ce travail à remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience et la santé pour réaliser ce travail. On tient aussi à remercier profondément le Mr M. KACI, Professeur à l'Université de Béjaia et Directeur du LMPA.

On remercie infiniment M^{me} ZAIDI Lynda et M^r ZEMBOUAI Idris nos encadrateurs pour nous avoir guidé et qui nous ont aidé jusqu'à la fin de ce travail.

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

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

Notre profonde reconnaissance et notre affection vont aussi à nos deux familles, ce mémoire est un peu le leur.

Dédicaces

Rien n'est aussi beau d'offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère Malika qui a été à mes côtés et ma soutenue durant toute ma vie, et mon père Mouhand Amoukrane qui a sacrifié toute sa vie a fin de me voir devenir ce que je suis,

*A la mémoire de mes très chères grands-parents
Louiza et Mouhand wali*

Mes sœurs : Nabila et son mari Mouhand Akli, Salima et son mari Idir, Kahina,

Mes frères : Nabil, Walid, Jugurtha et Fayçal,

Mes chers (es) nièces et neveux : Délina, Mirina, Louiza, Tikinas, Khoukha Dassine, Yani, Yilda, Alinas,

*A mes amis (es) qui ont toujours été présents afin de m'apporter tout leurs supports et leurs soutiens tout au long de mon parcours,
Ma chère binôme Katia et sa famille,*

A tous ceux qui m'ont toujours soutenue sans oublier tous mes camarades de promotion.

ABALACHE Amel

Dédicaces

Rien n'est aussi beau d'offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère Taous qui a été à mes côtés et ma soutenue durant toute ma vie, et mon père Sadek qui a sacrifié toute sa vie a fin de me voir devenir ce que je suis,

A la mémoire de ma petite nièce Lamis

A la mémoire de mon très cher grand-père Ahmed

A ma très chère grand-mère Malika,

Mes sœurs : Linda et son mari Hakim, Fouzia et son mari Mouhand El Cherif,

Mes frères : Karim, Aziz, Ahmed,

A tous mes oncles et tantes,

Mes chers (es) nièces et neveux : Adame, Yasmine, Wassime, Anaïs, Ines, Moussa,

A mes amis (es) qui ont toujours été présents afin de m'apporter tout leurs supports et leurs soutiens tout au long de mon parcours,

Ma chère binôme Amel et sa famille,

A tous ceux qui m'ont toujours soutenue sans oublier tous mes camarades de promotion.

YALAOUI Katia

Liste des abréviations

PHA : Polyhydroxyalcanoate

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

PHB : Poly (3-hydroxybutyrate)

PHV :Polyhydroxyvalévate

HV :Hydroxy Valérate

PLA : Polyacide (ou acide polylactique)

PET : Polyéthylène téréphtalate

PE : polyéthylène

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

CH₃COOH : Acide Acétique

C30B : Cloisite 30B

SP : Sépiolite

MMT : Montmorillonite

WVP : taux de transmission de vapeur d'eau

AED : Analyse enthalpique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

IRTF : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

MEB : Microscope électronique à balayage

UV-VIS : Ultra-violet et visible

MET : Microscope électronique à transmission

CES : Chromatographie d'extrusion stérique

2θ : Angle de diffraction

T_c (°C) : Température de cristallisation

T_{cc} (°C) : Température de cristallisation froide

T_f (°C) : Température de fusion

T_g (°C) : Température de transition vitreuse

ΔH_c (J/g) : Enthalpie de cristallisation

ΔH_{cc} (J/g) : Enthalpie de cristallisation au refroidissement

ΔH_m (J/g) : Enthalpie de fusion

X_C : indice de cristallinité

η^* : Viscosité complexe

$T_{10\%}$: Température à 10% de perte de masse

$T_{50\%}$: Température à 50% de perte de masse

T_{max} : Température à la vitesse maximale de décomposition

G' (Pa) : Module élastique

G'' (Pa) : Module visqueux

W_t : le poids de l'échantillon mouillé au temps t.

Liste des figures

- Figure I.1:** Evolution des capacités mondiales de production des bioplastiques.
- Figure I.2:** capacités mondiales de productions des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2014.
- Figure I.3:** Classification des polymères biodégradables.
- Figure I.4:** Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, le PHBV.
- Figure I.5:** Cycle de vie des PHA.
- Figure I.6:** la structure chimique du PHA.
- Figure I.7:** Biosynthèse du PHB et PHBV dans l'Alcaligenes eutrophus.
- Figure I.8:** Structure chimique de PLA (a) et les différentes formes isomères du l'acide (b).
- Figure I.9:** Cycle de vie du PLA.
- Figure I.10:** cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un composte industriel (b) pendant 30 jours.
- Figure I.11:** Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire
- Figure I.12:** Propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA : (a) résistance à la traction et module d'Young ; (b) résistance à l'impact Izod entaillé et allongement à la rupture.
- Figure I.13:** Structure de l'ion quaternaire utilisé pour avoir la Cloisite 30B.
- Figure I.14:** Sépiolite ($Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4.nH_2O$) Vue en perspective, selon c.
- Figure II.1:** Courbe ATG de PLA sous azote avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$.
- Figure II.2:** Structure chimique de PHBV.
- Figure II.3:** Courbe ATG du PLA 7001D sous azote avec une vitesse de montée en température de $10\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$.
- Figure II.4:** Structure chimique de PLA.
- Figure II.5:** Structure chimique de la Cloisite 30B.
- Figure II.6:** Diagramme de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 30B.
- Figure II.7:** Diagramme de diffraction des rayons X de la sépiolite S9.
- Figure II.8:** Mélangeur interne – (a) chambre de malaxage et (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.
- Figure II.9:** Dispositif expérimental.

Figure II.10: Image d'un rhéomètre de type Anton Paar MCR 301.

Figure II.11: Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Figure II.12: Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 822 METTLER.

Figure II.13: Cinétique de diffusion de l'eau dans un polymère suivant la loi de Fick (courbe noire) et représentation des modes de diffusion non Fickienne (autres courbes).

Figure II.14: Principe de la loi de Bragg.

Figure III.1: Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV/PLA, PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

Figure III.2: Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

Figure III.3: Variation de module de conservation en fonction de la fréquence du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

Figure III.4: Variation de module de perte en fonction de la fréquence du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

Figure III.5: Micrographies en MEB du mélange PHBV/PLA (a), PHBV/PLA/C30B (b) et PHBV/PLA/SP (c). 3000x.

Figure III.6: Thermogrammes ATG du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA et PHBV/PLA/SP.

Figure III.7: Thermogrammes DSC du PHBV/PLA, PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP après le chauffage à 10°C/min.

Figure III.8: Évolution de l'absorption d'eau du PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP en fonction de la racine carrée du temps (en h^{1/2}).

Figure IV.1: Spectres IRTF des films PHBV/PLA avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide enregistrés, dans les régions **a)** 1900-1500 cm⁻¹, **b)** 3100-2800 cm⁻¹ à 50°C.

Figure IV.2: Spectres IRTF des films nanobiocomposites PHBV/PLA/C30B, avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide enregistrés, dans les régions **a)** 1900-1500 cm⁻¹, **b)** 3100-2800 cm⁻¹ à 50°C.

Figure IV.3: Spectres UV-visible du PHBV/PLA (**a**) et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B (**b**), enregistrés avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide.

Figure IV.4: Micrographies en MEB de la surface fracturée du PHBV/PLA **a)** avant, et **b)** après 45 jours d'immersion en milieu acide.

Figure IV.5: Micrographies en MEB de la surface fracturée du PHBV/PLA **a)** avant, et **b)** après 45 jours d'immersion en milieu acide.

Figure IV.6: Aspect du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B avant et après 45 jours d'immersion en milieu acide à 50°C.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les biopolymères et les nanocomposites	4
I. Les biopolymères.....	4
I.1. Marché des biopolymères (bioplastiques).....	4
I.2. Définition des biopolymères.....	6
I.3. Classification des polymères biodégradables.....	6
I.4. polyhydroxyalcanoate (PHA).....	7
I.4.1. Synthèse du PHA.....	8
I.4.2. Biosynthèse du PHBV.....	8
I.4.3. Propriétés du PHBV.....	9
I.4.4. Ses applications.....	10
I.5. Présentation polylactide (PLA).....	11
I.5.1 Synthèse du PLA.....	11
I.5.2. Propriétés du PLA.....	12
I.5.3. Ses applications.....	14
I.6. Inconvénients du PHBV et PLA.....	15
I.7. Mélange de polymères.....	16
I.7.1. Morphologie du mélange.....	16
I.7.2. Les mélanges miscibles.....	17
I.7.3. Les mélanges non miscibles.....	17
I.7.4. Les mélanges compatibles.....	18
I.7.5. Compatibilisation d'un mélange polymères.....	18
I.7.6. Cas de mélanges PLA/PHA.....	18
I.7.7. Compatibilisation par l'ajout de la nanocharge.....	20
I.8. Définition d'un nanocomposite.....	20
I.8.1. Présentation des nano-charges.....	20
I.9. Le vieillissement des polymères.....	22
I.9.1. Le vieillissement hydrolytique.....	23
I.9.2. Paramètres influents.....	23

Références bibliographiques.....	25
Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales.....	29
II.1. Présentation des matériaux.....	29
II.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	29
II.1.2. Le polylactide (PLA).....	30
II.1.3. La montmorillonite organophile de type Cloisite 30B.....	32
II.1.4. La sépiolite.....	33
II.2. Procédés de mise en œuvre.....	35
II.2.1. Mélangeur interne.....	35
II.3. Hydrolyse des nanocomposites	36
II.4. Techniques de caractérisation.....	37
II.4.1. Mesures rhéologiques.....	37
II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	39
II.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	40
II.4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	40
II.4.5. Spectroscopie UV-visible.....	41
II.4.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
II.4.7. Absorption et diffusion de l'eau dans un biopolymère.....	42
II.4.8. Nanoindentation.....	43
II.4.9. Diffraction des rayons X (DRX).....	43
Références bibliographiques.....	45
Chapitre III : Elaboration et caractérisation de nanobiocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.....	47
III.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.2. Etude des propriétés rhéologiques.....	48
III.3. Analyse de la morphologie des mélanges nanocomposites par MEB.....	52
III.4. Etude des propriétés thermiques.....	53
III.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	53
III.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	54
III.5. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation.....	56
III.6. Suivi de l'absorption d'eau.....	57

III.7.Conclusion.....	58
Références bibliographiques.....	59
 Chapitre IV : Vieillissement hydrothermique du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B en milieu acide.....	
IV. Effet du vieillissement hydrothermique en immersion dans un milieu acide.....	61
IV.1. Analyse de la structure chimique par spectroscopie IRTF.....	61
IV.2.Analyse de la structure chimique par spectroscopie UV-visible.....	65
IV.3. Observations microscopiques.....	67
IV.4. Altération physique des échantillons au cours de la dégradation.....	68
IV.5.Conclusion.....	69
Références bibliographiques.....	70
 Conclusion générale et perspectives.....	 72

Introduction générale

Depuis la dernière décennie, les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères.

Parmi les différents polymères issus de ressources renouvelables, les polyhydroxyalcanoates (PHA), qui constituent une famille de polymères très prometteuse. En effet, ils sont entièrement biosynthétisés par des bactéries à partir de ressources renouvelables et sont biodégradables. Le secteur visé d'application est essentiellement le domaine de l'emballage et biomédical en raison de leur biocompatibilité et les propriétés non toxiques.

Le polylactide (PLA) est un autre polymère d'origine renouvelable et biodégradable qui peut se substituer à des matériaux classiques à base de pétrole. Le PLA est obtenu à partir des sources naturelles, telles que le maïs, la pomme de terre et d'autres produits agricoles. Le PLA est un polyester aliphatique linéaire avec d'excellentes propriétés, lui permettant d'être compétitif par rapport à d'autres plastiques synthétiques. Il possède de bonnes propriétés mécaniques, une plasticité thermique satisfaisante et un degré élevé de transparence et de biocompatibilité.

Cependant, pour certaines applications industrielles, les propriétés du PHA ou/et du PLA sont insuffisantes et présentent un certain nombre de faiblesses intrinsèques tels que : le degré de cristallinité élevé, les faibles propriétés mécaniques et barrières puis la faible stabilité thermique, pour palier ces inconvénients, quelques stratégies sont proposées dans la littérature telles que les mélanges polymères ou l'incorporation d'autres composés (charges, argiles,.....etc). Les deux stratégies (mélanges polymères et/ou incorporation de nanocharges) sont deux méthodes faciles à mettre en œuvre et moins coûteuses par rapport à d'autres approches dans le but de concevoir des matériaux présentant des propriétés améliorées (mécaniques, barrières, stabilité thermiques, transparence,.....etc.).

Toutefois, pendant et après utilisation des polymères ou nanocomposites polymères/argiles, ils sont soumis à des conditions d'utilisations sévères (UV, humidité, température,...etc), ce qui engendre une diminution de leurs propriétés fonctionnelles (masse molaire, fragilité, baisse des propriétés mécanique,.....etc.). En effet, la compréhension du

comportement et le mécanisme de la dégradation et indispensable afin de prédire la durée de vie du matériau, ou bien afin de faire disparaître pour limiter le volume de déchet et en conséquence éviter le problème de pollution .

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

1. Une étude sur les relations structure/propriétés des nanocomposites PHBV/PLA/argiles de type Cloisite 30B et Sépiolite préparés par voie fondue.
2. Une étude sur l'effet du vieillissement hydrolytique de mélange PHBV/PLA et de nanocomposite PHBV/PLA/C30B en milieu acide.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, nous permet d'abord de définir, de recenser et de classer les différents types de polymères biodégradables en fonction de leur origine. Ensuite on va présenter les principales caractéristiques et propriétés de ces biodégradables, puis une présentation plus détaillée du PHBV et PLA sera faite et une revue des travaux effectués sur les mélanges à base de PHBV/PLA et nanocomposite PHBV/PLA/argiles. Enfin, le chapitre se terminera par un rappel bibliographique sur le vieillissement hydrothermique de ces matériaux.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les techniques expérimentales utilisées, dont la préparation des nanocomposites, le mode de vieillissements et les techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre s'intéressera à l'étude de la relation structure-propriétés des nanocomposites PHBV/PLA/argiles de type Cloisite 30B et Sépiolite élaborés par voie fondue.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement hydrothermique sur la structure et la morphologie du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B immergés dans un milieu acide.

Référence bibliographique

- [1] G.Thibaut, « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de multiphasiques à base de polylactide(PLA) et de polyhydroxyalcanoates(PHA)», Thèse doctorat, Paris Tech, 2013.
- [2] L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Mederic, M. Kaci, Y. Grohens. «Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites». J Appl Polym Sci, 116, 1357, 2010.
- [3] D.G. López , J. Fernández , J. Pastor . Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites, 70 , 1429, 2010.
- [4] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud. «Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)». Polymer Degradation and Stability, 105, 237, 2014.
- [5] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud. «Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater». Polymer Degradation and Stability 108, 319,2014.
- [6] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud. «Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water». Polymer Testing ,39,70,2014.
- [7] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta. «Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends: thermal stability, flammability and thermo-mechanical behavior». J Polym Environ, 22, 39, 2014.
- [8] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta. «Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends». Polym. Eng. Sci. 54, 2239, 2014.
- [9] L. Zaidi, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Bourmaud, N. Gautier, Y. Grohens. «The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites». Polymer Degradation and Stability, 98,348, 2012.

Chapitre I

Généralités sur les biopolymères et

les nanocomposites

I. Les biodégradables

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la disparition progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années.

I.1. Marché des biopolymères (bioplastiques)

➤ Evolution des capacités de production

Il existe de nombreux verrous à lever avant de pouvoir exploiter pleinement le potentiel de substitution des polymères pétrochimiques par des polymères biosourcés et des fibres [1]: il s'agit de barrières économiques (en particulier les coûts de production trop élevés pour le moment), de défis techniques pour passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, de « la disponibilité à court terme des matières premières biosourcées nécessaires à la fabrication des polymères » ainsi que du besoin pour les transformateurs de s'adapter à ces nouveaux plastiques. L'association European Bioplastics a réactualisé son étude annuelle sur les bioplastiques qui est présentée sur la figure I.1, qui montre la capacité de production de bioplastiques progresse de 1,6 million de tonnes en 2013, elle devrait passer à 7,84 millions tonnes en 2019.

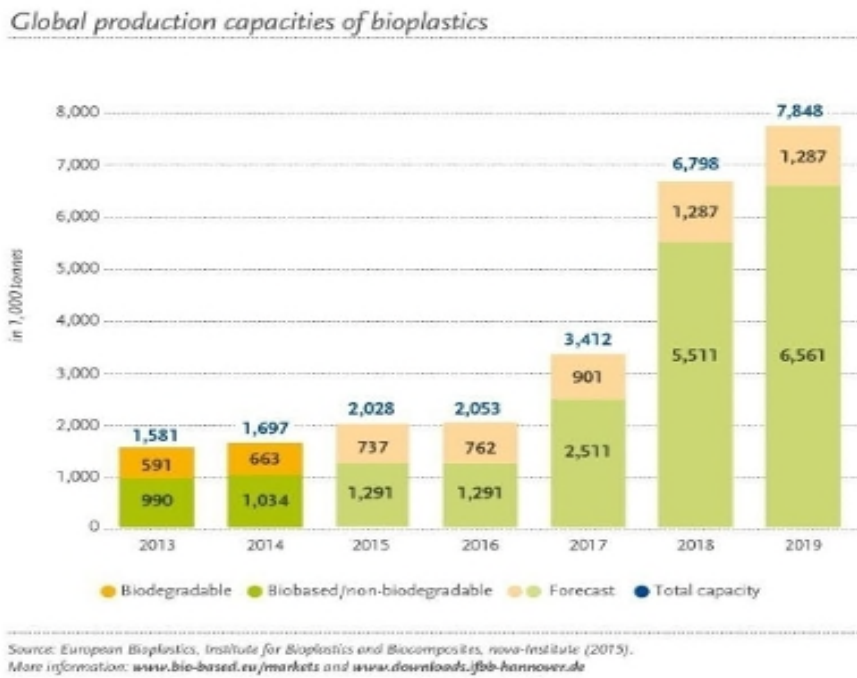


Figure I.1: Evolution des capacités mondiales de production des bioplastiques [2].

La figure I.2 présente les plastiques biosourcés non-biodégradables comme le bioPE ou le bioPET sont ceux qui progressent le plus (ne sont pas biodégradables mais tiennent une grosse part du marché). Le PLA affiche la plus grosse croissance dans la catégorie des biodégradables, biosourcés.

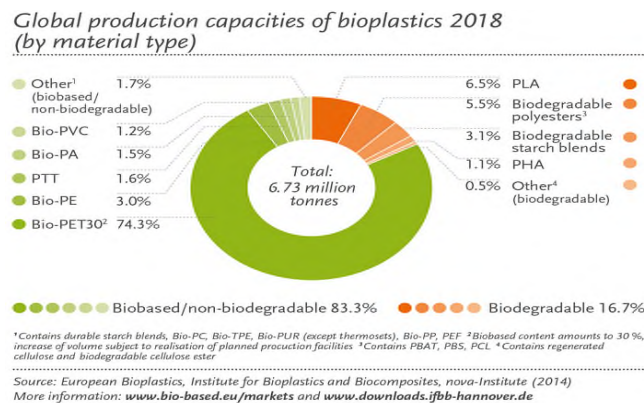


Figure I.2 : capacités mondiales de productions des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2014 [3].

I.2. Définition des biopolymères

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. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité) [4]. La biodégradation est définie par le Comité Européen de Normalisation par la « dégradation d'un système polymère due à un phénomène résultant de l'action de cellules ». Ainsi, un matériau biodégradable est dégradé sous l'action de microorganismes naturels tels que les bactéries ou les champignons avec un certain délai. Les principaux produits de dégradation sont l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane et éventuellement une nouvelle biomasse non toxique [5].

En fonction du critère de biodégradabilité et de l'origine des ressources utilisées pour leur production, les biopolymères peuvent être classifiés en trois groupes principaux [6]:

- Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (PLA).
- Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles (PCL, PBS).
- Les polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables (PA11).

I.3. Classification des polymères biodégradables

Il existe une grande variété des polymères biodégradables [7] a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse et l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (Figure I.3) :

- ❖ les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.
- ❖ les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction : les Polyhydroxyalcanoates.
- ❖ les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide.
- ❖ les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit de polyesters tels que le poly(-caprolactone), les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatiques (PBAT).

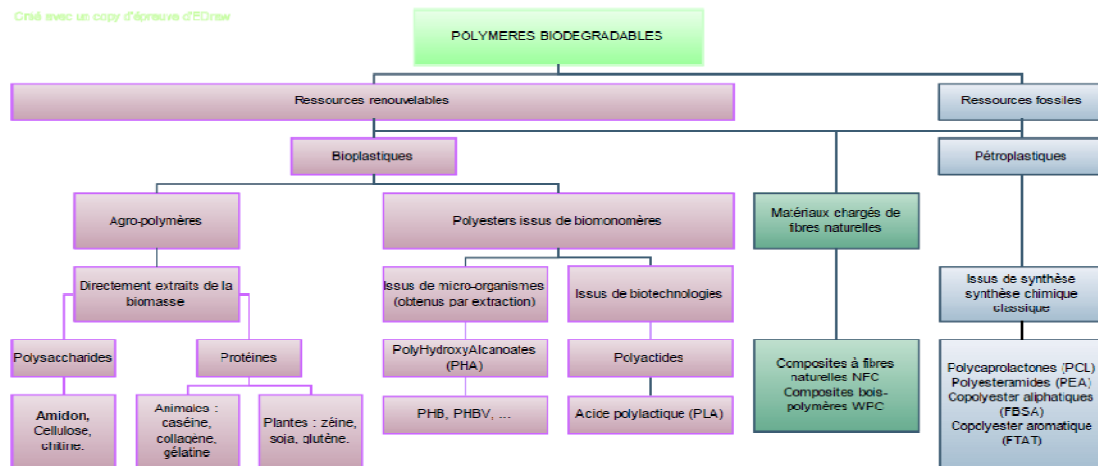


Figure I.3 : Classification des polymères biodégradables [7].

I.4. polyhydroxyalcanoate (PHA)

Les polyesters naturels produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères, des polyhydroxyalcanoates (PHAs) qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français Maurice Lemoigne, sont sensibles à la dégradation par les microbes. Le poly-3-hydroxybutyrate (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que polyester thermoplastiques biodégradable. Ces polymères sont obtenus par voie métaboliques, voie qui fait intervenir des enzymes spécifique à chaque étape de la biosynthèse. Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leurs utilisation en remplacement des plastiques conventionnels de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV) [8]. Les structures du PHB, du PHA et du PHBV sont montrées sur la figure (I.4).

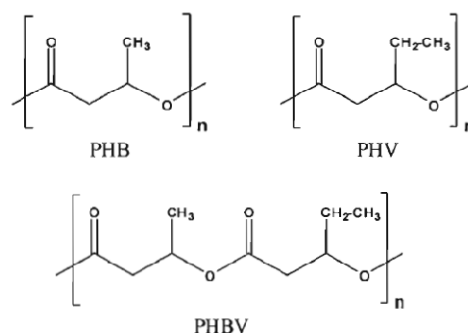


Figure I.4: Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, le PHBV [9].

I.4.1. Synthèse du PHA

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters aliphatiques biodégradables, d'origine bactérienne (Figure I.5). Ils sont produits par une grande variété de bactéries (*Ralstonia*, *Pseudomonas*, ...) en tant que réserve énergétique intracellulaire. Actuellement, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capable de produire des PHA [10]. La structure chimique du PHA est présentée dans la figure I.6.

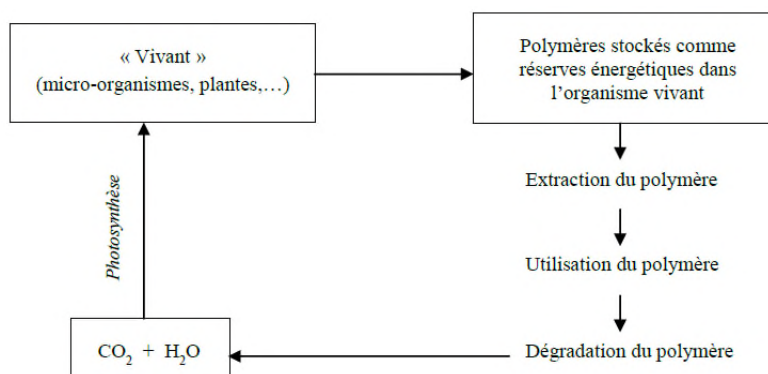


Figure I.5: Cycle de vie des PHA [10].

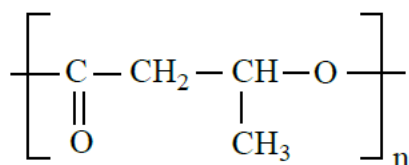


Figure I.6: la structure chimique du PHA [11].

I.4.2. Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse de poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est illustrée dans la figure (I.7). Elle débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotliolase (3-ketotliolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R(-) -3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R(-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et / ou le R(-) -3-hydroxyvalérylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P(3HB-co-3HV) [9].

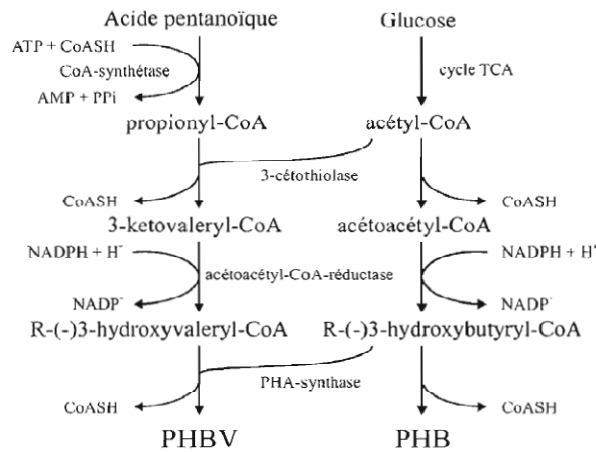


Figure I.7: Biosynthèse du PHB et PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [9].

I.4.3. Propriétés du PHBV

Ce matériau est résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal, en plus il se métabolise complètement et rapidement [9], le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante. Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme source de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité (soit une résistance à la chaleur supérieure à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur [12].

Tableau I.1: Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [13].

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité (g /10min) [190°C ,2,16Kg]	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse(C°)	5
Taux de cristallinité(%)	60
Masse molaire moyenne en poids (g.mol ⁻¹)	340 000
Indice de polymolécularité	2,5

I.4.4. Applications des PHAs

Les PHAs ont un intérêt industriel important pour des applications variées du fait de leurs propriétés de biodégradabilité et/ou de biocompatibilité. Les applications potentielles des polyhydroxyalcanoates sont nombreuses et couvrent de nombreux domaines : emballage, médecine, agriculture [14]. Les PHAs ont été utilisés depuis longtemps pour fabriquer des produits de la vie courante, notamment des matériaux d'emballages. Ainsi, dès 1990, Wella AG a lancé en Allemagne une bouteille de shampoing fabriquée avec un copolymère de PHB et de PHV (sous le nom commercial BIOPOL). Divers articles jetables comme des rasoirs, des couches, des sacs de courses ont également été réalisés avec des PHA [14, 11]. Cependant, malgré ces initiatives, les PHA n'ont pas encore réussi à s'imposer sur le marché concurrentiel de l'emballage et des articles jetables.

La médecine constitue un autre champ d'application important des PHA. Ainsi, le P(3HB), le P(3HB-3HV), le P(4HB), le poly-3-hydroxyoctanoate (P(3HO)) et le P(3HB-3HHx) sont fréquemment employés, par exemple dans la fabrication de plaques osseuses, de sutures chirurgicales, d'endoprothèses vasculaires ou d'autres matériaux d'ostéosynthèse. Certains PHA peuvent aussi être utilisés pour la libération contrôlée de médicaments [11, 15]. Hazer et al. (2012) ont montré récemment l'étendue des travaux réalisés sur les applications biomédicales des PHA. On peut également citer le domaine de l'agriculture, avec la production de films de paillage biodégradables à base de Nodax [14]. Enfin, la production de monomères de PH chiraux par les bactéries revêt un intérêt certain : en effet, les hydroxyalcanoates obtenus sont tous de configuration R et peuvent servir de synthons pour la synthèse de composés chimiques [11].

I.5. Présentation polylactide (PLA)

L'acide polylactique, ou polylactide, appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d' α -hydroxyacides. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné [16]. La structure chimique du PLA (Figure I.8.a) dépend de la configuration initiale de l'acide lactique. L'acide lactique est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée. Le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut donc se présenter sous trois formes isomères (Figure I.8.b).

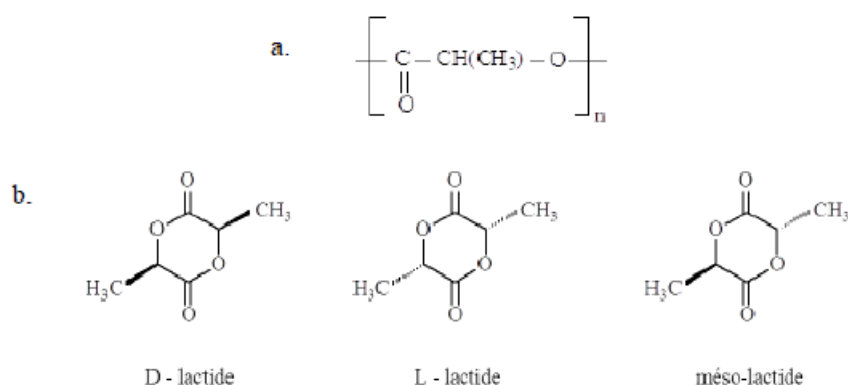


Figure I.8: Structure chimique de PLA (a) et les différentes formes isomères du l'acide (b).

La synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement de l'acide-L-lactique à 99,5% et seulement 0,5 % de l'isomère acide-D-lactique. Généralement et comme pour tout acide lactique biologique, c'est la forme énantiomérique L qui est presque exclusivement obtenue. La méthode de synthèse par intermédiaires cycliques permet alors de maîtriser la stéréochimie du PLA [17]. En effet, la chaîne carbonée est facilement contrôlable par le choix du monomère (D-lactide, L-lactide, D,L-lactide) pour former des enchaînements stéréoréguliers [18].

I.5.1 Synthèse du PLA

Le poly(acide lactique) ou polylactide fait partie de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [17], [19], est transformée en sucre par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour convertir ceux-ci en acide lactique (Figure I.9).

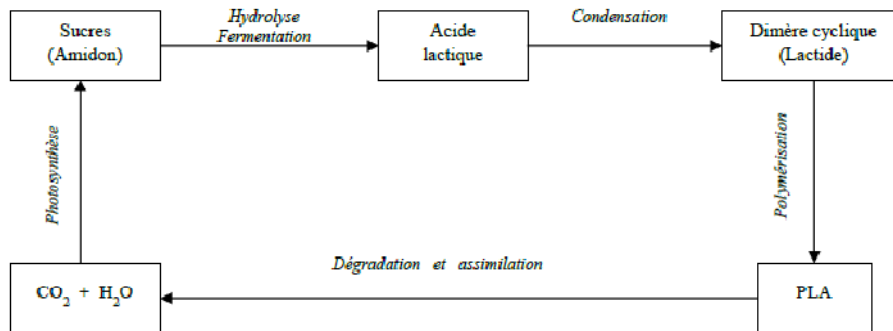


Figure I.9: Cycle de vie du PLA

Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite suivant deux schémas : par polycondensation directe de l'acide lactique qui fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires [20], ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide qui est la méthode utilisée par les producteurs de PLA tels que Cargill LLC (USA) ou Shimadzu (Japon) [21,18].

I.5.2. Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à 1,25 g.cm⁻³ et est biodégradable en condition de compost industriel. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [22] et parmi ses propriétés on cite:

❖ Propriétés mécaniques

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [23]. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu. Avec un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés, ses propriétés peuvent être comparées à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PP, le PS ou le PET (tableau I.2). Le P(DL)LA, plutôt amorphe, est biocompatible et pourra être utilisé plutôt pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés mécaniques en traction, flexion et choc du PLA sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2: Propriétés du PLA comparé aux polymères traditionnels [24], [25].

		PLA		Polymères de commodité		
		P(L)LA	P(DL)LA	PET	PS	PP
Module d'élasticité	(MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture	(MPa)	59		57	45	38
Élongation à la rupture	(%)	4	8,5	300	3	400
Module en flexion	(MPa)	3600	1950	2800	3250	150
Choc Izod	(J/m)	29		59	28	80

Les propriétés du PLA ont néanmoins quelques limites avec une déformation à la rupture et une tenue au choc faibles.

❖ Propriétés thermiques

Les formes cristallines adoptées par le PLA, dépendantes de la mise en œuvre, peuvent être contrôlées. La cinétique de cristallisation, largement étudiée, est relativement lente, mais augmente avec la diminution de la masse molaire. Ce paramètre peut être particulièrement contraignant pour les applications de moulage par injection par exemple.

La température de transition vitreuse est située autour de 58°C comparable à la température d'un compost industriel ($58 \pm 5^\circ\text{C}$ et 60% RH), ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications [26] et la température de fusion varie entre 160 et 180°C.

Autre propriété remarquable : sa biodégradabilité en conditions de compost industriel. Un des autres avantages du PLA avec son origine issue de ressources renouvelables, est bien sûr sa fin de vie qui ajoute une fonctionnalité particulière au polymère. Au sein d'un compost, le PLA est attaqué par la protéinase K sécrétée par les microorganismes qui l'utilisent comme source d'énergie. La biodégradation du PLA nécessite toutefois des conditions bien particulières telles qu'un environnement chaud et humide, de type composts industriels [27].

Kale *et al* [28], [29] ont comparé la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante et en conditions de compost industriel. La bouteille se dégrade très rapidement en compost après seulement 30 jours alors qu'elle reste intacte à température ambiante (figure I.10).

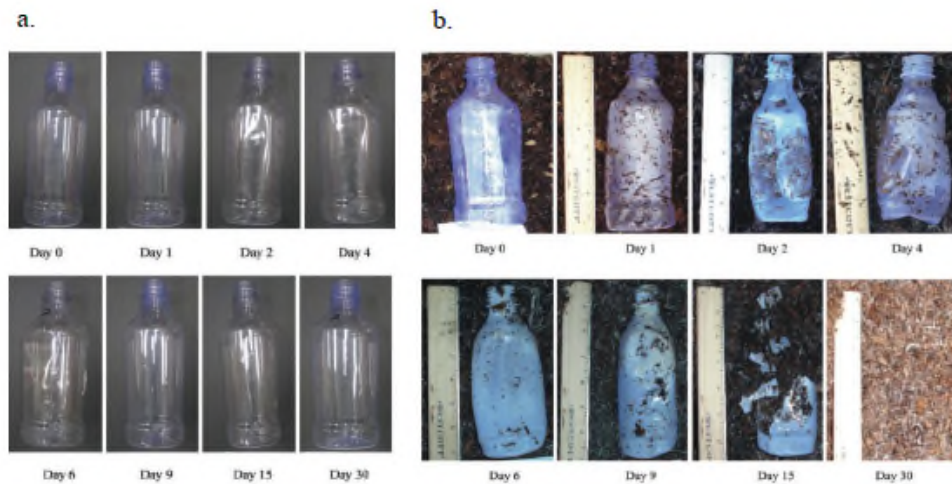


Figure I.10: cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours [28].

Le PLA est donc considéré comme un polymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel. Néanmoins, une fois que la taille des chaînes macromoléculaires est suffisamment petite, la biodégradation peut se dérouler à température ambiante.

Tableau I.3: Comparaison des propriétés du PLA à celles des polymères synthétiques d'origine fossile [30].

Propriétés	PLA	PS	PET
Densité	1,25	1,04	1,3
Température de transition vitreuse(C°)	55 - 60	100	80
Température de fusion (C°)	170	150 – 170	250
Module d'Young (GPa)	2,5 - 4 ,5	3 - 3,4	2,4
Contrainte à la rupture (MPa)	40 - 60	40 – 60	59
Déformation (%)	3 – 6	1 – 4	13 – 16
Biodégradable	Oui	Non	Non

I.5.3. Applications du PLA

Le PLA a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à

cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

❖ Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets.

❖ Applications comme films/emballages

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine d'emballage. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné.

Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

I.6. Inconvénients du PHBV et PLA

Nous avons vu qu'il existait une grande variété de biopolymères, que ce soit des polymères biodégradables ou des polymères durables issus de ressources renouvelables. Parmi les biopolymères, on trouve le polylactide et les polyhydroxyalcanoates, qui sont à la fois biosourcés et biodégradables. Ces deux polymères ont reçu ces dernières années un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel, car ils sont susceptibles d'être utilisés pour de nombreuses applications. Cependant, le développement d'un nouveau polymère et son introduction sur le marché constituent un défi majeur, car il doit pouvoir rivaliser avec les plastiques pétrochimiques existants, qui sont maintenant très bien connus et dont la production a été optimisée pendant des décennies. Ainsi, le PLA, et surtout les PHA, souffrent en premier lieu de prix élevés qui limitent leur compétitivité sur le marché concurrentiel des polymères. Ils ont cependant un potentiel important de réduction des coûts à

moyen ou long terme. D'une part, le prix des polymères issus du pétrole risque d'augmenter de manière importante à cause du renchérissement du prix du pétrole.

D'autre part, des économies d'échelle peuvent être facilement réalisées par les producteurs de ces bioplastiques, qui ont pour le moment pour la plupart d'entre eux des usines de taille très limitée (avec des capacités de production de 1000 à 20 000 tonnes par an). Un obstacle important à l'utilisation du PLA et des PHA réside également dans certaines faiblesses concernant leurs propriétés (stabilité thermique, propriétés mécaniques...).

I.7. Mélange de polymères

Les systèmes multiphasiques sont devenus des sujets de recherches importants dans le domaine des polymères. En utilisant des techniques physiques ou chimiques de mélange, de nouveaux matériaux peuvent être obtenus. Actuellement, au moins 80% des matériaux à base de polymères sont sous forme de mélange. Les mélanges de polymères sont utiles pour produire des matériaux sur mesure avec des propriétés améliorées, la faculté de mise en forme et un rapport qualité/prix intéressant. Plusieurs paramètres jouent un rôle important sur les propriétés des mélanges [31].

I.7.1. Morphologie du mélange

La majorité des polymères étant non miscibles entre eux, il est important de connaître les différentes morphologies de mélanges et d'étudier leur développement au cours du procédé de mise en œuvre utilisé. En effet, les propriétés finales du matériau obtenu sont étroitement liées à la morphologie.

➤ Les différents types de morphologie

Les mélanges de polymères immiscibles peuvent présenter différents types de morphologie, selon leurs proportions respectives et les conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, rapport de viscosité des deux polymères, etc.). Lorsqu'un des deux polymères est fortement majoritaire, une morphologie *nodulaire* est souvent observée : la phase minoritaire est dispersée sous la forme d'inclusions sphériques dans la matrice constituée du polymère majoritaire (figure I.11.a). Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on obtient une structure *co-continue* composée de deux phases interpénétrées (figure I.11.b). En plus de ces deux grands types de morphologies, on peut parfois rencontrer des structures *fibrillaires* et *lamellaires* (figures I.11.c et d) [16].

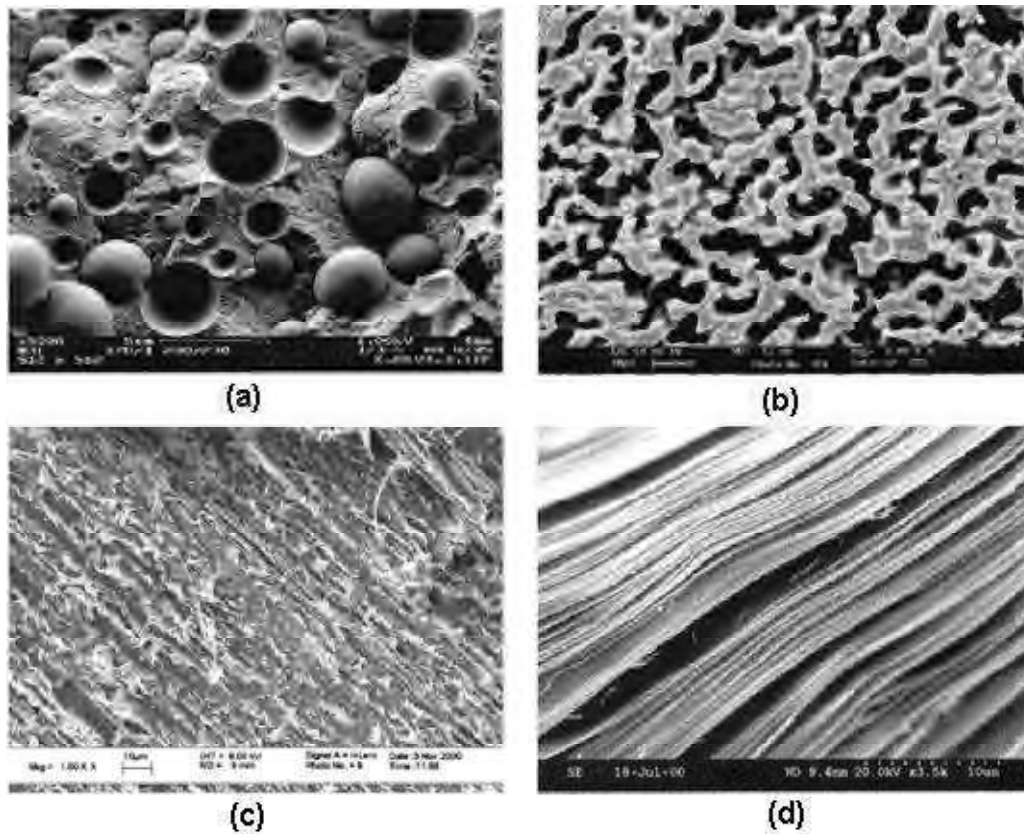


Figure I.11: Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles
(a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [16].

I.7.2. Les mélanges miscibles

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

I.7.3. Les mélanges non miscibles

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

I.7.4. Les mélanges compatibles

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

I.7.5. Compatibilisation d'un mélange polymères

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

I.7.6. Cas de mélanges PLA/PHA

Une grande partie des études sur les mélanges PLA/PHA a été réalisée avec l'homopolymère de PHA le plus simple, le poly-3-hydrox butyrate. Cependant, nous avons vu que les propriétés du PHB étaient relativement faibles et qu'elles pouvaient être améliorées par l'introduction de co-monomères hydroxycanoates de nature variée. Au fil du développement de ces nouveaux PHA, les auteurs se sont intéressés à leur mélange avec le polylactide. Nous verrons dans cette partie que le développement des mélanges de PLA avec des copolymères de PHA s'est accéléré au cours des dernières années.

➤ Mélanges réalisés par voie fondue

Dans cette partie, nous détaillons les principaux résultats ayant trait aux mélanges PLA/PHBV préparés à l'état fondue.

Zembouai et al. [32] ont étudié les propriétés barrières aux gaz (l'oxygène et la vapeur d'eau) des mélanges à base de PHBV et PLA préparés par voie fondue. Les auteurs ont constaté que le PHBV possède des bonnes propriétés barrières par rapport au PLA ; et ils ont rapporté ça à la nature semi-cristalline de PHBV qui devrait être le principal facteur expliquant cette différence. Le PHBV est semi-cristallin et possède de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Ce comportement se répercute favorablement sur les propriétés barrières à l'oxygène des mélanges PHBV/PLA et semble dépendre du taux de PHBV incorporé. En effet, la valeur du coefficient de perméabilité à l'oxygène diminue d'environ de 35,3 ; 43,2 et 81,5% correspondant aux taux de PHBV de 25, 50 et 75% en masse, respectivement. Ceci indique clairement le rôle efficace joué par le PHBV dans l'amélioration des propriétés barrières des mélanges PHBV/PLA, même à faible teneur. Ils

ont constaté également [32] que les mélanges PHBV/PLA présentent des propriétés barrières à la vapeur d'eau intermédiaire entre le PHBV et le PLA. De plus, la valeur de WVP (taux de transmission de vapeur d'eau) des mélanges diminue d'environ 22,7 ; 36,6 et 58,9 % pour les taux de PHBV de 25, 50 et 75 % en masse, respectivement. Ces résultats montrent l'apport bénéfique du PHBV à améliorer les propriétés barrières des mélanges PHBV/PLA. La diminution de la perméabilité aux gaz avec la cristallinité est généralement expliquée par deux facteurs. Le premier facteur concerne la diminution de la fraction amorphe à travers laquelle les molécules de gaz peuvent traverser. Le deuxième est que les cristaux imperméables augmentent la tortuosité des chemins de diffusion.

Nanda et al. [33] ont réalisé des mélanges de PHBV et de PLA en utilisant une microextrudeuse bi-vis reliée à une mini-machine d'injection. Seules trois compositions (avec 30, 40 et 50% en masse de PLA) ont été étudiées, ainsi que les polymères purs de référence. L'analyse thermique a révélé que la température de transition vitreuse du PLA diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de PHBV dans le mélange. Cependant, ces observations se basent sur trois compositions relativement proches et devraient être complétées sur une gamme de composition plus étendue. Lors de la mise en forme des mélanges.

Nanda et al. [33] ont également évalué les propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA et les ont comparés avec celles des polymères purs (figure I.12). Ils revendiquent une augmentation remarquable de l'allongement à la rupture, qui passe d'environ 4 % pour le PLA pur et 5,5 % pour le PHBV pur à environ 14 % pour la composition de mélange 60/40. Cependant, les auteurs ne proposent aucune piste permettant d'expliquer les résultats obtenus. Il apparaît important de relativiser l'amélioration de l'allongement à la rupture observée, d'autant plus que les autres propriétés mécaniques restent relativement faibles. L'analyse de la morphologie des échantillons par microscopie électronique à balayage n'a pas permis de distinguer les deux phases, bien que les mélanges soient immiscibles.

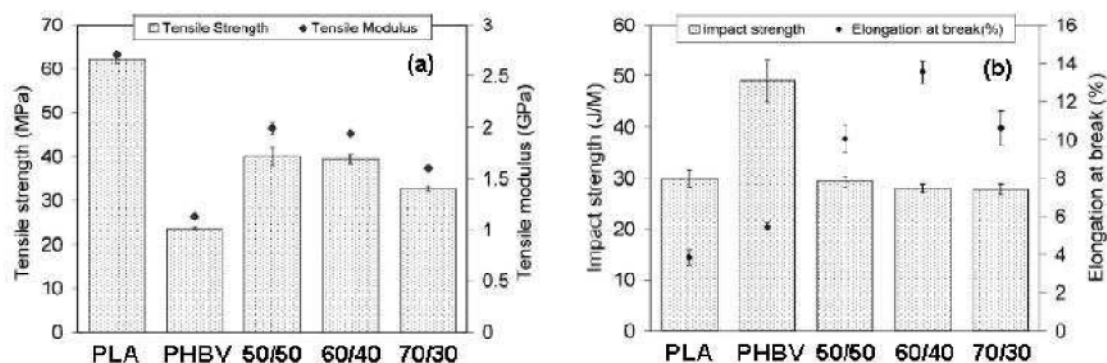


Figure I.12: Propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA : (a) résistance à la traction et module d'Young ; (b) résistance à l'impact Izod entaillé et allongement à la rupture [33].

I.7.7. Compatibilisation par l'ajout de la nanocharge

Dans les années 2000, les nanoparticules inorganiques ont également été utilisées comme des compatibilisants. Cependant, elles pourraient améliorer la miscibilité des mélanges polymères. Néanmoins, il a été rapporté que des nanoparticules qui jouent le rôle d'un compatibilisant, doit être au moins partiellement exfoliée et devrait avoir une interaction avec les composantes du mélange [34].

Wang et al. [35] ont utilisé une argile (montmorillonite modifiée) comme agent compatibilisant pour des mélanges polymères immiscibles à base de PP et de PS. Les auteurs ont remarqué que l'ajout de la montmorillonite a entraîné une amélioration significative de la miscibilité du mélange PP/PS.

I.8. Définition d'un nanocomposite

Le nanocomposite à base polymérique est un mélange de nanoparticules appelées nano-charges et d'une résine polymérique. Le produit qui en découle possède de meilleures propriétés mécaniques, barrières et thermiques que la résine de base [36, 37].

I.8.1. Présentation des nano-charges

Il existe deux grandes familles de nano-charges, les nano-charges organiques et les non-organiques. Les nano-charges à base organique sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques [38, 39,40]. Concernant les nano-charges inorganiques, on peut citer des exemples comme les nano-argiles ou les nano-silice cependant les plus utilisées actuellement sont les nano-argiles comme le talk ou la

montmorillonite. Ce succès vient du bon compromis qu'ils offrent entre un coût très faible (matériau très abondant dans la nature), une facilité d'utilisation et la propriété d'être biodégradable [36].

➤ La Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une montmorillonite naturelle et organophile qui appartient à un groupe de plusieurs types de Cloisites : Cloisite 6A, 15A, 20A, 10A, 25A produits par Southern Clay Product (USA). La différence entre ces types d'argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles, les ions ammonium localisé dans les Cloisites 6A, 15A et 20A sont peu polaires, tandis que les Cloisites 10A (qui comprend un groupement benzyle), 30B (qui présente deux courts groupement hydroxyethyls) sont plus polaires. Cette argile (30B) est connue pour être l'une des plus hydrophiles [41]. Pour obtenir une structure bien intercalée ou mieux exfoliée, la matrice et l'argile doivent interagir ensemble [42]. plusieurs travaux ont montré une bonne pénétration des chaînes de polymère dans les galeries de la Cloisite 30B [43]; qui présente un caractère ambivalent par ses fonctions alcool polaires et par sa chaîne alkyle organophile.

La structure de l'alkylammonium quaternaire utilisé dans l'échange cationique est schématisée dans la figure ci-dessous :

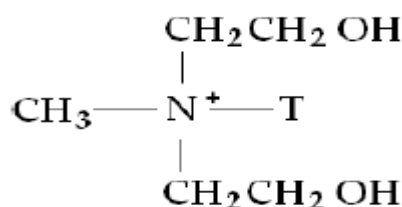


Figure I.13: Structure de l'ion quaternaire utilisé pour avoir la Cloisite 30B.

➤ La Sépiolite

Le nom de cette espèce minérale est dû à Glöcker(1867) et a été formé d'une part par les noms grec et latin *sepionia*, signifiant « seiche », par analogie avec l'os de seiche (son flotteur interne), léger et poreux et, d'autre part, par le nom grec *lithos*, pierre ; son synonyme est « écume de mer » (*meerschaum*, en allemand). La formule chimique (figure I.14) de la sépiolite est : $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. C'est donc un silicate de magnésium hydraté, à ne pas confondre avec la magnésite – ex-giobertite – qui est un carbonate de magnésium rhomboédrique, la sépiolite étant orthorhombique. On classe la sépiolite dans le groupe de la palygorskite-sépiolite, appartenant à la « famille des argiles », ou encore aux « minéraux des

argiles ». Cependant, bien que la sépiolite soit un phyllosilicate, sa structure est différente de celle des micas car elle présente certaines caractéristiques des amphiboles (inosilicates en chaîne double) [44].

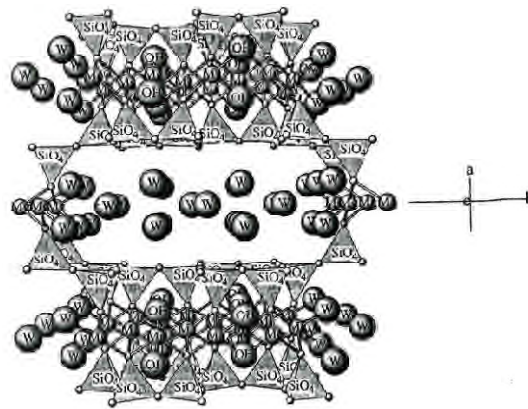


Figure I.14: Sépiolite ($Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4.nH_2O$) Vue en perspective[44].

I.9. Le vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente, parfois irréversible, d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de leur morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc...) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...). Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation grandissante des polymères [45]. On distingue deux types de vieillissement : le vieillissement physique qui est réversible et le vieillissement chimique irréversible.

a. Vieillissement physique:

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface [45].

b. Vieillessement chimique:

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [46].

Parmi les différents types de vieillissement chimique existant on cite le vieillissement hydrolytique.

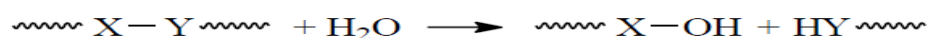
I.9.1. Le vieillissement hydrolytique

C'est un vieillissement chimique qui s'accompagne d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [46].

➤ Mécanismes de vieillissement hydrolytiques

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales (par exemple esters acryliques), mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit [47]:



Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau.

I.9.2. Paramètres influents

L'hydrolyse est une réaction activée par la température [48], est aussi une réaction susceptible d'être catalysée par les produits de la réaction comme les groupements carboxyliques. En effet, le phénomène d'hydrolyse peut être séparé en deux étapes. Dans les premiers instants, la réaction a lieu de manière homogène dans tout l'échantillon, c'est-à-dire que la masse molaire en nombre diminue sans qu'aucune perte de poids ne soit mesurable. À

chaque liaison ester hydrolysée, une nouvelle extrémité de chaîne acide carboxylique est formée, et celle-ci accélère la réaction d'hydrolyse sur les liaisons esters restantes. On parle alors d'autocatalyse. Cependant, l'effet auto-catalytique est fonction de la géométrie des éprouvettes et a lieu bien souvent au cœur de l'échantillon. Pour des pièces massives en PLA ayant une épaisseur supérieure à 2 mm, la dégradation à cœur est plus importante que la dégradation en surface. À l'inverse pour des films fins, d'épaisseur inférieure à 150 μm , il a été observé une dégradation depuis la surface. En effet, proches de la surface de l'échantillon, les bouts de chaînes acides carboxyliques sont rapidement neutralisés et perdent leur pouvoir catalytique. À l'inverse, les composés oligomériques formés plus à cœur restent à l'intérieur et diffusent peu. L'autocatalyse engendre donc une dégradation au cœur de l'échantillon [49].

Les cinétiques de dégradation hydrolytique du PLA et du PHBV ne seront pas les mêmes en fonction de la structure du polymère (stéréochimie), de sa morphologie (cristallinité), de sa masse molaire, ainsi que de la nature du milieu environnant. En effet, le rapport L/D a une influence sur la cinétique de dégradation. Tsuji et Ikada [50] ont montré qu'un copolymère P(L)LA-Co-P(D)LA se dégrade plus rapidement qu'un homopolymère (PLA ou P(D) LA) et beaucoup plus rapidement qu'un mélange racémique P(L)LA/P(D)LA 50/50. La faible tacticité des copolymères favorise l'hydrolyse des groupements esters.

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

Tsujiet al. [48] ont comparé la dégradation de PHA et PLA dans deux types d'eau de mer et dans tous les cas, les PHA se dégradent avec plus de 60% de perte de masse en eau de mer naturelle après 5 semaines. La perte de masse du PLA étudié sous deux formes morphologiques différentes, amorphe et cristalline, est insignifiante, même après 10 semaines. Cependant, la déformation à la rupture du PLA amorphe a diminué de plus de 50% alors que celle du PLA cristallin est quasiment stable.

Toutefois, peu de travaux ont abordé le vieillissement dans différents milieux des nanocomposites à base de mélanges polymères/argiles. C'est dans cette optique qu'on s'intéresse à étudier la durabilité de ces matériaux et particulièrement le vieillissement hydrothermique dans le milieu acide.

Références bibliographiques

- [1] L. Shen, E. Worrell, M. «Patel, Present and future development in plastics from biomass», *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 4(1):25-40, 2010.
- [2] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.european-bioplastics.org, 2013.
- [3] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.european-bioplastics.org, 2014.
- [4] G. Q. Chen, «A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry», *Chemical Society Reviews*, 38(8):2434-2446, 2009.
- [5] D. Rutot, P. Dubois, «Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?», *Chimie nouvelle*,86:66-75, 2004.
- [6] S. Chanprateep, «Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates», *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110(6): 621-632, 2010.
- [7] L. Avérous, «Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review», *Journal of Macromolecular Science—Part C, Polymer Reviews*, vol. C4, N°3, pp. 231-274, 2004.
- [8] D. Rutot, P. Dubois, «Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain», *Chimie nouvelle*, 22(86) : p .66-75,2004.
- [9] A. O. Betancourt, «Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », Université du Québec à Montréal, 135 p, 2008.
- [10] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner and P. R. Gruber, «Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production», *Polymer Degradation and Stability*, 80, 3, 403–419, 2003.
- [11] A. Timm, A. Steinbüchel, «Formation of polyesters consisting of medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acid from gluconate by *Pseudomonas aeruginosa* and other pseudomonads», *Appl Environ Microbiol*, 56, 3360-3367, 1990.
- [12] A. Longieras, «Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost» .Université de Reims Champagne Ardenne 161 p, 2005,
- [13] C. Y. Tang, D. Z. Chen, T. M. Yue, K. C. Chan, C. P. Tsui, and P. H. F. Yu, «Water absorption and solubility of PHBV/HA nanocomposites», *Composites Science and Technology*, 68, 7–8, 1927–1934, 2008.

- [14] S. Philip, T. Keshavarz, I. Roy, «Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(3):233-247, 2007.
- [15] E. Akaraonye, T. Keshavarz, I. Roy, «Production of polyhydroxyalkanoates: the future green materials of choice», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(6):732-743, 2010.
- [16] G. Thibaut, «Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », Thèse de doctorat à Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [17] J. Lunt, «Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers», *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 145–152, 1998.
- [18] D. Garlotta, «A Literature Review of Poly(Lactic Acid)», *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [19] J. Lunt and A. L. Shafer, «Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry», *Journal of Industrial Textiles*, 29, 3, 191–205, 2000.
- [20] W. H. Carothers, G. L. Dorough and F. J. van Natta, «Studies of polymerization and ring formation – The reversible polymerization of six-membered cyclic esters», *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2, 761–772, 1932.
- [21] S. H. Hyon, K. Jamshidi and Y. Ikada, «Synthesis of polylactides with different molecular weights», *Biomaterials*, 18, 22, 1503–1508, 1997.
- [22] E. RUNDIK, *Compostable Polymer Materials*. Elsevier, 2010.
- [23] G. Perego, G. D. Cella and C. Bastioli, «Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties», *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1, 37–43, 1996.
- [24] J. R. Dorgan, H. Lehermeier and M. Mang, «Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s», *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 1, 1–9, 2000.
- [25] A. P. Gupta and V. Kumar, «New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique», *European Polymer Journal*, 43, 10, 4053–4074, 2007.
- [26] C. C. Chen, J. Y. Chueh, H. Tseng, H. M. Huang and S.-Y. Lee, «Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends», *Biomaterials*, 24, 7, 1167–1173, 2003.
- [27] D. Wyart, «Les polymères biodégradables | Techniques de l'Ingénieur», AM3579, 2007.

- [28] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, «Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions», *Packaging Technology and Science*, 20, 1, 49–70, 2007.
- [29] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh, «Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview», *Macromolecular Bioscience*, 7, 3, 255–277, 2007.
- [30] L. Zaidi, « *Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites Polylactide /Argile dans Différents Environnements* », Thèse de doctorat à l'université de Bejaia, 2012.
- [31] S. Ronasi, « Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly(acide lactique) et de leur compatibilisation », Thèse de doctorat à l'université de Lorraine, 2012.
- [32] S. Sinha Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L-A Utracki, «Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends», *Polymer*, 45, 8403-8413, 2004.
- [33] Y. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, «Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay», *Macromol Rapid Commun*, 24, 231-235, 2003.
- [34] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, «A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co- 3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing», *Polym Test*, 32, 842–851, 2013.
- [35] M. R. Nanda, M. Misra, AK. Mohanty, «The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends», *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 719-728, 2011.
- [36] P. Costa, « Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies, » *Techniques de l'ingénieur*, vol. NM 110, 10-10-2006.
- [37] J.-W. Rhim, et al., «Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/ nanoclay composite films», *LWT – Food Science and Technology*, vol. 42, pp. 612-617, 2009.
- [38] O. M. Dominique Dupuis, S. Boucard, « Nanocomposites à nanocharges lamellaires », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 2610, 2007.
- [39] M. W. Lertwimolnun, « Realisation des nanocomposites polypropylene/argile par extrusion bivis, » Phd, École des Mines de Paris, 2006.

- [40] S. Sinha Ray, *et al.*, «New polylactide-layered silicate nanocomposites. II. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology», *Polymer*, vol. 44, pp. 857-66, 2003.
- [41] S. Kumar, J. P. Jog, U. Natarajan, «Preparation and characterization of polymethyl methacrylate- Clay Nanocomposite Via Melt Intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties», *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 89, pp. 1186-1194, 2003.
- [42] M. Kracalik, J. Mikesova, R. Puffr, J. Baldrian, R. Thomann, C. Fredrck, «Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites, *Polym*», *Bull*, Vol. 58, pp. 313-319, 2007.
- [43] Y. KIM, J. L. WHITE, «Melt-Intercalation Nanocomposites with Chlorinated polymers», *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 90, pp. 1581-1588, 2003.
- [44] Dana's new mineralogy, Gaines R.V. et al. 1997.
- [45] R. El Aidani, «Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX® utilisée dans les revêtements de protection contre les incendies», Thèse de doctorat, Montréal, 2012.
- [46] J. Verdu, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques. » *Techniques de l'ingénieur (AM3152)*, (2002b).
- [47] J. Verdu, « Action de l'eau sur les plastiques. » *Techniques de l'ingénieur (AM3165)*, (2000).
- [48] Y. B. Luo, X.-L. Wang and Y.-Z. Wang, «Effect of TiO₂ nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA», *Polymer Degradation and Stability*, 97, 721-728, 2012.
- [49] S. Li, «Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids», *J. Biomed. Mater. Res.*, 48, 342–353, 1999.
- [50] H. Tsuji and K. Suzuyoshi, «Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly (ϵ -caprolactone), poly [(R)-3-hydroxybutyrate], and poly (L-lactide) films in controlled static seawater», *Polymer Degradation and Stability*, 75, 347–355, 2002.

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés sont fournies, suivies par la présentation des méthodes de mise en œuvre des échantillons à base de mélange PHBV/PLA, et mélange PHBV/PLA chargé avec deux nano charges minérales, la Cloisite 30B et la Sépiolite S9. Enfin, on détaillera le procédé de vieillissement hydrolytique des matériaux élaborés en milieu acide.

II.1. Présentation des matériaux

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

Le PHBV utilisé dans cette étude est de grade Y1000P produit par Tianan BiologicMaterial (Chine) sous le nom commercial Enmat®. PHBV Y1000P contient 8 % en mol d'unité hydroxyvalérate (HV). Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [1,2].

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité à 190°C et 2,16Kg(g/10min).	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse (°C)	1-5
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	200000

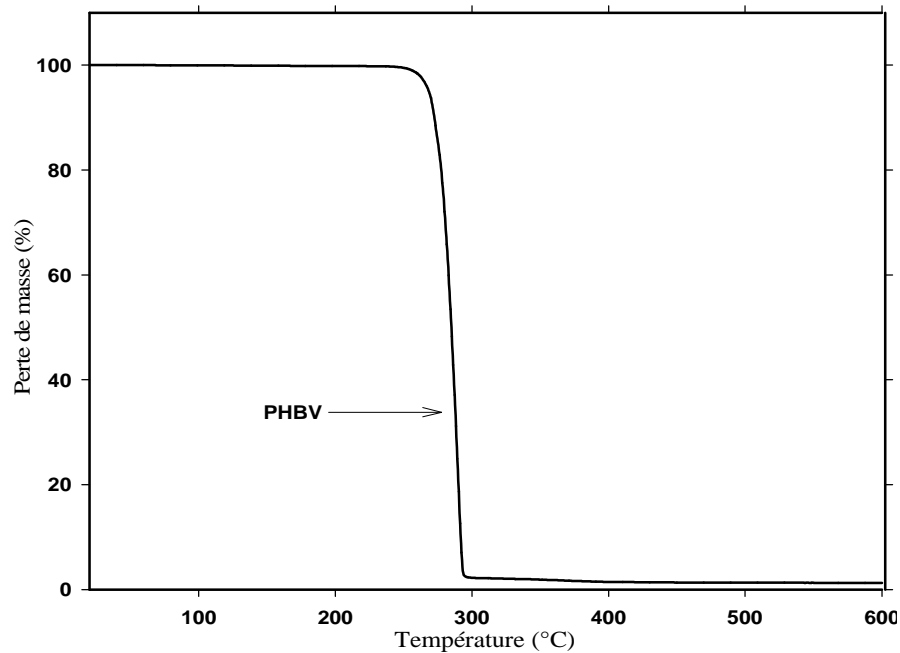


Figure II.1 : Courbe ATG de PHBV sous azote avec une vitesse de montée en température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Selon le thermogramme ATG présenté en Figure II.1, le processus de dégradation du PHBV sous atmosphère inerte (N_2) débute vers 250 °C et se déroule en une seule étape [3].

La structure chimique du PHBV est présentée en Figure II.2.

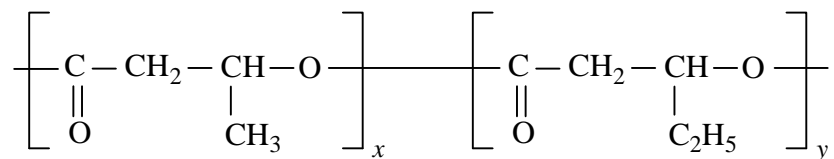


Figure II.2 : Structure chimique de PHBV [1].

II.1.2. Le polylactide (PLA)

Le polylactide (PLA) utilisé est fabriqué par NatureWorks LLC (Etats-Unis) sous le grade PLA7001D Ingeo® et commercialisé par NaturePlast (France). Le grade employé dans cette étude est le PLA 7001D. Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D [1,4]

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité à 210°C et 2,16Kg (g/10min)	6
Température de fusion (°C)	145-160
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	75000

Ce grade contient une quantité d'énantiomère D d'environ 4,4% [4], d'où une faible cristallinité.

De plus, selon le thermogramme ATG du PLA enregistré sous atmosphère inerte (N₂) et présenté en Figure II.3, on note que la température de début de dégradation se situe vers 315°C alors que le processus de dégradation se fait en une seule étape [3].

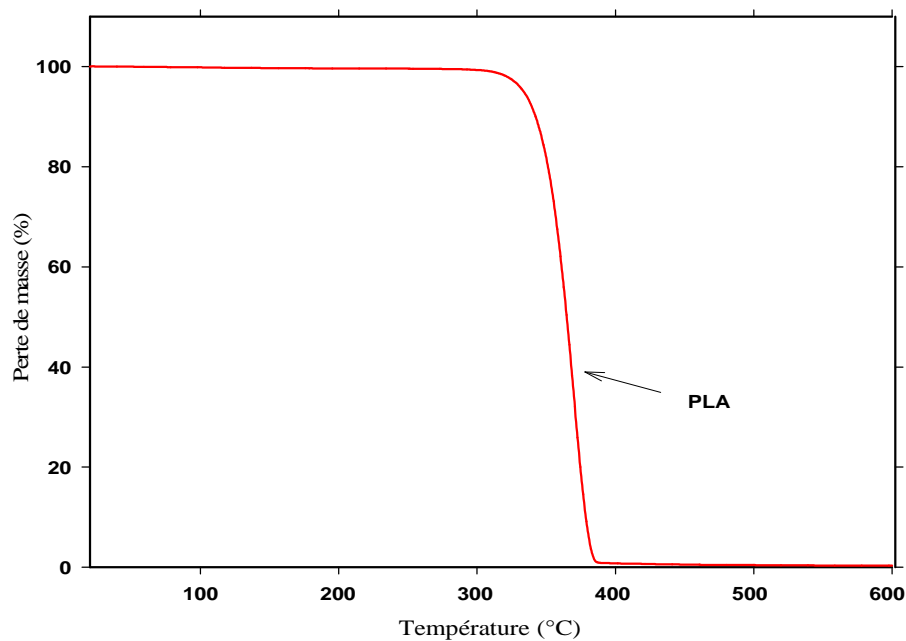


Figure II.3: Courbe ATG du PLA7001D sous azote avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹[3].

La structure chimique du PLA est illustrée en Figure II.4.

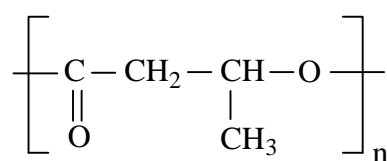


Figure II.4: Structure chimique de PLA.

II.1.3. La montmorillonite organophile de type Cloisite 30B

La nanocharge minérale utilisée est un montmorillonite organophile commercialisée par la société *Southern Clay Products* (Texas, USA) sous le nom "Cloisite 30B". La Cloisite® 30B est issue de la modification de la montmorillonite sodique où l'ion sodium est remplacé par un ammonium quaternaire possédant des groupements méthyle, hydroxyéthyle et une chaîne aliphatique majoritairement en C18 (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). La modification par échange d'ion confère à la Cloisite® 30B un caractère organophile et une certaine polarité laquelle permet l'interaction, voire son exfoliation [1,5].

Les caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le Tableau II.3. La structure chimique de l'ion modifiant est schématisée en Figure II.5.

Tableau II.3 : Caractéristiques principales de la Cloisite 30B.

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C(mec/100g)	90
Distance interfoliaire (Å)	18
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66-1,98
Surface spécifique (m ² /g)	750
Taux d'humidité (% en poids)	<2%

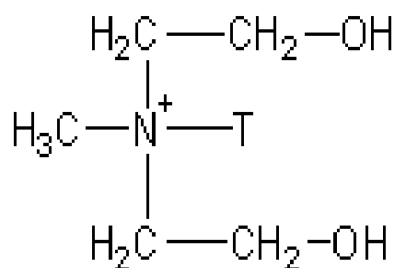


Figure II.5 : Structure chimique de la Cloisite 30B [1].

La figure II.6 montre le diagramme de diffraction X aux grands angles de la Cloisite 30B. Comme attendu, le pic basal de la Cloisite 30B est localisé à $2\theta = 4.8^\circ$, correspondant à une distance interfoliaire de 1,8 nm.

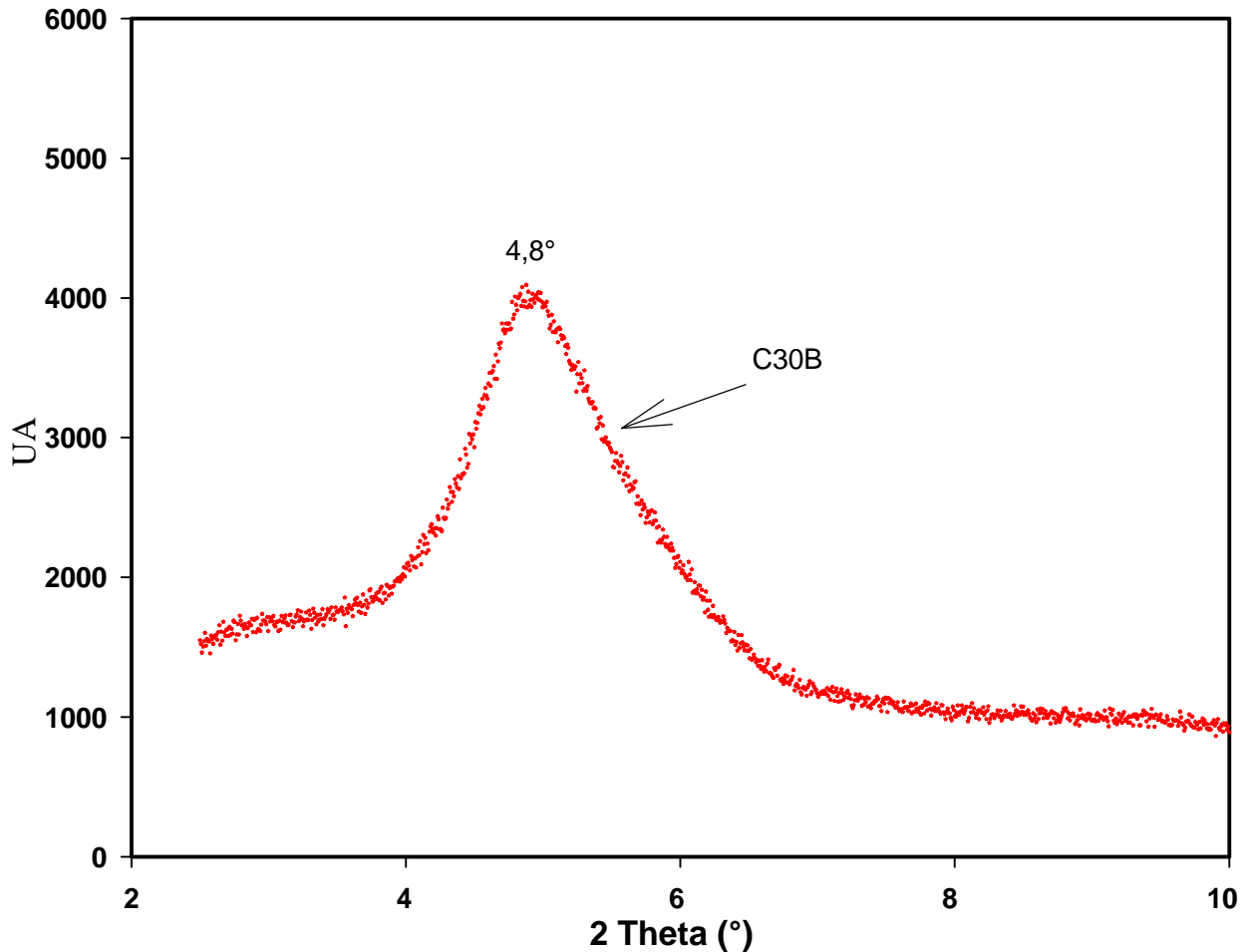


Figure II.6 : Diagramme de diffraction des rayons X aux grands angles de la Cloisite 30B[3].

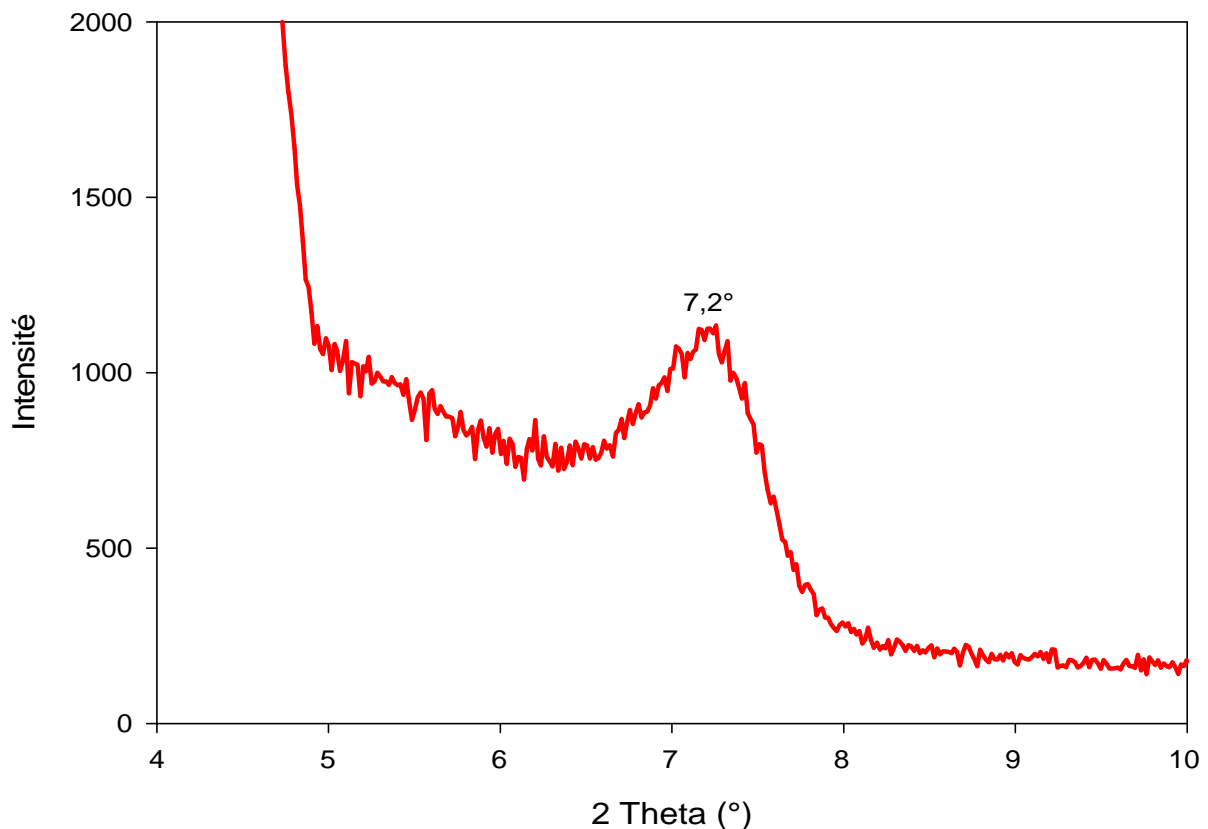
II.1.4. La sépiolite

La sépiolite est un silicate de magnésium appartenant au groupe des phyllosilicates. Commercialisée par PANGEL S9 fournie par société Tolsa.S.A (Espagne), Sa structure est de type $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$ [7].

Ses principales propriétés sont regroupées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Les propriétés physique et chimique de la sépiolite.

Forme des particules	Fibreuse
Longueur (μm)	0,2–2,0
Largeur (A°)	100–300
Epaisseur (A°)	50–100
Canaux dimensions (A°)	Sépiolite : $3 \times 10,6$
surface spécifique BET N_2 (m^2 / g)	Sépiolite : 320
Densité (g / cm^3)	2,0–2,3
capacité d'échange cationique (meq/100g)	<25
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1,550
Viscosité d'une suspension à 6% dans l'eau à 5 tours par minute (cP)	Sépiolite : 30,000–50 ,000

**Figure II.7 :** Diagramme de diffraction des rayons X de la sépiolite S9

La figure II.7 montre le diagramme de diffraction des rayons x qui correspond au angle ($2\theta=3-10$) de la sépiolite. On constate que le pic caractéristique de la sépiolite à $2\theta = 7,27^\circ$ qui correspond au plan (110).

II.2. Procédés de mise en œuvre

II.2.1. Mélangeur interne

Le mélangeur interne de type Brabender (Plasti-corder, Brabender W 50 EHT) a été utilisé dans la préparation de mélange PHBV/PLA et mélanges nanocomposites PHBV/PLA/C30Bet PHBV/PLA/SP selon les compositions rapportées en Tableau II.5. Comme illustré en Figure II.8, le malaxeur possède une chambre de malaxage (Figure II.8a) et deux rotors contrarotatifs (Figure II.8b). Ce réacteur isochore permet d'imposer un malaxage de type tangentiel à une vitesse de cisaillement donnée. Cet appareil permet également de mesurer la température de la matière ainsi que le couple moteur exercé par le fluide sur les pales du rotor. Les principales caractéristiques du mélangeur interne sont présentées dans le Tableau II.5 :

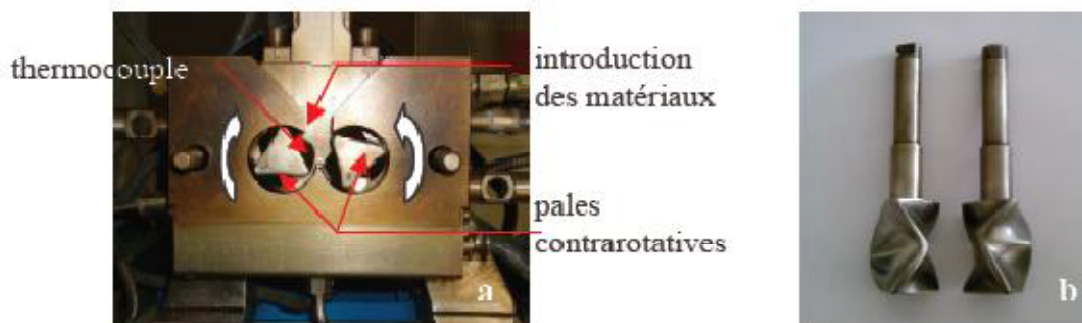


Figure II.8 : Mélangeur interne – (a) chambre de malaxage et (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.

Tableau II.5 : Caractéristiques du Brabender W 50 HT

Volume de la chambre	55 cm ³
Masse de l'échantillon	40-70 g
Couple maximum	200N.m
Température maximal	500

- **Préparation de nanocomposites**

Les nanocharges minérales (Cloisite 30B et Sépiolite S9) et les granulés de PHBV et PLA sont préalablement étuvés sous vide à 60°C pendant 24 h avant toute transformation afin de diminuer au maximum le taux d'humidité. Les matériaux sont ensuite pesés préalablement selon les compositions massiques présentées en Tableau II.6 puis, mélangés manuellement avant d'être incorporés dans le mélangeur interne. Les paramètres opératoires sont la température de la chambre, la vitesse de rotation et le temps de mélange qui sont fixés comme suit : 180°C, 50 tr/min et 8 min, respectivement. Après refroidissement à l'air libre, les morceaux de polymères issus du mélangeur interne sont broyés en granulés.

Tableau II.6 : Codes et compositions des formulations préparées.

Composition	Code
PHBV : 50% et PLA : 50% en masse	PHBV/PLA
PHBV : 48,5% ; PLA : 48,5% et C30B :3% en masse	PHBV/PLA/C30B
PHBV : 48,5% ; PLA : 48,5% et SP : 3% en masse	PHBV/PLA/SP

II.3. Hydrolyse des nanocomposites

L'expérience a été menée sur des films de (6×4 cm²), immergés dans un bain marie thermostat à des conditions contrôlées dans un milieu acide (CH₃COOH, pH= 3) à une température de 50°C, pendant 45 jours, au niveau du laboratoire des matériaux polymères avancés (Université de Bejaia).



Figure II.9 : Dispositif expérimental.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Mesures rhéologiques

Principe

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau polymère à l'état fondu. Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement) linéaire ou sinusoïdale, à un taux de cisaillement ou à une fréquence donnée, et enregistrer la force normale et le couple correspondants. Les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité et les modules élastiques et visqueux, qui sont alors fonction de la déformation et de la contrainte appliquées sont alors obtenues. Les propriétés rhéologiques des nanocomposites sont directement reliées à l'état de dispersion des feuillets. Cette méthode d'analyse rend compte de la structure multi-échelles des nanocomposites. Les informations obtenues peuvent également nous permettre, après étalonnage aux moyens d'autres techniques, de qualifier la qualité de l'état d'exfoliation et de dispersion des matériaux analysés. Toutefois, cet outil

d'analyse doit être utilisé avec prudence car certains auteurs signalent des changements de morphologies durant l'analyse. :

- Sous forte sollicitation, les particules se désorganisent et s'orientent avec le flux de matière.
- Lorsque la sollicitation reste faible, et pendant des temps longs, la structuration des nanocharges évolue vers un état thermodynamiquement plus stable, caractérisé par une augmentation des distances interfoliaires et par la formation d'un réseau percolé de nanocharges.

Appareillage

Le comportement rhéologique des mélanges obtenus a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre dynamique de cisaillement en rotation (Rheometer Anton Paar MCR 301). Les mors sont de géométrie plan/plan de diamètre 25 mm en mode oscillatoire à 180°C, ce qui permet d'évaluer les propriétés viscoélastiques tels que les modules de conservation et de perte, et la viscosité complexe. La déformation imposée est de 2%. Elle est déterminée de façon à rester dans le domaine linéaire lors du balayage en amplitude. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C sous forme de disque d'environ 1,5 mm d'épaisseur. Les modules élastiques G' et G'' ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,01 Hz. Avant chaque test, le four est préchauffé à la température de mesure, puis le disque de polymère (d'épaisseur 1,5 mm) est placé entre les deux plans parallèles du rhéomètre. Le four est refermé et la température est maintenue pendant 2 min pour fondre le polymère. L'entrefer est alors fixé à 1 mm. Le four est ensuite ouvert pour procéder à l'ébavurage, puis rapidement refermé. Après la stabilisation de la température, on démarre le test rhéologique.



Figure II.10 : Image d'un rhéomètre de type Anton Paar MCR 301.

II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Principe

L'analyse enthalpique différentielle (AED), plus connue sous la dénomination de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer les changements d'état physique tels que les températures de fusion et de cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins et la température de transition vitreuse (Figure II.11) [1].

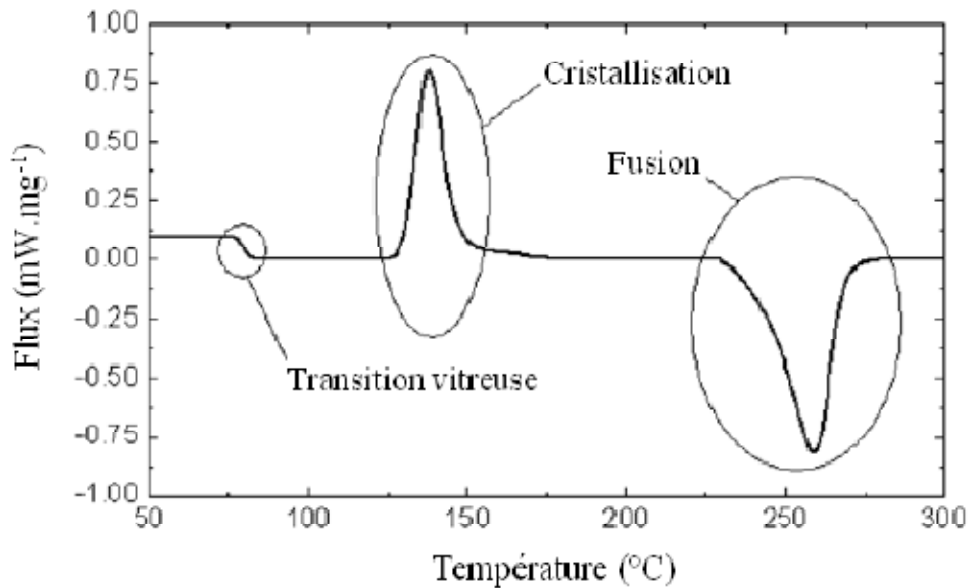


Figure II.11 : Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)[1].

Le principe repose sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon à analyser et une référence inerte à la même température. Il existe deux méthodes différentes de mesure : la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance. Les appareils de DSC à flux de chaleur sont munis d'un four unique dans lequel sont placées les capsules de référence et de l'échantillon ; ils mesurent la différence de température entre les deux capsules et la convertissent en flux de chaleur. Les calorimètres fonctionnant par compensation de puissance sont équipés de deux fours indépendants et thermiquement isolés l'un de l'autre et mesurent la puissance calorifique nécessaire pour maintenir une différence de température entre les deux fours égale à 0.

Appareillage

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque METTLER de type DSC 822 sous un flux d'azote dans l'intervalle de température allant de -40 à +200 °C. Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 10 mg. La vitesse de chauffage est 10 °C/min. Le protocole expérimental est constitué de deux chauffes de -40 à 200°C et d'un refroidissement de 200°C à -40°C, à la vitesse de 10°C/min [6].



Figure II.12 : Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 822 METTLER.

II.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ATG des différents échantillons de PHBV, PLA et mélanges PHBV/PLA ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-10 dans l'intervalle de température +25 - +650 °C à 10°C /min sous un flux d'azote. Une masse moyenne de 10 mg de chaque échantillon a été utilisée.

II.4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber [1]:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C(1)$$

Avec :

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

L (en m) : longueur du trajet optique.

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

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

Appareillage

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des films de 150 μm d'épaisseur.

II.4.5. Spectroscopie UV-visible

Principe

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettant de produire des données de qualité reconnue et quantifiées.

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm.

Appareillage

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 800-200 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des films de 150 μm d'épaisseur.

II.4.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe

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

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de tous les matériaux, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle de microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10⁻⁵ à 10⁻⁶ mbar), les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelque nm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus prélevement industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est généralement simple [1].

Appareillage

L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films de mélange PHBV/PLA chargé de la cloisite et la sépiolite. Avant et après le vieillissement, à l'aide d'un appareil de marque QUANTA 200 FEG (FEI Company). La surface fracturée des échantillons dans l'azote liquide est mise dans la position parallèle au faisceau d'électrons.

II.4.7. Absorption et diffusion de l'eau dans un biopolymère

Principe

Tout matériau placé en immersion absorbe de l'eau. Le processus habituel d'absorption d'eau dans les matériaux polymères est couramment décrit dans la littérature par la loi de Fick (Figure II.13).

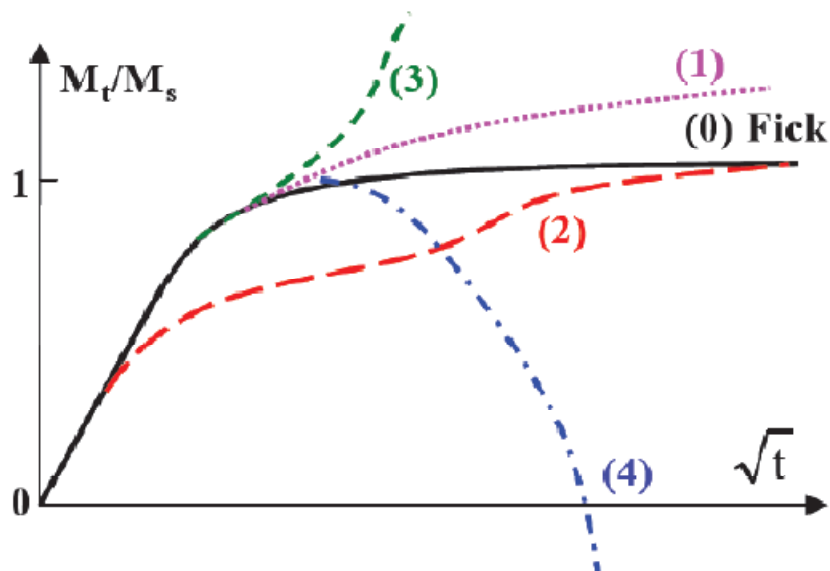


Figure II.13 : Cinétique de diffusion de l'eau dans un polymère suivant la loi de Fick (courbe noire) et représentation des modes de diffusion non Fickienne (autres courbes) [8-10].

La première partie de la courbe est contrôlée par la diffusion de l'eau dans le polymère jusqu'à atteindre la stabilisation à t_{∞} ou la pseudo-stabilisation. Dans certains cas, les modes de diffusion peuvent présenter une déviation au comportement Fickien. En effet, la prise de masse peut continuer à augmenter progressivement sans atteindre l'équilibre (courbe n°1), appelé comportement pseudo-Fickien. Elle peut aussi augmenter après un temps de latence (courbe n°2), représentant une cinétique de diffusion de type Langmuir [8,9]. La courbe n°3 correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, généralement accompagnée d'endommagements importants au sein du matériau [8]. La courbe n°4, qui montre une perte

de masse conséquente après un temps d'immersion plutôt court, est souvent rencontrée après un vieillissement du matériau dans des conditions sévères. La perte de masse est causée par le lessivage de groupements chimiques dû à l'hydrolyse du polymère.

Des films de dimensions 5 mm x 5 mm ont été immergés dans de l'eau distillée, à température ambiante, pendant 1 mois. La cinétique d'absorption a été suivie en fonction du temps par méthode gravimétrique. L'absorption d'eau est déterminée suivant la formule suivante [9]:

$$\text{Taux absorption (\%)} = \frac{w_t - w_0}{w_0} (2)$$

Où w_0 est le poids de l'échantillon sec (avant immersion) et w_t le poids de l'échantillon mouillé au temps t .

II.4.8. Nanoindentation

Principe

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique permettant l'évaluation de la dureté (résistance à la pénétration) et du module d'élasticité d'un matériau par l'enfoncement d'une pointe [11,12]. Son principe est basé sur l'enfoncement d'une pointe de géométrie connue au sein d'un matériau à étudier sur une faible épaisseur et à suivre l'évolution de sa pénétration en fonction de la charge appliquée. L'avantage de l'instrument de nanoindentation est sa capacité à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres.

Appareillage

Les essais de nanoindentation sont effectués au moyen d'un nanoindenteur MTS Nano XP équipé d'une pointe Berkovich en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire. La pointe choisie est en diamant, d'une part, pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles, et d'autre part, pour son caractère hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure.

II.4.9. Diffraction des rayons X (DRX)

Principe

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg (Figure II.14).

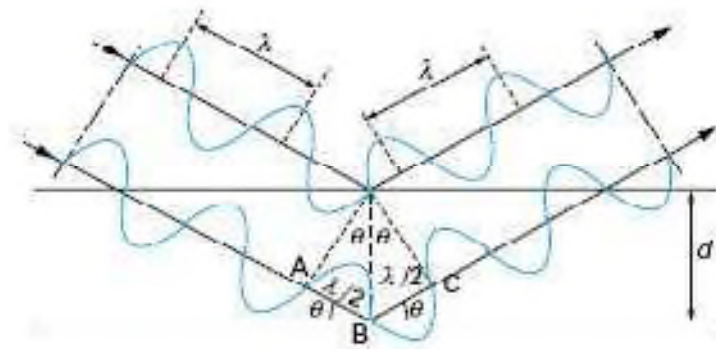


Figure II.14 : Principe de la loi de Bragg .

Appareillage

Les mesures de diffraction des rayons X des différents échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Philips PW 1050 selon les conditions expérimentales suivantes : courant = 40 eV, intensité = 20 mA et en utilisant la raie Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm). Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,03 et la plage d'angle balayée (2θ) est comprise entre 1° et 40° .

L'indice de cristallinité (χ_c) est calculé en utilisant la procédure suivante: une ligne de base est faite entre deux points qui sont choisis de telle sorte que tous les pics de diffraction ont un minimum à ces points. Le pic amorphe est dessiné arbitrairement avec une ligne reliant les deux points extrêmes minimums de la ligne de base et le minimum des pics cristallins. Le rapport de l'aire des pics cristallins sur la surface totale au-dessus de la ligne de base, multiplié par 100 donne la valeur de l'indice cristallinité[1].

Références bibliographiques

- [1] I. Zembouai, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Thèse de doctorat en cotutelle, de l'Université Bejaia (Algérie) et de l'Université Bretagne Sud (France), 2014.
- [2] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y.-M. Corre, and Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing, *Polymer Testing*, 32, 5, 842, 2013.
- [3] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends: thermal stability, flammability and thermo-mechanical behavior. *J Polym Environ*, 22, 39, 2014.
- [4] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends, *Polym. Eng. Sci.* 54, 2239, 2014.
- [5] L Zaidi, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Bourmaud, N. Gautier, Y. Grohens. The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 98,348, 2012.
- [6] L. Zaidi , S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Mederic, M. Kaci, Y. Grohens. Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 116,1357, 2010.
- [7] D.G. López , J. Fernández , J. Pastor . Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites,70 , 1429, 2010.
- [8] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud . Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability*, 105, 237, 2014.
- [9] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater . *Polymer Degradation and Stability* 108, 319,2014.
- [10] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in distilled water *Polymer Testing* ,39,70,2014.

[11] C. Remili, M. Kaci, A. Benhamida, S. Bruzard, Y. Grohens. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1496, 2011.

[12] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, I. Pillin, J.L. Audic, S. Shayanfar, S.D. Pillai. Electron Beam radiation effects on properties and Ecotoxicity of PHBV/PLA blends in presence of organo-modified Montmorillonite, *Polymer Degradation and Stability* 2016.03.019.

Chapitre III

Elaboration et caractérisation de nanobiocomposites

PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des nanocomposites à base de PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP élaborés par voie fondue. Dans un premier temps, la dispersion de ces nanocharges dans la matrice PHBV/PLA est analysée par diffraction des rayons X (DRX), les mesures rhéologiques et microscopie électronique à balayage (MEB). Ensuite, les propriétés thermiques ont été évaluées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG). Enfin, les propriétés mécaniques des nanocomposites ont été déterminées par nano-indentation.

III.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

Comme attendu, le diagramme DRX du mélange PHBV/PLA ne présente aucuns pics entre 5 et 10°. Ce résultat est en accord avec celui donné dans la littérature [1-3]. Par contre, le diagramme DRX du mélange PHBV/PLA montre la présence d'une phase cristalline justifier par la présence des pics aux angles 2θ : 13.4°, 16.8°, 20°, 25,5°, 27° et 30.5° correspondant respectivement aux plans de diffraction du PHBV (020), (110), (021), (101), (111) et (121) de la phase cristalline orthorhombique du PHBV [4,5]. De plus, avec l'ajout de la Cloisite 30B ou de la Sépiolite aucun changement notable n'est observé dans la position de ces pics caractéristiques de la phase cristalline du mélange PHBV/PLA, ce résultat signifie que les deux charges n'ont aucune influence sur la structure du mélange PHBV/PLA. Par contre, la présence de la C30B et de la sépiolite amplifie de façon significative la cristallinité du mélange PHBV/PLA. En effet, le calcul de l'indice de cristallinité par DRX conduit aux résultats suivants: 27% pour le PHBV/PLA, 29 et 28.4 pour les nanocomposites PHBV/PLA/3C30B et PHBV/PLA/3SP, respectivement. Cette augmentation de la cristallinité des nanocomposites est attribuée au rôle nucléique des nanocharges [4-6].

Le diagramme du nanocomposite PHBV/PLA/SP montre l'apparition d'un pic à 7.2°, au même endroit que le pic basal de la Sépiolite (S9). «Ce qui suggère la formation des cristaux moins parfait et donc un système un peu plus désordonné» [7]. D'après les résultats montrés

sur III.1, on ne peut pas voir le pic de la C30B (4.8°) pour nanocomposite PHBV/PLA/C30B à cause de l'analyse (l'appareil qu'on a utilisé ne peut pas préciser le pic de la C30B).

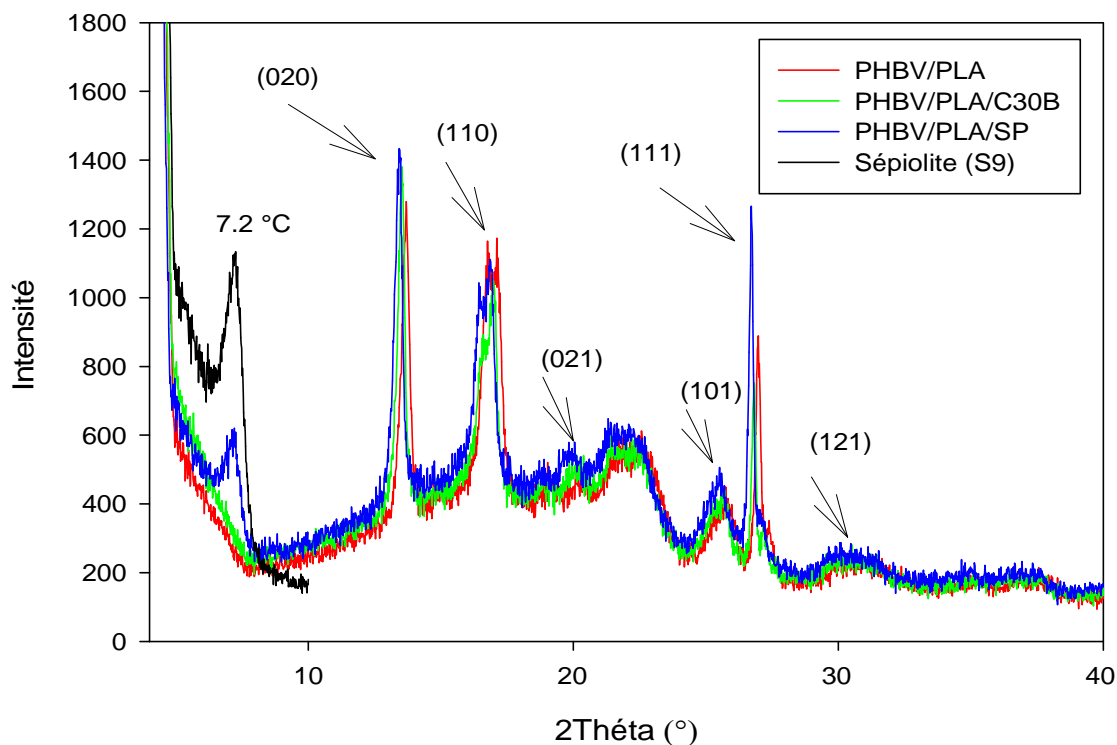


Figure III.1: Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV/PLA, PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

III.2. Etude des propriétés rhéologiques

La rhéologie, qui est une technique très sensible à l'état de dispersion et à la nature des interactions polymère/charge, a été utilisée pour caractériser la morphologie des nanocomposites élaborés. La rhéologie est également considérée comme un outil complémentaire aux méthodes traditionnelles pour évaluer l'état de dispersion de nanocharge telles que la diffraction des rayons et la microscopie électronique à transmission [4, 6, 8].

La viscosité complexe des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP avec celle du mélange PHBV/PLA est présentée en figure III.2. On observe pour tous les nanocomposites, une augmentation de la viscosité complexe η^* et une augmentation de la pente des courbes aux basses fréquences. Pour des fréquences plus élevées, cette viscosité tend vers les mêmes valeurs que celles du mélange PHBV/PLA. A faibles fréquences ou bas

gradient de cisaillement, la dynamique impliquée est celle des objets nanométriques ou de leurs agrégats alors qu'à hautes fréquences et fort cisaillement, c'est la mobilité moléculaire qui est analysée [4]. Selon Wagner et coll. [9], cette augmentation est le résultat d'interactions créées entre l'argile et la matrice polymère. De plus, un meilleur état de dispersion est obtenu lorsque la pente de la viscosité complexe dans le domaine de faibles fréquences est élevée. Plus les nanocharges sont individualisées plus la surface de contact est importante, générant un niveau d'interaction plus important. Qi et coll. [10] et Lim et Park [11] ont également rapporté que les feuillets et les plaquettes de feuillets forment un volume hydrodynamique supérieur au volume inorganique réel, ce qui explique en partie l'augmentation de la viscosité observée en présence des nanocharges.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux présentés dans les paragraphes précédents, confirme la dispersion significative de la C30B et de la sépiolite (S9) dans le mélange PHBV/PLA.

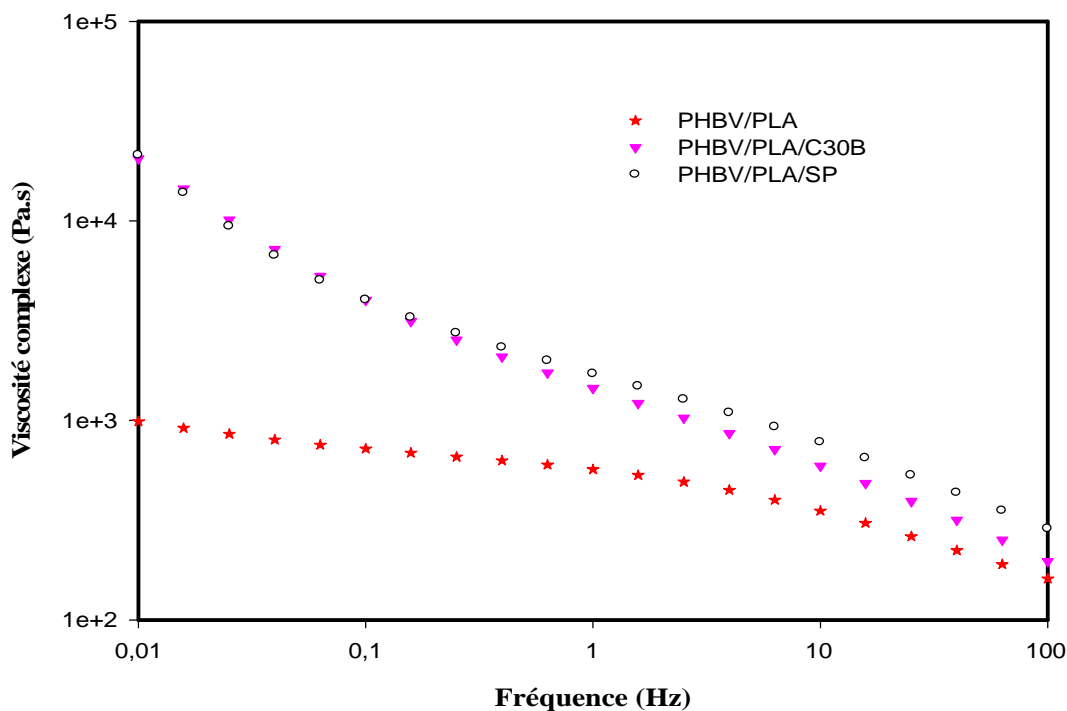


Figure III.2: Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

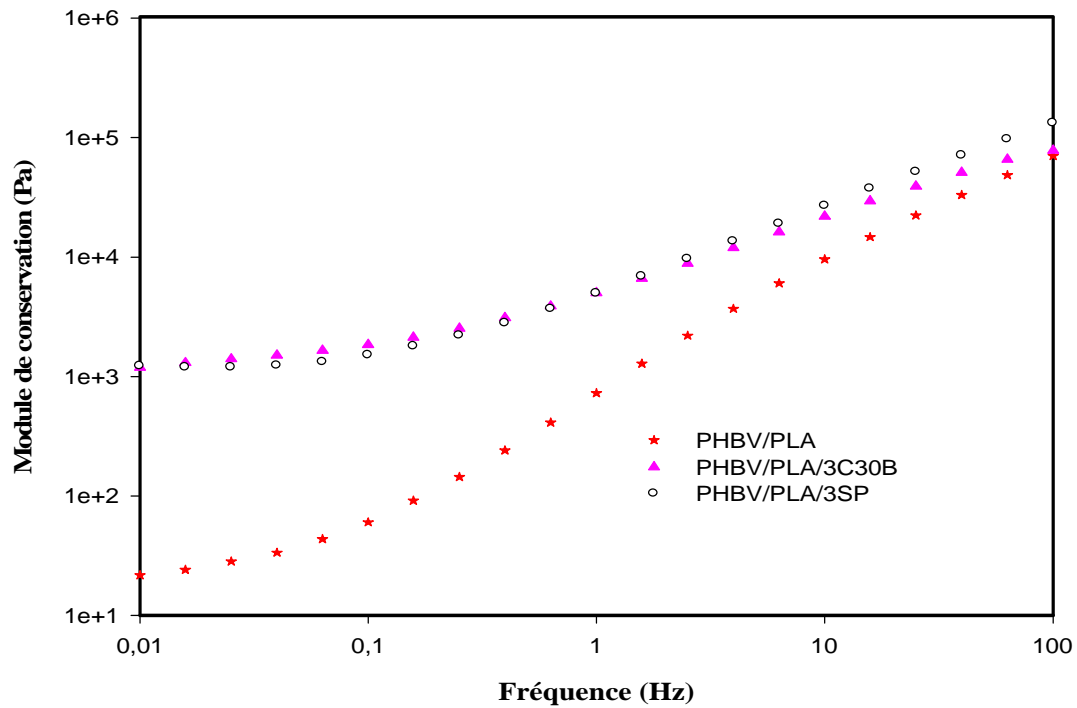


Figure III.3: Variation de module de conservation en fonction de la fréquence du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

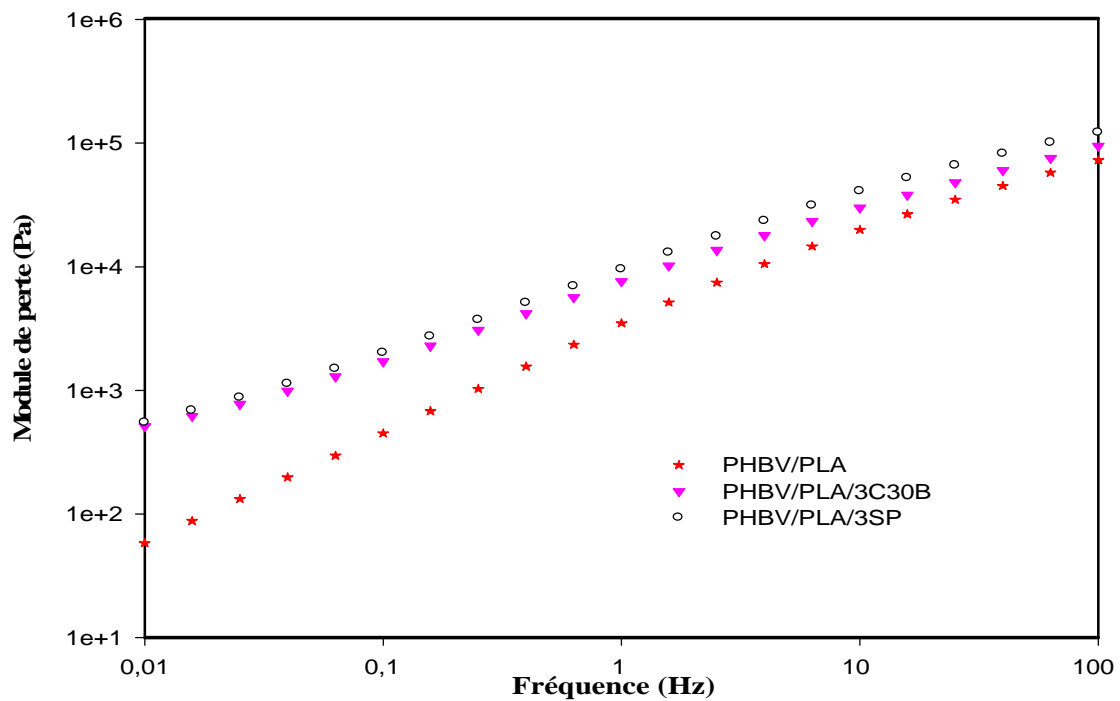


Figure III.4: Variation de module de perte en fonction de la fréquence du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

III.3. Analyse de la morphologie des mélanges nanocomposites par MEB

La morphologie des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP a été observée par MEB est comparée à celle du mélange PHBV/PLA.

La figure III.5 (a), (b) et (c) montre les micrographies de la surface fracturée du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP avec un grossissement de 3000, respectivement.

D'après la figure III.5 (a), le mélange PHBV/PLA présente une surface irrégulière. La morphologie des phases séparées est perceptible, suggérant une non-miscibilité entre les deux biopolymères [4].

Les micrographies des surfaces fracturées des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP observées sur la figure III.5 (b) et (c) révèlent une dispersion homogène de la Cloisite 30B et de la Sépiolite (S9) dans la matrice PHBV/PLA avec cependant la présence de quelques agrégats. Les images MEB confirment les résultats obtenus par la DRX et les mesures rhéologiques.

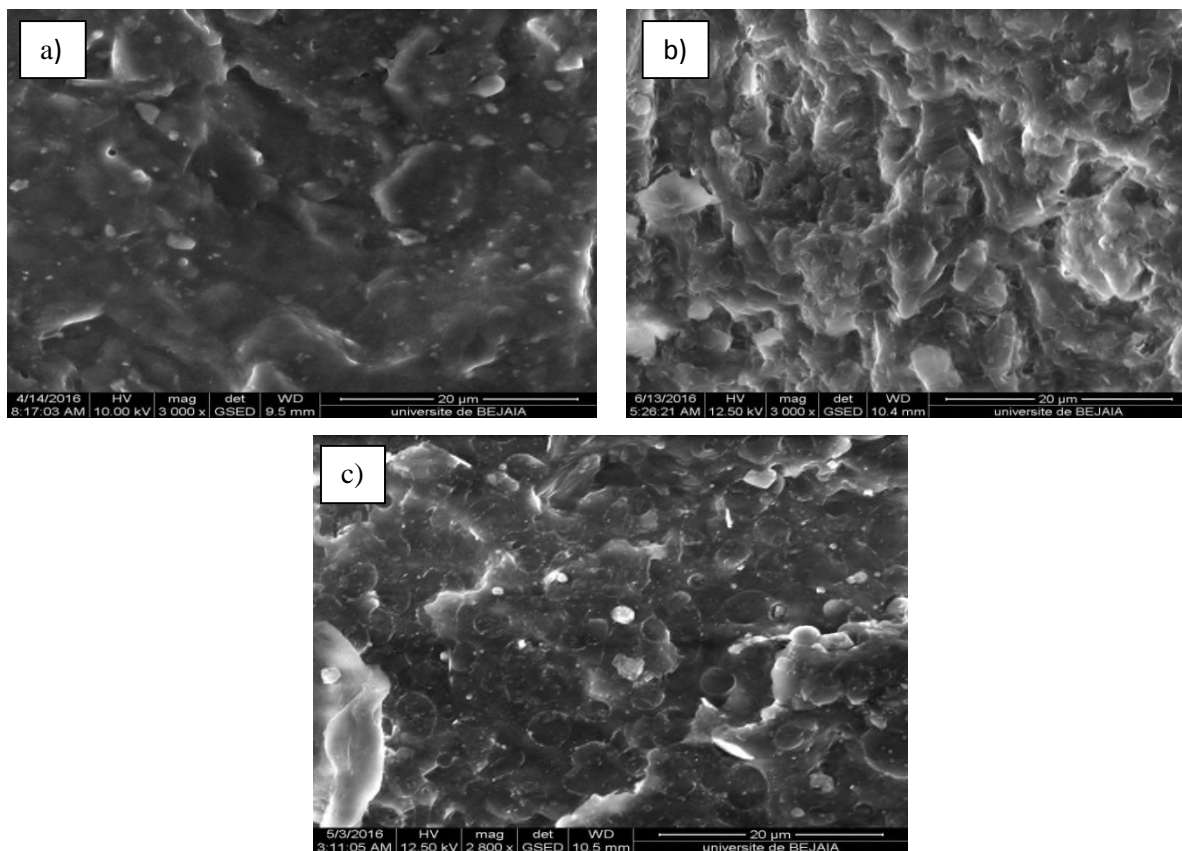


Figure III.5: Micrographies en MEB du mélange PHBV/PLA (a), PHBV/PLA/C30B (b) et PHBV/PLA/SP (c). 3000x.

III.4. Etude des propriétés thermiques

III.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure III.6 présente les thermogrammes ATG du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

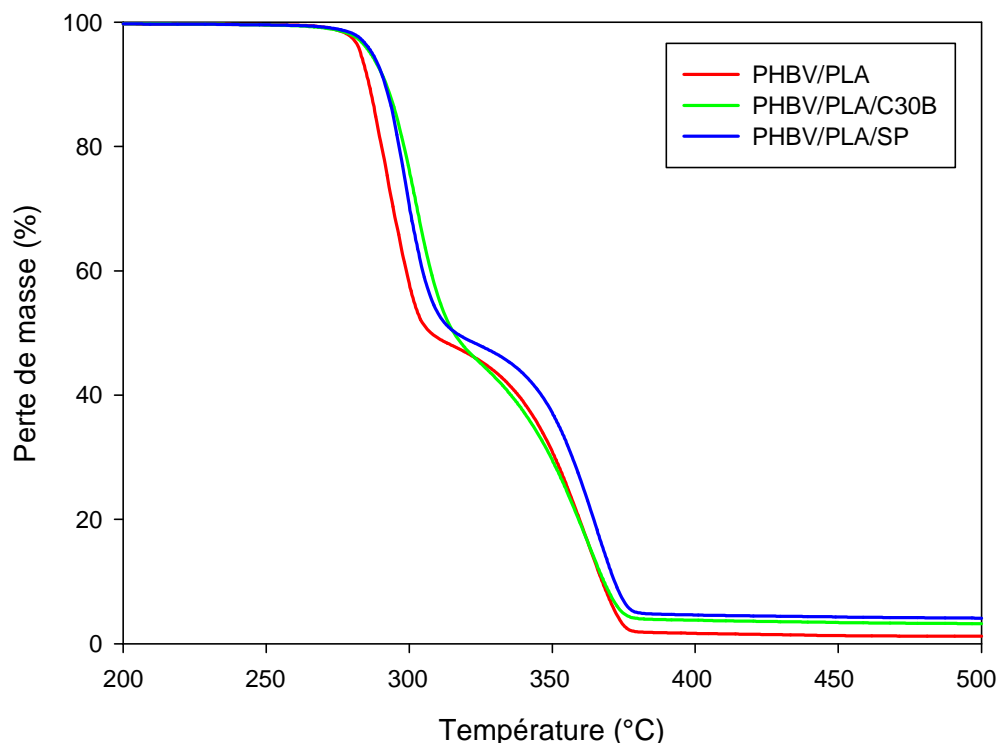


Figure III.6: Thermogrammes ATG du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA et PHBV/PLA/SP

D'après la figure III.6, on peut observer que la dégradation thermique du mélange des deux polymères se fait en deux (02) étapes. En présence des nanocharges (Cloisite 30B et sépiolite), les thermogrammes ATG sont décalés vers des températures plus élevées indiquant une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites comparés à celui du PHBV/PLA. L'amélioration de la stabilité thermique indique que les argiles jouent un rôle isolant et barrière réduisant ainsi la diffusion de l'oxygène et des produits volatiles lors de la dégradation des nanocomposites [3, 12, 13].

Les valeurs relatives aux différents étapes de décomposition telles que la température de début de décomposition correspondant à 5% de perte de masse $T_{5\%}$, la température

correspondant à 10% de perte de masse $T_{10\%}$, la température correspondant à 50% de perte de masse $T_{50\%}$, le (%) de résidu à 600°C, sont rapportées dans le tableau III.2

L'incorporation des nanocharges permet d'accroître les températures correspondant à $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ de décomposition du PHBV/PLA. Ce résultat signifie l'augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites élaborés par rapport au mélange PHBV/PLA. Cette amélioration de la tenue thermique des nanocomposites est attribuée à l'effet barrière joué par les nanoplaquettes d'argile qui empêchent le dégagement et le départ des gaz de volatilisation issus de la décomposition du polymère, ainsi que la transmission lente de la chaleur du milieu extérieur limitant ainsi la décomposition rapide du matériau [3,5]. L'incorporation de nanocharges bien dispersées peut donc être un moyen efficace pour retarder la dégradation du mélange PHBV/PLA.

Enfin, il doit être noté que la quantité de résidu correspond à peu près à la teneur minérale de la Cloisite 30B et de la Sépiolite, et que par conséquent, seule une petite quantité de cendre est formée.

Tableau III.2: Propriétés thermiques déterminées par ATG.

Formulations	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Résidu à 600°C (%)
PHBV/PLA	283	285	308	1,1
PHBV/PLA/C30B	286	291	315	3,9
PHBV/PLA/SP	287	291	316	3,9

III.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les thermogrammes de DSC enregistrés au cours du deuxième chauffage du PHBV/PLA et des différents nanocomposites sont représentés en figure III.7.

Les résultats de DSC du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP sont rapportés dans le Tableau III.3. En détails, les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c), la température de cristallisation à froid (T_{cc}), la température de fusion (T_f), l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c), l'enthalpie de cristallisation à froid (ΔH_{cc}) et l'enthalpie de fusion (ΔH_m).

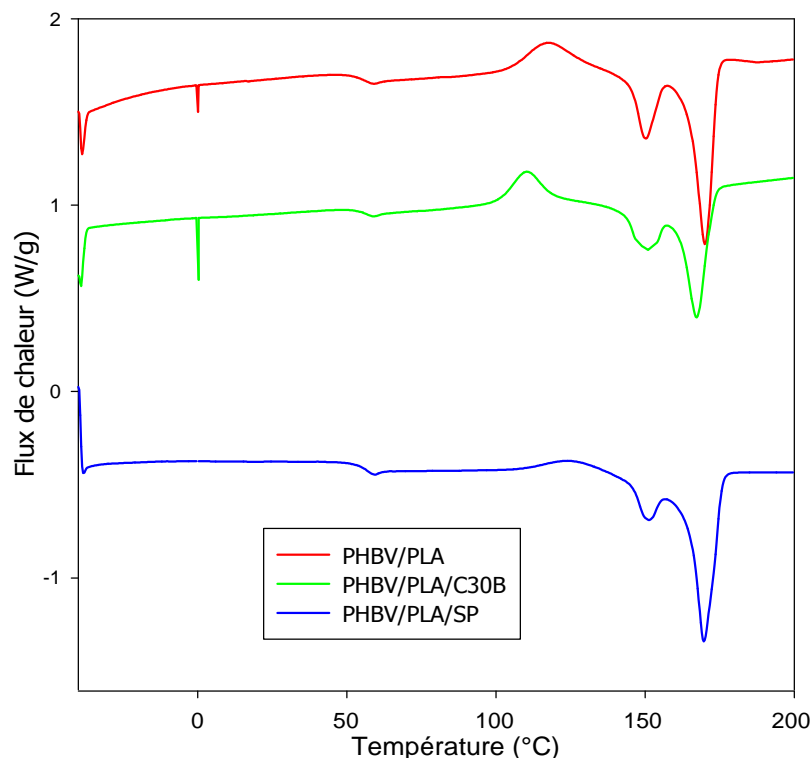


Figure III.7: Thermogrammes DSC du PHBV/PLA, PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP après le chauffage à 10°C/min.

D'après les résultats obtenus, on remarque une diminution de la température de transition vitreuse des nanocomposites par rapport à celle du mélange non chargé. Cela peut être dû au fait que les charges exercent une influence significative sur la flexibilité des chaînes du mélange PHBV/PLA. La valeur de T_{cc} se déplace vers des températures plus basses pour PHBV/PLA/C30B et pour PHBV/PLA/SP, ceci indique que les particules d'argiles peuvent jouer un rôle nucléant en augmentant la vitesse de cristallisation de mélange PHBV/PLA. Les particules d'argile semblent favoriser la mobilité des chaînes dans le mélange PHBV/PLA et les réarrangements de ces chaînes macromoléculaires au cours de la cristallisation [4, 12,13]. Les températures de fusion relative au PHBV/PLA diminuent avec l'ajout de la Cloisite 30B et de la Sépiolite, indiquant que les comportements thermiques des mélanges sont influencés par la présence de ces argiles. En outre, les valeurs de ΔH_{CC} et de ΔH_m du mélange PHBV/PLA augmentent significativement avec l'ajout de C30B et de SP. Ceci suggère que l'argile favorise le processus de nucléation puisque les interactions mélange/argile pourraient provoquer un léger retard à la fois pour le phénomène de fusion ou pour la cristallisation [4,11].

Tableau III.3: Valeurs des propriétés thermiques du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP obtenues par les analyses DSC à $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$.

Formulations	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PHBV/PLA	115,6	40,7	125	7,8	57,9	152-172	39,3
PHBV/PLA/C30B	115 ,0	35,5	116,3	10,7	55,2	150-171	46,7
PHBV/PLA/SP	119,4	48,8	124,1	4,9	56,9	149-169	63,1

III.5. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation

Même avec une teneur relativement faible, les nanoplaquettes d'argile peuvent agir comme d'excellents agents de renforcement des matériaux polymères, sous réserve que ces nanocharges sont uniformément dispersées dans la matrice polymère [3,4]. Des tests mécaniques ont été effectués pour évaluer l'influence de l'argile sur les propriétés mécaniques des mélanges nanocomposites. Les résultats mécaniques obtenus sont rapportés dans le Tableau III.4.

Le Tableau III.4 présente les valeurs du module et de dureté du PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLAC30B et PHBV/PLA/SP. D'après les résultats obtenus, la présence des nanocharges provoque une augmentation de module et de dureté du mélange PHBV/PLA. En effet, l'incorporation de la nanocharge révèle une amélioration des propriétés mécaniques du PHBV/PLA, due à la présence d'une phase rigide dispersée à l'échelle nanométrique qui confère une grande rigidité à la matrice polymère, ceci est expliqué en partie par la bonne dispersion de l'argile et une grande résistance des nanocomposites à la pénétration par rapport au mélange PHBV/PLA [6, 12,14].

Tableau III.4 : Propriétés mécaniques du mélange PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP.

Formulations	Module (GPa)	Dureté (GPa)
PHBV/PLA	5,20 ±0,23	0,21±0,03
PHBV/PLA/C30B	5,50±0,30	0,22±0,04
PHBV/PLA/SP	5,59±0,44	0,22±0,03

III.6. Suivi de l'absorption d'eau

La Figure III.8 montre l'évolution de l'absorption d'eau du PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP en fonction de la racine carrée du temps après immersion en eau distillée à la température ambiante. Les courbes d'absorption présentent la même forme typique d'un comportement Fickien [15-17], une augmentation linéaire de la masse avec la racine carrée du temps puis une saturation.

On pourrait imaginer qu'au début de l'immersion, les molécules d'eau diffusent et pénètrent rapidement dans le volume du matériau pour occuper les nombreux vides et les pores existant, conduisant à une forte augmentation du poids de l'échantillon comme signalé par Déroiné et al. [18]. Il est considéré que la présence d'un taux de vide élevé dans la matrice et à l'interface polymère/argile faciliterait cet effet. Il est clair que l'immersion prolongée dans l'eau peut finalement saturer l'échantillon [19].

Les valeurs des plateaux à saturation des nanocomposites PHBV/PLASP et PHBV/PLAC30B sont importantes par rapport au mélange PHBV/PLA. De plus, on observe une augmentation progressive de l'absorption d'eau dans le cas du nanocomposite PHBV/PLA/SP par rapport au PHBV/PLA/C30B, ce qui probablement être attribué aux molécules d'eau qui pourraient être attirées par les groupes hydrophiles dans la sépiolite.

En effet, pour le mélange PHBV/PLA et les nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP les valeurs du plateau à saturation [18,19], M_{∞} , sont respectivement de 0.78, 0.92 et 1.1%. Ceci suggère que la C30B et la Sépiolite peuvent influencer la polarité finale du polymère et donc expliquer une variation d'absorption d'eau à saturation.

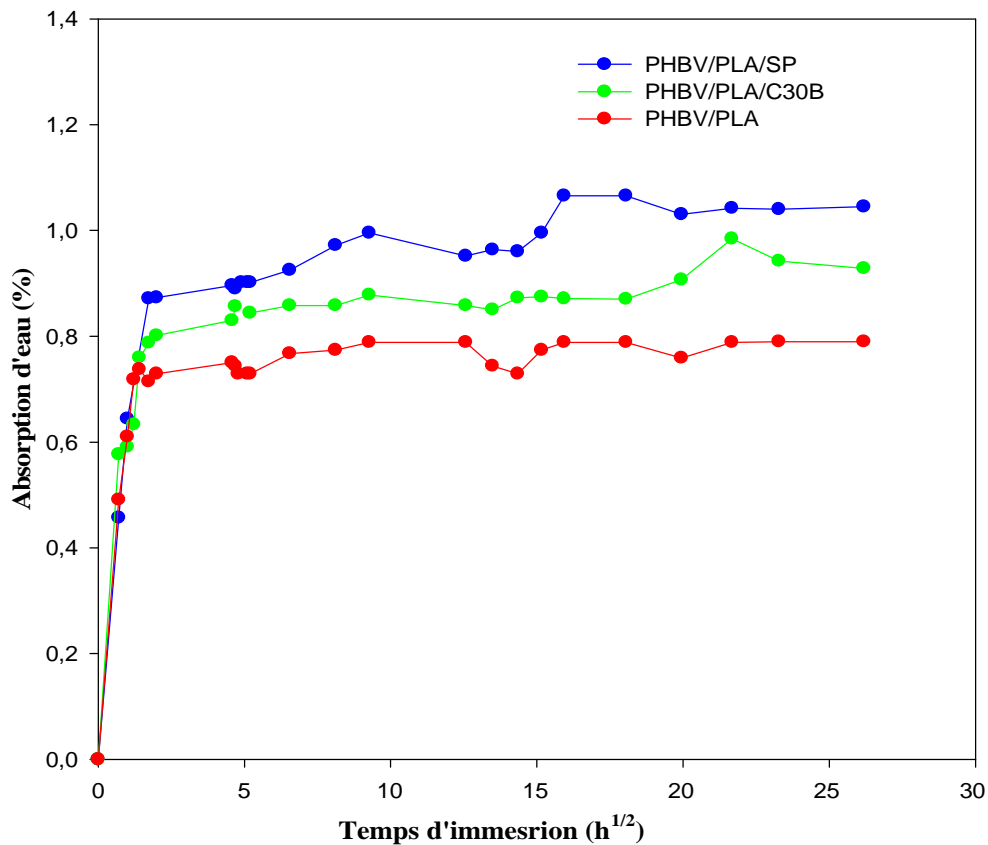


Figure III.8: Évolution de l'absorption d'eau du PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/C30B et PHBV/PLA/SP en fonction de la racine carrée du temps (en h^{1/2}).

III.7. Conclusion

Dans cette partie, l'effet de la C30B et de la sépiolite, sur la morphologie et les propriétés de mélange PHBV/PLA est examiné. La dispersion des nanocharges (Cloisite 30B et Sépiolite) au sein de la matrice PHB/PLA a été mise en évidence. Les résultats des mesures rhéologiques, montrent une augmentation de la viscosité complexe après introduction des nanocharges dans la matrice PHBV/PLA. Ceci est particulièrement notable aux basses fréquences dues à la bonne dispersion de l'argile dans les matériaux. L'incorporation de la Cloisite 30B et de la sépiolite améliore la stabilité thermique du PHBV/PLA. De plus, les nanocomposites obtenus présentent des propriétés mécaniques améliorées comparativement aux mélanges PHBV/PLA non chargés. Enfin, la Cloisite 30B et la sépiolite peuvent influencer la polarité finale du PHBV/PLA et donc la variation d'absorption d'eau à saturation.

Références bibliographiques

- [1] C. Mei-Ling, S. YI-Ming. Relationship between free volume proprieties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions, *Polymer*, 50, 5298, 2009
- [2] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y.-M. Corre, and Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing, *Polymer Testing*, 32, 5, 842, 2013.
- [3] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends, *Polym. Eng. Sci.* 54, 2239, 2014.
- [4] I. Zembouai, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Thèse de doctorat en cotutelle, de l'Université Bejaia (Algérie) et de l'Université Bretagne Sud (France), 2014.
- [5] L. Zaidi , S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Mederic, M. Kaci, Y. Grohens. Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, 116,1357, 2010.
- [6] C. Remili, M. Kaci, A. Benhamida, S. Bruzaud, Y. Grohens. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1496, 2011.
- [7] D.G. López , J. Fernández , J. Pastor . Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites, 70 , 1429, 2010.
- [8] R.M. Da Silva, M.Thiré , C.Arruda, L,S. Barreto. Morphology and Thermal proprieties of poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerate). *Materials Research*, 14,340,2011.
- [9] R. Wagener, T. J. G. Reisinger. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, 44, 7513, 2003.
- [10] R. Qi, X. Jin, J. Nie, W. Yu, C. Zhou, J. Appl. Synthesis and properties of polystyrene-clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization *Polym. Sci.*, 97, 201, 2005.
- [11] Y.T .Lim, O.O. Park. Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 231, 2000.

- [12] I. Zembouai , M. Kaci, S.Bruzaud, I. Pillin, J.L Audic, S. Shayanfar, S.D. Pillai. Electron Beam radiation effects on properties and Ecotoxicity of PHBV/PLA blends in presence of organo-modified Montmorillonite, *Polymer Degradation and Stability*, 2016.03.019
- [13] J-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci*, 38,1504,2013.
- [14] S. Bruzaud, A. Bourmaud. Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *Polymer Testing*, 26, 652, 2007.
- [15] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud . Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability*, 105, 237, 2014.
- [16] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater . *Polymer Degradation and Stability* 108, 319,2014.
- [17] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in distilled water *Polymer Testing* ,39,70,2014
- [18] R. Bernstein, D. K. Derzon, and K. T. Gillen, “Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal–oxidative degradation and its interaction with hydrolysis,” *Polymer Degradation and Stability*, 88,480, 2005.
- [19] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, “Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,” *Polymer Degradation and Stability*, 90,395, 2005.

Chapitre IV

Vieillissement hydrothermique du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B en milieu acide

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude du vieillissement du mélange PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B en milieu acide (CH_3COOH à $\text{pH} = 3$) à une température de 50°C . L'objectif est de suivre l'influence du milieu acide sur la structure chimique et la morphologie du mélange PHBV/PLA et du nanocomposites PHBV/PLA/C30B. Les techniques employées pour suivre les changements dans la structure chimique et dans la morphologie des matériaux au cours du vieillissement sont: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV. Effet du vieillissement hydrothermique en immersion dans un milieu acide.

IV.1. Analyse de la structure chimique par spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF a été étudiée afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire, au cours de la dégradation hydrolytique des films polymères.

La figure IV.1 montre les spectres IRTF du PHBV/PLA avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide à 50°C . La figure IV.1(a) correspondant à la région $1900\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ (carbonyle). Le mélange PHBV/PLA présente une large bande d'absorption comprise entre $1900\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations d'élongation de valence des groupements esters ($-\text{R}'\text{-COO-R}'\text{-}$) [1].

On remarque la diminution de l'intensité de cette bande d'absorption avec l'accroissement du temps d'immersion (30 et 45 jours) par rapport au PHBV/PLA non immergé. Cela signifie la décomposition (rupture) des liaisons esters pour former des hydroxyles qui peuvent être soit des hydroperoxydes ou bien des alcools.

La région figure IV.1(b) (qui correspond à la région des groupes hydroxyles) montre l'existence de trois pics centrés à $2987, 2941, 2885\text{ cm}^{-1}$, attribués aux vibrations d'élongation des groupements $-\text{CH}$. Ces bandes d'absorption ont été aussi rapportées dans la littérature [2].

Après immersion des films du PHBV/PLA dans le milieu acide à 50°C, les spectres IRTF montrent, que les bandes d'absorption s'élargissent avec l'accroissement du temps d'immersion. Cela signifie probablement à l'existence d'autres espèces chimiques (alcools, hydropéroxydes). C'est plutôt coupures de chaînes.

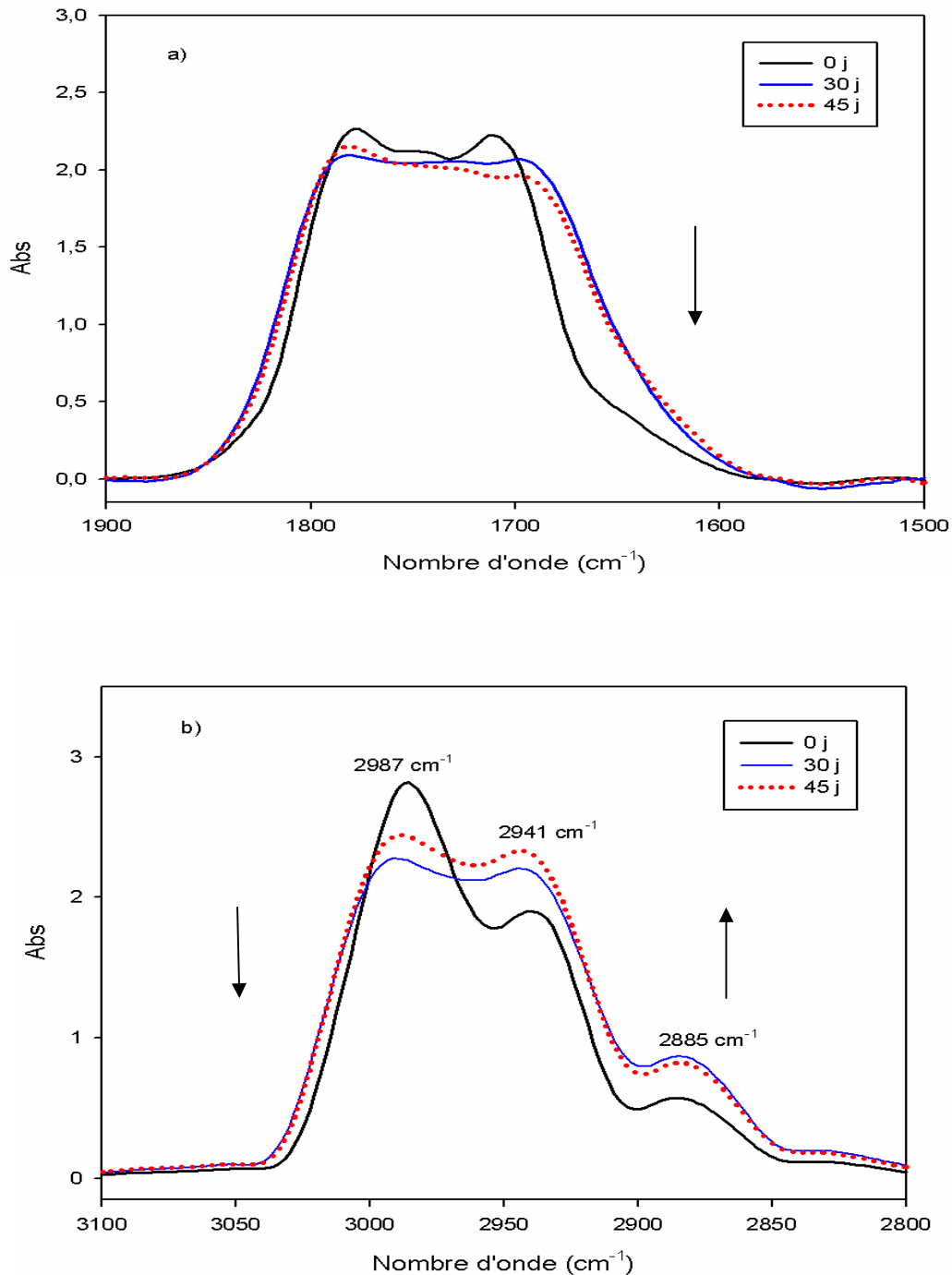


Figure IV.1: Spectres IRTF des films PHBV/PLA avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide enregistrés, dans les régions a) 1900-1500 cm⁻¹, b) 3100-2800 cm⁻¹ à 50°C.

Les changements induits sur la structure chimique des nanocomposites PHBV/PLA/C30B après immersion dans un milieu acide à 50°C ont été suivis par IRTF (Figures IV.2 (a) et (b)).

D'après la figure IV.2(a), l'intensité de la bande d'absorption diminue significativement après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide à 50°C. En comparaison avec PHBV/PLA vierge, la diminution est plus importante, ce qui signifie une dégradation plus prononcée avec l'incorporation de la cloisite30B. Cette dégradation significative pourrait être due à la présence de sites d'acides de Lewis (un accepteur d'électrons) [3] au sein des feuillets d'argile qui sont susceptibles de catalyser l'hydrolyse des liaisons ester du PHBV/PLA.

Après immersion du nanocomposite PHBV/PLA/C30B dans le milieu acide figure IV.2(b), les spectres IRTF montrent, que les bandes d'absorption s'élargissent avec l'accroissement du temps d'immersion. Ce phénomène est expliqué par la formation des hydroperoxydes qui se dégradent pour former des composés contenant des groupements acides carboxyliques, ce qui suggère la dégradation du matériau.

De plus, on constate que les spectres IRTF des nanocomposites avant et après immersion montrent une grande similitude comparés avec les spectres IRTF des films PHBV/PLA vierge, ce qui signifie que les nanocomposites PHBV/PLA/C30B se dégradent selon le même mécanisme que la matrice PHBV/PLA.

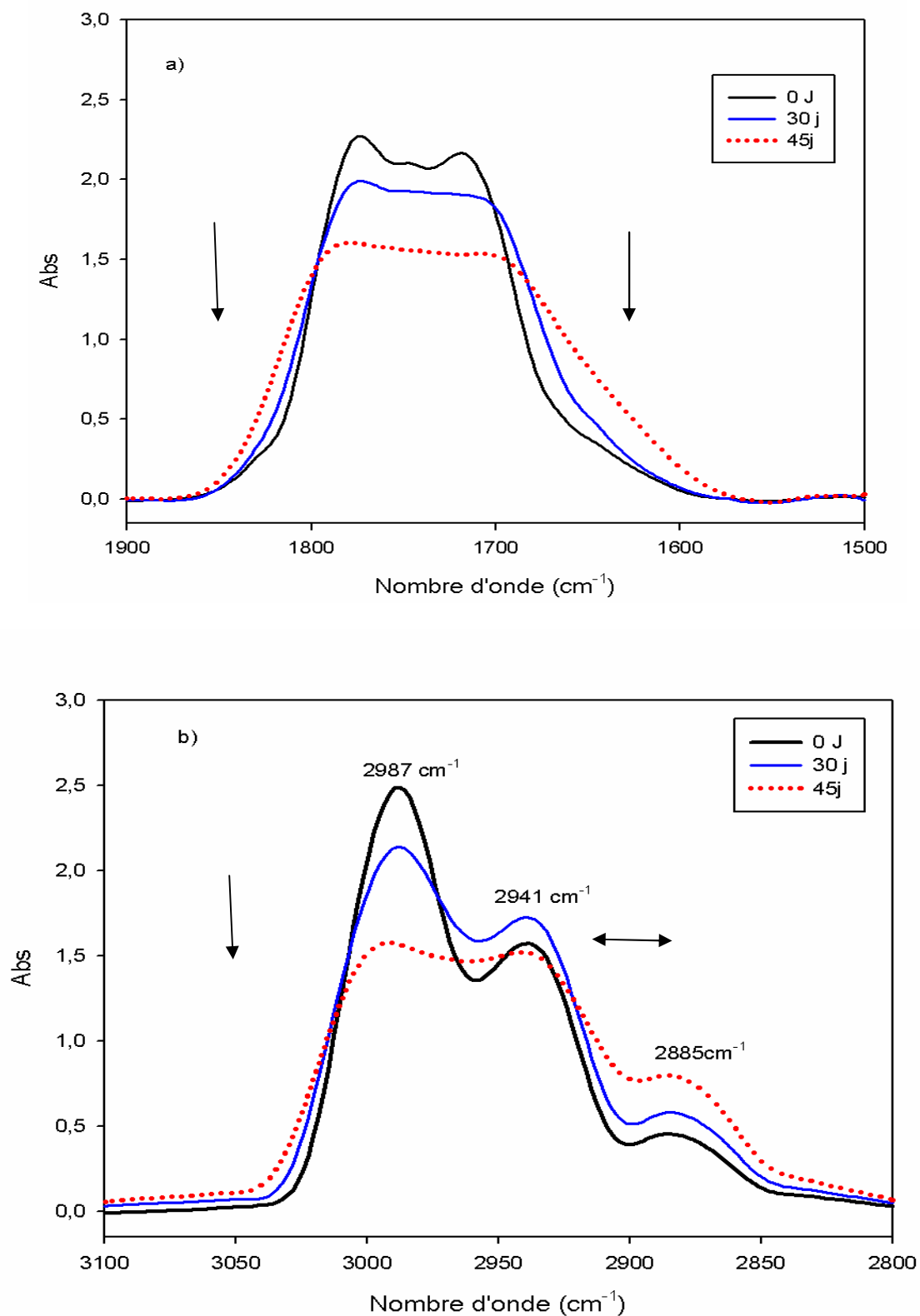


Figure IV.2: Spectres IRTF des films nanocomposites PHBV/PLA/C30B, avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide enregistrés, dans les régions a) 1900-1500 cm⁻¹, b) 3100-2800 cm⁻¹ à 50°C.

IV.2. Analyse de la structure chimique par spectroscopie UV-visible

Les films du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible, afin de comparer les bandes d'absorptions du groupement C=O aux différents temps d'immersion qui est l'indicateur du vieillissement des polymères avant et après immersion en milieu acide à 50°C. Les résultats obtenus sont rapportés dans la figure IV.3.

La figure IV.3(a) représente le spectre UV-visible du mélange PHBV/PLA avant et après 30 et 45 jours d'immersion dans un milieu acide à 50°C. Le film PHBV/PLA présente une bande d'absorption autour de 235 nm, cette bande est attribuée à la transition électronique des groupements carbonyles (C=O) des esters [4]. [[Après 30 et 45 jours d'immersion, on remarque que les chaînes polymériques du PHBV/PLA ont été décomposées, ce qui engendré des coupures de chaînes]][5]. Ces résultats obtenus confirment ceux obtenus par analyse IRTF. On constate aussi, que [[l'absorbance du PHBV/PLA augmente après 30 et 45 jours d'immersion par rapport aux films non immergés dans le domaine du visible 400- 800 nm]], et cette augmentation est proportionnelle au temps d'immersion. On peut dire que les films du PHBV/PLA sont devenus moins transparents (jaunissement des films hydrolysés) et ce phénomène est attribué à la dégradation [6], affecté par le changement de la couleur des films.

La figure IV.3(b) présente le spectre UV-visible du nanocomposite PHBV/PLA/3C30B, on remarque que l'intensité de la bande centré à 235 nm augmente après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide, et si on compare ce résultat avec celui obtenu dans le cas du PHBV/PLA, on observe qu'il est plus marqué ce qui montre que la dégradation est plus importante. Donc, on peut dire que l'introduction de la nanocharge accélère le phénomène de dégradation hydrolytique du mélange PHBV/PLA en milieu acide. Cette dégradation significative est confirmé par les résultats IRTF.

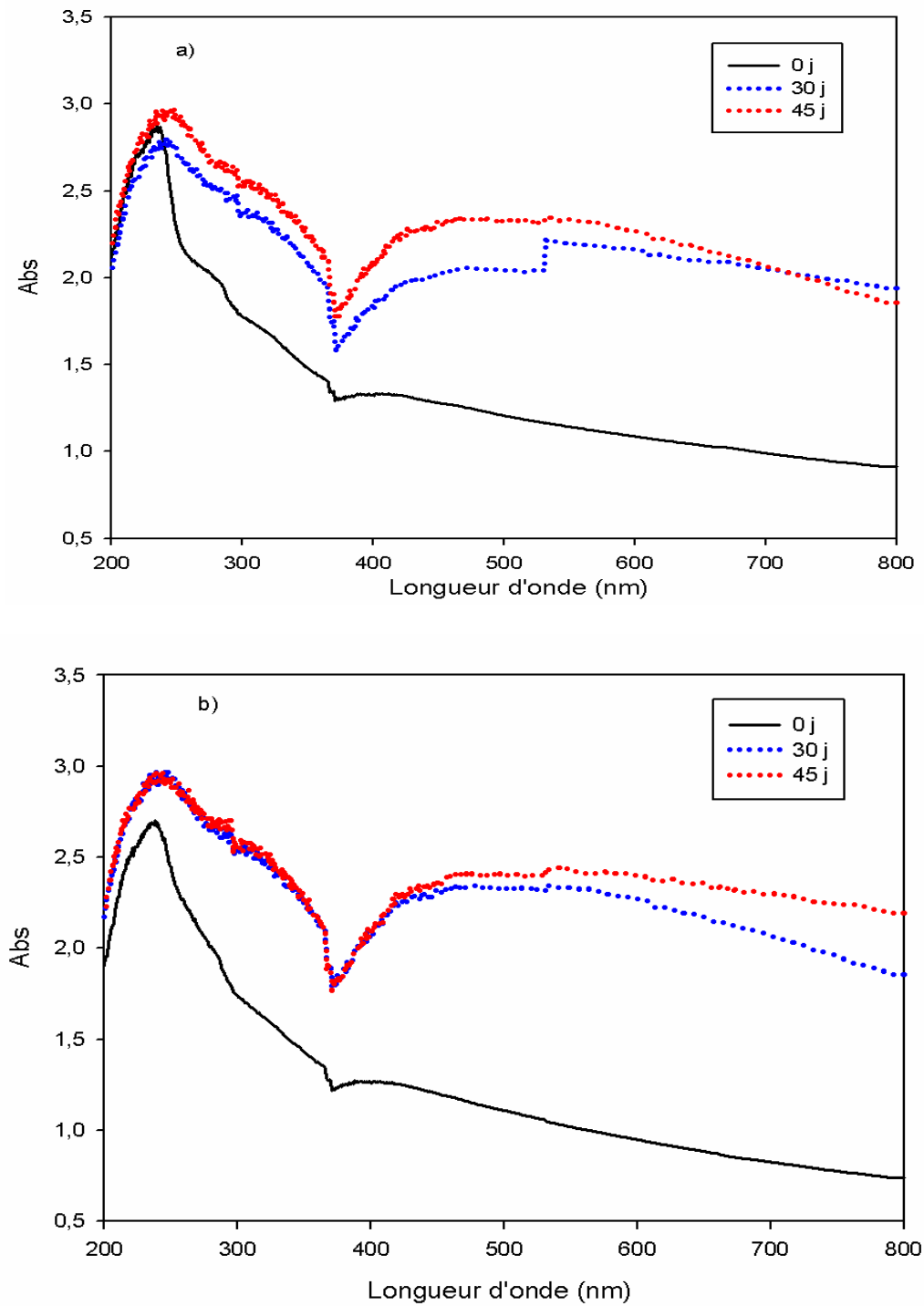


Figure IV. 3: Spectres UV-visible du PHBV/PLA(a) et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B (b), enregistrés avant et après 30 et 45 jours d'immersion en milieu acide.

IV.3.Observations microscopiques

Pour mieux appréhender les mécanismes de dégradation, des analyses microscopiques ont été réalisées. Les images MEB représentent les surfaces fracturées du PHBV/ PLA (Figure IV.4) et du nanocomposite PHBV/LA/C30B (Figure IV.5) sous azote, avant et après 45 jours d'immersion en milieu acide.

D'après la figure IV.4, après 45 jours d'immersion, le cliché MEB montre la présence de quelques microcavités au cœur du PHBV/PLA, ce qui pourrait expliquer la dégradation après 45 jours d'immersion en milieu acide. Les oligomères, formés suite aux coupures de chaînes, augmentent la concentration de groupements carboxyles au cœur du PHBV/PLA, accélérant alors la cinétique de dégradation [7-9].

L'analyse MEB de la surface fracturée du nanocomposite PHBV/PLA/C30B immergé en milieu acide pendant 45 jours (Figure IV.5b) présente une rupture de type ductile comme il a déjà été observé pour PHBV/PLA (Figure IV.4b). En effet, la surface est devenue totalement hétérogène et rugueuse avec l'apparition de nombreux microcavités et de pores à la surface de l'échantillon. Après 45 jours d'immersion en milieu acide, les changements sont nettement plus notables qu'au PHBV/PLA confirmant les résultats précédents.

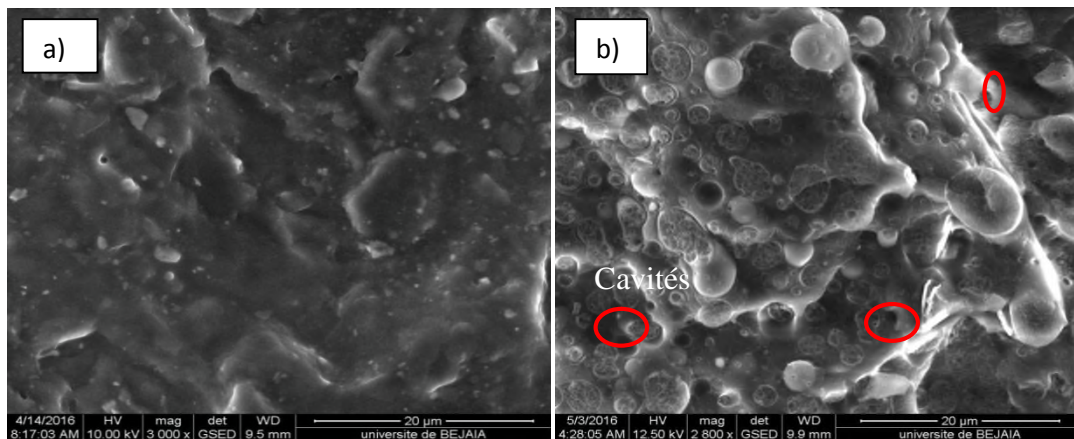


Figure IV.4: Micrographies en MEB de la surface fracturée du PHBV/PLA **a)** avant, et **b)** après 45 jours d'immersion en milieu acide.

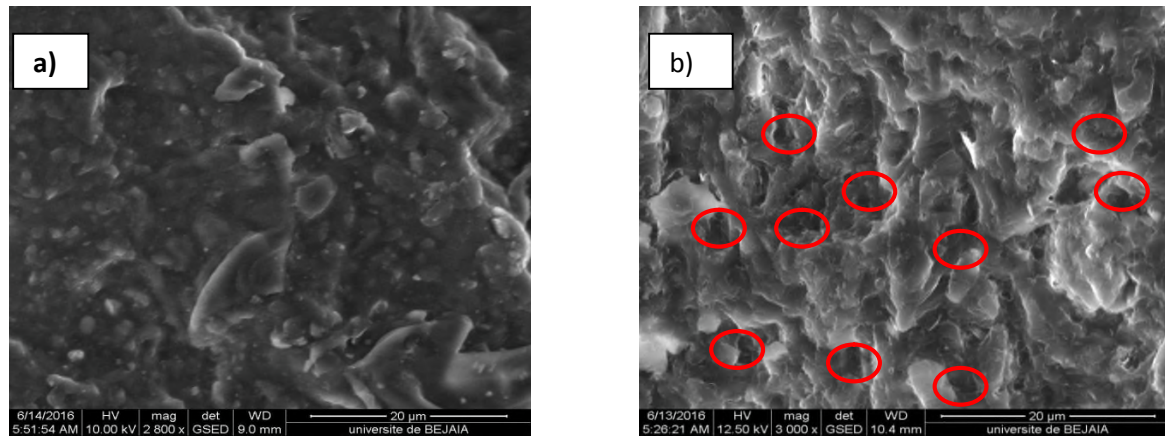


Figure IV.5: Micrographies en MEB de la surface fracturée du nanocomposite PHBV/PLA/Cloicite30B **a)** avant , et **b)** après 45 jours d'immersion en milieu acide.

IV.4. Altération physique des échantillons au cours de la dégradation

Le changement de la structure du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B conduit à une modification des propriétés optiques de ces matériaux [10]. La figure IV.6 montre les échantillons ayant subi une dégradation hydrothermique en milieu acide pendant 45 jours, à une température de 50°C. Le mélange PHBV/PLA et nanocomposite PHBV/PLA/C30B présentent une modification considérable en termes de la couleur et de la transparence après hydrolyse. En augmentant le temps d'hydrolyse, l'opacité des échantillons augmente, avec une détérioration de la surface des films, en particulier dans le cas du nanocomposite PHBV/PLA/C30B, ceci indique l'augmentation du degré de la dégradation hydrothermique. Selon la littérature [11-13], la modification de l'opacité peut être expliquée par divers phénomènes survenant au cours de la dégradation; par la formation des trous à l'intérieur de l'échantillon ou par l'évolution de la cristallinité du mélange[2,11].De plus, l'hydrolyse des chaînes polyesters à lieu dans la phase amorphe du mélange[11,14], ce phénomène suggère une augmentation de la cristallinité du mélange, ce qui est traduit par l'augmentation de l'opacité des matériaux étudiés.

En plus de la modification de l'opacité des échantillons, les conséquences du phénomène de dégradation se traduisent aussi par une fragilisation du matériau, conduisant à des altérations de ses propriétés fonctionnelles. Au fur et à mesure que le temps d'hydrolyse augmente, les échantillons deviennent trop fragiles et cassants avec des fissures bien visibles à la surface des films (Figure IV.6).

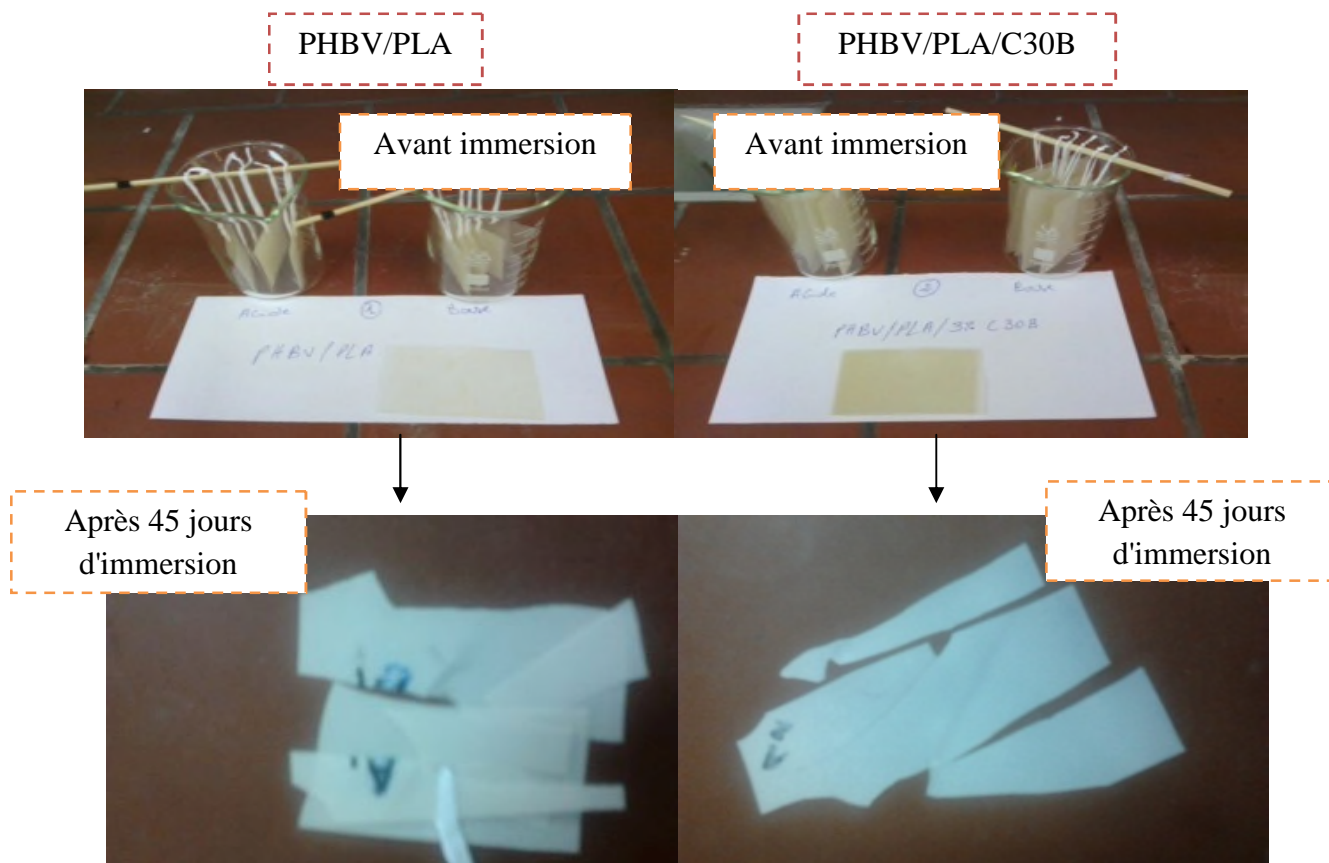


Figure IV.6: Aspect du PHBV/PLA et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B avant et après 45 jours d'immersion en milieu acide à 50°C.

IV.5. Conclusion

Dans cette partie, l'effet du vieillissement hydrothermique de PHBV/PLA et de nanocomposite PHBV/PLA/C30B en milieu acide (CH_3COOH à $\text{pH} = 3$) est étudié à une température de 50°C. On peut conclure qu'après 45 jours d'immersion, les nanocomposites PHBV/PLA/C30B subissent une dégradation hydrothermique selon le même mécanisme de dégradation que le PHBV/PLA.

L'effet du vieillissement hydrothermique du PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/argiles en milieu acide a été étudié par spectroscopie IRTF, microscopie électronique à balayage (MEB) et analyses UV-visible. L'analyse par spectroscopie IRTF a révélé la diminution de l'intensité de bande caractéristique des fonctions ester avec l'accroissement du temps d'immersion. Les analyses par UV-visible ont révélé une augmentation de l'absorbance après vieillissement. De plus, le mélange PHBV/PLA et nanocomposite PHBV/PLA/C30B présentent une modification considérable en termes de morphologie, de couleur et de la transparence après hydrolyse.

Références bibliographiques

- [1] L. Zaidi, « Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites Polylactide / Argile dans Différents Environnements », Thèse de doctorat à l'université de Bejaia, 2012.
- [2] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing*, 32,842,2013.
- [3] P. BUSSIERE «Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique », Thèse de doctorat à l'université Blaise Pascal, 2005.
- [4] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y Grohens. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 93,321, 2008.
- [5] M. Partini and R. Pantani, "FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters," *Polymer Degradation and Stability*, 92,1491, 2007.
- [6] J. D. Badia, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, and A. Ribes-Greus, "Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide," *Polymer Degradation and Stability*, 97,1881, 2012.
- [7] G. Gorrasi and R. Pantani, "Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters," *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1006, 2013.
- [8] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard . Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability*, 105, 237, 2014.
- [9] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater . *Polymer Degradation and Stability* 108, 319,2014.
- [10] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M. Corre, P-Y. Le Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzard Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate) in distilled water *Polymer Testing* ,39,70,2014.
- [11] B. BENOBEID ALLAH. Influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des nanobiocomposites Polyacide lactique/Montmorillonite», Mémoire magister, Université de Bejaia, 2014.
- [12] M. A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, Ph. Degée, F. Monteverde, Ph. Dubois, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 535,2005.

[13] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J. M. Kenny, G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 2120, 2011.

[14] S. Ghosh, N. Vasanthan. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *J Appl Polym Sci*, 101, 1210, 2006.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectifs, d'une part, de caractériser les mélanges PHBV/PLA et leurs nanocomposites préparés à l'état fondu. Les nanocharges utilisées dans cette étude sont la Cloisite 30B de type lamellaire, et de type fibreuse la Sépiolite. D'autre part, d'étudier l'effet du vieillissement hydrothermique (milieu acide à 50°C), sur la structure chimique et la morphologie des mélanges PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/Cloisite 30B.

Dans la première partie de l'étude, les résultats des mesures rhéologiques, ont montré une augmentation de la viscosité complexe après introduction des nanocharges dans la matrice PHBV/PLA due à la bonne dispersion de l'argile dans les matériaux. L'incorporation de la Cloisite 30B et de la Sépiolite a amélioré la stabilité thermique du PHBV/PLA. De plus, les nanocomposites obtenus ont présenté des propriétés mécaniques améliorées comparativement aux mélanges PHBV/PLA non chargés. Enfin, la Cloisite 30B et la Sépiolite peuvent influencer la polarité finale du PHBV/PLA et donc la variation d'absorption d'eau à saturation.

Dans la seconde partie de l'étude, les résultats IRTF ont révélé que le mécanisme de vieillissement hydrothermique dans le milieu acide à 50°C des nanocomposites PHBV/PLA/Cloisite 30B, est similaire à celui du mélange PHBV/PLA. La spectroscopie UV-visible a montré que la présence de la Cloisite 30B dans le mélange PHBV/PLA accélère le phénomène de vieillissement hydrothermique. La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré l'apparition de nombreuses microcavités et de pores à la surface fracturée des mélanges PHBV/PLA et des nanocomposites PHBV/PLA/Cloisite 30B immergés dans le milieu acide à 50°C. Un état de dégradation très important: jaunissement et fragilisation du matériaux.

Perspectives

On guise de perspective, on propose les points suivants:

1^{er} partie : Caractérisation des nanocomposites

- Suivre l'état de dispersion des nanocharges au sein de PHBV/PLA par le microscopie électronique à transmission (MET).

2^{eme} partie : Vieillissement hydrothermique des nanocomposites

- Suivre les masses molaires par CES (chromatographie d'extrusion stérique).
- Suivre les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux après l'immersion par nanoindentation et ATG, respectivement.

Résumé

Les objectifs définis dans ce mémoire étaient de caractériser des nanobiocomposites à base de PHBV/PLA/argiles de types Cloisite 30B et Sépiolite élaborés par voie fondue et d'évaluer l'effet du vieillissement hydrothermique en milieu acide sur la structure et la morphologie de ces matériaux. Des films de nanobiocomposites à différentes charges ont été élaborés par voie fondue dans un mélangeur interne de type Brabender. Les résultats des mesures rhéologiques ont montré une augmentation des modules de conservation et de perte et de la viscosité complexe après introduction de la nanocharge dans la matrice polymère. La caractérisation thermique et mécanique de ces nanobiocomposites a indiqué une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques. L'étude du vieillissement hydrothermique en milieu acide des nanobiocomposites PHBV/PLA/Cloisite 30B à 50 °C, a révélé que le mécanisme de dégradation de nanocomposites est le même que celui de la matrice PHBV/PLA. Toutefois, la cinétique de dégradation est accélérée en présence de la nanocharge due à son effet barrière.

Mots-clés : PHBV, PLA, nanocomposite, biopolymère, dégradation hydrolytique, Cloisite 30B, Sépiolite.