

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

Université Abderrahmane Mira - Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master II en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Les effets du vieillissement naturel sur les
propriétés de nano-biocomposites
PHBV/Cloisite 30B**

Elaboré par :

M^{lle} CHOUGUI Narimene

M^r SAHNOUNE Mohamed

Encadré par :

Pr KACI Mustapha

Promotion: Juin 2012

REMERCIEMENTS

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

*Nous remercions également notre promoteur **M^r KACI Mustapha** pour nous avoir guidés afin de voir ce travail aller à sa fin.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à **M^r ZEMBOUAI Idriss** pour avoir mis à notre disposition tous les outils et moyens nécessaires pour réaliser 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 des laboratoires d'analyses, ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

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

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

- A mon frère Nabil, loin des yeux mais près du cœur.

- A mes oncles et à mes tantes.

-A mes cousins et cousines, surtout Katia « l'amour de ma vie ».

- A tous mes amis, qui ont toujours été à mes cotés, m'ont soutenu et ont supporté mes sauts d'humeur. Tém tém à fond la caisse!!!

- A mon binôme Mohamed.

Sans oublier tous mes camarades de promotion

Avec ma profonde gratitude.

CHOUGUI Narimene

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à remercier le bon dieu de m'avoir accordé la patience et l'abnégation nécessaire à l'accomplissement de ce travail, tache qui ne fut pas de tout repos.

Ensuite je voudrais aussi remercier ma famille pour leur soutien sous toutes ses formes (surtout financier lol) et pour le fait de ne pas m'avoir trop dérangé pendant ce travail :p

Un mot aussi pour ma binôme, Narimene pour la remerciée d'avoir accepté de travailler avec moi.

Enfin je veux ajouter une petite pensée à tous mes amis Makhlouf, Alilou, Kader, Takhouch, Fateh, Pinocchio (désolé pour le coup de la chaise et je serai tjr meilleur en FIFA que toi) sans oublier tous les autres, trop nombreux pour être cités, pour m'avoir supporté pendant ces cinq années et les avoir rendu plus agréables à passer.

Je dédis ce mémoire à Geppetto ainsi qu'à tout ceux qui m'ont motivé ou encouragé tout au long de mon parcours scolaire puis universitaire. Merci infiniment.

Pour finir une petite citation de mon personnage préféré : « l'épée s'aiguise avec la pierre, l'esprit s'aiguise avec les livres » Tyrion Lannister.

A la mémoire de mes grand-pères.

Mohamed

Liste des abréviations

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

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

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

3HV: Hydroxyvalérate.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

C30B : Cloisite® 30B.

CEC : Capacité d'échange cationique.

d : Distance inter-foliaires.

DRX : Diffraction des rayons X.

E : Module de Young.

E' : Module de conservation.

Ec: Module caoutchoutique.

hν: Energie photonique.

HALS: Hindered amine light stabilizers.

IC: Indice carbonyle.

IS : Indice de scissions.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

M : Masse molaire viscosimétrique.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

MMT-Na : Montmorillonite sodique.

OMMT : Montmorillonite organomodifiée.

PCL : Poly(ϵ -caprolactone).

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PHB : Poly3-hydroxybutyrate.

PHV : Poly3-hydroxyvalérate.

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

PLA: Poly acide lactique.

tan δ : Facteur de perte.

Tg : Température de transition vitreuse.

UV : Ultra violet.

η : Viscosité intrinsèque.

η_r : Viscosité relative.

η_{sp} : Viscosité spécifique.

Liste des figures

Figure 1 : Homopolymères PHB et PHV et leur copolymère le PHBV.

Figure 2 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.

Figure 3 : Structure des phyllosilicates.

Figure 4 : Schéma d'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.

Figure 5 : Schéma d'élaboration de nanocomposites par polymérisation *in situ*.

Figure 6 : Schéma d'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

Figure 7 : Structures possibles de nanocomposites polymère/phillosilicates.

Figure 8 : Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite.

Figure 9 : Schématisation d'un processus de coupure de chaînes.

Figure 10 : Schématisation d'un processus de soudure de chaînes.

Figure 11 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides.

Figure 12 : Mécanisme de la biodégradation.

Figure 13 : Structure de la Cloisite 30B.

Figure 14 : Diffractogramme DRX de la C30B.

Figure 15 : Diffractogramme DRX du PHBV.

Figure 16 : Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B.

Figure 17 : Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région des petits angles.

Figure 18 : Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

Figure 19 : Spectre IRTF du PHBV vierge.

Figure 20 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

Figure 21 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région carbonyle.

Figure 22 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 500 - 1000 cm^{-1} .

Figure 23 : Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

Figure 24 : Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

Figure 25 : Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1000 cm^{-1} .

Figure 26 : Spectres IRTF du PHBV/5C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

Figure 27 : Spectres IRTF du PHBV/5C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

Figure 28 : Spectres IRTF du PHBV/5C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1000 cm^{-1} .

Figure 29 : Evolution de l'indice carbonyle en fonction de la durée d'exposition.

Figure 30 : Variation de la viscosité du PHBV vierge en fonction de la concentration.

Figure 31 : Variation de la viscosité du PHBV/1C30B en fonction de la concentration.

Figure 32 : Variation de la viscosité du PHBV/3C30B en fonction de la concentration.

Figure 33 : Variation de la viscosité du PHBV/5C30B en fonction de la concentration.

Figure 34 : Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps d'exposition.

Figure 35 : Evolution de la masse molaire viscosimétrique en fonction du temps d'exposition.

Figure 36 : Evolution de l'indice de scissions en fonction du temps d'exposition.

Figure 37: Mécanisme de dégradation radicalaire.

Figure 38: Mécanisme de dégradation de type Norrish I.

Figure 39: Mécanisme de dégradation de type Norrish II.

Figure 40: Mécanisme de dégradation réticulaire.

Figure 41 : Spectres IRTF du PHBV/1C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

Figure 42 : Spectres IRTF du PHBV/1C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

Figure 43 : Spectres IRTF du PHBV/1C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 400 - 1500 cm^{-1} .

Figure 44 : Spectres IRTF du PHBV/3C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

Figure 45 : Spectres IRTF du PHBV/3C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

Figure 46 : Spectres IRTF du PHBV/3C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 400 - 1500 cm^{-1} .

Liste des tableaux

Tableau 1 : Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Tableau 2 : Propriétés du PHBV.

Tableau 3 : Vitesses d'oxydation des différentes formulations.

Tableau 4 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge avant exposition.

Tableau 5 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B avant exposition.

Tableau 6 : Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/3C30B avant exposition.

Tableau 7 : Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/5C30B avant exposition.

Tableau 8 : Récapitulatif des mesures des différentes formulations.

Tableau 9 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge après 8 jours.

Tableau 10 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 8 jours.

Tableau 11 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3C30B après 8 jours.

Tableau 12 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/5C30B après 8 jours.

Tableau 13 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge après 16 jours.

Tableau 14 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 16 jours.

Tableau 15 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 16 jours.

Tableau 16 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/5C30B après 16 jours.

Tableau 17 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge après 24 jours.

Tableau 18 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 24 jours.

Tableau 19 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3C30B après 24 jours.

Tableau 20 : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/5C30B après 24 jours.

Sommaire

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Les biopolymères.....	3
I.1.1. Familles de biopolymères et leur biosynthèse.....	3
I.1.2. Propriétés.....	4
I.1.3. Applications.....	5
I.1.4. Présentation du PHBV.....	7
I.1.4.1. Biosynthèse du PHBV.....	8
I.1.4.2. Propriétés du PHBV.....	9
I.1.4.3. Applications.....	10
I.2. Les nano-biocomposites à matrice polymère.....	10
I.2.1. Définition.....	11
I.2.2. Types de charges minérales et/ou végétales.....	11
I.2.3. Les argiles.....	13
I.2.3.1. Les montmorillonites.....	13
I.2.3.2. Modification organophile.....	14
I.2.4. Méthodes de préparation.....	15
I.2.4.1. Mélange en solution.....	15
I.2.4.2. Polymérisation <i>in situ</i>	16
I.2.4.3. Intercalation à l'état fondu.....	16

I.2.5. Morphologies des nanocomposites	17
I.2.6. Propriétés.....	18
I.2.6.1. Propriétés mécaniques.....	19
I.2.6.3. Comportement au feu.....	20
I.2.6.2. Stabilité thermique.....	20
I.2.6.4. Propriétés barrières.....	20
I.2.6.5. Autres propriétés.....	21
I.3. Les modes de vieillissement des polymères.....	21
I.3.1. Définitions.....	21
I.3.1.1. Vieillissement physique.....	22
I.3.1.2. Vieillissement chimique.....	22
I.3.2. Processus affectant l'architecture macromoléculaire.....	23
I.3.3. Principaux mécanismes de vieillissement.....	24
I.3.3.1. Vieillissement thermochimique.....	24
I.3.3.2. Vieillissement par photo-oxydation.....	24
I.3.3.3. Hydrolyse.....	27
I.3.3.4. Vieillissement biologique ou biodégradation.....	29
I.3.4. Effets et solutions.....	32

Chapitre II : Protocole expérimental

II.1. Matériaux utilisés.....	33
II.1.1. Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	33
II.1.2. Cloisite 30B.....	34

II.1.3. Chloroforme.....	34
II.2. Préparation des films.....	34
II.3. Exposition des films.....	35
II.4. Techniques de caractérisation.....	35
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	36
II.4.3. Détermination de la masse viscosimétrique.....	37

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Morphologie des composites.....	38
III.1.1. Analyse de la structure par DRX.....	38
III.2. Etude des effets du vieillissement.....	41
III.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF.....	41
III.2.2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.....	51

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale.....	60
Perspectives.....	61
Références bibliographiques.....	62
Annexes.....	67
Annexe I : Spectres IRTF des autres formulations après vieillissement.....	67
Annexe II : Résultats des mesures de viscosité.....	70

Introduction générale

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

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

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

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charges de taille nanométrique, telles que les argiles. Ces matériaux combinant biodégradabilité de la matrice et renfort de la charge sont appelés « nano-biocomposites » et ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [1][2].

Mais le vieillissement reste l'un des obstacles majeurs à l'utilisation des matériaux polymères. Il peut avoir une origine physique ou chimique. Donc la conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières. Cela à travers une étude du vieillissement, qu'il soit accéléré ou naturel, comme dans notre cas.

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets du vieillissement naturel sur la structure chimique et la masse molaire viscosimétrique moyenne de nanocomposites PHBV/C30B incorporée aux taux de charge de 1, 3 et 5% en masse.

Notre mémoire se divise en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, subdivisée en trois parties, la première qui présente les polymères biodégradables, la seconde consacrée au bio-nanocomposites et enfin la troisième sur le vieillissement des polymères.

Le second chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films et leur vieillissement selon la norme ASTM D1435 ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (DRX, IRTF, viscosimétrie etc.).

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion. Il comporte deux parties : la première consiste en la caractérisation des nanocomposites obtenus par diffraction des rayons X (DRX), la seconde porte sur l'étude du vieillissement naturel des nanocomposites et ses effets en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la viscosimétrie.

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

Chapitre I
Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Les biopolymères

Qu'est ce qu'un biopolymère ? Cette partie vise à répondre à cette question mais aussi à détailler les différentes familles de polymères biodégradables, leurs propriétés et leurs applications. Enfin, nous présenterons un exemple de polymère biodégradable, le PHBV.

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. C'est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique (les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible) et qui conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O , CO_2) et d'une nouvelle biomasse ou résidus [2].

I.1.1. Familles de biopolymères et leur biosynthèse

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables que l'on peut classer de différentes manières en fonction de leurs origines (ressources fossiles ou renouvelables), de leur nature chimique ou encore de leur processus de biodégradation, on retrouve :

- Biopolymères artificiels : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité, les plus connus et utilisés sont les polyesters aliphatiques tels que la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone correspondante, l' ϵ -caprolactone catalysée par un catalyseur à base d'étain, l'octoate d'étain [3].
- Biopolymères naturels : ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes :
 1. Biopolymères issus de la faune et de la flore. Cette famille est composée de trois sous familles : les polysaccharides (amidon, chitosane, etc.), les protéines (soja, caféine, etc.) et les élastomères hydrocarbonés (caoutchouc naturel) [4].
 2. Biopolymères produits par polymérisation chimique. On les appelle aussi polymères synthétiques ou chimiosynthétiques, ils sont obtenus indirectement par polymérisation de

monomères eux-mêmes issus de ressources végétales. Le plus connu est le PLA (polyacide lactique) provenant de la polycondensation de l'acide lactique [5].

3. Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés comme le PHA, PHV, PHBV etc. Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication *in situ* de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation [5].

On peut transformer les biopolymères sur les machines de transformation plastiques déjà existantes. Toutefois, les conditions de mise en œuvre sont quelques peu différentes.

I.1.2. Propriétés

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des matières plastiques, on peut citer :

- **Biodégradabilité** : la biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. Elle est liée à la vitesse de disparition du produit en milieu biologique naturel [4]. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [6].
- **Compostabilité** : le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM D6400, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost [7].
- **Perméabilité** : la plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène [8] ce qui leur

confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité aux gaz est très importante surtout en ce qui concerne les emballages. Un bon emballage alimentaire par exemple ne doit pas être perméable à l'oxygène car il y a risque d'oxydation d'où rancissement.

- Biocompatibilité et biorésorbabilité : un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau [9]. En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [10].
- Propriétés chimiques : la présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters.

I.1.3. Applications

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont [6]:

- Utilisation à courte durée de vie et jetable ;
- Risque de contamination des matériaux rendant difficile le tri et le recyclage des déchets ;
- Application à court terme en contact avec le sol ;
- Application qui nécessite des précautions d'hygiène et stérilisation ;

Trois grands secteurs d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : le biomédical, l'emballage et l'agriculture.

- Le biomédical : les premières applications des biopolymères ont été médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les biopolymères ont été développés comme :
 - implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;
 - matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments ;
 - fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultants trouvent les applications suivantes :

- remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;
 - assurer la réparation de tissus ;
 - remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein...);
 - délivrer un médicament en ciblant un site (ex : une tumeur) et maintenir un taux de médicaments (d'insuline, de contraceptif...) [11].
- Les emballages : dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques [4].
 - L'agriculture : la propriété de biodégradabilité est essentielle dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplaçant les paillis en thermoplastiques traditionnels. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Les films plastiques sont utilisés par les cultivateurs pour favoriser la croissance des plantes et quand ils se photodégradent dans les champs, cela évite le coût du ramassage. Ces films servent à [4]:

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

Le but étant d’améliorer la croissance des plantes. En horticulture, on peut citer quelques applications des biopolymères [11]:

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

I.1.4. Présentation du PHBV

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. Ces polymères, des polyhydroxyalcanoates (PHAs) qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoigne, sont sensibles à la dégradation par les microbes : les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d’être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu’à présent, les bactéries constituent l’unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHAs. Le poly3-hydroxybutyrate (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l’attention en tant que polyester thermoplastique biodégradable. Ce polyester fut commercialisé au début des années 1980. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l’état fondu ont limité son développement à plus grande échelle. Ces polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de la biosynthèse. Afin d’accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [3]. Les structures du PHB, du PHA et du PHBV sont montrées sur la figure 1.

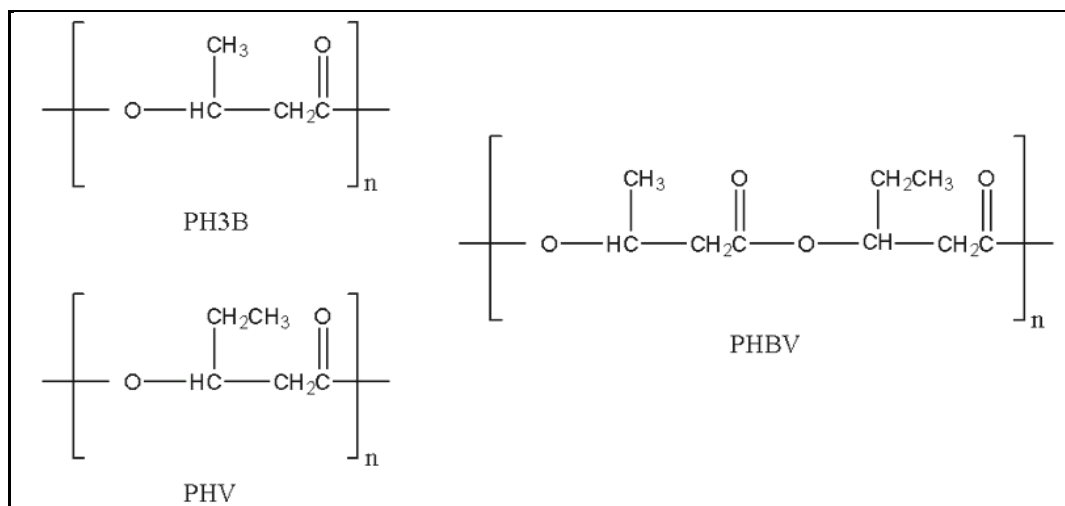


Figure 1: Homopolymères PHB et PHV et leur copolymère le PHBV [1].

I.1.4.1. Biosynthèse du PHBV

Les polyhydroxyalcanoates ou PHA sont des polyesters linéaires d'hydroxyalcanoates (HA). Les PHA sont synthétisés par les êtres vivants: végétaux, animaux et microorganismes (bactéries, champignons, algues). Le polymère s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation et en excès d'une source de carbone.

La biosynthèse des PHA est un ensemble complexe de réactions impliquant différentes enzymes. Des bactéries comme *Alcaligenes eutrophus*, *Bacillus megaterium*, *Pseudomonas oleovorans*, etc., possèdent des gènes codant les enzymes responsables de la synthèse: la bêta-cétothiolase, l'acétoacétyl CoA réductase et la polyhydroxyalcanoate synthase (PHAsynthase).

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), proposée par Doi, 1990; Steinbüchel, 1991 et Lee, 1996, et illustrée dans la figure 2, débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétothiolase (*3-ketothiolase*). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P(3HB-co-3HV) [1].

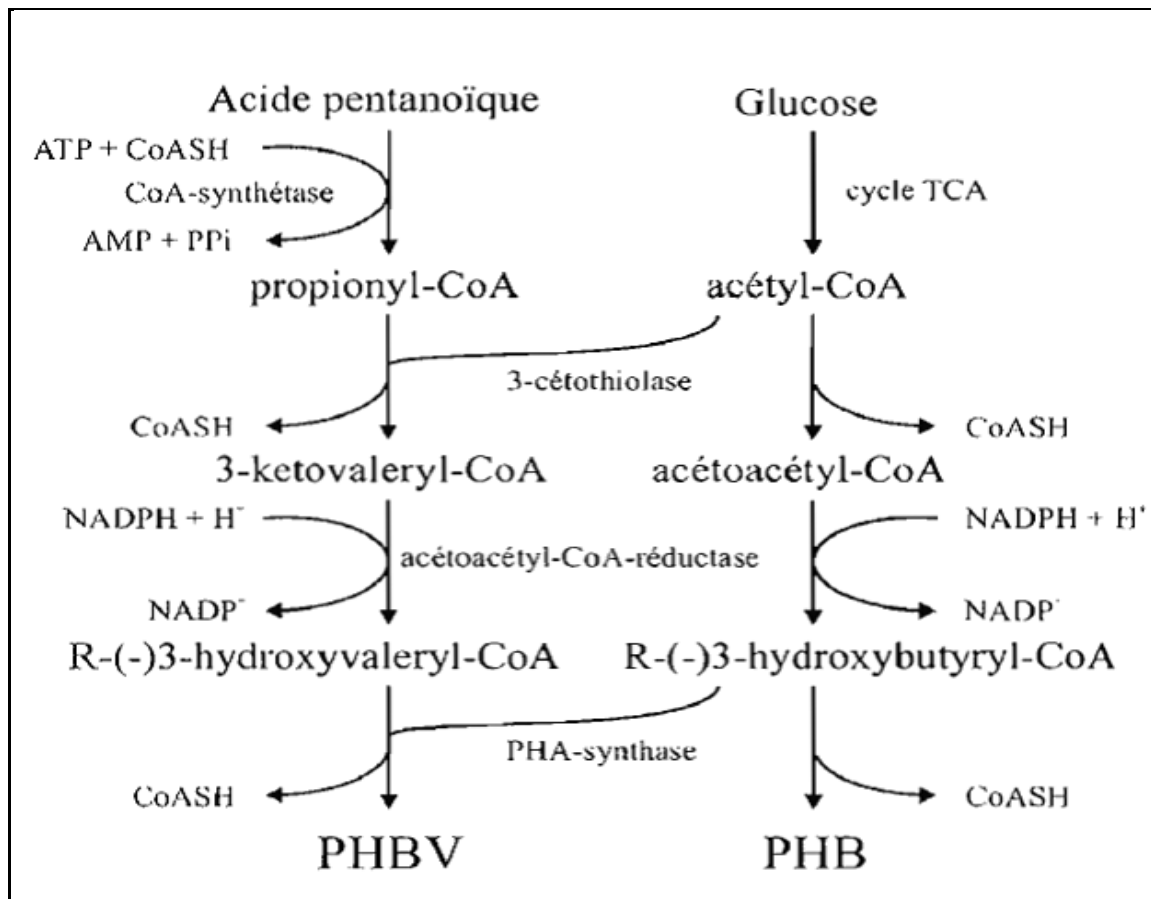


Figure 2: Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [1].

I.1.4.2. 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. 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 [1].

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme sources de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité (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].

I.1.4.3. Applications

Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour des applications industrielles. En effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner.

Les applications industrielles sont presque infinies, en voici quelques exemples : emballages alimentaires, sacs, encre flexographique, film, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule agricole, ustensile divers.

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

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques [13].

I.2. Les nano-biocomposites à matrice polymère

Les « biopolymères », qui sont des polymères d'origine naturelle, représentent donc une bonne alternative aux polymères de synthèse. Ils présentent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux : ils sont multifonctionnels, biodégradables et biocompatibles. Cependant, les biopolymères présentent de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. C'est pour cela que l'ajout de nanocharges d'argile apparaît comme un atout intéressant pour l'élargissement de leurs applications, on obtient ainsi des nano-biocomposites, caractérisés par de nouvelles propriétés.

Dans cette partie, on présentera les différents types de nanocharges utilisées pour la préparation de ces nano-biocomposites, en mettant surtout l'accent sur les argiles de type montmorillonite, ainsi que leurs méthodes de préparation, leurs propriétés et leurs morphologies.

I.2.1. Définition

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. De là découle la définition des nano-biocomposites qui sont constitués d'une bio-matrice (polymères biodégradables et biocompatibles) et de nanocharges minérales ou organiques [14].

Plusieurs biopolymères sont envisageables pour l'élaboration des nano-biocomposites, principalement des polyesters (PHA notamment) et des polysaccharides, la nanocharge la plus utilisée est l'argile de type montmorillonite (soit sous forme de montmorillonite sodique ou d'organo-argile).

I.2.2. Types de charges minérales et/ou végétales

D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Le tableau 1 résume la forme et les dimensions caractéristiques des principales charges utilisées [14].

Type de renfort	Forme	Dimensions Typiques
Particules de silice	Sphères	Diamètre : 30 à 150 nm
Whiskers de cellulose	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15nm Longueur : 1µm
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm Longueur : 10 à 50 µm
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50 à 500 nm Epaisseur : 50 à 500 µm

Tableau 1: Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Il est ainsi possible de distinguer les nanoparticules suivantes [14]:

- Les nanoparticules isométriques : ce sont des renforts ou des charges qui possèdent trois dimensions nanométriques. Elles sont alors isodimensionnelles telles que le sont les billes de silice nanométriques. Cette catégorie regroupe :
 - les agrégats d'atomes ;
 - les nanoparticules métalliques, amorphes ou cristallines : or, platine, argent, fer, etc. ;
 - les fullerènes : variété allotropique sphérique ou pseudo-sphérique du carbone ;
 - les nanoparticules isométriques dérivées d'oxyde, de sulfure, de séléniure, de carbure etc.

L'incorporation de ce type de nanoparticule n'a pas pour vocation le renforcement mécanique. L'effet recherché se situe plutôt dans l'amélioration des propriétés particulières telles que l'optique, la conductivité, les propriétés magnétiques, etc.

- Les nanotubes et nanofibres : deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande. Ces charges sont alors :
 - creuses comme les nanotubes : nanotubes de carbone à simple ou multi paroi, nanotubes de nitrure de bore, nanotubes naturels sous formes d'aluminosilicates tubulaire (imogolite);
 - pleines comme les nanofibres ou les nanowhiskers : nanofibres de sépiolite (argile), nanowhiskers de cellulose extraites des carapaces de certains crustacés, nanowhiskers de phlogopite (aluminosilicates plein tubulaire).

De tels renforts conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles en matière de rigidité.

- Les plaques, lamelles et feuillets : ce sont des nanoparticules qui présentent des couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, les autres dimensions allant d'une dizaine à une centaine de nanomètres. Leur géométrie s'apparente à un feuillet. Ces charges plaquettaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (par exemple : montmorillonite) ou synthétiques (par exemple : laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium $Zr(HPO_4)$). Les nanocomposites sont obtenus par intercalation du polymère dans les galeries situées entre les plans des feuillets. Les renforts de type

plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont actuellement, les systèmes les plus étudiés.

I.2.3. Les argiles

Les argiles sont peut-être l'un des renforts les plus connus et les plus utilisés. Ceci s'explique pour deux raisons : leur abondance naturelle et leur facteur de forme très élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates) ce qui leur confère une grande surface spécifique [14].

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, se présentant en très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et de couches octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre). Les silicates utilisés pour la formation des nanocomposites sont plutôt ceux appartenant à la famille des smectites et plus particulièrement la montmorillonite [15].

I.2.3.1. Les montmorillonites

Les montmorillonites sont des argiles présentes en abondance à l'état naturel. Elles suscitent depuis longtemps l'intérêt des chercheurs pour des applications dans la dépollution. Mais plus récemment, elles font l'objet de nombreuses attentions en tant que nanocharges pour renforcer des matrices polymères [16].

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat. C'est une argile très répandue; il est possible de trouver des argiles de même structure dans le monde entier. C'est une des raisons pour laquelle elle est aussi couramment utilisée dans le domaine des polymères nanocomposites, elle est de formule générale $[Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2]$ [14].

La montmorillonite fait partie de la famille des phyllosilicates 2:1. Cela signifie qu'elle présente une structure en feuillets constitués chacun par deux couches de sites tétraédriques $[SiO_3]$ séparées par une couche de sites octaédriques occupés par des atomes d'aluminium. Chaque feuillet individuel a une épaisseur d'environ 1 nm et sa longueur varie de 0,1 μm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïdes. Les feuillets sont alors

séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace inter foliaire d (d spacing), régie par les forces de Van der Waals. Lorsqu'on déstructure ces tactoïdes, i.e. lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$).

Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Ce phénomène génère alors des charges négatives au cœur du feuillet qui sont contrebalancées par des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Ca^{2+} , ...) dans l'espace inter feuillets. Ces ions confèrent un caractère hydrophile à la montmorillonite, la plus commune étant la montmorillonite sodique, notée MMT-Na [16].

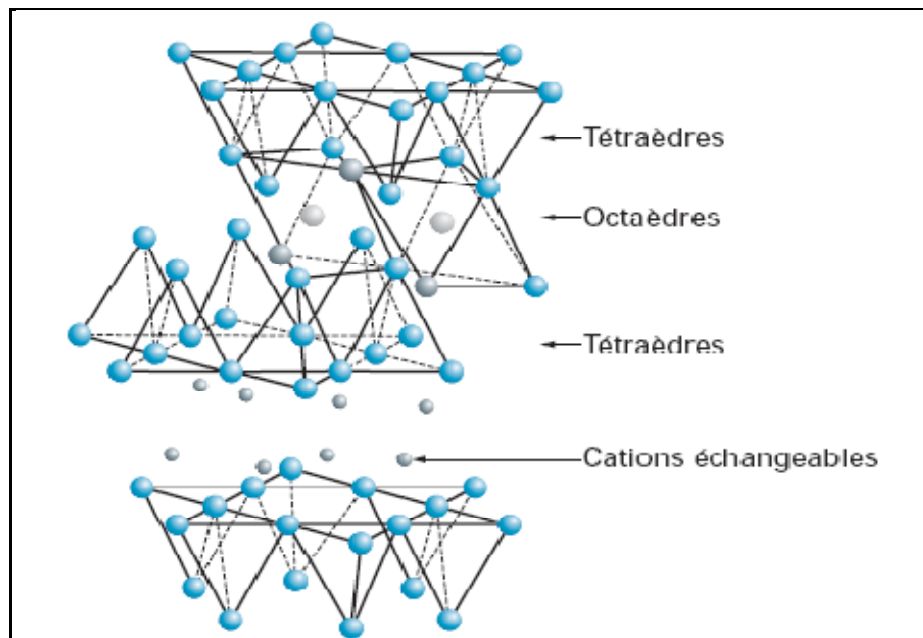


Figure 3: Structure des phyllosilicates [17].

I.2.3.2. Modification organophile

La majorité des polymères étant organophiles, des études visant à améliorer la compatibilité entre la matrice et la charge ont donc été menées. Les travaux d'Aranda et al. ont montré la possibilité d'insérer un polymère hydrophile tel que le polyoxyde d'éthylène (POE) entre les feuillets de la Montmorillonite.

Le procédé, appelé "organomodification", consiste à modifier les montmorillonites de façon à abaisser leur énergie de surface et donc à améliorer la mouillabilité. Les cations inorganiques (Na^+ ou Ca^{2+}) dans l'espace inter feuillets sont alors échangés par des

tensioactifs (appelés organomodifiants), généralement de type alkylammonium ou alkylphosphonium. Le nombre total de cations échangeables, correspondant également au nombre de sites négatifs dans les feuillets de montmorillonite, est appelée "capacité d'échange cationique" (CEC) et s'exprime en milliéquivalent par 100 g d'argile (meq/100 g). Les montmorillonites résultantes sont dites organomodifiées (OMMT). Leur CEC, i.e. la quantité d'organomodifiants, peut être inférieure, égale voire même supérieure à celle de la montmorillonite non modifiée (env. 90 meq/100 g). Dans ce dernier cas, les organomodifiants sont présents en excès parmi les feuillets d'argile. Les OMMT modifiées par des ammoniums quaternaires comprenant au minimum une longue chaîne alkyle sont les plus utilisées du fait de leur disponibilité et de leur faible coût [16].

I.2.4. Méthodes de préparation

Nous nous intéresserons particulièrement aux modes de dispersion des charges de type silicate. Il existe trois principales voies d'obtention des nanocomposites : le mélange en solution, la polymérisation *in situ* et l'intercalation à l'état fondu.

I.2.4.1. Mélange en solution

Cette méthode consiste à mettre en solution le polymère et l'argile dans un solvant commun. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Les chaînes de polymères vont pouvoir s'adsorber sur les feuillets delaminés. Le solvant est alors éliminé, ce qui provoque un rassemblement des feuillets qui piègent les macromolécules. L'avantage de cette technique est d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une faible polarité [18]. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire [14].

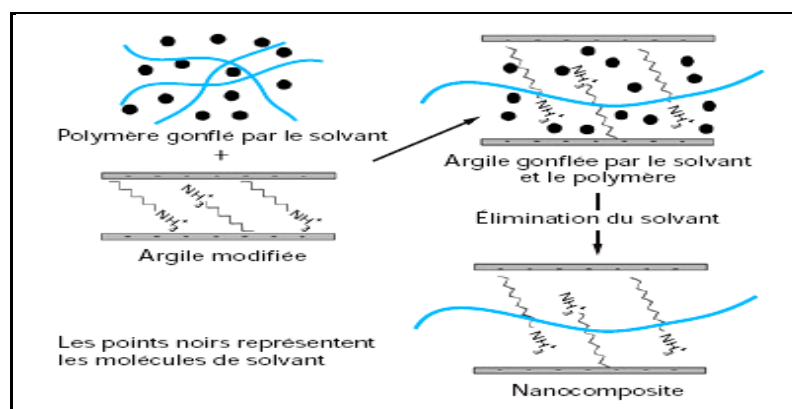


Figure 4: Schéma d'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [14].

I.2.4.2. Polymérisation *in situ*

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite [14].

Elle consiste à mélanger l'argile organomodifiée au monomère. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La réaction est alors amorcée par apport de chaleur, par rayonnement ou par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur, ce qui permet de former directement le polymère entre les feuillets de silicate [18].

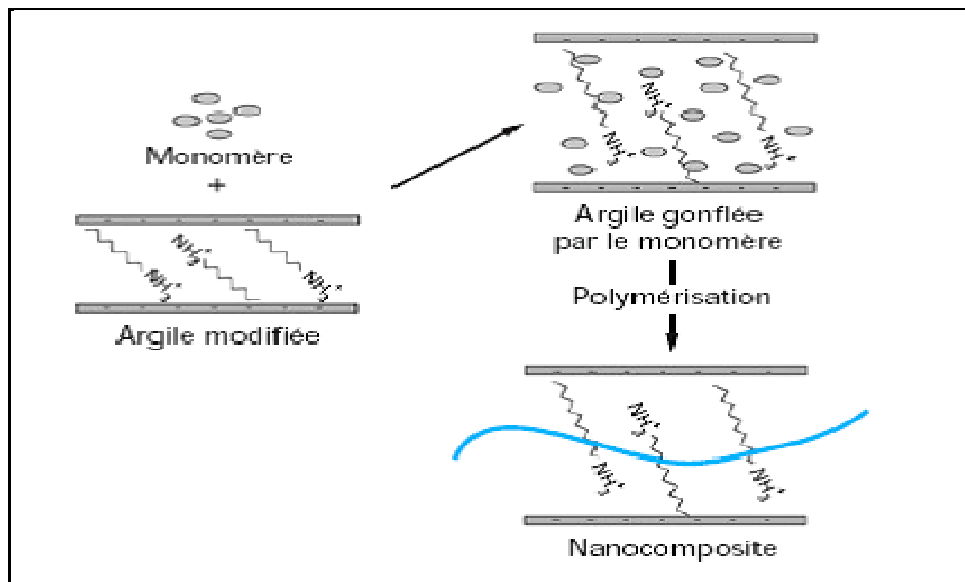


Figure 5: Schéma d'élaboration de nanocomposites par polymérisation *in situ* [14].

I.2.4.3. Intercalation à l'état fondu

Le polymère et l'argile sont mélangés à chaud et cisailés (à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse). Si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère, celui-ci pourra se placer entre les feuillets pour former un nanocomposite exfolié ou intercalé [18]. En utilisant cette méthode, aucun solvant n'est exigé, elle permet l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel [14].

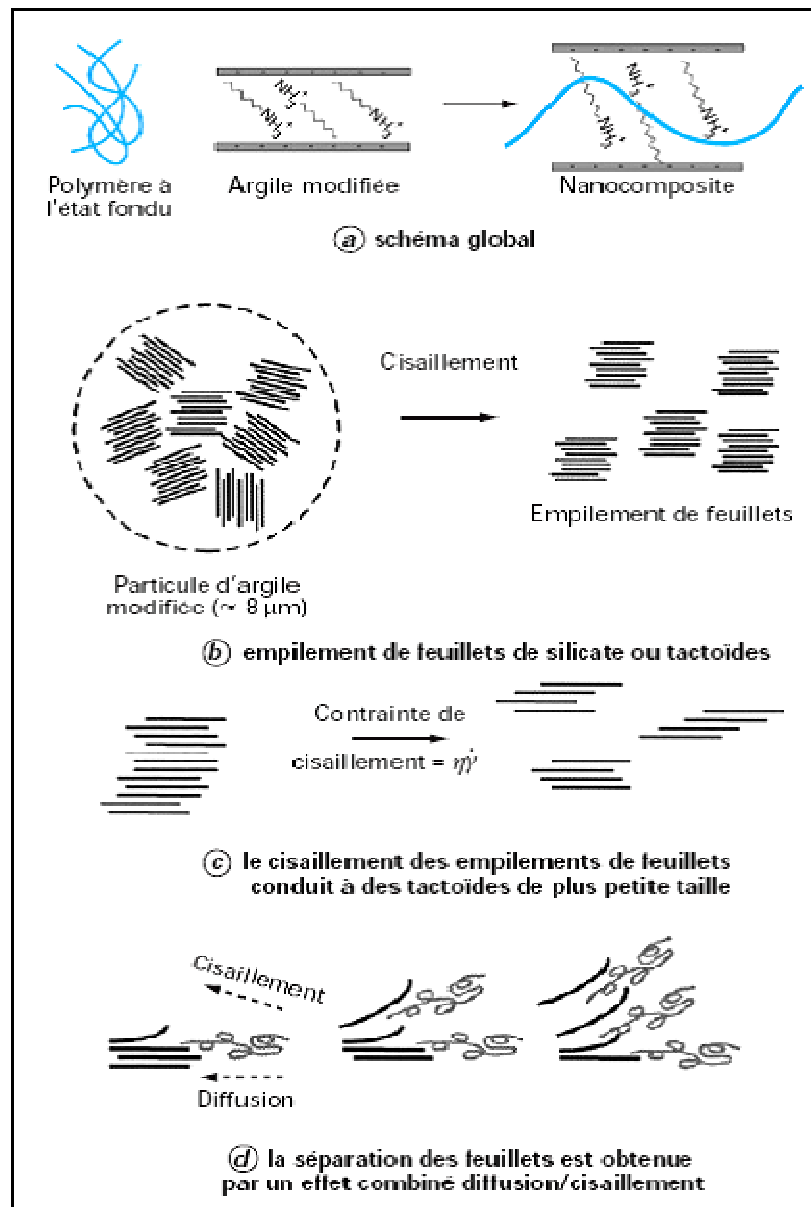


Figure 6: Schéma d'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [14].

I.2.5. Morphologies des nanocomposites

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes [17] :

- Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile. (figure 7a)

- b) La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée. Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. (figure 7b)
- c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée. (figure 7c)

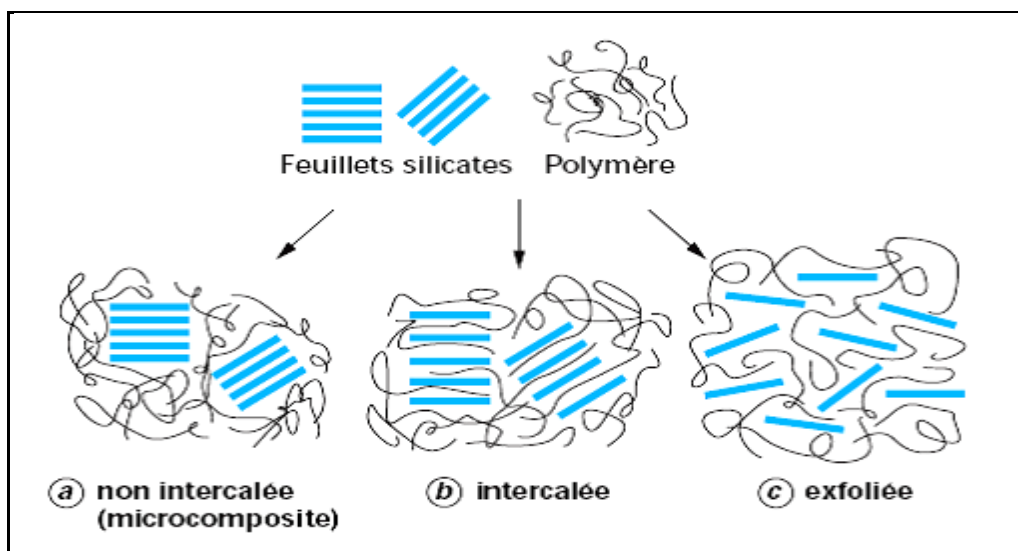


Figure 7: Structures possibles de nanocomposites polymère/phillosilicates [17].

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites deux outils sont couramment utilisés : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET) et rarement le MEB. Ils fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère [14].

I.2.6. Propriétés

Les nanocharges permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, le renfort va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés

barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites, est la forte interaction inter-faciale entre la matrice polymère et les feuillets de la nanocharge [18].

I.2.6.1. Propriétés mécaniques

Une des caractéristiques des mélanges polymères/argiles est de présenter un bon compromis entre propriétés mécaniques et ténacité. L'incorporation d'une montmorillonite organophile conduit à des améliorations de propriétés mécaniques non négligeables et ce sans perte de résistance à l'impact.

Elasticité : le module d'Young E est caractéristique de la rigidification de la matrice. Une amélioration est observable quelle que soit la méthode utilisée lors de la polymérisation *in situ*. Les résultats de DRX indiquent que l'augmentation du module est d'autant plus importante que l'exfoliation est réalisée. Lorsque le pic de diffraction [001] n'est plus détecté, soit une exfoliation complète, l'augmentation du module est d'environ 100 % alors que, dans le cas du système présentant une exfoliation partielle, l'augmentation n'est plus que de 50 % environ. L'augmentation du module est constante et importante jusqu'à un taux de charge de 10 % en masse; au-delà, l'augmentation devient nettement négligeable. Les résultats combinés de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à transmission indiquent que ce taux limite correspond à un passage d'une phase exfoliée à une phase intercalée [14].

Propriétés viscoélastiques : l'étude de polystyrènes nanocomposites intercalés, obtenus par polymérisation en émulsion, montre que le module de conservation (E') ne présente aucune différence comparé à celui de la matrice. Toutefois, l'évolution de facteur de perte ($\tan \delta$) montre un déplacement vers les hautes températures et un élargissement en température de la relaxation lors de l'ajout de montmorillonite (17,2 % en masse). La diminution de la mobilité des segments de chaînes, due au confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile, peut en être l'explication [19].

Plasticité et rupture : en ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent un allongement à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure, pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse [14].

Durée de vie : la présence d'argile augmente la résistance à la fatigue lorsque l'échantillon est soumis à une sollicitation en amplitude de contrainte, mais diminue la durée de vie à amplitude de déformation donnée. Il apparaît ainsi que l'effet des nanoparticules sur la durée de vie est similaire à celui rencontré dans le cas de charges microniques. L'amélioration de la durée de vie à la fatigue, à une amplitude de contrainte donnée, s'explique par la meilleure résistance du matériau à un amorçage de fissure, favorisée par l'augmentation du module, donc par une diminution de la déformation durant le cycle [20].

I.2.6.2. Stabilité thermique

La stabilité thermique des systèmes polymère/argile, mesurée habituellement par thermogravimétrie, est généralement supérieure au polymère pur. Blumstein fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. D'autres types d'argiles et de matrices polymères ont ensuite été étudiés. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile, mais aussi par un effet barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition du matériau [18].

I.2.6.3. Comportement au feu

La toxicité de produits bromés, utilisés généralement comme retardateur, pose des problèmes environnementaux, l'approche nanocomposite constitue donc une solution très avantageuse. Le faible taux de renforts utilisés n'impliquant pas ou peu de changement dans la mise en œuvre du matériau. La formation de la couche carbonisée superficielle joue le rôle d'un excellent isolant, ralentit et diminue la libération de produits volatils, issus de la combustion de la matrice polymère [14].

Un compounder (Gitto) et un fournisseur d'argile (Nanacor) ont développé de nombreuses formulations, notamment à matrices polyoléfiniques, largement utilisées dans des applications industrielles [21].

I.2.6.4. Propriétés barrières

L'effet barrière des nanocomposites repose sur le fait que les charges, imperméables au diffusant, permettent d'augmenter les temps de diffusion de par un effet de tortuosité. Les propriétés barrières du nanocomposite vont dépendre de : l'orientation relative des charges, l'état de dispersion, la longueur des charges et de la concentration.

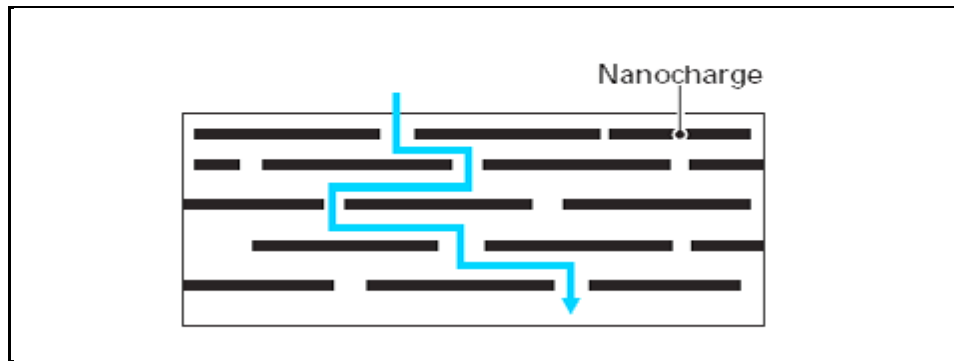


Figure 8: Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite [17].

I.2.6.5. Autres propriétés

- Influence sur la biodégradabilité : l'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique, ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture [22].
- Propriétés optiques : la faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion, une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al. montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas [23].

I.3. Les modes de vieillissement des polymères

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

I.3.1. Définitions

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant de modifications de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition [24].

La durée de vie d'un matériau est définie par le temps pendant lequel ce matériau, ou plus précisément une de ses propriétés va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies, sans nécessiter de réparations importantes des dommages [25].

La durée de vie dépend des conditions d'utilisation, des conditions climatiques auxquelles le matériau est soumis et des applications visées.

Il existe différents mécanismes de vieillissement qui peuvent être classés en 2 familles :

I.3.1.1. Vieillessement physique

On y trouve les processus de relaxation structurale (augmentation de la compacité, modification de la conformation des chaînes), de cristallisation lente et tous les processus impliquant des transferts de masse (perte de plastifiants, absorption de solvants) [24]. Il n'y a aucune altération chimique du polymère. Par exemple, l'utilisation d'une contrainte mécanique et d'un liquide tensioactif peut provoquer à terme une déformation ou une fissuration. L'un des paramètres importants est l'histoire thermique du matériau [26].

I.3.1.2. Vieillessement chimique

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

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation : la concentration en oxygène, en eau, l'intensité lumineuse et le débit de dose des radiations ionisantes etc. La température et le temps ne sont jamais des causes de vieillissement. En l'absence d'autres facteurs influents, c'est l'instabilité propre du matériau qui cause l'évolution, la température ne faisant qu'accélérer les cinétiques. Cette classification peut se révéler ambiguë, classifier des processus en fonction des principaux mécanismes réactionnels (par exemple réactions d'oxydation, réaction d'hydrolyse, etc.) ou des conséquences de ces réactions à l'échelle macromoléculaire (par exemple réactions de coupure, de soudure, de modification des groupements latéraux) peut faciliter la compréhension [24].

I.3.2. Processus affectant l'architecture macromoléculaire

Deux types de processus peuvent affecter la taille et l'architecture des macromolécules : les coupures (figure 9) et les soudures (figure 10). Coupures et soudures peuvent être sélectives ou statistiques.

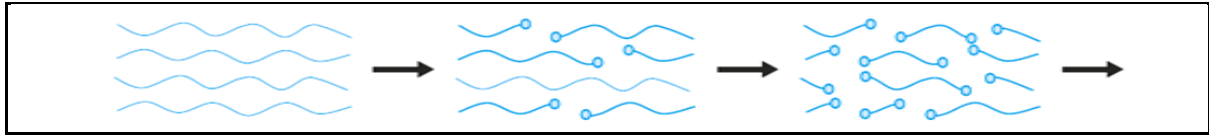


Figure 9: Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [24].

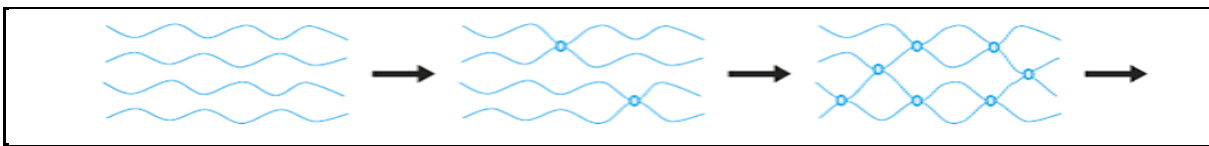


Figure 10: Schématisation d'un processus de soudure de chaînes [24].

Les cas typiques de processus sélectifs sont :

- les processus de dépolymérisation ne sont en général favorisés qu'à des températures élevées ; c'est la reformation des unités structurales initiales.
- les processus de réticulation intramoléculaire ne sont éventuellement favorisés que dans les polymères insaturés, par exemple les élastomères polydiéniques ; ils correspondent à la formation d'un ou de plusieurs réseaux tridimensionnels, par voie chimique ou physique. Des liaisons entre les chaînes macromoléculaires sont créées.
- les processus de coupures sélectives de liaisons intermoléculaires sont rencontrés dans les cas d'élastomères vulcanisés par le soufre.

Cependant, les processus de coupures et de soudures de loin les plus importants dans un contexte de vieillissement sont les processus statistiques, c'est-à-dire les processus se produisant en des sites répartis aléatoirement le long des chaînes [24]. Les scissions de chaînes s'accompagnent généralement de pertes de masse mais aussi d'importantes chutes du degré de réticulation, du module caoutchoutique (E_c) et de la T_g . Alors que les soudures se traduisent par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes. Généralement ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des

cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photodégradation des polymères complexes [27].

I.3.3. Principaux mécanismes de vieillissement

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

I.3.3.1. Vieillissement thermochimique

Nous appellerons par convention vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [28].

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

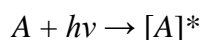
- L'oxydation surfacique : ce phénomène de thermo-oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface du polymère. Il s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface [28].
- Scissions de chaînes et réticulation : quatre familles de processus peuvent avoir lieu lors du vieillissement thermique sous atmosphère inerte, à savoir les coupures statistiques de chaînes, qui interviennent aléatoirement le long du réseau, la dépolymérisation, la réticulation et les réactions au niveau des groupements latéraux. Les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes [29].

I.3.3.2. Vieillissement par photo-oxydation

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

C'est un vieillissement qui dépend principalement de la lumière (rayons UV). L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette

absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire ayant un niveau électronique d'énergie élevée, donc conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas dans l'état fondamental. On peut écrire ce processus :



Avec $h\nu$ énergie de photon.

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

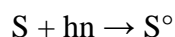
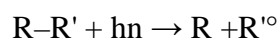
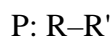
Les molécules excitées peuvent amorcer des réactions en chaînes, responsables du photovieillissement comme les: réarrangements intramoléculaires, ruptures de chaînes ou photo-isomérisations. Ces réactions sont des désexcitations chimiques, mais les molécules peuvent également se désexciter physiquement par des processus tel que la fluorescence, la phosphorescence etc. Les processus de désexcitation les plus importants dans le cas du photovieillissement sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres [30]:

- le clivage photolytique (processus chimique) provoque la coupure d'une chaîne moléculaire en deux chaînes plus courtes, radicalaires ou non.
- la photosensibilisation (processus physique) résulte d'un transfert d'énergie. Une molécule absorbante A peut se désexciter en transférant de l'énergie à une autre molécule A non absorbante.

La photo-oxydation est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau, l'épaisseur de la couche dégradée peut être limitée par la diffusion d'O₂. En présence de dioxygène les dégradations, intrinsèques ou induites, suivent le schéma réactionnel standard établi par *BOLLAND et al.* à la fin des années 1940 [30]:

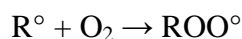
➤ Amorçage

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

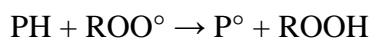


➤ Propagation

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

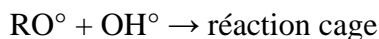
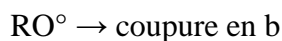
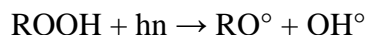


réaction rapide



(hydroperoxyde)

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

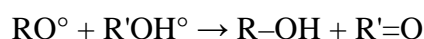


➤ Terminaison

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



(recombinaison)



(dismutation)

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

Les réactions de photo-oxydation, qui comportent des étapes radicalaires, sont activées par une élévation de température. Les énergies d'activation apparentes sont notablement plus faibles que pour la thermo-oxydation [28].

D'autres facteurs sont susceptibles de jouer un rôle, on trouve [28]:

- Cycle jour-nuit : dans le cas des processus d'oxydation contrôlés par la diffusion d'O₂, l'alternance jour-nuit va permettre une saturation périodique de l'échantillon en oxygène. Pour une énergie globale (intégrée) constante, un échantillon irradié en continu devrait donc être moins dégradé qu'un échantillon ayant subi une irradiation discontinue. Des processus radicalaires divers peuvent se poursuivre après l'arrêt de l'irradiation (« post-effets »).
- Humidité, pluie : les effets de l'eau, s'ajoutent à ceux de la lumière dans le cas des polymères hydrophiles. La plastification par l'eau peut favoriser la diffusion d'O₂. Le lavage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction.
- Polluants atmosphériques : les polluants atmosphériques : NO, NO₂, SO₂, O₃, particules polyaromatiques, sont souvent des photosensibilisateurs, d'où le caractère particulièrement dégradant des atmosphères urbaines et industrielles.

I.3.3.3. Hydrolyse

Les polymères industriels concernés sont essentiellement les polymères comportant le groupement ester et les polyamides. C'est un mécanisme ionique catalysé généralement par des acides. Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse génère des acides ; elle est donc susceptible d'être autocatalytique [31].

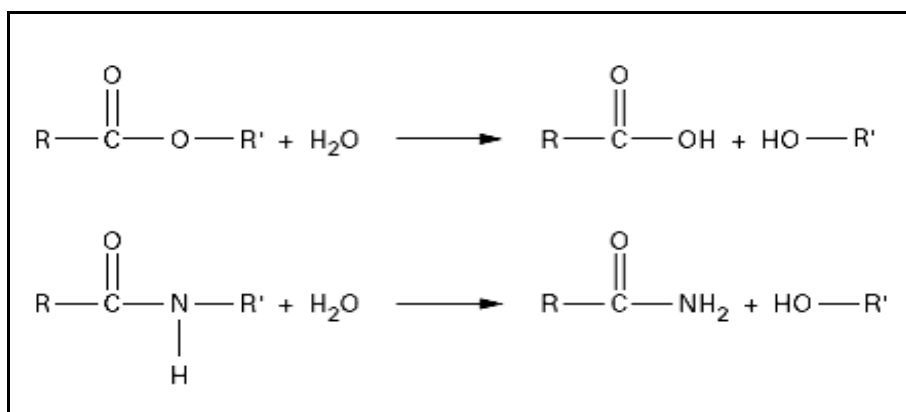


Figure 11: Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [31].

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

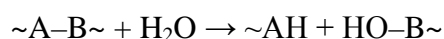
Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes. Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlée par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.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

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse [32].

La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation. Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents [31]. On distingue deux cas :

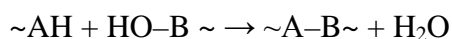
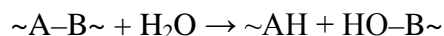
➤ **Hydrolyse non réversible**

On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne. On peut alors écrire [31]:



➤ **Hydrolyse réversible**

Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux de, la réaction de condensation doit être intégrée au schéma [31]:



I.3.3.4. Vieillessement biologique ou biodégradation

La biodégradation peut être définie par la décomposition, la dégradation de matières organiques par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [4].

Suivant le milieu, la biodégradation peut être aérobie ou anaérobie [33]:

Conditions aérobies : $\text{C polymère} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{résidus} + \text{biomasse}$

Conditions anaérobies : $\text{C polymère} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{résidus} + \text{biomasse}$

- **Paramètres influençant la biodégradation**

- Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation : citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [34].
- Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation : ainsi certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau [35].
- Structure et propriétés des polymères : comme le degré de polymérisation, une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation, le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau, le taux de cristallinité du polymère, plus il est élevé plus la biodégradation est lente, l'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation [4].
- Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère : les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants : les lubrifiants, les matières colorantes, les protecteurs UV, etc. vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes [4].

- **Mécanismes**

Les bactéries et les champignons sont les principaux micro-organismes impliqués dans la décomposition des polymères. La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique) [6].

L'hydrolyse biologique est catalysée par les enzymes. Les produits de dégradation sont les mêmes que dans l'hydrolyse chimique. À cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère, en général, ce sont des dépolymérase. L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases [4].

La biodégradation se décompose en trois étapes successives et/ou concomitantes (N FU 52-001) [34]:

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

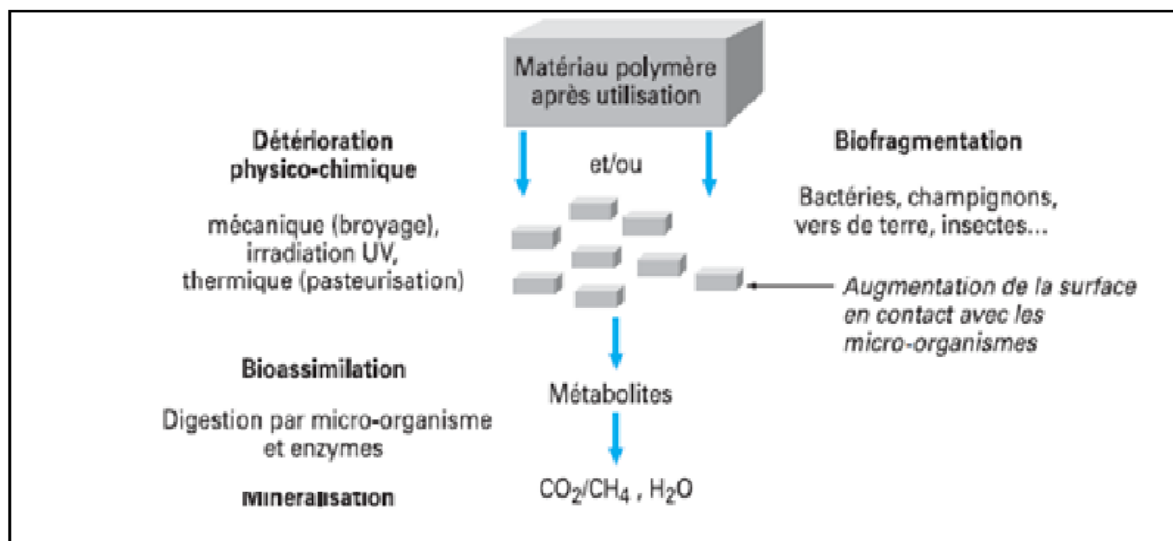


Figure 12: Mécanisme de la biodégradation [36].

Les bioplastiques contiennent en masse, entre 40 et 100 % de matières premières renouvelables. Aussi, doivent-ils répondre aux critères de norme EN 13 432 :2000 [7]. C'est la seule norme faisant référence aux matériaux solides est la norme NF EN 13432 « Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation ». Elle est relative à la directive européenne 94/62/CE, révisée par la directive 2004/12/CE « Emballages et déchets d'emballages », cette norme comporte quatre critères [4]:

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

Ces quatre critères doivent être tous remplis pour que le matériau soit déclaré apte au compostage [37].

I.3.4. Effets et solutions

Ces différents types de vieillissement auront des impacts surtout sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères, les plus importants sont [26]:

- diminution de la contrainte à la rupture ;
- changement du comportement mécanique ;
- évolution de la rigidité ;
- coloration ou décoloration de la matière ;
- craquelures en surface, farinage.

Pour parer à ces effets, il existe un certains nombre de solutions [26]:

- ✓ Les absorbeurs UV (benzophénone, benzotriazole, triazine, benzoxazinone) jouent le rôle de filtre. Ils ont une action physique et préventive.
- ✓ Les Ni-Quencher ont pour action de désactiver les états excités (premiers radicaux formés).
- ✓ Les antioxydants primaires (phénoliques) interviennent au niveau des peroxydes pour créer des hydroperoxydes sans attaque du polymère.
- ✓ Les capteurs de radicaux (HALS : Hindered Amine Light Stabilizers) interviennent comme une action chimique et curative. Il y a des HALS monomériques de bas poids moléculaire capables de se déplacer dans le polymère : les molécules de surface qui sont consommées, sont remplacées par les molécules de profondeur qui migrent en surface. Il existe aussi des HALS polymériques ou oligomériques qui n'ont pas cet effet réservoir.

Chapitre II
Protocole expérimental

Chapitre II : Protocole expérimental

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

Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des films par voie solvant (casting) et celui des essais de vieillissement naturel. Enfin on donnera un bref aperçu des différentes techniques d'analyse et caractérisation utilisées.

II.1. Matériaux utilisés

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

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

Propriété	Valeur
Cristallinité	50%
Point de fusion	170 - 176°C
Température de transition vitreuse (Tg)	6°C
Densité	1,25 g/cm ³
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Limite d'élasticité	39 MPa
Module de Young	2.8 - 3.5 GPa
Allongement à la rupture	2%

Tableau 2: Propriétés du PHBV [38].

II.1.2. Cloisite 30B

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

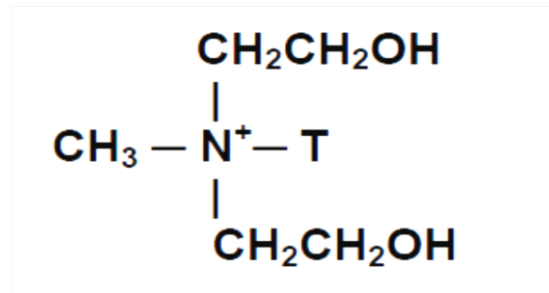


Figure 13: Structure de la Cloisite 30B [39].

T : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

II.1.3. Chloroforme

Le solvant utilisé pour préparer les nanocomposites à base de PHBV et de nanocharges, par voie solvant, est le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

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

II.2. Préparation des films

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

Pour préparer le film de PHBV pur, 3g de PHBV sont dissout dans 60ml de chloroforme ; pour assurer une bonne dissolution du PHBV, un chauffage à environ 60°C

avec agitation en continue est maintenue pendant 3h. Le PHBV dissout est alors versé dans 3 boîtes à pétrir identiques, puis laissé à l'air libre pour permettre l'évaporation du solvant, et cela pendant 4h. Une fois les films formés, ils sont rangés dans du papier aluminium et mis au réfrigérateur afin de les conserver et éviter toute réaction de photo-oxydation.

Pour les formulations PHBV/C30B, le PHBV est dissout dans 40 ml de chloroforme en présence de chauffage et agitation comme dans le cas des films purs mais pendant 2h seulement, la nanocharge quant à elle est mise dans 20 de chloroforme avec agitation mais sans chauffage afin de permettre son gonflement et d'autre part l'agrandissement des espaces interfoliés, pour améliorer la pénétration (argile-polymère), cela pour une durée de 2h. Après, les deux solutions sont mélangés est mise sur la plaque chauffante avec agitation pour une heure supplémentaire. Le mélange est versé dans 3 boîtes à pétrir laissé à l'air libre pour permettre l'évaporation du solvant pendant 4h. Les films nanocomposites obtenus sont conditionnés. Le même procédé est suivi pour la préparation des formulations de nanocomposites chargés à 3 et 5% en masse.

II.3. Exposition des films

Les essais d'exposition aux intempéries et à la lumière du jour présentent un très grand intérêt car ils correspondent à une utilisation en extérieur sans protection particulière et sont donc plus réalistes d'un point de vue effet que ceux de lumière artificielle.

Ils doivent répondre à la norme ASTM D1435 : inclinaison de 45° sur l'horizontale en direction de l'équateur des éprouvettes, site d'exposition normalement dégagé et situé loin des arbres et des bâtiments etc. Pour cela les bandes polymères de forme rectangulaire (6cm x 2.5 cm) sont placées sur un support réalisé en bois et exposé ici à Bejaia, des échantillons sont régulièrement prélevés sur une durée d'un mois pour effectuer les différents tests de caractérisation.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations

induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [40].

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

$$d \ 2\sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Avec :

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

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

n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

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

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

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

Avec :

C (en mol. m^{-3}) : concentration de l'espèce absorbante.

L (en m) : longueur du trajet optique.

ζ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [41].

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

II.4.3. Détermination de la masse viscosimétrique

Dans le cas des solutions macromoléculaires, le volume réellement occupé par une chaîne lors de l'écoulement est très supérieur au volume propre de cette chaîne. Il en résulte que les viscosités de ces solutions sont élevées et que leur mesure renseigne sur la masse molaire des macromolécules [42], masse molaire et viscosité en solution étant liées par la relation générale de Mark-Houwink-Sakurada :

$$\eta = K \times M^\alpha \quad (3)$$

Avec :

η : viscosité intrinsèque.

K et α : coefficients caractéristiques, variant avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution. Dans notre cas PHBV/chloroforme elles sont :

$$\alpha = 0,82$$

$$K = 0,129 \cdot 10^{-3}$$

M : Masse molaire viscosimétrique.

Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre capillaire de type *Ubbelohde* d'une constante viscosimétrique de 0.00111 dans un bain marie, à une température de 30°C avec utilisation du chloroforme comme solvant.

Chapitre III
Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur les films de PHBV vierge et nanocomposites chargés à 1, 3 et 5% massique, en charge minérale (C30B).

Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère par diffraction des rayons X (DRX). Ensuite on procédera à l'étude des effets du vieillissement : sur la structure chimique à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), avec calcul de l'indice carbonyle (IC). Mais aussi sur l'évolution de la masse molaire, cela à travers une mesure de la masse viscosimétrique avec calcul du nombre de scission de chaînes.

III.1. Morphologie des composites

La caractérisation de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère va nous servir à définir le type de morphologie des nano-biocomposites obtenus. Ceci peut s'avérer très utile, car de la morphologie vont dépendre les propriétés du nano-biocomposite et du coup le comportement vis-à-vis du vieillissement naturel.

III.1.1. Analyse de la structure par DRX

La diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillation. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction θ , équivalent à une distance réticulaire « d » d'après la loi de Bragg.

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

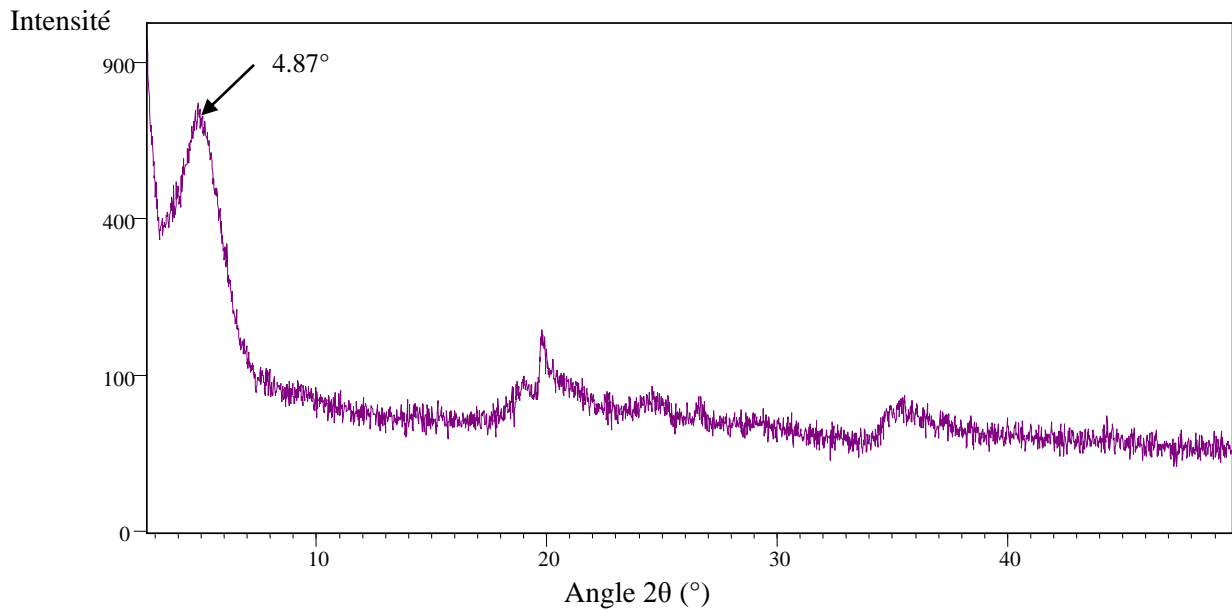


Figure 14: Diffractogramme DRX de la C30B.

Le spectre DRX obtenu en figure 14 est typique de la Cloisite 30B, il montre un pic à $2\theta = 4.87^\circ$ qui correspond à la diffraction du plan basal (001) de l'empilement des feuillets [43], ce qui nous donne une distance d de 18.1\AA .

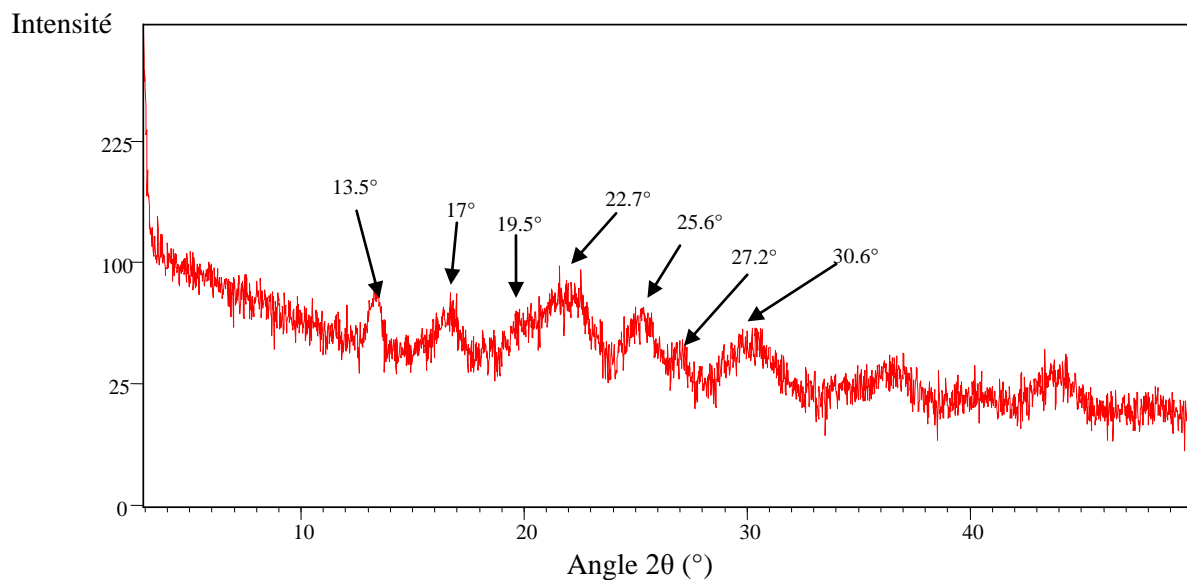


Figure 15: Diffractogramme DRX du PHBV vierge.

Le spectre DRX du PHBV, illustré en figure 15, met en avant la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence de pics aux angles 2θ : $13.5^\circ, 17^\circ, 19.5^\circ, 22.7^\circ, 25.6^\circ, 27.2^\circ$

et 30.6° correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (021), (111), (121), (040) et (002) de la phase cristalline orthorhombique [44] [45]. Par contre on ne voit aucun pic de diffraction dans la région des petits angles où la Cloisite présente un pic de diffraction. Ce profil est similaire à celui du PHBV et cette similitude est due au faible taux de 3HV contenu dans notre PHBV (3% mol) [46].

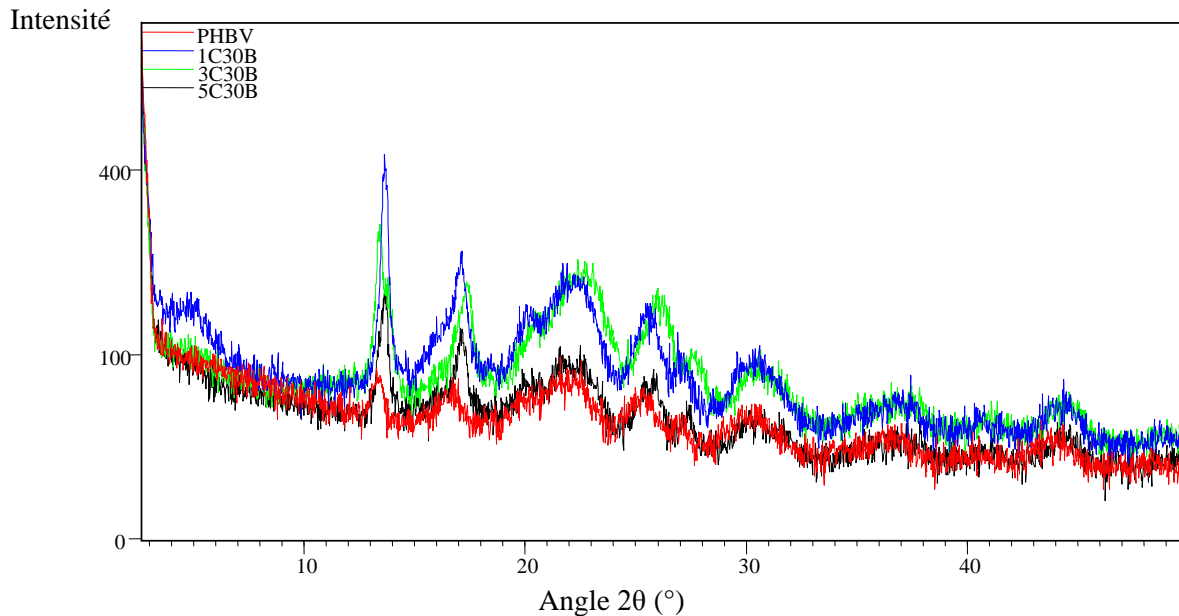


Figure 16: Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B.

Dans le cas des nanocomposites PHBV/C30B, présenté en figure ci-dessus, on n'observe aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques du PHBV, ce qui suggère que l'ajout de la charge n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du PHBV, ce qui est en accord avec des travaux déjà effectués (Huang et al, 2009) [45]. Par contre on remarque une augmentation de l'intensité de ces pics avec un léger élargissement pour certains après l'ajout de la charge, ce qui suggère la formation de cristaux moins parfaits et donc un système un peu plus désordonné [47] [48].

En ce qui concerne la région des petits angles, présentée en figure 17, aucun des nanocomposites ne montrent l'apparition d'un pic au même endroit que le pic basal de la charge.

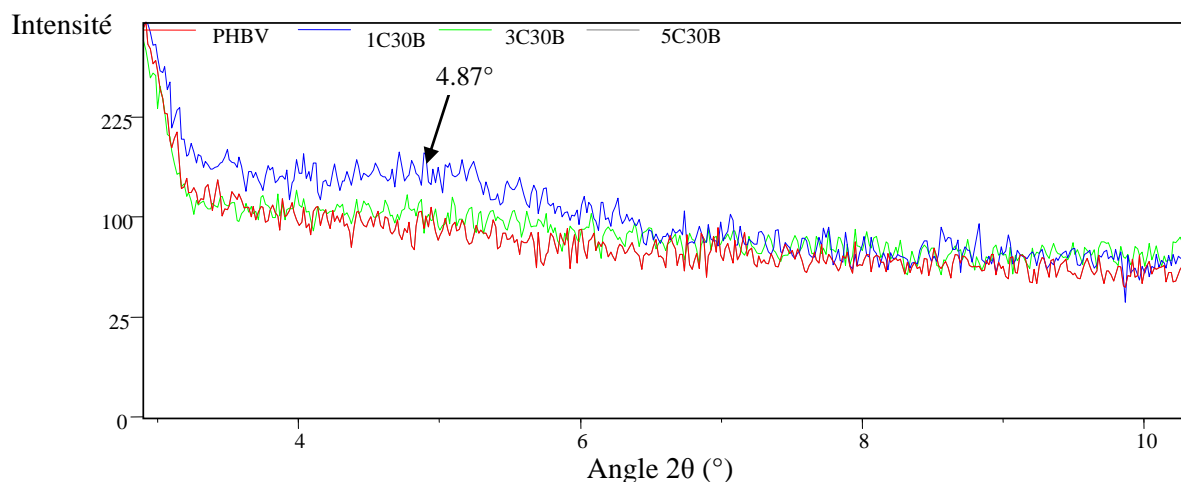


Figure 17: Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région des petits angles.

Cette absence peut, soit traduire la présence d'un système exfolié car la distance entre les feuillets est trop importante, soit montrer que la nature ordonnée n'est plus présente. Cette dernière hypothèse peut s'expliquer par la faible solvataion de la Cloisite dans le chloroforme, ce qui conduit à l'agrégation de la charge dans la matrice, du coup pendant la découpe des films pour analyse les amas de charges peuvent ne pas avoir été englobés dans l'échantillon prélevé.

III.2. Etude des effets du vieillissement

L'exposition des films à la lumière naturelle va causer une série de modifications dans la nature chimique des nano-biocomposites : apparition d'espèces chimiques, disparition d'autres etc. Ainsi qu'une variation de masse molaire, sans oublier les changements extérieurs (couleur, texture etc.). Notre travail dans cette partie consistera à établir ces modifications et aussi à étudier l'influence du taux de charge incorporé sur le vieillissement.

III.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

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

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

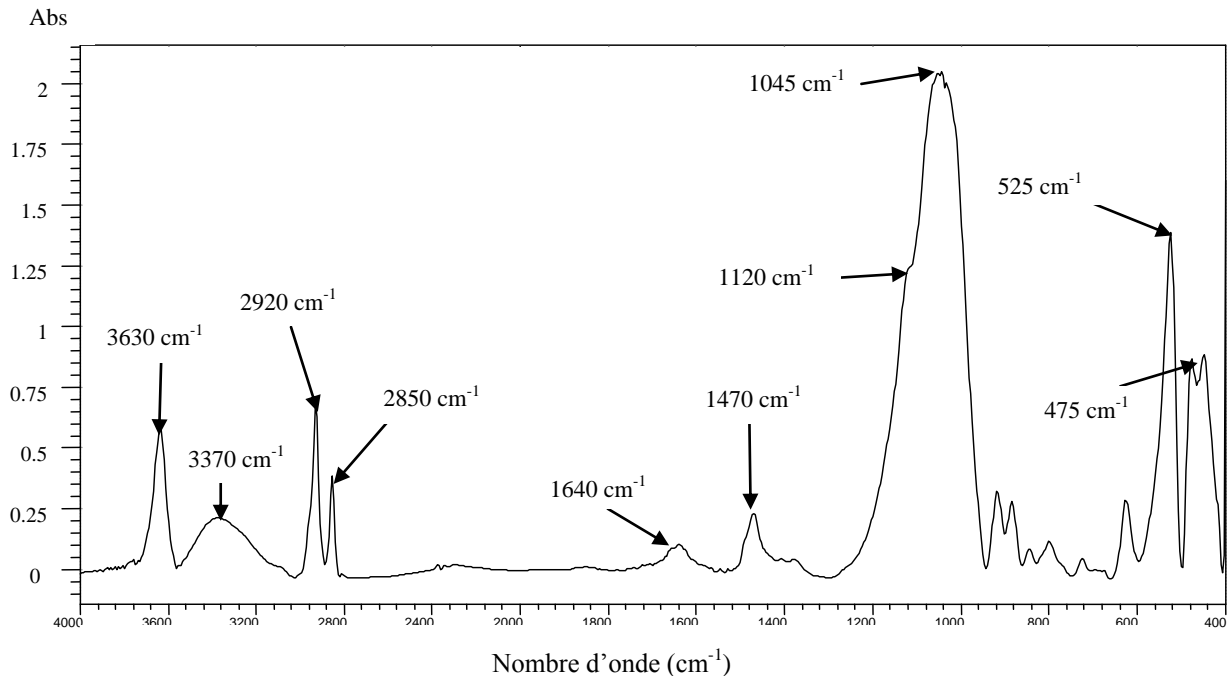


Figure 18: Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

La lecture du spectre de la Cloisite montre les bandes d'absorptions suivantes [43]:

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

- Deux bandes étroites situées à 525 et 475 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O–Al et O–Mg.

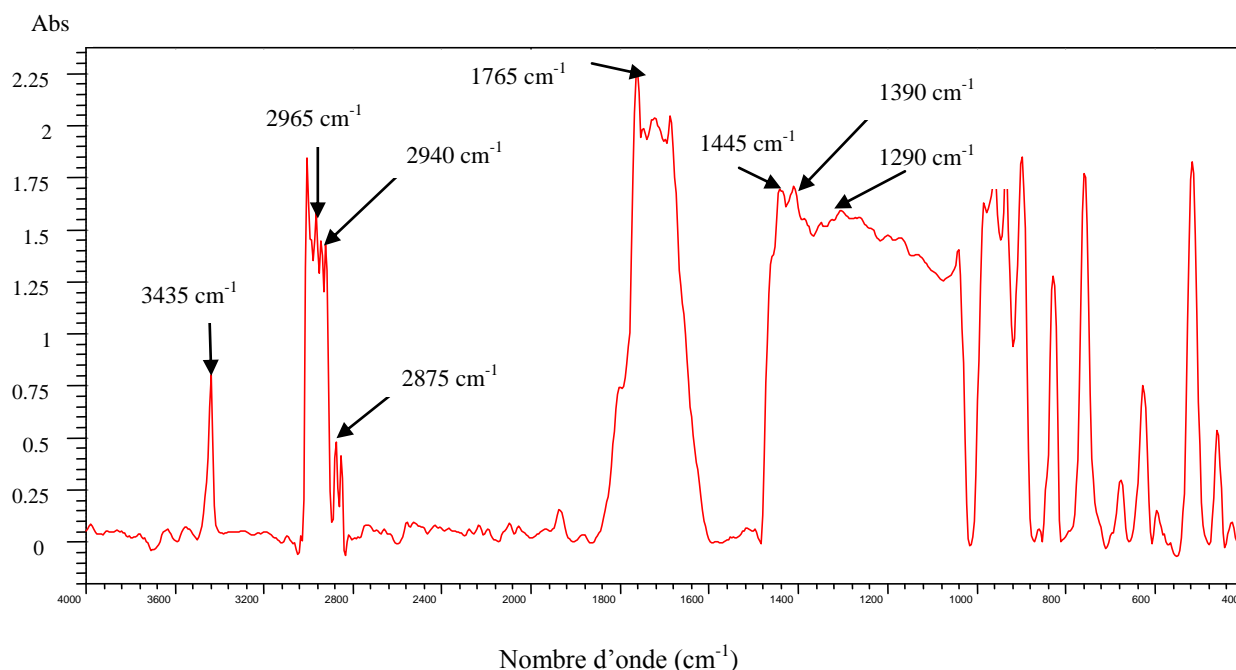


Figure 19: Spectre IRTF du PHBV vierge.

Le spectre du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment [49] [50] [51]:

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

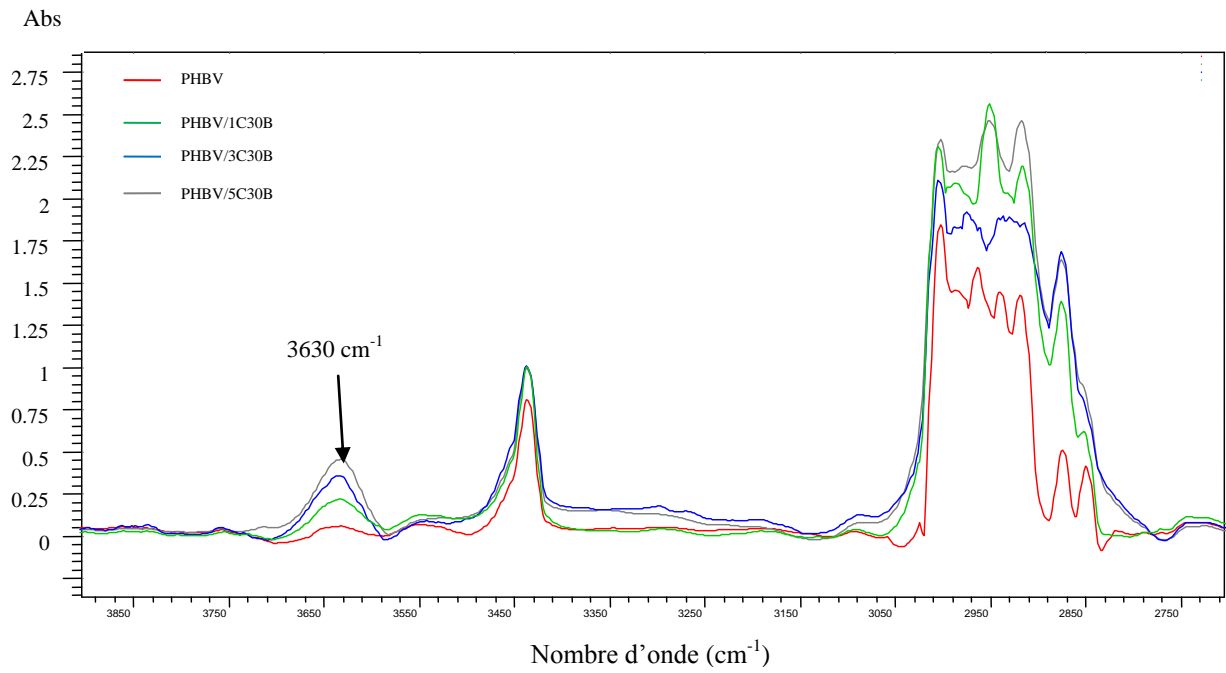


Figure 20: Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

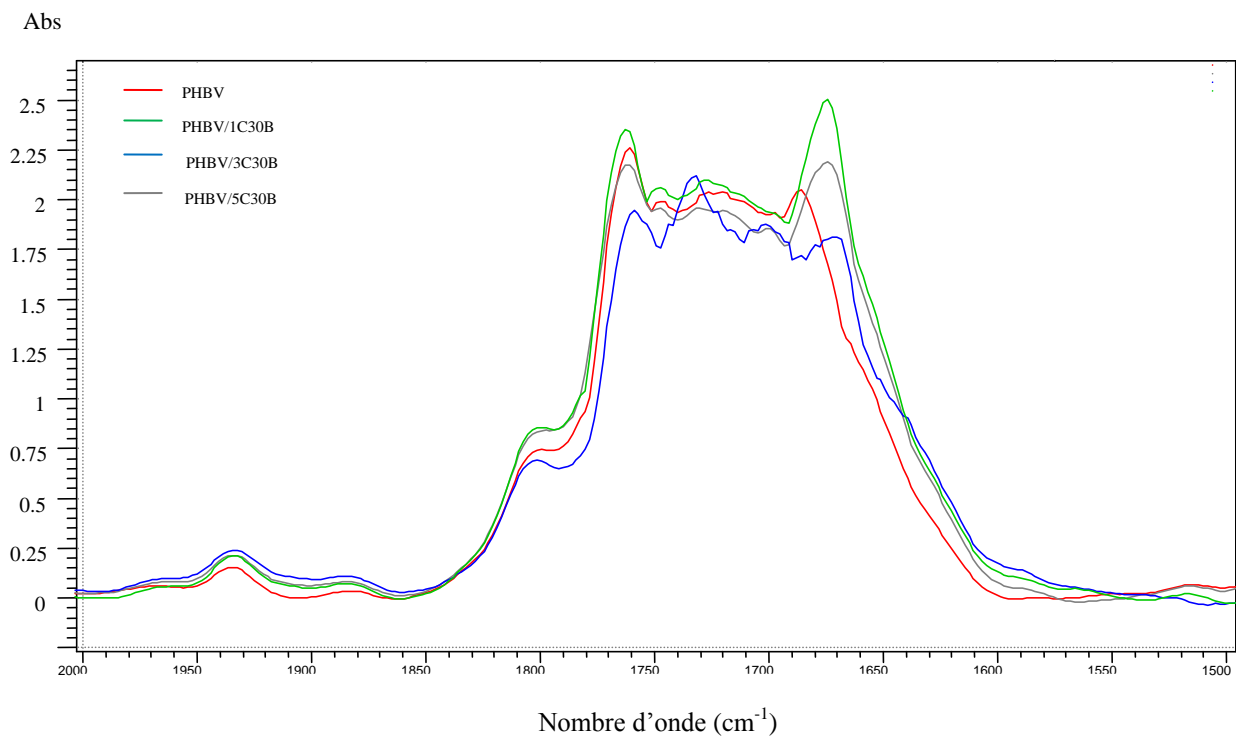


Figure 21: Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région carbonyle.

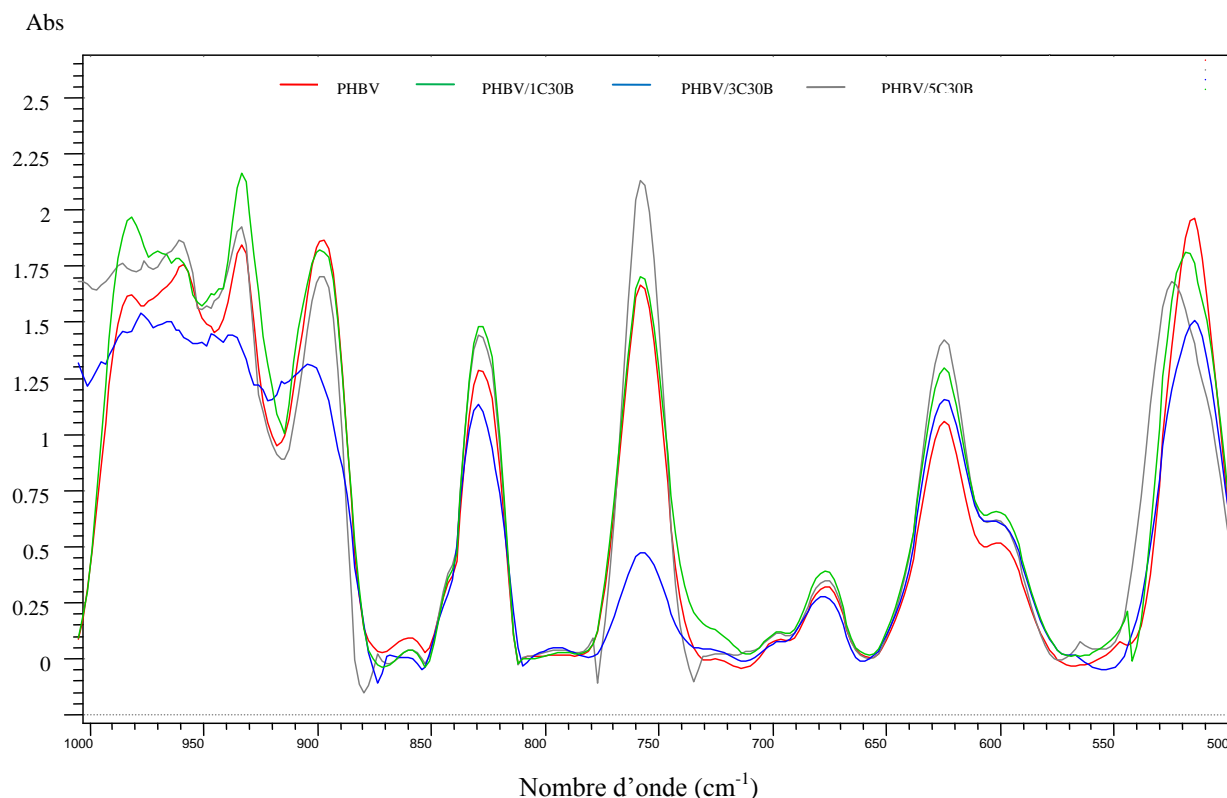


Figure 22: Spectres IRTF du PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B dans la région 500 - 1000 cm^{-1} .

Pour mieux montrer l'influence de l'ajout de charge, les spectres du PHBV et de ses nanocomposites sont montrés dans trois parties différentes : une première région entre 2700 et 3900 cm^{-1} (figure 20), région carbonyle entre 1500 et 2000 cm^{-1} (figure 21) et région des faibles fréquences (figure 22).

L'observation des différents spectres obtenus nous permet de voir que seules certaines bandes d'absorption sont légèrement affectées par l'ajout de la Cloisite 30B, soit à 1, 3 ou 5% en charge. En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec seulement des décalages vers des fréquences différentes, on note aussi l'apparition d'un pic d'absorption dans les nano-biocomposites à la fréquence (montré sur la figure 20 à 3630 cm^{-1}) correspondant à la bande de vibration d'élongation du groupement Si-OH de la Cloisite.

Sur la figure 22, on détecte aussi dans la région comprise entre 500 - 1000 cm^{-1} , au niveau des mélanges la diminution ou même la dispersion progressive de pics, correspondant à un développement d'un nouvel état physique qui s'est installé au sein du mélange. Mais en général l'ajout de charge n'influence pas trop la structure des nanocomposites.

Les spectres après vieillissement sont présentés sur les figures suivantes :

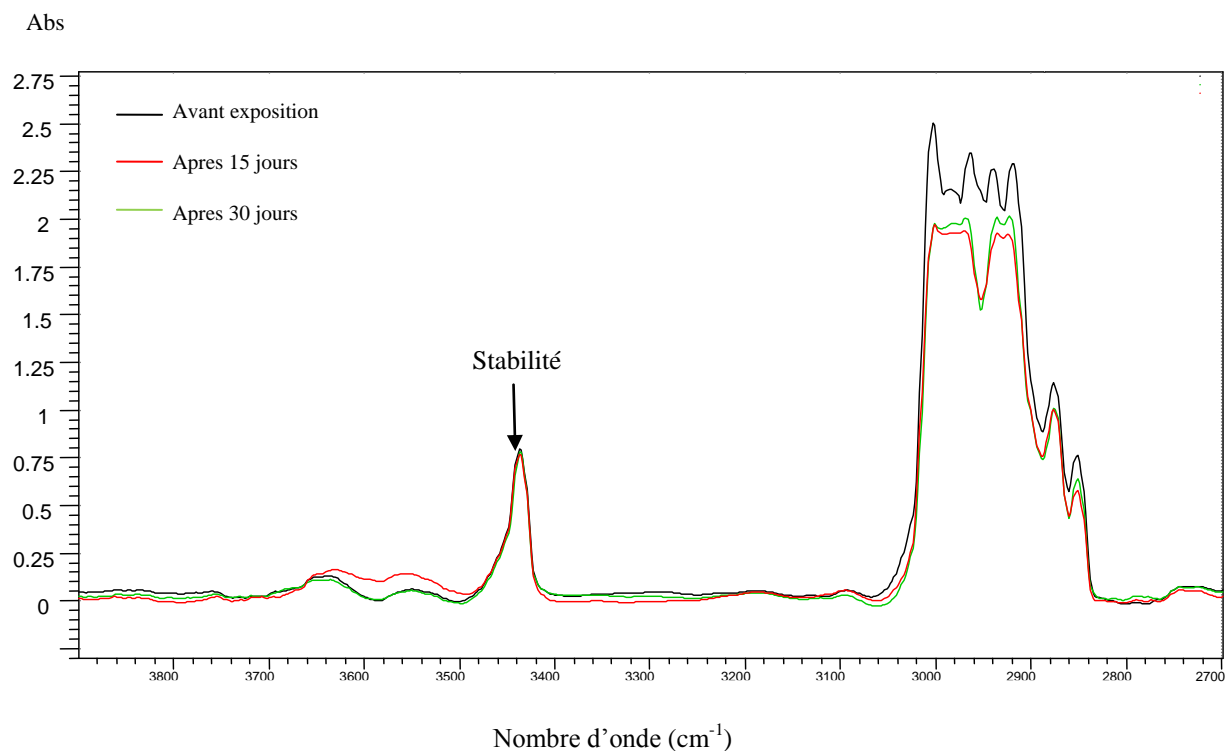


Figure 23: Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

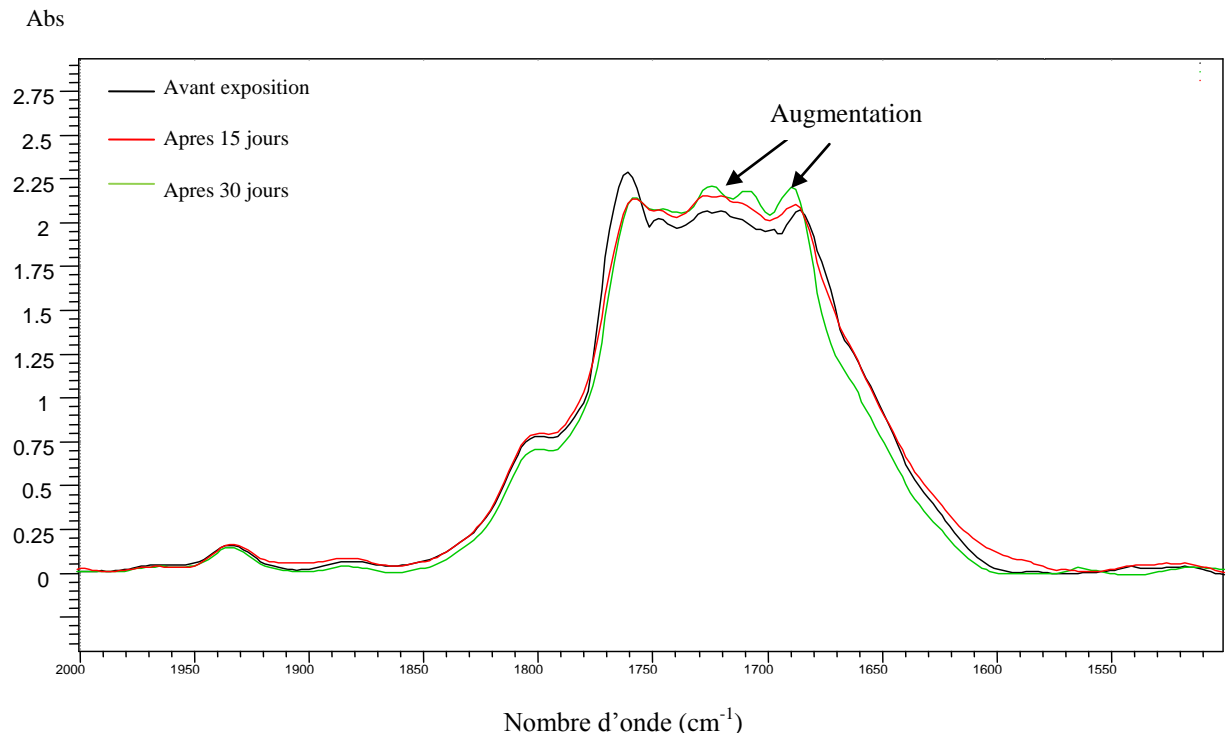


Figure 24: Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

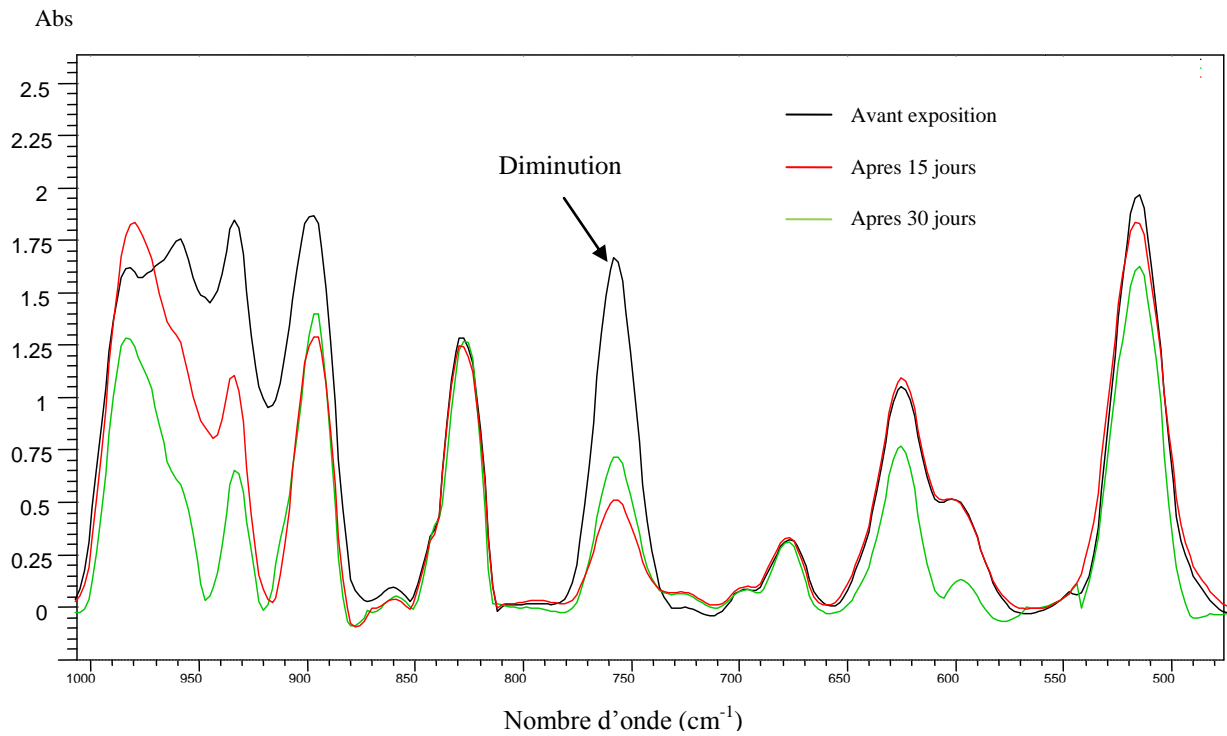


Figure 25: Spectres IRTF du PHBV vierge avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1000 cm^{-1} .

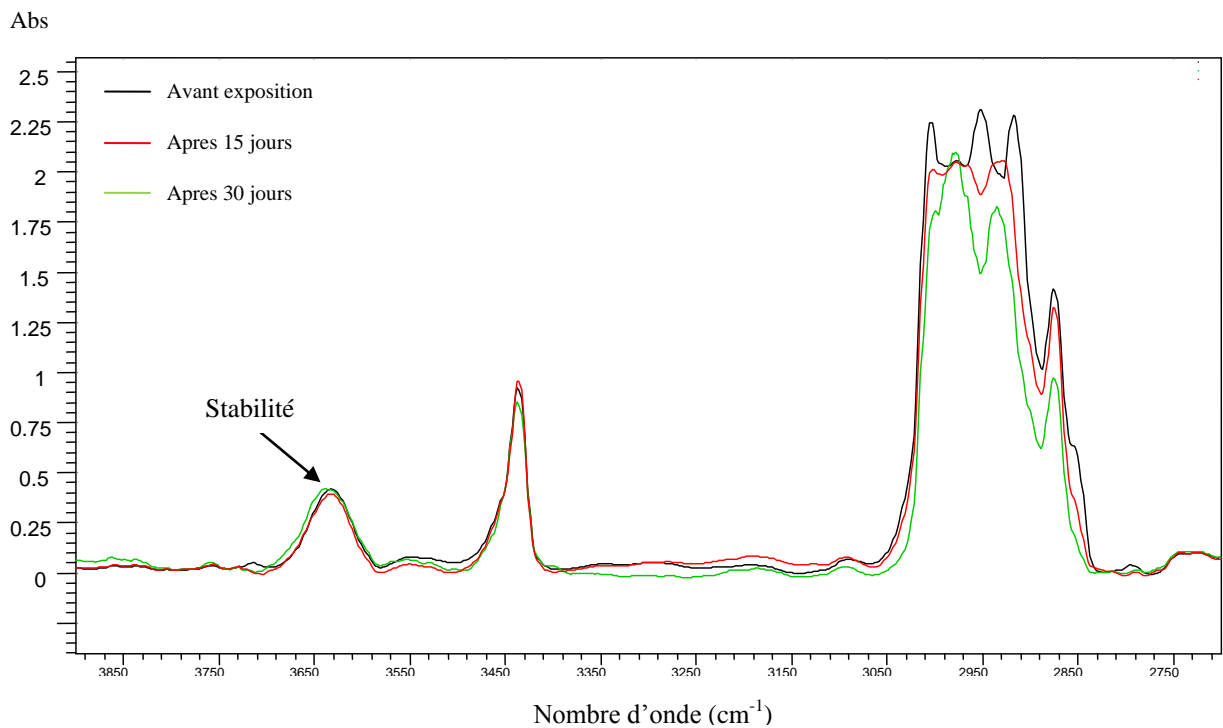


Figure 26: Spectres IRTF du PHBV/5C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

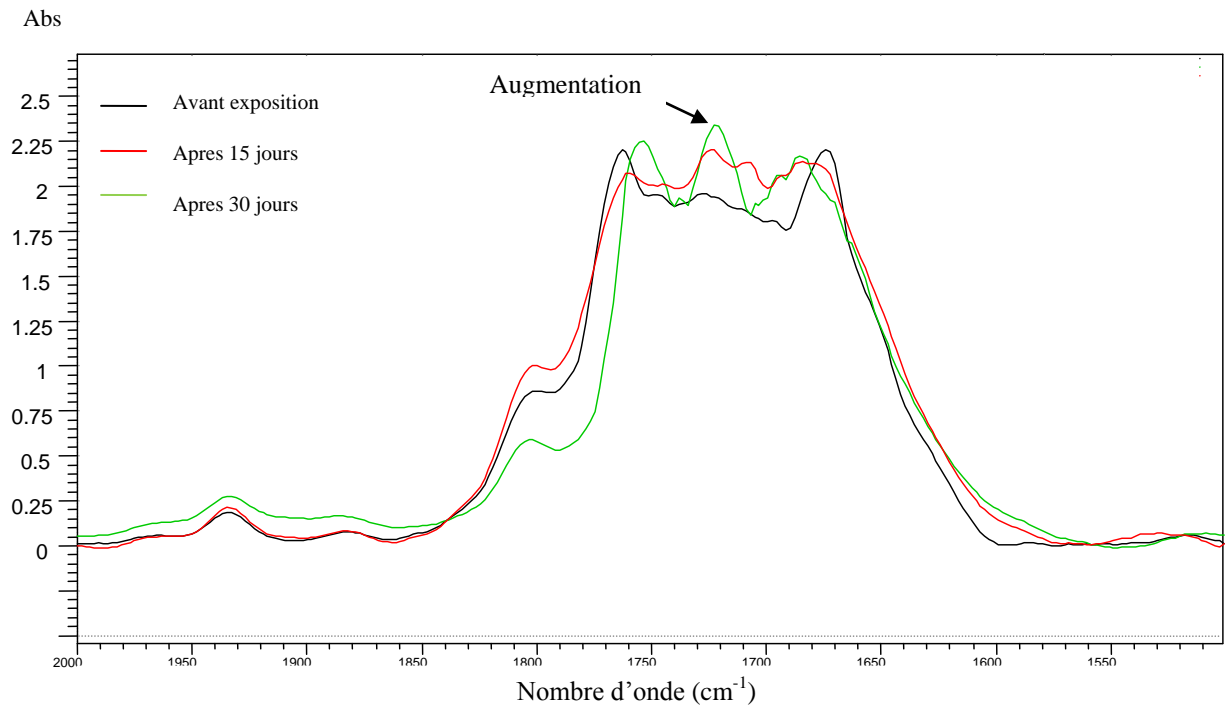


Figure 27: Spectres IRTF du PHBV/5C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

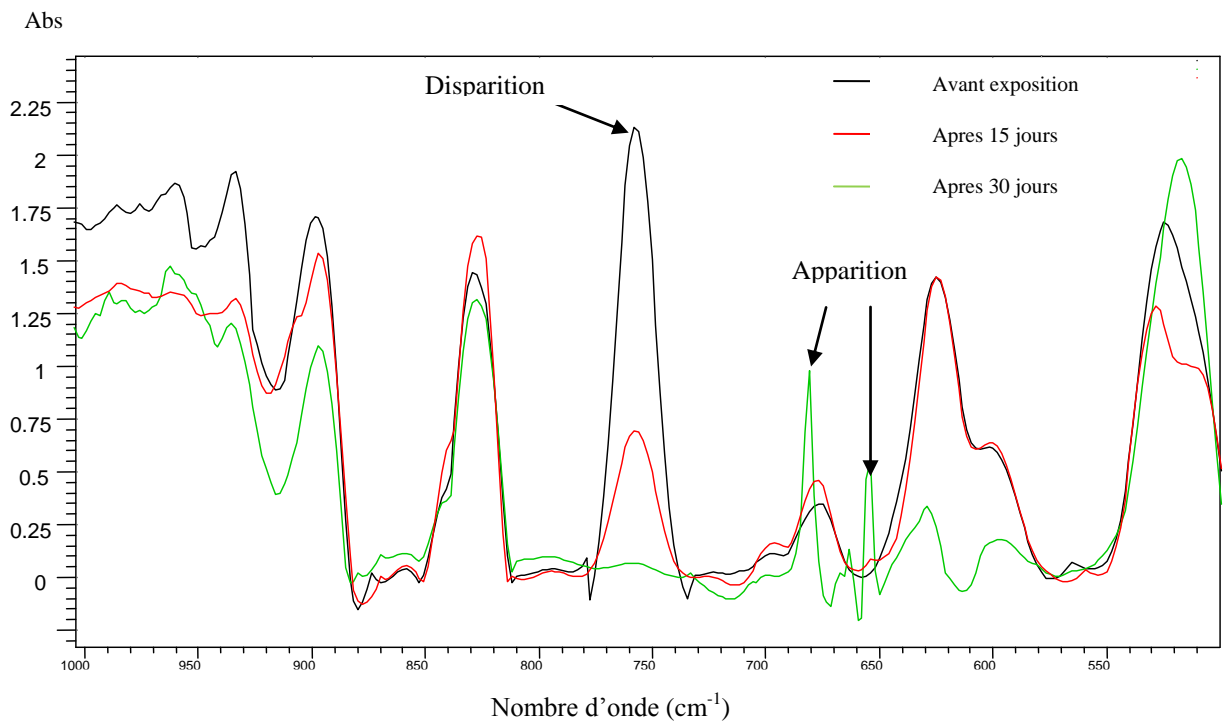


Figure 28: Spectres IRTF du PHBV/5C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 500 - 1000 cm^{-1} .

Les spectres IRTF du PHBV vierge (figures 23, 24 et 25) enregistrés dans trois régions différentes, et ce respectivement avant exposition, après 15 et 30 jours de vieillissement, montrent que la structure chimique du polymère est affectée. En effet nous pouvons observer une augmentation de l'intensité de l'absorbance des pics à 1720 et 1680 cm^{-1} , ce qui suggère que les principaux groupements formés sont des groupements carbonyle de type cétone et insaturations α , β .

Tout comme on remarque la diminution d'intensité de toutes les autres bandes notamment dans la région comprise entre 2700 et 3000 cm^{-1} , voir leur disparition comme par exemple le pic à 760 cm^{-1} des elongations asymétriques des époxydes (figure 25). Le pic situé à 3435 cm^{-1} est le seul à présenter une certaine stabilité face à la photodégradation (figure 23).

Pour les nano-biocomposites, ici seul le cas PHBV/5C30B est présenté en figure 26, 27 et 28 (les autres formulations seront présentées en annexe), nous remarquons les mêmes changements structuraux que dans le cas du PHBV vierge, mais avec une intensité plus importante, ce qui signifie que le processus de vieillissement est plus important en présence de charge. On note la stabilité du pic situé à 3630 cm^{-1} et aussi l'apparition de nouveaux pics, localisés à 660 et 680 cm^{-1} chez le PHBV/5C30B, qui peuvent correspondre aux déformations hors plan de la liaison $=\text{C}-\text{H}$ (voir figure 28).

Mais ces changements ne nous renseignent pas directement sur la cinétique de dégradation, c'est pour cela que l'indice carbonyle IC, qui est la quantité de carbonyle produite, peut être directement corrélée avec la dégradation du polymère. Son évolution en fonction du temps d'exposition, présentée sur la figure 29, peut donc nous renseigner sur la cinétique de dégradation. Il est calculé par la formule suivante :

$$IC = (A_{1720}/e) \times 100 \quad (4)$$

Avec :

A_{1720} : absorbance du pic à 1720 cm^{-1} .

e : épaisseur du film polymère en micromètre, dans notre cas elle est de 400 μm .

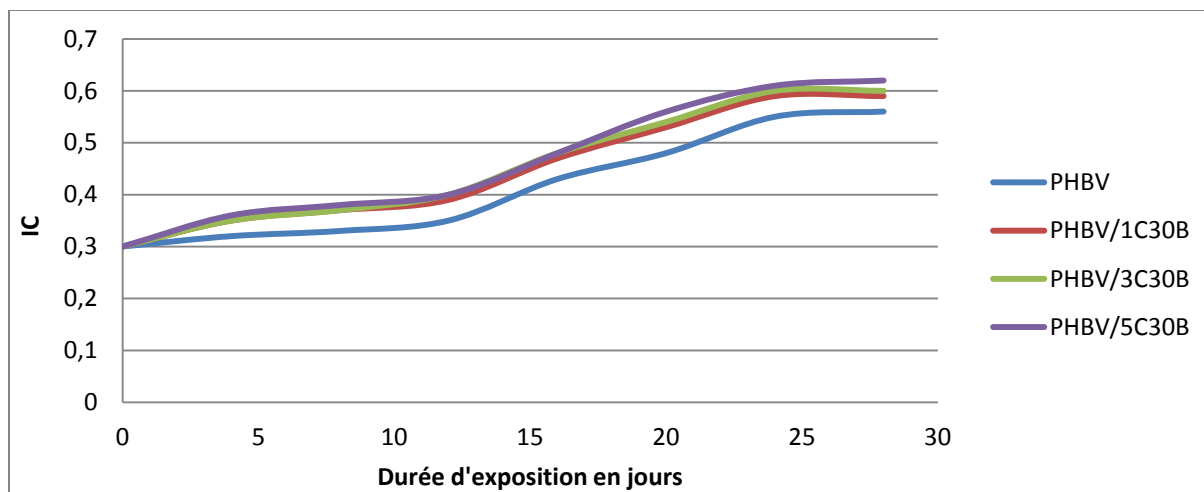


Figure 29 : Evolution de l'indice carbonyle en fonction de la durée d'exposition.

Les résultats de l'évolution de l'indice carbonyle montrent des périodes d'inductions (entre 0 et 16 jours) où le matériau présente une résistance au processus de dégradation [52], après ces périodes, l'IC augmente de façon nette, mais cette augmentation est plus marquée pour les formules nanocomposite, mais la variation du taux de charge n'a pas d'effets significatifs sur la photo-oxydation. Ce qui confirme que la présence de charge accélère le processus de dégradation des nano-biocomposites PHBV/C30B.

Afin de mieux quantifier la cinétique, on calcule la vitesse d'oxydation qui correspond à la pente des courbes. On trouve :

Formulations	Vitesse d'oxydation (jours ⁻¹)
PHBV vierge	0.016
PHBV/1C30B	0.019
PHBV/3C30B	0.019
PHBV/5C30B	0.02

Tableau 3: Vitesses d'oxydation des différentes formulations.

On voit bien du tableau que les vitesses chez les nano-biocomposites sont presque identiques mais restent supérieures à celle de la matrice vierge.

III.2.2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique

Le vieillissement cause des variations de la masse molaire chez les polymères, ces variations permettent de calculer l'indice de scissions IS, qui nous renseigne sur le nombre de scissions de chaînes polymères au cours du temps, donc sur la cinétique de dégradation. Il est calculé par la formule suivante [52]:

$$IS = (M_0/M_t) - 1 \quad (5)$$

Avec :

M_0 : masse molaire viscosimétrique au temps zéro.

M_t : masse molaire viscosimétrique au temps t.

Pour calculer la masse molaire, on doit d'abord mesurer la viscosité des formulations et ce, en mesurant les temps d'écoulement en secondes « t_0 » et « t » correspondants au solvant pur et aux différentes solutions polymère.

On définit par t_0 et η_0 respectivement le temps d'écoulement et la viscosité absolue du solvant.

On définit alors la viscosité relative η_r comme le rapport entre la viscosité de la solution polymère et celle du solvant :

$$\eta_r = t/t_0 \quad (6)$$

La viscosité spécifique η_{sp} est reliée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (7)$$

Le tracé des valeurs de η_{sp}/C et $\ln \eta_r / C$ en fonction de la concentration en polymère C, permet de déterminer la viscosité intrinsèque η (ordonnée à l'origine).

La concentration étant exprimée en g/dl, la viscosité intrinsèque η le sera en dl/g.

Voici les résultats obtenus avant exposition (0 jours), les autres résultats de viscosité (8,16 et 24 jours) seront portés en annexes.

PHBV vierge

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r / C	η _{sp} / C
0,15	3,9	4,11	1,05384615	0,05384615	0,34964317	0,35897436
0,2	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,34667347	0,35897436
0,25	3,9	4,21	1,07948718	0,07948718	0,30594438	0,31794872
0,3	3,9	4,25	1,08974359	0,08974359	0,28647477	0,2991453

Tableau 4: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge avant exposition.

La figure ci-dessus montre les courbes η_{sp}/C et Ln η_r /C en fonction de la concentration C, ce qui permet de déterminer la viscosité intrinsèque η, qui est prise à l'intersection des deux droite, c'est l'ordonnée à l'origine.

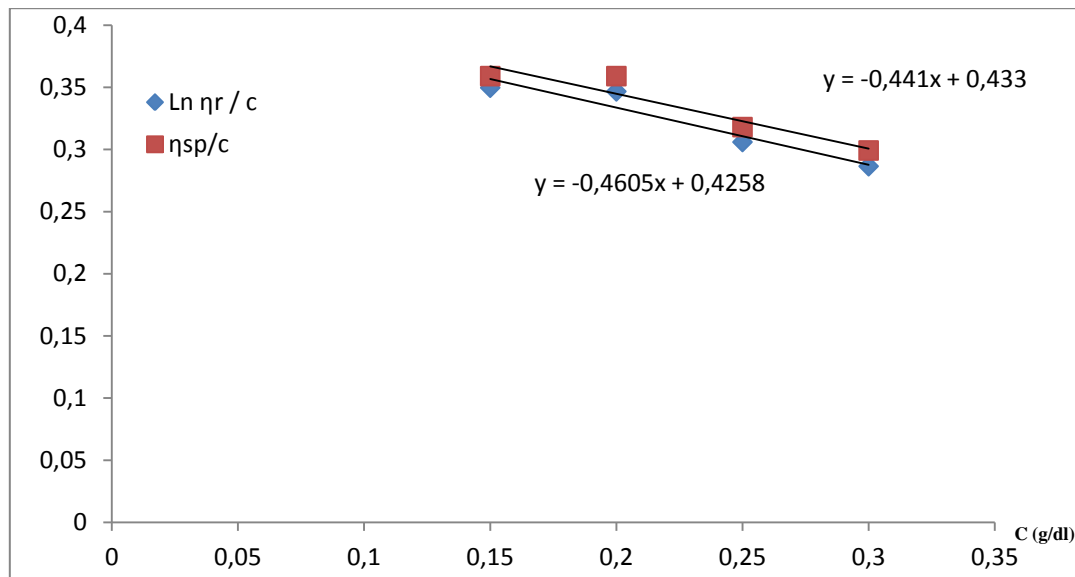


Figure 30: Variation de la viscosité du PHBV vierge en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque η = 0,4294 dl/g.
- Masse molaire M = 19745 g/mole.

PHBV/1C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r / C	η _{sp} / C
0,15	3,9	4,14	1,06153846	0,06153846	0,39812823	0,41025641
0,2	3,9	4,2	1,07692308	0,07692308	0,37053986	0,38461538
0,25	3,9	4,22	1,08205128	0,08205128	0,3154343	0,32820513
0,3	3,9	4,26	1,09230769	0,09230769	0,29430869	0,30769231

Tableau 5: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1 C30B avant exposition.

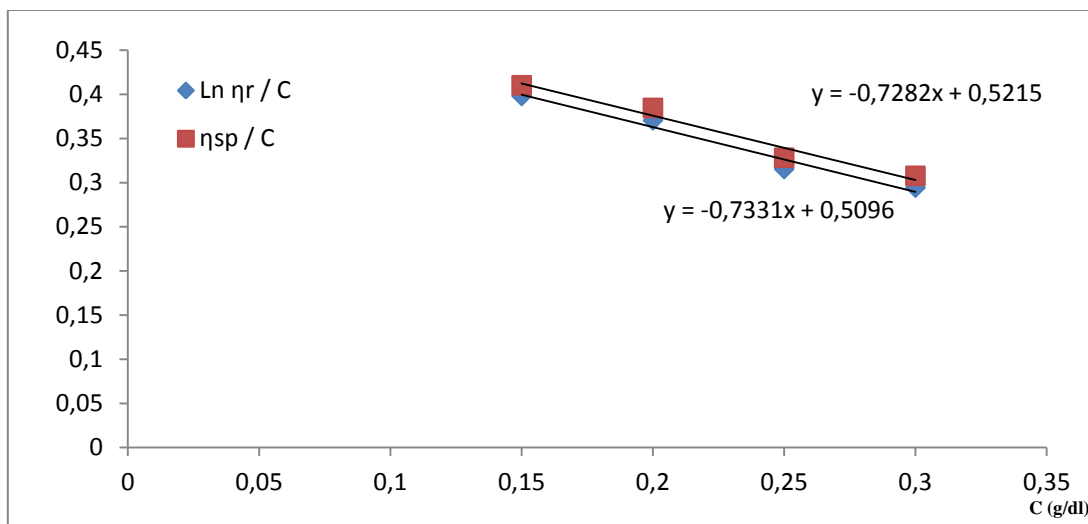


Figure 31: Variation de la viscosité du PHBV/1C30B en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta = 0,5155$ dl/g.
- Masse molaire $M = 24677$ g/mole.

PHBV/3C30B

C (g/dl)	t_0 (s)	t (s)	η_r	η_{sp}	$\ln \eta_r / C$	η_{sp} / C
0,15	3,9	4,17	1,06923077	0,06923077	0,44626322	0,46153846
0,2	3,9	4,23	1,08461538	0,08461538	0,4061272	0,42307692
0,25	3,9	4,28	1,0974359	0,0974359	0,37190583	0,38974359
0,3	3,9	4,33	1,11025641	0,11025641	0,34863663	0,36752137

Tableau 6: Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/3C30B avant exposition.

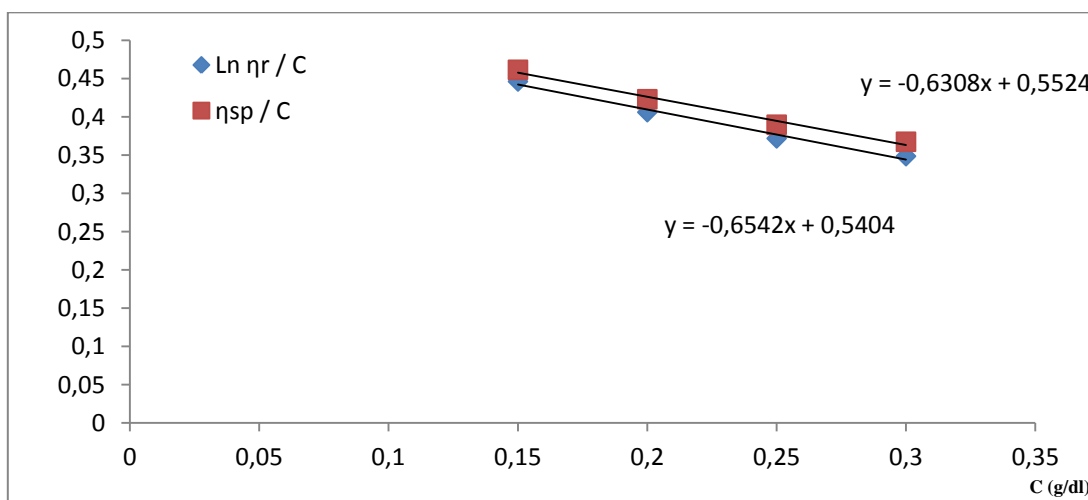


Figure 32: Variation de la viscosité du PHBV/3C30B en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta = 0,5464$ dl/g.
- Masse molaire $M = 26\ 490$ g/mole.

PHBV/5C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η_r	η_{sp}	Ln η_r / C	η_{sp} / C
0,15	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,46223129	0,47863248
0,2	3,9	4,25	1,08974359	0,08974359	0,42971215	0,44871795
0,25	3,9	4,28	1,0974359	0,0974359	0,37190583	0,38974359
0,3	3,9	4,33	1,11025641	0,11025641	0,34863663	0,36752137

Tableau 7: Résultats de mesures de la viscosité du PHBV/5C30B avant exposition.

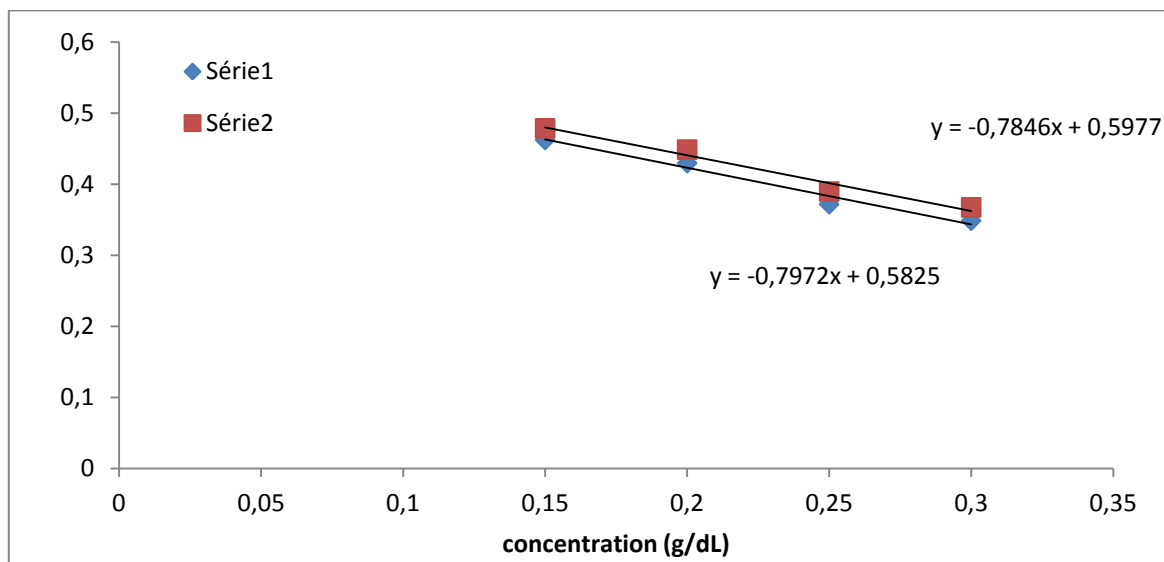


Figure 33: Variation de la viscosité du PHBV/5C30B en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta = 0,5901$ dl/g.
- Masse molaire $M = 29\ 095$ g/mol.

Tous les résultats de viscosité, masse molaire et indice de scissions obtenus pour les différentes formulations, et cela après différentes périodes d'exposition, sont récapitulés dans le tableau suivant :

Formulations :		PHBV	PHBV/1C30B	PHBV/3C30B	PHBV/5C30B
0j	η	0,4294	0,5155	0,5464	0,5901
	M	19 745	24 677	26 490	29 095
	IS	0	0	0	0
8j	η	0,4092	0,4755	0,5006	0,5194
	M	18 618	22 360	23 807	24 902
	IS	0,06	0,104	0,113	0,168
16j	η	0,3973	0,4653	0,4779	0,4887
	M	17 960	21 770	22 497	23 119
	IS	0,10	0,134	0,177	0,258
24j	η	0,342	0,3809	0,4130	0,423
	M	14 960	17 060	18 832	19 387
	IS	0,31	0,447	0,406	0,5

Tableau 8: Récapitulatif des mesures des différentes formulations.

Afin de mieux cerner l'influence du temps d'exposition ainsi que celle du taux de charge incorporée, on trace l'évolution de la viscosité, de la masse molaire et de l'IS en fonction de la durée d'exposition, et ceci pour toutes les formulations utilisées.

Sur la figure 34, nous constatons que l'évolution de la viscosité en fonction du temps est une fonction décroissante pour toutes les formulations, mais cette décroissance est moins marquée pour le PHBV vierge (chute de 20%) par rapport aux nano-biocomposites PHBV/C30B (chute de 28% dans le cas du PHBV/5C30B). On remarque aussi que pour la même période, l'augmentation du taux de charge ajoutée à la matrice accroît la viscosité des nano-biocomposites, ceci qui s'explique par la diminution de la mobilité des segments de chaînes, due au confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile.

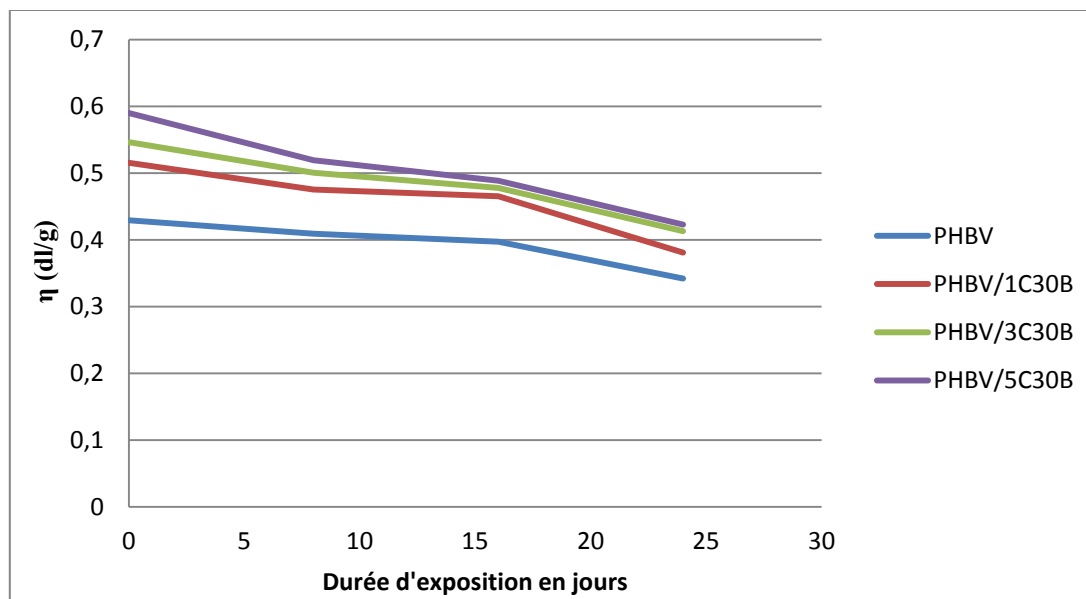


Figure 34: Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps d'exposition.

On note la même allure dans l'évolution de la masse molaire (figure 35), chose logique vu que la masse molaire est directement proportionnelle à la viscosité à travers la relation de Mark-Houwink-Sakurada.

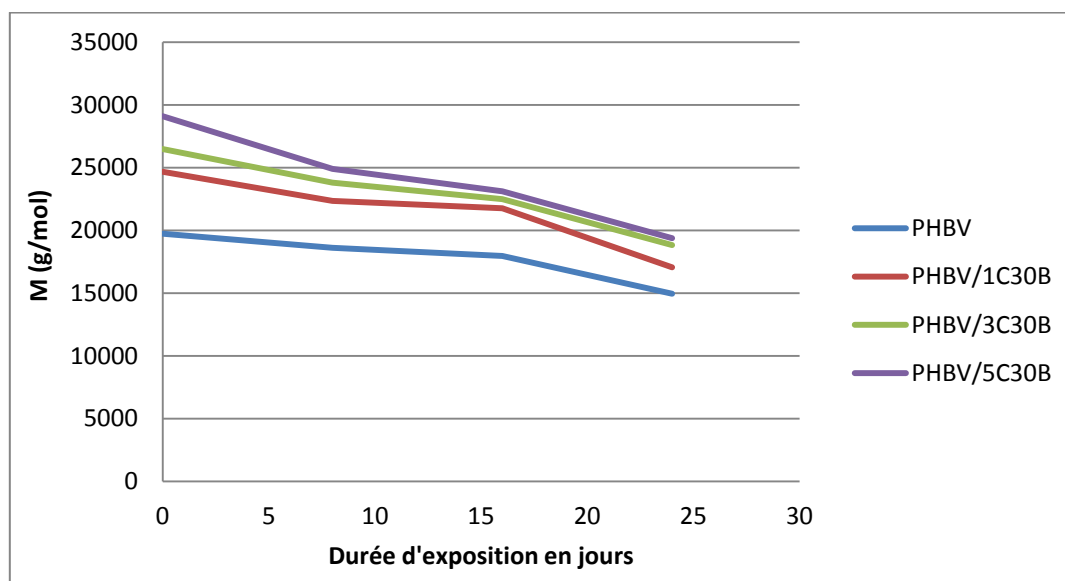


Figure 35: Evolution de la masse molaire viscosimétrique en fonction du temps d'exposition.

La figure ci-dessous montre les changements de l'IS des différentes formulations en fonction de la durée d'exposition, on y remarque une augmentation des courbes avec une inflexion à partir de 16 jours, ou la scission semble s'accélérer.

Aussi l'ajout de charge augmente le nombre de scissions de chaînes, ce qui arrive lorsque des charges minérales sont ajoutées à des polymères. Car la présence d'ions métalliques libres joue le rôle de catalyseur dans la dégradation de la matrice [53].

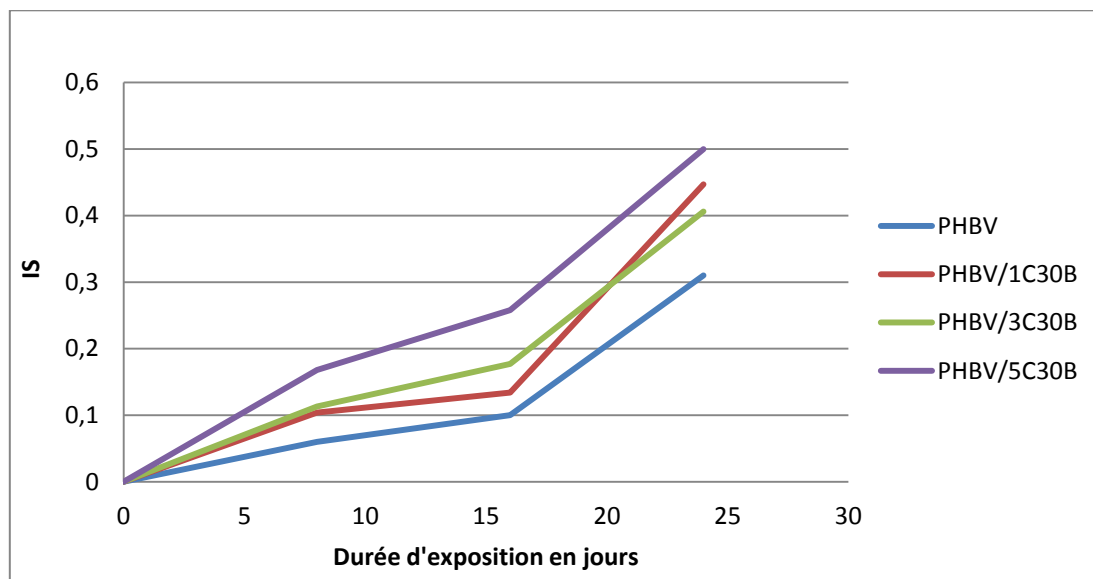


Figure 36: Evolution de l'indice de scissions en fonction du temps d'exposition.

Cependant beaucoup d'auteurs rapportent que cet effet catalytique est atténué en présence d'argile organomodifiée.

La formation de groupements carbonyles associé à la chute de masse molaire des nanocomposites, indique que le phénomène prédominant dans la photo-oxydation [53] des formulations PHBV/C30B est un phénomène de coupures de chaînes.

En plus de tous ces changements de structure et masse molaire, les films après vieillissement ont présentés des fissures et jaunissement due aux phénomènes d'oxydation et de coupures.

Selon la littérature, les réactions possibles durant le processus de photo-oxydation du PHBV sont : les réactions radicalaires, les réactions de réticulation, les réactions de Norrish I et II [54].

Les réactions radicalaires (voir figure 37), qui sont des réactions en chaînes initiées par la présence de radicaux libres probablement formés durant le mécanisme de Norrish I [55]; entraînent la formation de radicaux libre polymères mais également de groupements carbonyles, ce qui explique leur augmentation en concentration dans les spectres IRTF obtenus.

Cette augmentation de concentration des groupements carbonyles montre aussi que les réactions de Norrish I représentée sur la figure 38, ne sont pas prédominantes dans notre cas, car ces réactions conduisent à la destruction des groupements carbonyles et la formation de dioxyde ce carbone CO₂. Le mécanisme de Norrish II (figure 39) peut lui aussi être exclu, car ce type de réaction se produit que dans le cas ou il y'a présence de groupes cétones, or le PHBV contient des fonctions ester surtout.

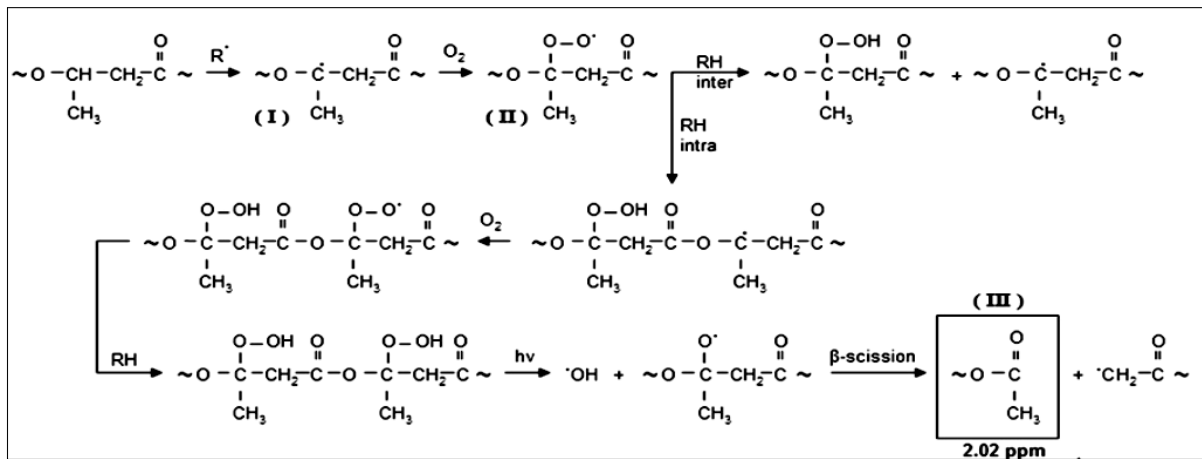


Figure 37: Mécanisme de dégradation radicalaire [54].

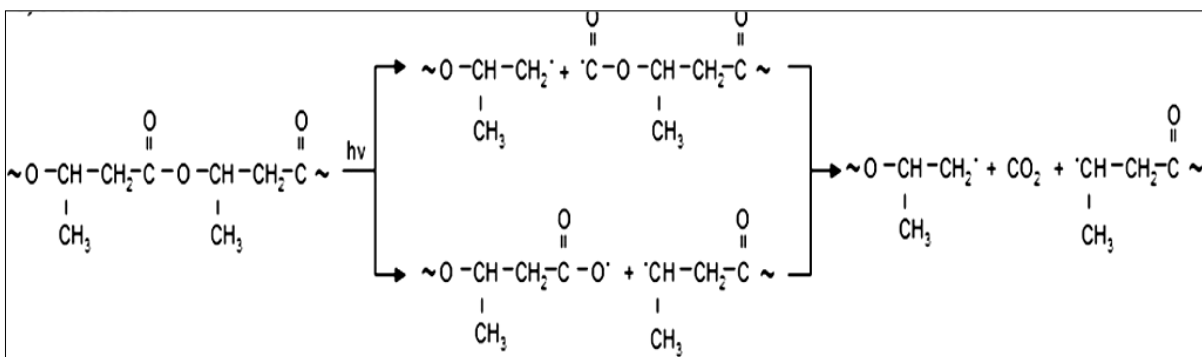


Figure 38: Mécanisme de dégradation de type Norrish I [54].

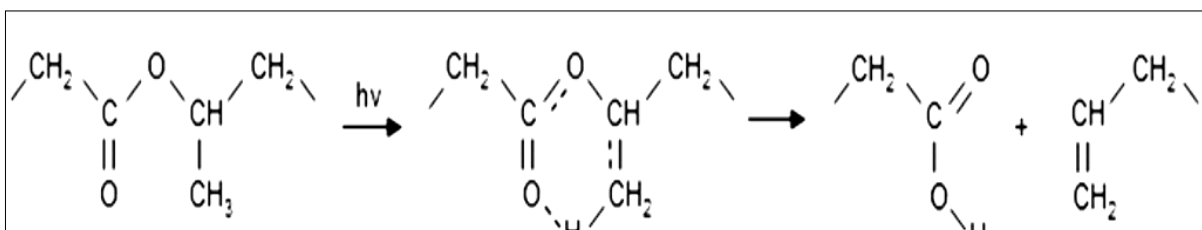


Figure 39: Mécanisme de dégradation de type Norrish II [54].

Vu que la masse molaire diminue au cours du temps, les réactions de réticulation représentées sur la figure ci-dessous, n'ont pas lieu, car ces réactions se traduisent toujours par une augmentation de la masse molaire du polymère.

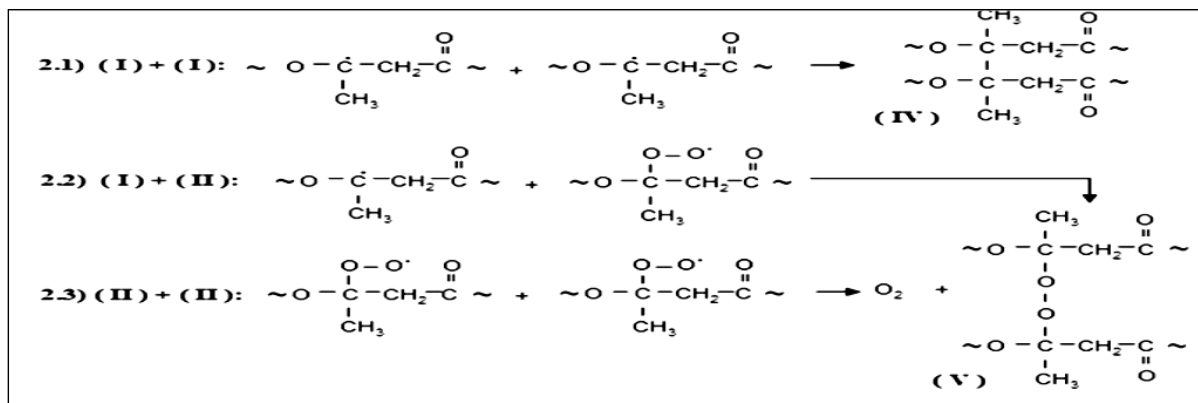


Figure 40: Mécanisme de dégradation réticulaire [54].

Vu que la photodégradation du PHBV n'a pas encore été suffisamment étudiée et que d'après plusieurs travaux de Bordes et al, 2009 [56], la dégradation du PHBV à 3% en 3HV est quasi similaire à celle du PHB pur, nous avons utilisé les schémas réactionnels du PHB donnés par Sadi et al, 2010.

*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des effets du vieillissement naturel sur des nano-biocomposites à base d'un biopolymère qui est le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV et d'une charge minérale qui est la Cloisite 30B et cela à différents taux massiques (0, 1, 3 et 5%). Les films polymères ont été préparés par la voie solvant ou « *casting* ».

Notre étude s'est articulée autour de deux principaux points. Premièrement la caractérisation de la morphologie des nano-biocomposites obtenus, en notant l'influence du taux de charge sur l'état de dispersion dans la matrice polymère. Ensuite le vieillissement proprement dit, en déterminant les changements de structure chimique qui peuvent apparaître dans les formulations utilisés ainsi que l'évolution de leur la masse molaire; ceci dans le but de trouver le mécanisme régissant la dégradation.

Au terme de nos expériences et investigations et sur la base des différents résultats expérimentaux obtenus, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

- Le mécanisme principal de la photo-oxydation des nano-biocomposites PHBV/C30B est un mécanisme de scissions de chaînes, ces coupures semblent être initiées par des réactions radicalaires en plus des réactions de Norrish I qui peuvent avoir lieu mais de façon secondaire.
- Les résultats de ces mécanismes sont la formation de groupements carbonyles d'une part et la chute de la masse molaire d'autre part.
- La présence d'argile dans la matrice PHBV catalyse la le phénomène de dégradation des nano-biocomposites, en accélérant la formation des groupements carbonyles et en augmentant le nombre de scissions de chaînes.

Perspectives

On a vu à travers ce travail que la présence d'argile comme charge dans une matrice PHBV, augmente le taux de dégradation des nano-biocomposites, mais sachant que ces charges améliorent certaines qualités du polymère notamment les propriétés mécaniques (élasticité, résistance à la torsion etc.) et thermiques (stabilité, comportement au feu), il apparaît donc intéressant de compléter les travaux déjà effectués ; en essayant de trouver des moyens afin de stabiliser ces formulations PHBV/C30B dans le cadre d'applications durables en ingénierie.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

1. BETANCOURT Aimesther Ojito. *Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse*. Université du Québec à Montréal, 2008, 135p.
2. JBILOU Fouzia, DEGRAEVE Pascal, SEBTI Issam. *Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables*.
3. RUTOT Delphine, DUBOIS Philippe. *Les (bio)polymères biodégradables: l'enjeu de demain*. Chimie nouvelle, 2004, 22(86) : p. 66–75.
4. WYART Daniel. « Les polymères biodégradables ». *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
5. ADEME. *Matériaux polymères biodégradables et applications*. note de synthèse N°2, 26/06/2006.
6. RABETAFIKA Holy Nadia, PAQUOT Michel, DUBOIS Philippe. *Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique*. Biotechnologie Agronomie Société et Environnement, 2006, 10(3) :p. 185–196.
7. QUELENIS Nina. *Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation*. Fiche technique emballage, Avril 2008 N°45.
8. AURAS R, HARTE B, SELKE S. *An overview of polylactides as Packaging Materials*. Macromol Biosci, 2004;p. 835–864.
9. MIDDLETON JC, TIPTON AJ. *Synthetic biodegradable polymers as medical devices*. Med Plast Biomater Mag, March 1998: p. 30–39.
10. HASIRCI V, LEWANDROWSKI K, GRESSER JD, WISE DL, TRANTOLO DJ. *Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application*. J Biotechnol, 2011, (86): p. 135–150.
11. JARROUX Nathalie. « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications ». *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
12. LONGIERAS Antoine. *Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost*. Université de Reims Champagne Ardenne, 2005, 161p.
13. www.Biomatera.com.

14. GLOAGUEN Jean-Michel, LEFEBVRE Jean-Marc. « Nanocomposites polymères/silicates en feuillets ». *Techniques de l'ingénieur*, 2006.
15. DUPUIS Dominique, MATHIEU Olivier, BOUCARD Sylvain, JEOL Stéphane, DUCHET-RUMEAU Jannick. « Nanocomposites à nanocharges lamellaires ». *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
16. BORDES Perrine. *Nano-biocomposites : étude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites*. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2007, 246p.
17. CROS Stéphane. « Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage ». *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
18. SOLARSKI Samuel. *Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites*. Université des sciences et technologies de Lille, 2006, 186p.
19. CHATAIN Michel. « Comportements physique et thermomécanique des plastiques ». *Techniques de l'ingénieur*, 1993.
20. KRAWCZAK Patricia. « Essais mécaniques des plastiques. Caractéristiques à long terme et ténacité ». *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
21. BOURBIGOT S, DELOBEL R, DUQUESNE S. « Comportement au feu des composites ». *Techniques de l'ingénieur*, 2006.
22. SINHA RAY S, M BOUSMINA. *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*. *Progress in Materials Science*, 2005, 50 (8): p. 962–1079.
23. STRAWHECKER K, MANIAS E. *Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites*. *Chemistry of materials*, 2000, 12 (10): p. 2943–2949.
24. RICHAUD Emmanuel, VERDU Jacques. « Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
25. MORTAIGNE Bruno. « Vieillissement des composites – Mécanismes et méthodologie d'étude ». *Techniques de l'ingénieur*, 2005.

Références bibliographiques

26. APPERT Dominique. *1 jour, 10 ans, 100 ans... longévité des polymères*. 2007.
27. DOUMINGE Ludovic. *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence*. Université de La Rochelle, 2010, 151p.
28. VERDU Jacques. « Différents types de vieillissement chimique des plastiques ». *Techniques de l'ingénieur*, 2002.
29. BUCH Xavier. *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000, 240p.
30. MONNEY Laurent. *Photovieillissement*. www.membres.multimania.fr.
31. RICHAUD Emmanuel, VERDU Jacques. « Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
32. VERDU Jacques. « Action de l'eau sur les plastiques » ». *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
33. EL HADJI BABACAR Ly. *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008, 218p.
34. SAADI Zoubida. *Etude de la dégradation fongique des polymères: cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation*. Université du MAINE - U.F.R. Sciences et Techniques, 2008, 186p.
35. ADEME. *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables*. note de synthèse N°1, 10/03/05.
36. CASTELAN Guy. « Polymères biodégradables ». *Techniques de l'ingénieur*, 2012.
37. BOURGEOIS Michel. « Fibres agrosourcées ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
38. Fiche technique ENMAT™ Thermoplastics Resin Y1000P. 29/12/2011.
39. Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
40. BROLL Norbert. « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ». *Techniques de l'ingénieur*, 1996.

41. GARDETTE Jean-Luc. « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique ». *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
42. LESEC James. « Masses molaires moyennes ». *Techniques de l'ingénieur*, 1996.
43. Adham R RAMADAN, Amal M K ESAWI, Ahmed ABDEL GAWAD. *Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B)*. Applied Clay Science, 2010, (47): p. 196–202.
44. Rossana Mara DA SILVA, Moreira THIRÉ, Liliane Cardoso ARRUDA, Ledjane Silva BARRETO. *Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgite Nanocomposites*. Materials Research, 2011, 14(3): p. 340–344.
45. Wei HUANG, Yingjun WANG, Li REN, Chang DU, Xuetao SHI. *A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate*. Materials Science and Engineering, 2009, (C 29): p. 2221–2225.
46. MEI-Ling C, YI-MING S. *Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions*. Polymer. 2009, (50): p. 5298–5307.
47. Larissa N CARLI, Janaina S CRESPO, Raquel S MAULER. *PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties*. Composites part A, 2011, p. 1601–1608.
48. VAIA RA, GIANNELIS EP. *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment*. Macromolecules, 1997, 30(25): p. 8000–8009.
49. J Li, M F Lai, J J Liu. *Control and Development of Crystallinity and Morphology in Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)/ Poly(propylene carbonate) Blends*. 2005.
50. Y KE, Y J WANG, L RENB, Q C ZHAO, W HUANG. *Modified PHBV scaffolds by in situ UV polymerization: Structural characteristic, mechanical properties and bone mesenchymal stem cell compatibility*. Acta Biomaterialia, 2010, (6): p. 1329–1336.

51. Yun-Xuan WENG, Xiu-Li WANG, Yu-Zhong WANG. *Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions*. Polymer testing, 2011, (30): p. 372–380.
52. Chérifa REMILI, Mustapha KACI, Souad KECHBI, Stéphane BRUZAUD, Yves GROHENS. *Photo-oxidation of Polystyrene//clay nanocomposites under accelerated UV exposure; effect on the structure and molecular weight*. Journal of applied polymer science, 2009, (112): p.2868–2875 .
53. Lynda ZAIDI, Mustapha KACI, Stéphane BRUZAUD, Alain BOURMAUD, Yves GROHENS. *Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2010, (95): p.1751– 1758.
54. Roberta K SADI, Guilhermino J M FECHINE, Nicole R DEMARQUETTE. *Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polymer Degradation and Stability, 2010, (95): p. 2318–2327.
55. RABEK JF. *Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods*. London: Chapman & Hall; 1995.
56. Perrine BORDES, Elodie HABLLOT, Eric POLLET, Luc AVÉROUS. *Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalcanoates*. Polymer Degradation and Stability, 2009, (94) : p. 789–796.

Annexes

Annexe I : Spectres IRTF des autres formulations après vieillissement

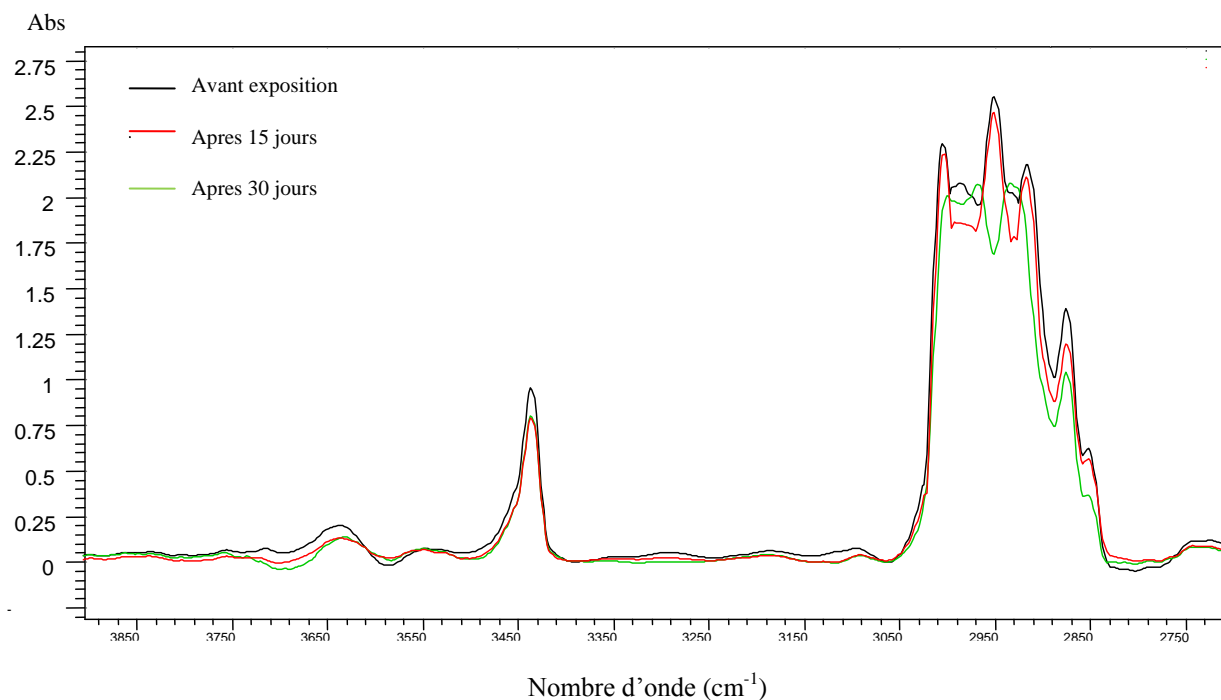


Figure 41: Spectres IRTF du PHBV/1C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

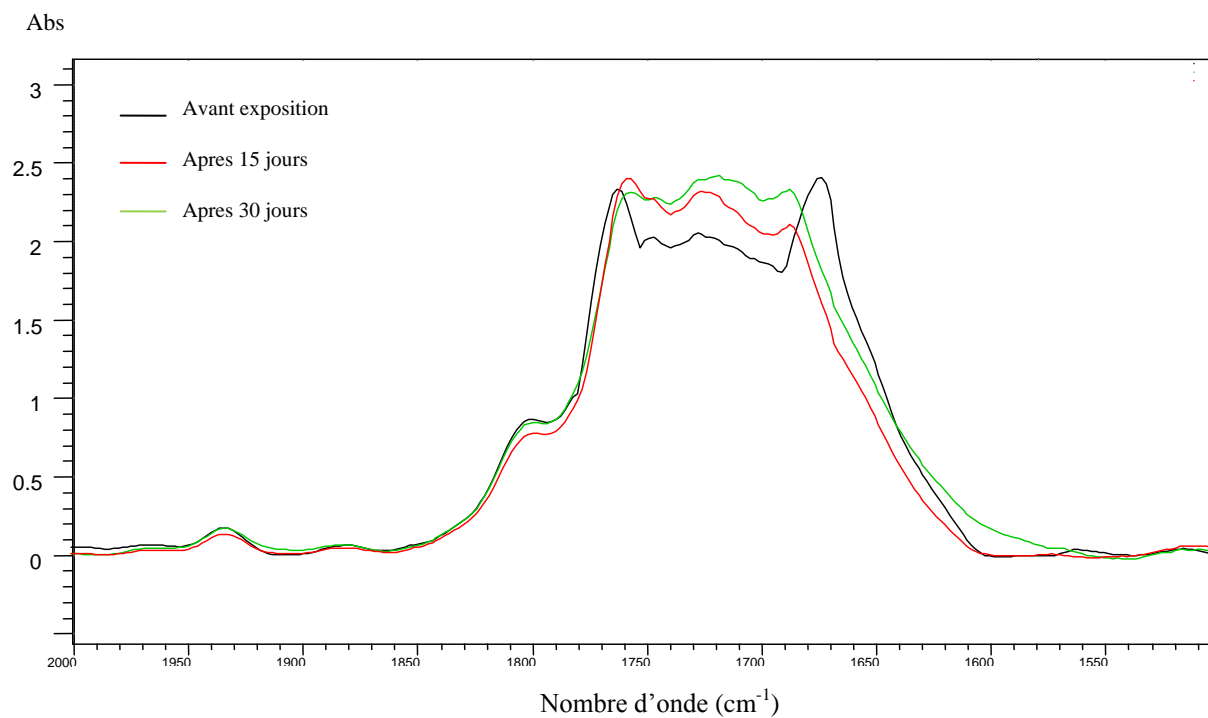


Figure 42: Spectres IRTF du PHBV/1C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

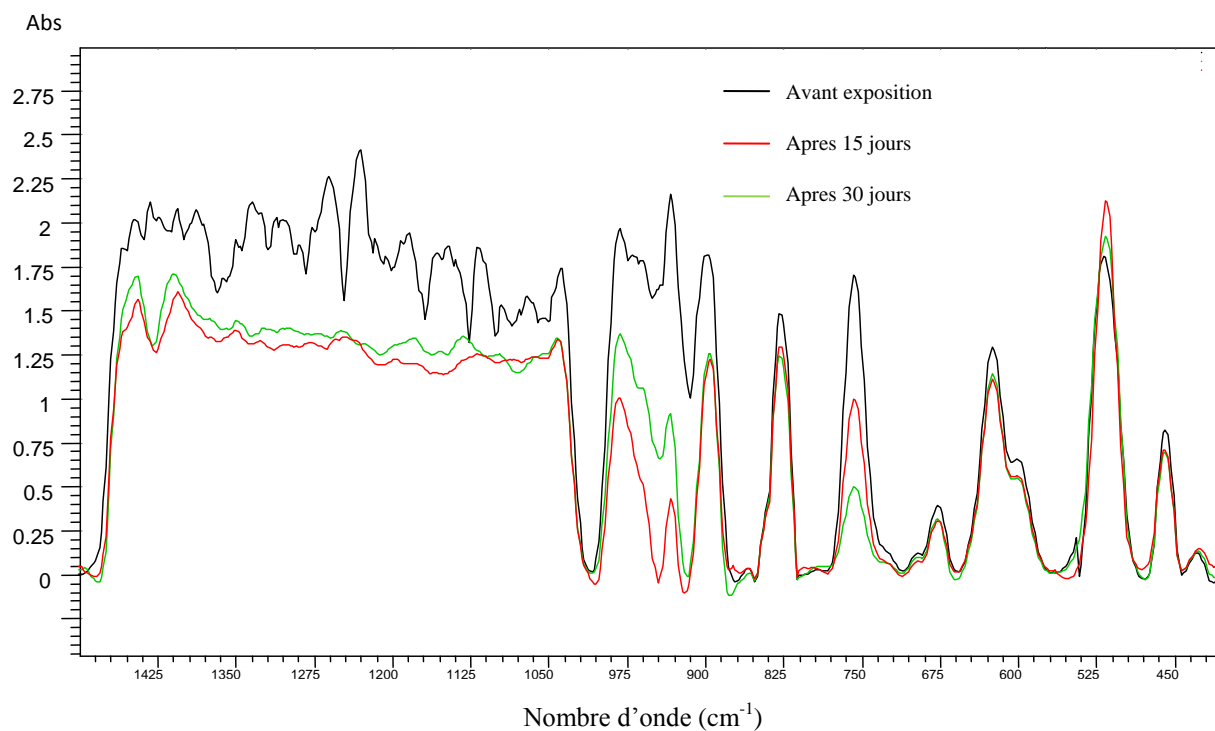


Figure 43: Spectres IRTF du PHBV/1C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 400 - 1500 cm^{-1} .

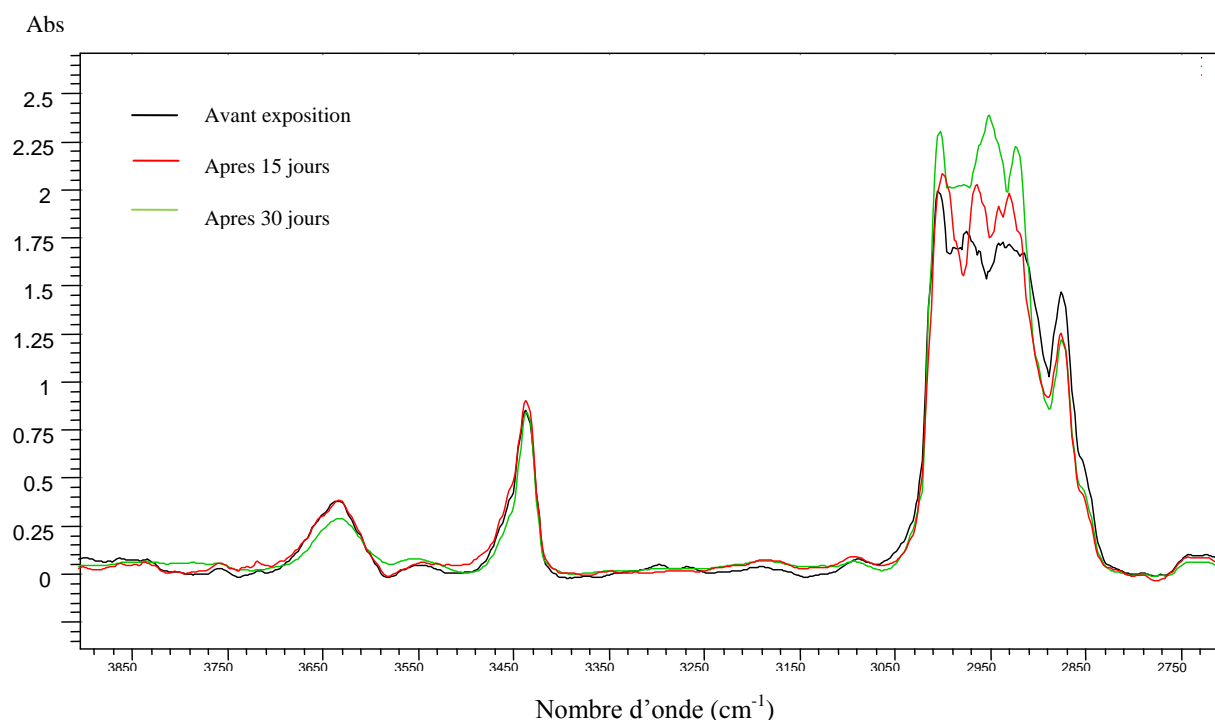


Figure 44: Spectres IRTF du PHBV/3C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 2700 - 3900 cm^{-1} .

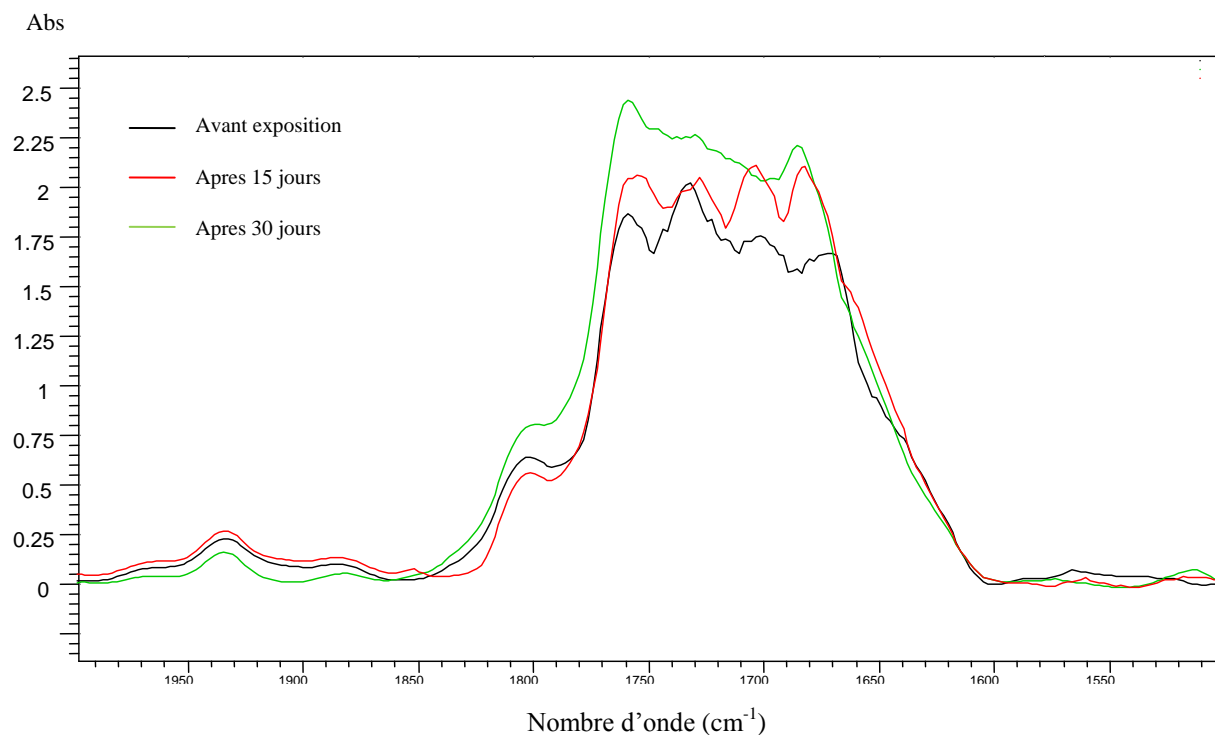


Figure 45: Spectres IRTF du PHBV/3C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région carbonyle.

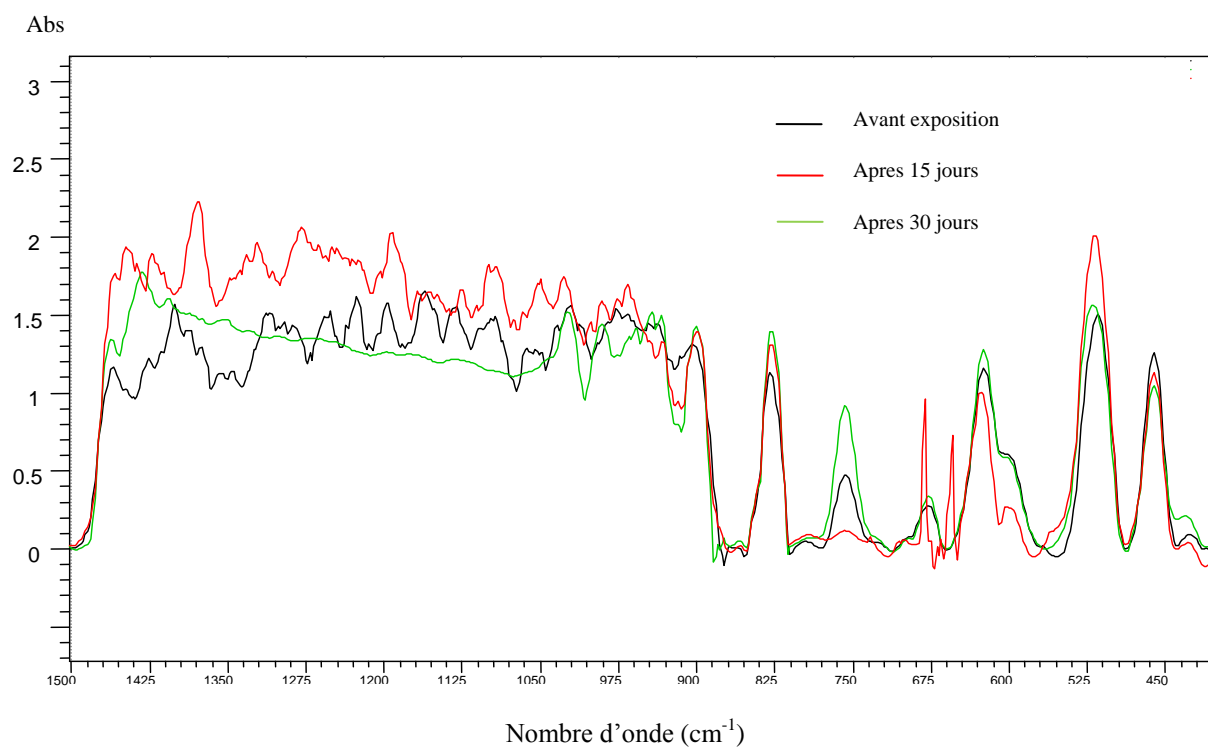


Figure 46: Spectres IRTF du PHBV/3C30B avant exposition, après 15 et 30 jours d'exposition dans la région 400 - 1500 cm^{-1} .

Annexe II : Résultats des mesures de viscosité

• 8 JOURS :

PHBV vierge

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η_r	η_{sp}	Ln η_r /C	η_{sp} /C
0,15	3,9	4,11	1,05384615	0,05384615	0,34964317	0,35897436
0,2	3,9	4,22	1,08205128	0,08205128	0,39429287	0,41025641
0,25	3,9	4,26	1,09230769	0,09230769	0,35317043	0,36923077
0,3	3,9	4,3	1,1025641	0,1025641	0,32546157	0,34188034

Tableau 9: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge après 8 jours.

PHBV/1C30B

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η_r	η_{sp}	Ln η_r /C	η_{sp} /C
0,15	3,9	4,15	1,06410256	0,06410256	0,41421187	0,42735043
0,2	3,9	4,23	1,08461538	0,08461538	0,4061272	0,42307692
0,25	3,9	4,28	1,0974359	0,0974359	0,37190583	0,38974359
0,3	3,9	4,35	1,11538462	0,11538462	0,36399764	0,38461538

Tableau 10: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 8 jours.

PHBV/3C30B

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η_r	η_{sp}	Ln η_r /C	η_{sp} /C
0,15	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,46223129	0,47863248
0,2	3,9	4,19	1,07435897	0,07435897	0,3586209	0,37179487
0,25	3,9	4,29	1,1	0,1	0,38124072	0,4
0,3	3,9	4,37	1,12051282	0,12051282	0,37928819	0,4017094

Tableau 11: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3C30B après 8 jours.

PHBV/5C30B

C (g/dl)	t ₀	t (s)	η_r	η_{sp}	Ln η_r /C	η_{sp} /C
0,15	3,9	4,2	1,07692308	0,07692308	0,49405315	0,51282051
0,2	3,9	4,27	1,09487179	0,09487179	0,45318637	0,47435897
0,25	3,9	4,41	1,13076923	0,13076923	0,49159255	0,52307692
0,3	3,9	4,46	1,14358974	0,14358974	0,44724071	0,47863248

Tableau 12: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/5C30B après 8 jours.

- 16 Jours :

PHBV vierge

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,15	3,9	4,12	1,05641026	0,05641026	0,36584407	0,37606838
0,2	3,9	4,14	1,06153846	0,06153846	0,29859617	0,30769231
0,25	3,9	4,28	1,0974359	0,0974359	0,37190583	0,38974359
0,3	3,9	4,35	1,11538462	0,11538462	0,36399764	0,38461538

Tableau 13: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge après 16 jours.

PHBV/1C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,15	3,9	4,12	1,05641026	0,05641026	0,36584407	0,37606838
0,2	3,9	4,15	1,06410256	0,06410256	0,31065891	0,32051282
0,25	3,9	4,26	1,09230769	0,09230769	0,35317043	0,36923077
0,3	3,9	4,2	1,07692308	0,07692308	0,24702657	0,25641026

Tableau 14: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 16 jours.

PHBV/3C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,15	3,9	4,15	1,06410256	0,06410256	0,41421187	0,42735043
0,2	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,34667347	0,35897436
0,25	3,9	4,23	1,08461538	0,08461538	0,32490176	0,33846154
0,3	3,9	4,31	1,10512821	0,10512821	0,3332045	0,35042735

Tableau 15: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 16 jours.

PHBV/5C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r /C	η _{sp} /C
0,15	3,9	4,15	1,06410256	0,06410256	0,41421187	0,42735043
0,2	3,9	4,22	1,08205128	0,08205128	0,39429287	0,41025641
0,25	3,9	4,26	1,09230769	0,09230769	0,35317043	0,36923077
0,3	3,9	4,33	1,11025641	0,11025641	0,34863663	0,36752137

Tableau 16: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/5C30B après 16 jours.

- 24 Jours :

PHBV vierge

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r / C	η _{sp} / C
0,15	3,9	4,04	1,03589744	0,03589744	0,23512093	0,23931624
0,2	3,9	4,17	1,06923077	0,06923077	0,33469741	0,34615385
0,25	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,27733877	0,28717949
0,3	3,9	4,26	1,09230769	0,09230769	0,29430869	0,30769231

Tableau 17: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV vierge après 24 jours.

PHBV/1C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r / C	η _{sp} / C
0,15	3,9	4,09	1,04871795	0,04871795	0,31712278	0,32478632
0,2	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,34667347	0,35897436
0,25	3,9	4,14	1,06153846	0,06153846	0,23887694	0,24615385
0,3	3,9	4,26	1,09230769	0,09230769	0,29430869	0,30769231

Tableau 18: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/1C30B après 24 jours.

PHBV/3C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r / C	η _{sp} / C
0,15	3,9	4,12	1,05641026	0,05641026	0,36584407	0,37606838
0,2	3,9	4,18	1,07179487	0,07179487	0,34667347	0,35897436
0,25	3,9	4,2	1,07692308	0,07692308	0,29643189	0,30769231
0,3	3,9	4,3	1,1025641	0,1025641	0,32546157	0,34188034

Tableau 19: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3C30B après 24 jours.

PHBV/5C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t (s)	η _r	η _{sp}	Ln η _r / C	η _{sp} / C
0,15	3,9	4,15	1,06410256	0,06410256	0,41421187	0,42735043
0,2	3,9	4,2	1,07692308	0,07692308	0,37053986	0,38461538
0,25	3,9	4,28	1,0974359	0,0974359	0,37190583	0,38974359
0,3	3,9	4,33	1,11025641	0,11025641	0,34863663	0,36752137

Tableau 20: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/5C30B après 24 jours.

Résumé :

La dégradation du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nano-biocomposites PHBV/C30B à différents pourcentages massiques (1, 3 et 5%) sous l'effet du vieillissement naturel, a été étudié sur une période d'un mois. Les effets de ce vieillissement ont été suivis par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et mesure de viscosité intrinsèque. Les résultats expérimentaux montrent que la présence de l'argile comme charge augmente le taux de dégradation des nano-biocomposites; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles, par une chute de la masse molaire viscosimétrique et par un changement d'apparence des films (jaunissement, fissurations). Ces résultats indiquent aussi que le phénomène prédominant dans la photo-oxydation des nano-biocomposites est un mécanisme de scissions de chaînes.

Mots clés : PHBV, argile, nano-biocomposite, vieillissement naturel, photo-oxydation.

Résumé :

La dégradation du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nano-biocomposites PHBV/C30B à différents pourcentages massiques (1, 3 et 5%) sous l'effet du vieillissement naturel, a été étudié sur une période d'un mois. Les effets de ce vieillissement ont été suivis par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et mesure de viscosité intrinsèque. Les résultats expérimentaux montrent que la présence de l'argile comme charge augmente le taux de dégradation des nano-biocomposites; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles, par une chute de la masse molaire viscosimétrique et par un changement d'apparence des films (jaunissement, fissurations). Ces résultats indiquent aussi que le phénomène prédominant dans la photo-oxydation des nano-biocomposites est un mécanisme de scissions de chaînes.

Mots clés : PHBV, argile, nano-biocomposite, vieillissement naturel, photo-oxydation.

Abstract:

The degradation of the virgin poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) and nano-biocomposites PHBV / C30B with various mass percentages (1, 3 and 5 %) under the influence of the natural ageing was studied over a period of month. The effects of this ageing were followed by X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and measurement of intrinsic viscosity. The experimental results show that the presence of the clay as load increases the rate of degradation of nano-biocomposites; this degradation led to the formation of carbonyls groupings, a fall of the mass molar and a change of appearance of samples (yellowing, fissurings). These results also indicate that the phenomenon prevailing in the photo-oxidation of nano-biocomposites is a mechanism of chains scission.

Keywords: PHBV, clay, nano-biocomposite, natural ageing, photo-oxidation.