

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des Procédés

Option: Polymères et Composites

Thème

*Elaboration de nanobiocomposites
PHBV/Halloysite et étude des effets de l'hydrolyse
sur la structure et la masse molaire viscosimétrique*

Réalisé par:

M^r HACHEMI Kousseila
M^{elle} BOUKAIBA Fairouze

Encadré par :

M^{me} ZAIDI Lynda
M^r ZEMBOUAI Idris

Promotion 2018

Remerciements

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

Nous tenons à faire part de nos sincères remerciements à madame ZAIDI LYNDA et Mr ZEMBOUAI IDRIS qui ont encadré et suivi notre travail leur précieux conseils et leur disponibilité Nous ont été d'une grande utilité.

Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury qui nous ont fait honneur, en acceptant d'examiner notre modeste travail.

Nos sincères remerciements à la doctorante SALIMA KENOUCHE.

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres de Laboratoire des Matériaux Polymère Avancés pour leurs précieux conseils et leur disponibilité et Laboratoire des Matériaux Organique (LMO).

Nos adressons nous vifs remerciements aux techniciens des laboratoires d'analyse.

Nos remerciements les plus distingué vont à l'égard de tous nos enseignants ainsi qu'à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de se modeste travail.

Dédicaces

Louange et actions de grâce au Dieu tout puissant qui m'a accordé la patience nécessaire à l'accomplissement de ce travail.

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

- A ma chère grande mère.*
- A mes parents que j'aime plus que tout, qui par leurs efforts, leurs conseils, leur persévérance, m'ont permis d'arriver à ce niveau : je ne les remercierai jamais assez.*
- A mon frère KADER et mes chers sœurs SISA et LYDIA qui étaient toujours là pour moi.*
- A tout mes cousins.*
- A tous mes amis(es) surtout Atman, Bilal, Adel, Bachir, Chouchou, Smail, Loucif, Oualid, Ziri , Nabil qui ont toujours été à mes cotés, m'ont soutenu et ont supporté mes sauts d'humeur.*
- A toi aussi **Samira** .et tout l'équipe de labo 16.*
- A mon binôme Fairouze et sa famille.*

Sans oublier tous mes camarades de promotion polymères et composites 2017-2018.

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

Koukou

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à.....

A ma très chère mère la source de tendresse, l'exemple du dévouement qui n'a cessé un seul instant de m'encourager et de croire en moi,

à mon cher père à qui j'exprime toute gratitude et respect, aucune dédicace ne serait être assez éloquente ,pour exprimer ce qu'ils méritent pour toutes les sacrifices ,qu'ils ne cessent point de faire depuis ma naissance ,durant toute mon enfance et qui se poursuit au jour d'aujourd'hui à mon âge adulte ,Je leur dédie ce travaille en témoignage de mon profond amour ,puisse dieu le tout puissant les préserver et leur accorder santé ,longue vie et bonheur infini.

A mes très chers frères et sœurs, source de mon bonheur : Hadjila, Nassira, Layachi, Faouzi, Yasmina, Messaad, Khadidja, Toufik et Kenza ;

A mes neveux et nièces : Hiba, Abdou, Hannane, Adem et la petite princesse Bassma ;

A ma belle famille «Tata Nassima et Oncle Akli » à qui j'exprime toute ma gratitude,

Spécialement à « Simou » mon cher mari à qui j'exprime profonds sentiments de respect et de considération. Auprès de laquelle j'ai toujours eu la chance de trouver soutien, encouragements, réconfort et conseils.

A mon binôme koukou et sa famille.

A tous mes amis(es):Houda, Yasmine, Many, Zizette, Elkheir et Tony;

A Tous l'équipe de laboratoire 16 sur tout la star de labo Fifi japonaise.

Sans oublier tous mes camarades de promotion Génie des polymères 2017-2018

«Malgré les nuits noire y'a toujours un espoir qui brille quelque part »

Fairouz

Liste des abréviations

Abs : Absorbance.

ADEME: Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.

ATG : analyse par thermogravimétrie.

d : Distance inter-foliaire.

DRX : Diffraction des rayons X.

E : Module de Young.

HNT: Halloysite.

HV : Hydroxy valérate.

IC: Indice carbonyle.

ICI : Imperial Chemical Industries.

IS : Indice de scissions.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

M : Masse molaire viscosimétrique.

PCL : Poly (ϵ -caprolactone).

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PHB : Poly3-hydroxybutyrate.

PHV : Poly3-hydroxyvalérate.

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

PHV: Poly3-hydroxyvalérate.

PLA: Poly acide lactique.

PP: Polypropylène.

PVOH: poly (alcool vinylique).

Tg : Température de transition vitreuse.

UV : Ultra violet.

η : Viscosité intrinsèque.

η_r : Viscosité relative.

η_{sp} : Viscosité spécifique.

X_c : Taux de cristallinité.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Grandes classes des biopolymères.

Figure I.2 : Structure chimique de PHA.

Figure I.3 : Structure chimique du PHBV.

Figure I.4: Différents types de nanocharges.

Figure I.5 : Structure schématique d'un nanotube d'halloysite.

Figure I.6: Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides

Chapitre II

Figure II.1: Structure chimique du PHBV.

Figure II.2: Halloysite (HNT).

Figure II.3 : Mini-extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modele 2005.

Figure II.4 : Dispositif expérimental.

Figure II.5: Schéma d'un viscosimètre capillaire.

Chapitre III

Figure III.1 : spectre IRTF du PHBV vierge.

Figure III.2 : Spectres IRTF du PHBV et du PHBV/HNT dans les régions : a) 3600-2600 cm^{-1} , b) 1900-1500 et c) 1000-400 cm^{-1} .

Figure III.3 : Spectres UV-visible du PHBV et PHBV/HNT.

Figure III.4: Diagrammes DRX du PHBV et du nanobiocomposite PHBV/HNT.

Figure III.5 : Spectres IR-TF de PHBV avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillé à 37 °C dans les régions : a) 1800-1600 cm^{-1} , b) 3100-2800 cm^{-1} et d) 700-500 cm^{-1} .

Figure III.6 : Spectre IRTF d'HNT.

Figure III.7 : Spectres IR-TF de PHBV/HNT avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillé à 37 °C dans les régions : a) 1800-1600 cm^{-1} , b) 3100-2800 cm^{-1} et d) 700-500 cm^{-1} .

Figure III.8 : Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillé à 37 °C.

Figure III.9 : Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV/HNT avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillé à 37 °C.

Figure III.10 : Variation de la viscosité de PHBV avant l'hydrolyse en fonction de la concentration.

Figure III.11 : Variation de la viscosité de PHBV après 30 jours de l'hydrolyse en fonction de la concentration.

Figure III.12: Variation de la viscosité de PHBV/HNT avant l'hydrolyse en fonction de la concentration.

Figure III.13: Variation de la viscosité du PHBV/HNT après 30 jours d'immersion en fonction de la concentration.

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du PHBV utilisé.

Tableau II-2 : Composition massique et code des différentes formulations.

Chapitre III

Tableau III.1: Evolution de l'indice de carbonyle en fonction de temps d'immersion.

Tableau III.2: Les Taux de cristallinités du PHBV en fonction de temps d'immersions.

Tableau III.3 : Résultats de mesure de la viscosité du PHBV vierge avant immersion.

Tableau III.4 : Résultats de mesure de la viscosité du PHBV après 30 jours d'hydrolyse.

Tableau III.5: Résultats de mesure de la viscosité du PHBV/HNT avant l'hydrolyse.

Tableau III.6: Résultats de mesure de la viscosité du PHBV/HNT après 30 jours d'immersion.

Tableau III.7: Récapitulatif des mesures de la viscosité et la masse molaire des différentes formulations.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les nanobiocomposites, Biopolymères et argiles	
I.1. Généralités sur les biopolymères.....	4
I.1.1 Définitions d'un biopolymères biodégradables.....	4
I.1.2 Différentes familles des biopolymères.....	4
I.1.3. Polyhydroxyalcanoates.....	5
I.1.4. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate) (PHBV).....	6
I.1.4.1. La synthèse du poly (3-hydroxybutyrate-co-« hydroxyvalerate) PHBV.....	7
I.1.4.1.1 Synthèse chimique du PHBV.....	7
I.1.4.1.2 Propriétés du PHBV.....	8
I.1.5. Applications du PHBV.....	9
I.2. Nanocomposites.....	10
I.2.1 Argiles.....	10
I.2.1.1. Définition d'une argile.....	11
I.2.1.2. Halloysite.....	12
I.2.1.3. Structure et morphologie de l'halloysite	13
I.2.1.4. Propriétés et applications de l'argile.....	15
I.3 Les modes de vieillissement des polymères.....	16
I.3.1 Définition.....	16
I.3.2. Différents types de vieillissement.....	16
I.3.2.1. Vieillissement physique.....	16
I.3.2.2. Vieillissement chimique.....	17
I.4. Tests de vieillissement accéléré.....	17
I.5. Effets du vieillissement sur les polymères.....	17
I.6.Hydrolyse.....	18

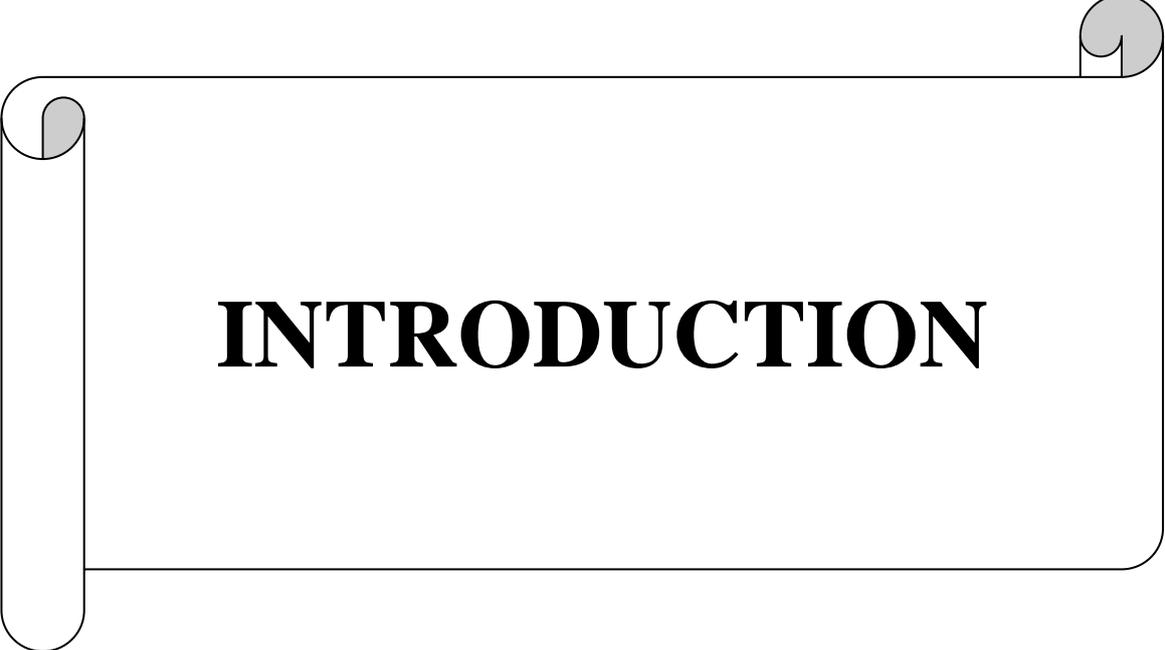
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Matériaux utilisés.....	25
II.1.1. Le Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate acide) (PHBV)	25
II.1.2. L'hallyosite.....	26
II.2. Produit chimique.....	27
II.3. élaboration des formulations PHBV et de nanobiocomposites PHBV/hallyosite par extrusion.....	27
II.4. Préparation des films à base de PHBV/Nanocharges en solution.....	28
II.5. Hydrolyse des échantillons nanobiocomposites à base de PHBV.....	29
II.6. Techniques de caractérisation.....	29
II.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	29
II.6.2 Indice des carbonyles.....	30
II.6.3 Spectroscopie UV-visible	30
II.6.4 Diffraction des Rayons X (DRX).....	31
II.6.5 Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$	31
II.6.5.1 Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.....	32

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des films à base de PHBV et PHBV/HNT préparés par voie solvant....	35
III.1.1 Analyse par IRTF.....	35
III.1.2. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	38
III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	39
III.2. Etude des effets du vieillissement par hydrolyse dans l'eau distillée à 37 °.....	40
III.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF.....	40
III.2.1.1. PHBV.....	40
III.2.1.2. Nanobiocomposite PHBV/HNT	45
III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	46
III.2.3. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.....	48
III.2.3.1. PHBV.....	48

III.2.3.2. Nanobiocomposite PHBV/HNT.....	50
Conclusion et perspectives.....	56



INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les polymères biodégradables constituent aujourd'hui, un domaine de recherche très actif sur les plans scientifique et technologique pour au moins deux raisons essentielles: la première raison est justifiée par le souci de préservation de l'environnement et la deuxième concerne la valorisation des matières naturelles renouvelables en remplacement des ressources fossiles non seulement en voie d'épuisement, mais également polluantes [1,2].

Dans cette optique, les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent représenter une alternative intéressante aux matières plastiques pétrochimiques, notamment dans certains domaines d'activités tels que les emballages alimentaires, le bâtiment, l'agriculture et le biomédical. Les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Toutefois, pour certaines applications industrielles, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes. En outre, ces biopolymères restent peu compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels issus de la pétrochimie à cause d'un déficit remarquable de certaines propriétés fonctionnelles (faible tenue thermique, propriétés mécaniques et barrières limitées) [3,4]. De plus, durant la transformation, ces biopolymères sont sensibles à la dégradation thermomécanique induisant une diminution de la masse molaire [5]. Il apparaît donc nécessaire de faire appel à la nanotechnologie pour améliorer les propriétés de ces biopolymères pour en faire des matériaux pleinement compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels.

L'incorporation en faibles quantités (1-5% en masse) de certains types de nanoparticules minérales permet d'accroître la stabilité thermique et d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières et la tenue au feu de nombreux polymères thermoplastiques [6,7]. Récemment, la littérature scientifique rapporte l'utilisation de nanotubes d'Halloysite (HNT) comme nanoparticules dans certains polymères comme le polypropylène, le polyamide, les résines époxydes, etc. [8,9]. L'avantage d'utiliser des nanotubes d'Halloysite par rapport aux autres types d'argiles s'appuie sur l'incorporation directe de l'HNT sans modification chimique préalable [10]. De plus, la surface de l'HNT comporte des siloxanes et quelques groupements hydroxyles susceptibles de créer des interactions chimiques avec des matrices biopolymères pouvant induire une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice.

D'un point de vue industriel, l'Halloysite est disponible en grande quantité en Algérie où elle est extraite du gisement de Djebel Debbagh dans la région de Guelma dans l'Est algérien. Si le gisement d'argile est effectivement dominé par l'Halloysite qui représente

certes, un potentiel économique très important pour la région, il n'en demeure pas moins que l'utilisation de l'HNT est restreinte à l'industrie des céramiques ou comme des charges dans la fabrication du papier et des peintures. C'est pourquoi, il est très intéressant d'élargir le champ d'application de l'Halloysite algérienne comme nanocharge minérale dans le but de renforcer les propriétés fonctionnelles des matériaux polymères biosourcés et/ou biodégradables fortement demandés dans certains secteurs industriels, entre autres, le biomédical et l'emballage; ce qui pourrait constituer au demeurant un créneau important pour la valorisation de l'Halloysite algérienne dans la nanotechnologie des matériaux polymères.

Additivement aux applications intéressantes des nanocomposites, il y a lieu cependant de tenir compte également de leur durabilité, particulièrement lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions d'utilisation sévères notamment aux UV, à la thermooxydation et au vieillissement hydrothermique en raison du problème de la dégradation qui reste l'un des obstacles majeurs à l'utilisation de ces matériaux polymères. 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 étude.

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets du vieillissement hydrolytique sur les propriétés de nanocomposites à base de PHBV et HNT incorporée au taux de charge de 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 aux nanocomposites et enfin la troisième sur le vieillissement des polymères.

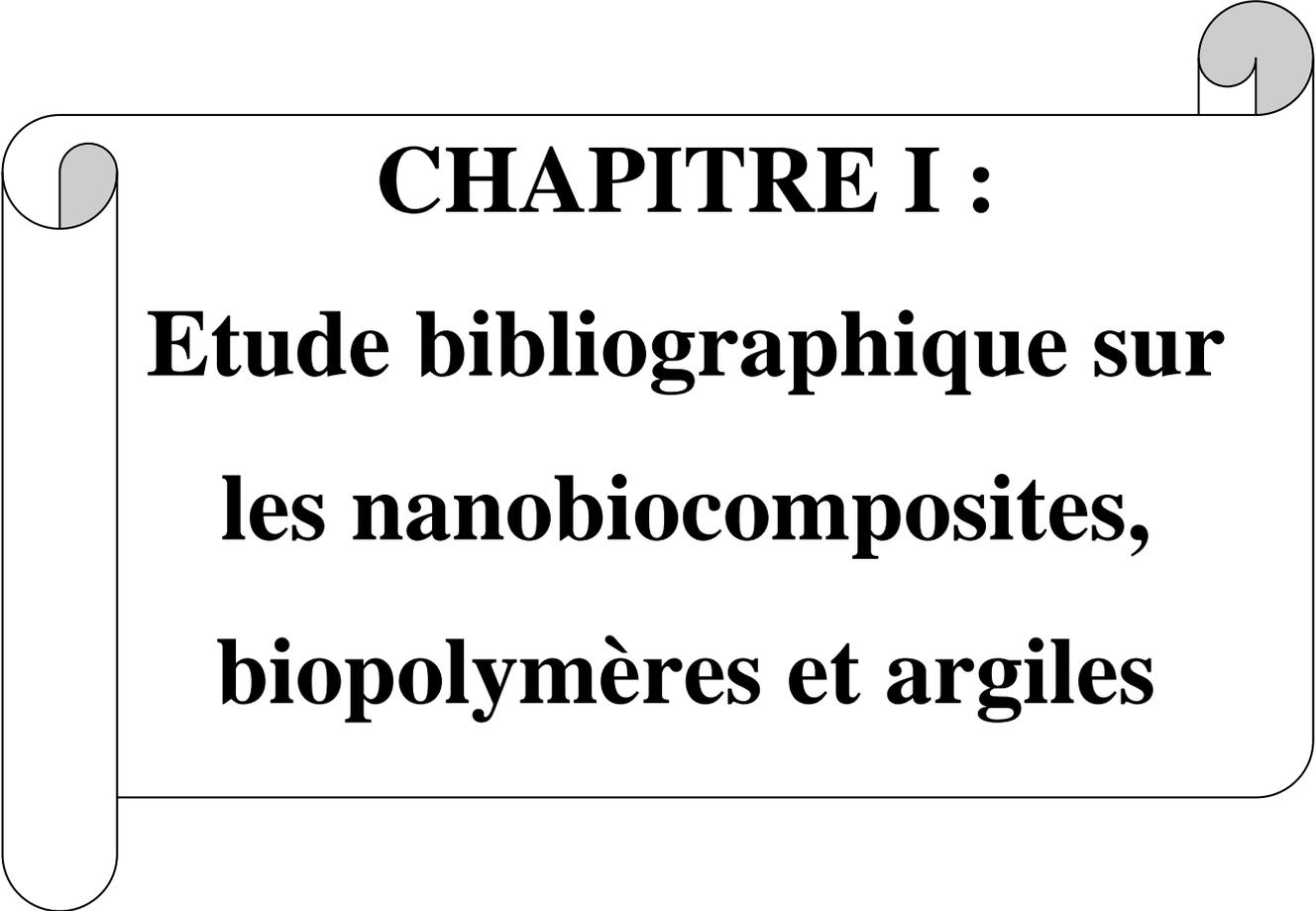
Le second chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films et leur vieillissement ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (DRX, UV-Vis, IRTF, viscosimétrie etc.).

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

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

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641,2003 .
- [2] L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Medric, M. Kaci, Y. Grohens, Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1357-1365,2010.
- [3] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842–851. 2013.
- [4] P. Bordres « Nano-biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalkanoates et montmorillonites », Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 29 novembre 2007.
- [5] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoateblends. *Eur Polym J* , 48,1110–1117, 2012.
- [6] N. Galego, C. Rozsa , R .Sánchez, J .Fung, Analí a Vázquez , Santo Tomás J. Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. *Polym Test* ,19,485–492,2000.
- [7] L. Zaidi « Etude da la durabilité des matériaux nanocomposites polylactide/argile dans différents environnements », Université A Mira-Bejaia (Algérie) et de l'Université de Bretagne –sud (France) ,21 Juin 2011.
- [8] D. Mingliang, G. Baochun .T hermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene) », *European Polymer Journal* 42,1362–1369, 2006.
- [9] M. Du, B. Guo, D. Jiab, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*, 59, 574–582,2010.
- [10] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M.N. Ahmad Fauzi, A. Abu Bakar, Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polymer Testing*, 27, 841–850,2008.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll's body.

CHAPITRE I :
Etude bibliographique sur
les nanobiocomposites,
biopolymères et argiles

Chapitre I :

Etude bibliographique sur les nanobiocomposites, biopolymères et argiles

I.1 Généralités sur les biopolymères

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, telles que la disparition progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années[1]. La définition du terme biopolymères est souvent sujette à controverse et il n'y a pas de distinction claire entre les « biopolymères », les « bioplastiques » et les « polymères biosourcés ». Les biopolymères sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables. En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables [1,2].

Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leurs caractères biocompatibles, biodégradables, biorésorbables et perméables à la vapeur d'eau. Leurs utilisations en substitution aux polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés [1].

I.1.1 Définitions d'un biopolymères biodégradables :

Selon l'UIPAC, Les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [1,3, 4].

I.1.2 Différentes familles des biopolymères

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Averous L. et al ont proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories présentées dans le Tableau II :

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

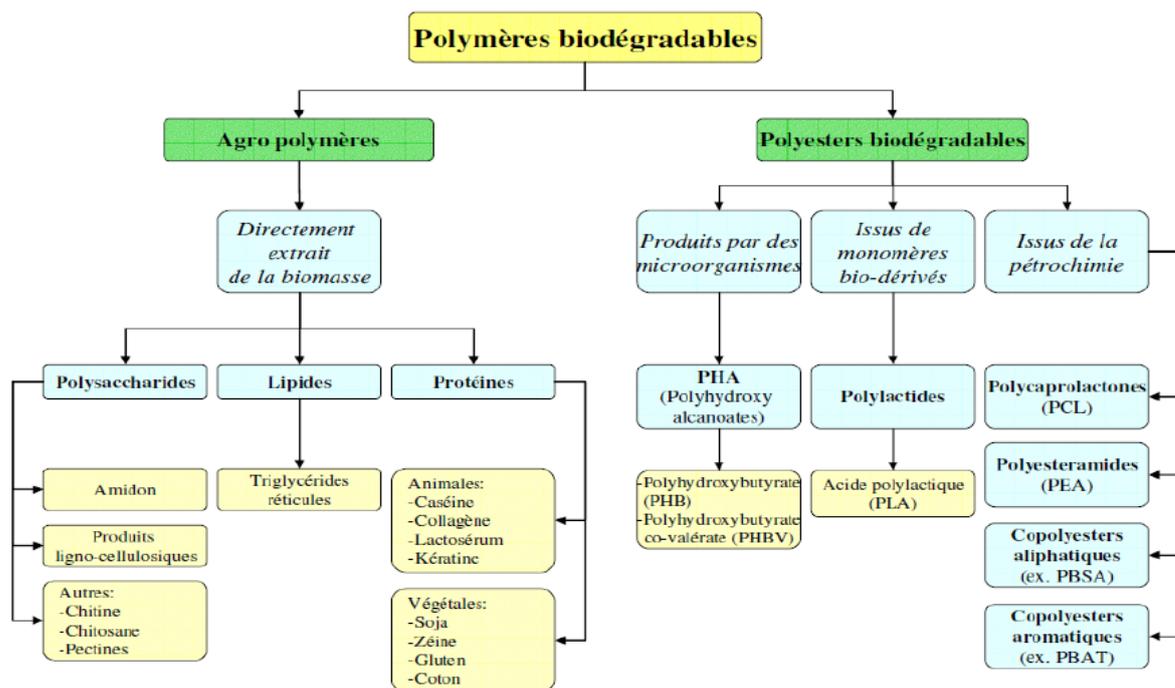


Figure I.1:Grandes classes des biopolymères [5].

I.1.3. Polyhydroxyalcanoates :

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) font partie, avec le polylactide (PLA), des polymères biosourcés et biodégradables les plus étudiés à l'heure actuelle et représentent 2,4 % de capacités

mondiales de production de bioplastiques en 2017, soit un peu plus de 45 000 tonnes [6]. Les PHA sont une famille de polyesters aliphatiques biodégradables.

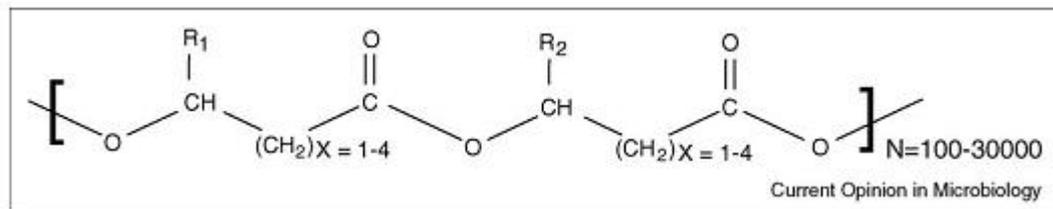


Figure I.2 : Structure chimique de PHA.

Les copolymères de PHA (figure 2) varient dans le type et la proportion de monomères, et sont en général aléatoire dans l'ordre. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou P (3HB-co-3HV) est basée sur un agencement aléatoire de deux monomères avec R_1 = méthyle et avec R_2 = éthyle. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) est constitué de deux monomères avec R_1 = méthyle et R_2 = propyle.

I.1.4. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) (PHBV) :

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI). Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque, sont reliés par des liaisons ester, l'épine dorsale du polymère est constitué d'atomes de carbone et l'oxygène. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxybentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et d'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation : de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, de la température de transition vitreuse et de la résistance à la traction. Cependant, la résistance au choc est réduite [7]. Le P (3HB-Co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la production des matériaux plastiques biodégradable, car il est plus souple et plus facile à traiter [8].

La structure chimique du PHBV est montrée sur la figure suivante :

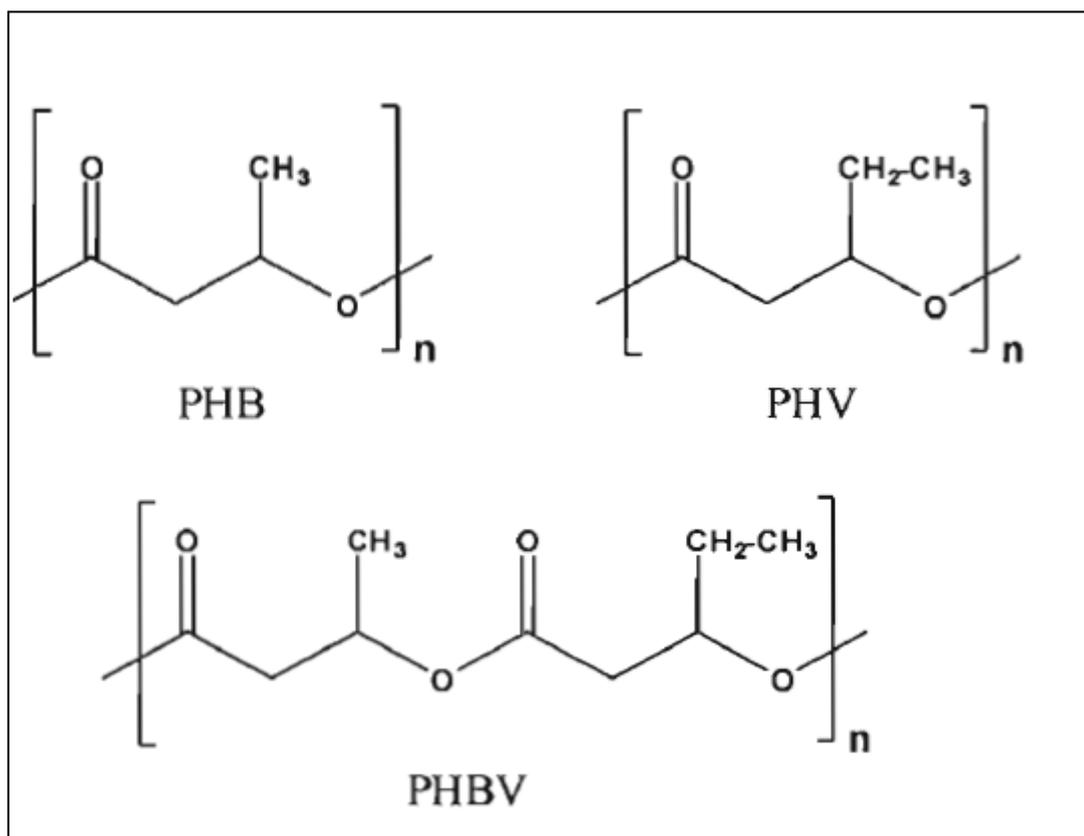


Figure I.3 : Structure chimique du PHBV.

I.1.4.1. La synthèse du poly (3-hydroxybutyrate-co-« hydroxyvalerate) PHBV :

I.1.4.1.1 Synthèse chimique du PHBV :

La majorité des PHA peut être chimiquement synthétisée à partir des lactones substituées appropriées. La polymérisation par ouverture de cycle des lactones est généralement effectuée avec du zinc ou de l'aluminium comme catalyseur, avec de l'eau comme Co-catalyseur. Plusieurs itinéraires alternatifs ont et également étudiés, par exemple le PHBV peut être produit par la polymérisation du butyrolactone et du vale-rolactone favorisée par un catalyseur oligomère d'aluminoxane. Plus récemment, plusieurs études ont démontré la possibilité de produire les PHA par la polymérisation par ouverture de cycle des lactones catalysée par des enzymes comme voie d'élaboration plus environnementale que la précédente. Concernant la stéréochimie, les PHA synthétique peuvent être presque identique aux biopolymères bactériens correspondants et ceci fait que ces matériaux ont un excellent comportement de biodégradation [9].

En raison de la spécificité de la synthèse des PHA, l'itinéraire de la biosynthèse ne permet pas beaucoup de contrôle de la composition et de la structure dans les copolyesters de PHA. En

revanche, la synthèse chimique peut permettre un meilleur contrôle de la structure et de la composition finale des polyesters. Cependant, la biosynthèse de PHA mené a des poids moléculaires beaucoup plus élevées en comparaison avec ceux obtenus suivant des méthodes chimiques. Ainsi, bien qu'académiquement intéressant, du aux coûts élevés des lactones monomères les homologues synthétiques des PHA bactériens sont peu susceptibles d'être concurrentiels avec les PHA produits par fermentation. D'ailleurs, puisque la biosynthèse de PHA est conduite par des micro-organismes développés dans un soluté.

Contenant des ressources renouvelables telles que l'amidon, le glucose, les acides gras, et même les nutriments en eaux usées résiduelles à 30,37 °C et à pression atmosphérique, c'est évidemment une méthode de production plus favorable à l'environnement et plus viable.

I.1.4.1.2 Propriétés du PHBV

➤ **Propriétés thermiques et physico-chimiques :** En jouant sur la composition des PHA, suivant la nature des microorganismes et des conditions de croissance, il est possible de faire varier notablement leurs propriétés thermiques .En effet, plus la longueur de groupe R augmente, plus la mobilité des chaînes augmentent diminuant ainsi les températures de transition telles que la température de transition vitreuse ou la température de fusion. Dans le cas du PHBV, sa température de fusion diminue en fonction du taux de HV [10]. Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de copolymère HV. La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est-à-dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [11.12].

En raison de la spécificité de la synthèse des PHA, l'itinéraire de la biosynthèse ne permet pas beaucoup de contrôler de la composition et de la structure dans les copolyesters de PHA. En revanche, la synthèse chimique peut permettre un meilleur contrôle de la structure et de la composition finale des polyesters. Cependant, la biosynthèse de PHA mené a des poids moléculaires beaucoup plus élevées en comparaison avec ceux obtenus suivant des méthodes chimiques. Ainsi, bien qu'académiquement intéressant, du aux coûts élevés des lactones monomères les homologues synthétiques des PHA bactériens sont peu susceptibles d'être concurrentiels avec les PHA produits par fermentation. D'ailleurs, puisque la biosynthèse de PHA est conduite par des micro-organismes développés dans un soluté.

Contenant des ressources renouvelables telles que l'amidon, le glucose, les acides gras, et même les nutriments en eaux usées résiduelles à 30,37 °C et à pression atmosphérique, c'est

évidemment une méthode de production plus favorable à l'environnement et plus viable économiquement

- **Propriétés mécanique :** Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression), favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage par exemple .Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [13]. Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile. La température de fusion diminue en fonction du taux de HV. L'utilisation de PHBV à la place de l'homopolymère PHB est souvent justifiée par l'amélioration des propriétés mécaniques, due à l'incorporation d'unités 3HV. En effet, le PHB est un matériau qui possède un module de Young et une résistance mécanique à la rupture proche du PP, mais il reste peu déformable et cassant.L'insertion d'unités 3HV conduit à un changement notable des propriétés mécaniques, qui se traduit par une augmentation de la ductilité et une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young [14].

I.1.5. Applications du PHBV :

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

- **En médecine et pharmacie**

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [17].

- **En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser

la croissance des jeunes plantes au printemps. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [17].

➤ **En emballage**

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 [17].

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, on peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [17].

I.2. Nanocomposites :

Par contraste avec les microcomposites conventionnels à matrice polymère, où les dimensions typiques des charges sont de l'ordre du micromètre, le passage aux échelles de tailles nanométriques dans les nanocomposites implique deux paramètres : l'accroissement considérable de la surface d'interface et la réduction, à fraction volumique de renfort identique, des distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice. Dans ces systèmes, la dispersion des charges et les interactions locales entre matrice et renfort aboutissent à des propriétés supérieures à celles de leurs équivalents microcomposites, et ce même à de faibles fractions d'éléments renforçants. Ces avantages se manifestent aussi bien dans la tenue au feu, dans les propriétés barrières que dans les propriétés mécaniques ultimes du matériau.

Le terme nanocomposite désigne un matériau multiphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique, i.e. la charge possède au moins une dimension de taille nanométrique (inférieure à 100 nm), la matrice pouvant être métallique, céramique ou polymère [18]. Les charges les plus utilisées sont les argiles, notamment celles de la famille des phyllosilicates. L'utilisation d'argiles modifiées organiquement dans une matrice polymère a été proposée pour la première fois par Carter *et al.* [19] pour augmenter la rigidité d'élastomères. En 1961, Blumstein est le premier à rapporter l'élaboration d'un nanocomposite par intercalation

du monomère vinyle dans la montmorillonite [20] ; il obtient ainsi un système intercalé après polymérisation *in situ*. Deux ans plus tard, Greenland a utilisé le poly (alcool vinylique) (PVOH) pour mettre en évidence la possibilité d'intercaler un polymère directement dans l'argile en passant par une solution aqueuse [21].

En 1976, Fujiwara et Sakamoto déposent un brevet pour l'utilisation d'argiles modifiées par des sels d'ammonium dans des matrices polymères hydrophobes [22]. Quelques années après, Toyota dépose le premier brevet pour la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques en présence d'argile [23].

Les biopolymères possèdent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux. Cependant, ils présentent de faibles propriétés telles que mécaniques, thermiques,...etc., ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. C'est pour cela que l'ajout de nanocharges d'argile apparait comme un atout intéressant pour l'élargissement de leurs applications, on obtient ainsi des bionanocomposites, caractérisés par de nouvelles propriétés.

I.2.1 Argiles

I.2.1.1. Définition d'une argile

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilo", "Argos" qui veut dire blanc, ou du latin «argilo» ; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [24].

En terme chimie, les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, une grande famille de minéraux alumino-silicatés, se présentent en très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets infinis, bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires [25, 26].

Ces feuillets ou lamelles sont 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) [27].

Il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme, qui est le rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre, de la charge incorporée. Les principaux types de nanocharge rencontrés sont :

- ✓ **Les nanosphères** : particules isodimensionnelles, généralement sphériques, dont les trois dimensions sont d'ordre nanométrique (3D). Ces renforts favorisent la transparence du matériau final. Exemple : les billes de silices.

- ✓ **Les nanotubes ou nanofibres** : particules à deux dimensions nanométriques (2D), la troisième étant beaucoup plus grande. Formant des tubes creux ou des fibres, ces matériaux conduisent à des propriétés de rigidité exceptionnelles. Exemples : les nanotubes de carbone, la sépiolite ou encore l'halloysite.
- ✓ **Les silicates en feuillets** : particules caractérisées par une seule dimension d'ordre nanométrique (1D). Présentées sous forme de feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur et de plusieurs centaines en longueur et largeur. Ces charges améliorent notamment les propriétés barrières du matériau. Exemples : les montmorillonite, le kaolin et les phosphates de métaux de transition.

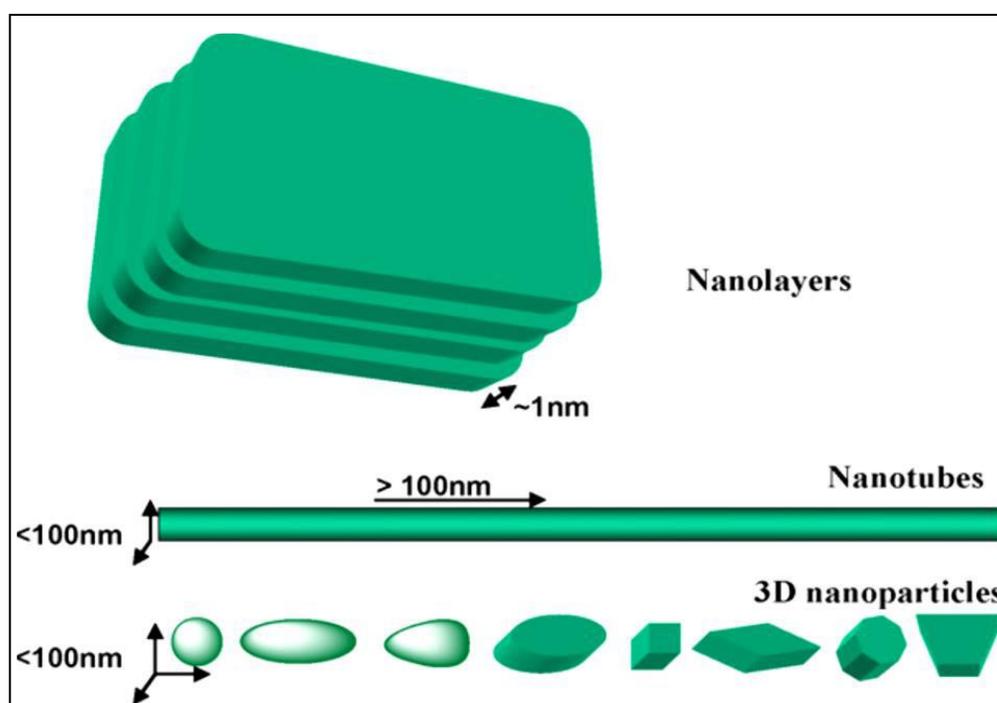


Figure I.4: Différents types de nanocharges. [28]

I.2.1.2. Halloysite :

Connues depuis l'antiquité, les argiles et plus particulièrement la famille des silicates lamellaires ou phyllosilicates sont parmi les plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Ils sont utilisés que ce soit dans le domaine de la poterie, des industries du papier, de la céramique, du ciment ou encore dans le domaine des polymères. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos, dérivé d'argos qui signifie blanc [29].

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile ; le terme englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie, la définition dépend de la discipline concernée. Historiquement, le terme argile correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2 μm dans une roche caractérisée par un comportement plastique [30].

Chimiquement, les argiles sont des roches sédimentaires de la famille des silicates, composées de minéraux argileux, les aluminosilicates, plus ou moins hydratés et présentant une structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse [31].

L'halloysite a été décrite pour la première fois en 1826 par P. Berthier, comme étant une argile minérale de la famille des kaolinites [32]. Son nom vient du baron belge et géologue Jean-Baptiste d'Omalius d'Halloy (1789-1875), qui l'a trouvée dans les dépôts zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération hydrothermale de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de surface de l'écorce terrestre. Elle peut être aussi de nature sédimentaire, résultat du dépôt de kaolinites primaires dans des fosses de sable [33].

- L'intérêt que suscite les nanotubes d'halloysite auprès des chercheurs ne cesse de croître cela est expliqué par les nombreux avantages qu'elle présente.

- Les nanotubes d'halloysite naturelle peut couteux ;
- Facilement disponible en quantité ;
- Respectueux de l'environnement, sur et facile a traiter ;
- Ils ne s'agglomèrent se qui les rend idéals pour une utilisation dans la fabrication électronique et autre céramique high-tech-applications composites.

I.2.1.3. Structure et morphologie de l'halloysite

L'halloysite est une argile de type 1:1 formée de tétraèdres de Si-O et d'octaèdres d'Al-OH. La structure chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, la dickite ou encore la nacrite ; la différence étant la présence d'une couche d'eau entre ses feuillets. Sa formule empirique est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$, ses principaux éléments chimiques constitutifs sont l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%). Le minéral se présente sous deux formes : une forme hydratée, où la distance interbasale est de 1 nm et une forme déshydratée (métahalloysite) avec un espacement de 0,7 nm (qui correspond à celui de la kaolinite). Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite (10 Å) se déshydrate irréversiblement pour donner la métahalloysite (7 Å) [34].

Il est quasiment impossible de manipuler l'halloysite (10 Å) sans altérer sa composition en eau, néanmoins la déshydratation n'est totale qu'à 400°C et à 550°C sa structure commence à disparaître [35].

La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction des interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents permettant leur enroulement en tubes [36].

Cet enroulement vient corriger un défaut dans la structure de l'halloysite, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique.

L'halloysite se présente sous trois formes différentes : sphères, plaques et cylindres. Cette variation de forme est due à la structure cristalline, la composition chimique et l'effet de la déshydratation [37].

De ces trois formes, la plus répandue est celle de cylindres creux (Figure I. 5), d'où son abréviation en anglais HNTs (halloysite nanotubes). Ses dimensions sont, généralement : un diamètre intérieur de 1-30 nm, un diamètre extérieur de 30-50 nm et une longueur comprise entre 10 et 200 µm [37].

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches à l'intérieur des nanotubes et les externes qui se situent à la surface des nanotubes. En raison de cette structure multicouche, une majorité des groupes hydroxyles sont des groupes internes et seule une faible proportion sont situés à la surface. La surface de l'halloysite est, par conséquent, principalement composée de liaisons Si-O-Si. La densité des groupes hydroxyles étant beaucoup plus faible dans l'halloysite que dans le cas d'autres silicates tels que les kaolinites ou les montmorillonites [37]. Son utilisation dans le domaine des nanocomposites à matrice polymères, semble très prometteuse pour des propriétés de renforcement, en remplacement des nanotubes de carbone (CNTs), dont le risque toxicologique est très étudié, synthétiques et donc beaucoup plus chers.

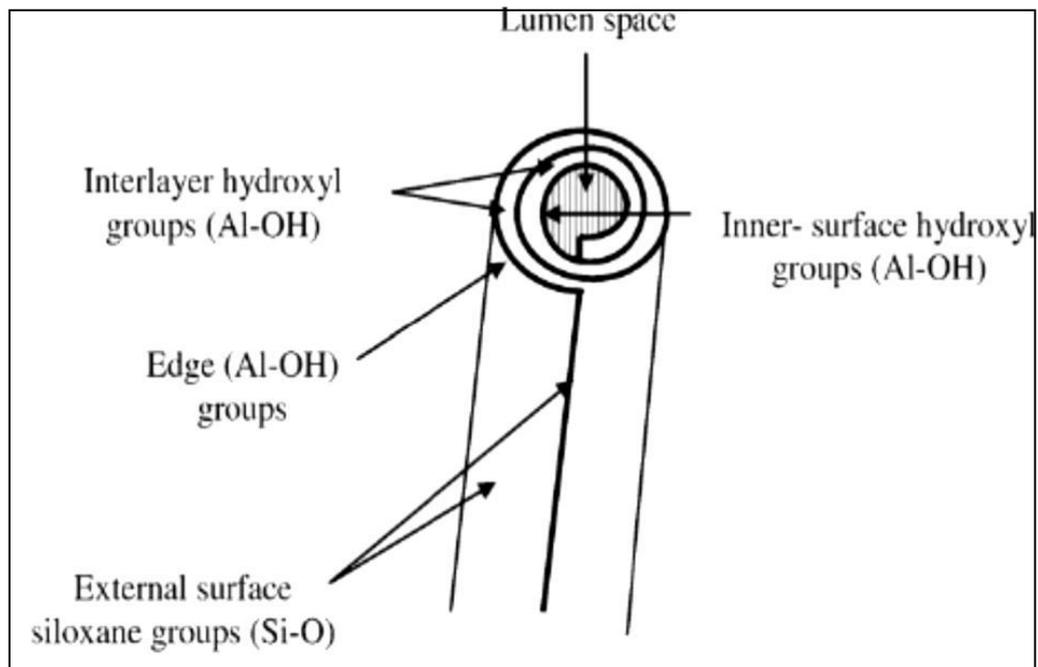


Figure I. 5 : Structure schématique d'un nanotube d'halloysite. [38]

I.2.1.4. Propriétés et applications de l'argile

La structure tubulaire unique de l'halloysite, associée à sa nature chimique, lui confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes, parmi lesquelles on citera [37,39 ,40] :

- Biocompatibilité ;
- Surface spécifique de l'ordre de 50-60 m²/g ;
- Facteur de forme important de l'ordre de 10-50 ;
- Grande porosité avec un volume poreux global de 1,25 ml/g en moyenne ;
- Faible charge de surface et une surface chargée négativement (pour des pH de 6-7) et une surface interne chargée positivement (pour un pH en-dessous de 8,5).

Ces différentes propriétés offrent à l'halloysite un vaste domaine d'applications [40,41] :

- Domaine biomédical : l'halloysite est utilisée dans des systèmes de délivrance contrôlée de médicaments, des pansements intelligents et aussi comme marqueurs de cellules cancéreuses ;
- Lutte anti corrosion : l'halloysite sert au transport et à la diffusion d'inhibiteurs de corrosion ;
- Dépollution : utilisée pour l'adsorption de teintures et de métaux lourds comme le plomb ou le chrome ;
- Nanocomposites polymères : utilisée sous forme de nanocharges dans des matrices polymères, l'halloysite améliore de nombreuses propriétés du module de Young à la stabilité thermique en passant par la réaction au feu.

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 la littérature.

I.3.1. Définition

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant une modification de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition [42].

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 [43].

I.3.2 Différents types de vieillissement

I.3.2.1 Vieillissement physique

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce

dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique [43].

I.3.2.2 Vieillissement chimique

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

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation : la concentration en oxygène, en eau, l'intensité lumineuse et le débit de dose des radiations ionisantes etc. La température et le temps ne sont jamais des causes de vieillissement. En l'absence d'autres facteurs influents, c'est l'instabilité propre du matériau qui cause l'évolution, la température ne faisant qu'accélérer les cinétiques. Cette classification peut se révéler ambiguë, mais classifier des processus en fonction des principaux mécanismes réactionnels (par exemple réactions d'oxydation, réaction d'hydrolyse, etc.) ou des conséquences de ces réactions à l'échelle macromoléculaire (par exemple réactions de coupure, de soudure, de modification des groupements latéraux) peut faciliter la compréhension [43].

I.4. Tests de vieillissement accéléré

Vu que l'étude de la durabilité d'un matériau polymère nécessite souvent un laps de temps très lents, dans les conditions de vieillissement naturel [44]. L'accélération du phénomène de vieillissement permet d'obtenir à des résultats en un temps raisonnable dans le but de prédire la durée de fonctionnalité d'un matériau sous les conditions réelles d'utilisations. L'accélération peut être provoquée par la chaleur, la lumière UV, ou un rayonnement d'énergie élevée (rayon gamma). Les conditions qui sont le plus souvent manipulées sont les radiations, la température et l'humidité [45].

I.4. Effets du vieillissement sur les polymères

Ces différents types de vieillissement auront des impacts surtout sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères, les plus importants sont [46]:

- Diminution de la contrainte à la rupture ;
- Changement du comportement mécanique ;
- Evolution de la rigidité ;
- Coloration ou décoloration de la matière ;
- Craquelures en surface, farinage.

I.5. 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 [43].

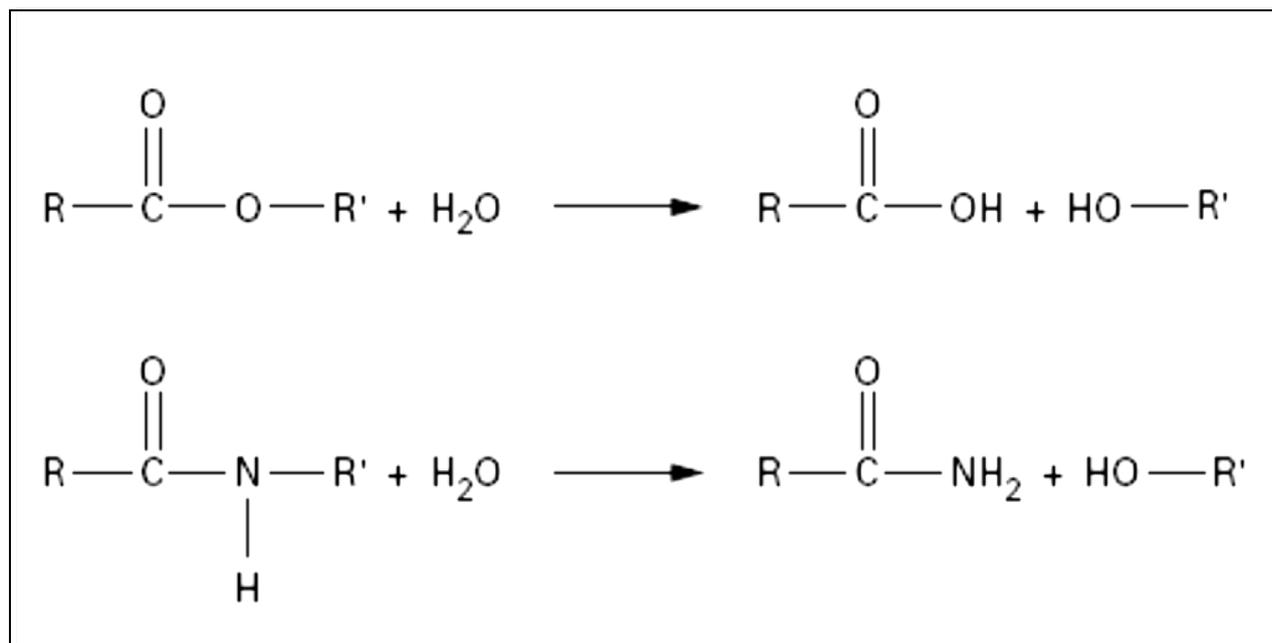


Figure 6: Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [47].

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

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

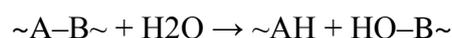
Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles et entraînent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

La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation.

Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents [43]. On distingue deux cas :

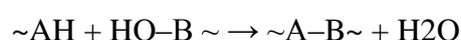
➤ **Hydrolyse non réversible**

On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne. On peut alors écrire [43]:



➤ **Hydrolyse réversible**

Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux de, la réaction de condensation doit être intégrée au schéma [43]:



L'hydrolyse des nanoparticules et des microparticules de poly (hydroxybutyrate-Cohydroxyvalerate) a été effectuée par Fernanda Vitoria Leimann et coll [48], Ils ont étudié la morphologie des nano et des microparticules par la microscopie électronique à balayage de pistolet d'émission de champ (FEG-SEM). La cinétique de dégradation du PHBV a été suivie par chromatographie de perméation de gel. L'hydrolyse des nanoparticules de PHBV et des microparticules a été effectuée pendant 50 jours dans des solutions dont le pH a été ajusté à 2.5 et d'autre à 7.0, par des solutions de NaOH (1mole/l) ou de HCL (0.5 mole/l).à deux températures différentes, 4 et 37° C. Le pH des solutions a été surveillé quotidiennement pendant le stockage à l'aide d'un pH mètre. Le PHBV a montré une forte tendance pour la dégradation hydrolytique à 37°C avec une diminution prononcée du poids moléculaire. Après stockage des nanoparticules de PHBV pendant 25 jours à 37°C, Mn et Mw du PHBV ont été réduits jusqu'à 85 et à 80%, respectivement. Les nano et les microparticules de PHBV stockés 4°C ont présentés une réduction de poids moléculaire nettement inférieure.

La possibilité de dégradation du polymère par hydrolyse doit être tenue en compte. Doi et coll [49], ont examiné la dégradation in vitro des films de PHB préparés par voie solvant dans une solution de phosphate à 55 °C et à pH 7.4. L'hydrolyse des films de PHB s'est produite dans toute la matrice du polymère (seulement sur la surface pour la dégradation enzymatique) et les masses molaires ont resté constantes avec le temps d'hydrolyse due au mécanisme de scission de chaîne. Le poids des masses molaires des films de PHB était inchangé pendant 48 jours, tandis que la Mn a diminué de 768 000 à 245 000. Dans la même période, l'épaisseur des films de PHB a grimpé de

65 jusqu'à 75 micromètres, prouvant que l'eau a imprégné la matrice de polymère pendant la dégradation hydrolytique. Considérant que la dégradation hydrolytique du PHB procède relativement lentement, la vitesse de la perte de masse des films des copolymères de PHBV semble être plus rapide.

S. Kennouche et al [50], nanocomposites ont étudié Mélanges de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et de poly (butylène succinate) (PBS) à différents rapports pondéraux (80/20, 50/50 et 20/80 p / p) et PHBV ternaire / PBS /nanocomposites nanotubes halloysite (HNT) ont été préparés par mélange à l'état fondu. Typique des morphologies co-continues et nodulaires ont été obtenues avec les mélanges purs. L'effet de l'agent de compatibilisation PHBV greffé anhydride maléique (PHBV-g-MA) et HNT sur le nodulaire La microstructure et les propriétés thermiques des nanocomposites PHBV / PBS / HNT ont été étudiées. Analyse thermogravimétrique (TGA) et calorimétrie de flux de combustion de pyrolyse (PCFC) a montré une meilleure stabilité thermique et la réaction au feu du PHBV dans les mélanges PHBV / PBS par rapport au PHBV pur.

Yuan et al. [51] a suggéré un protocole de modification de la surface des nanotubes d'halloysite en utilisant le γ -aminopropyltriéthoxysilane (APTES). La modification n'engendre pas seulement un greffage de l'APTES sur l'HNT mais aussi une oligomérisation en se condensant sur lui-même. Un prétraitement de l'HNT avant modification avec de l'APTES peut considérablement améliorer le greffage et les propriétés des nanocomposites polymères/HNT.

Liu et a. [52] ont montré que l'ajout de 1 à 4 % en masse d'HNT (province du Hunan, Chine), améliore significativement les propriétés mécaniques du chitosane (module d'élasticité et résistance en compression).

Références bibliographique

- [1]. M. nadir, préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane ,2013.
- [2]. Briel and L. Vilain, Vers l'agriculture durable. Educagri Editions, 1999.
- [3]. Briel and L. Vilain, Vers. Akiyama et al, 2003
- [4]. H. Leïla, étude de la morphologie et des propriétés de biocomposites Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) /Farine de grignons d'olive thèse, 2016.
- [5]. L. Avérous, E. Pollet. « Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology », Springer-Verlag London. 2012.
- [6]. Européenne bioplast 2017 (NATURE PLAST).
- [7] C.Vasile, G.Zaikov. « Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polmeric Systems » 2012.
- [8]. S.Chanprateep. « Current trends in bioderagadable polyhydroxyalkanoates » Journal of Bioscience and Bioengineering 2010.
- [9]. E. Pollet, L. Averous. Production, Chemistry and Properties of Polyhydroxyalkanoates, LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- [10]. E. L. Siew, N. F. Rajab, A. B. Osman, K. Sudesh, and S. H. Inayat-Hussain, "In vitro biocompatibility evaluation of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymer in fibroblast cells," J. Biomed. Mater.Res., 81, 317–325, 2007.
- [11]. I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman, "Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers†," Biomacromolecules, 6, 580–586, 2005].
- [12]. E. Pollet, L. Averous. Production, Chemistry and Properties of Polyhydroxyalkanoates, LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- [13]. R. Delphine, D. Philippe, Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain, 86, 10, 2004.
- [14]. DZ. Bucci, LB. B. Tavares, I. Sell, "PHB packaging for the storage of food products," Polymer Testing, 24, 564, 2005
- [15]. E. L. Siew, N. F. Rajab, A. B. Osman, K. Sudesh, and S. H. Inayat-Hussain, "In vitro biocompatibility evaluation of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymer in fibroblast cells," J. Biomed. Mater.Res., 81, 317–325, 2007..
- [16]. I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman, "Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers†," Biomacromolecules, 6, 580–586, 2005
- [17]. H. NADIA, R. KA, M. PAQUOT, PH. DUBOIS, « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », Service des Matériaux polymères et composites, Université de Mons

Hainaut (Belgique) ,28 Mars 2006.

[18]. Gloaguen J, Lefebvre J. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. Techniques de l'ingénieur, AM 5205, 2007.

[19]. Carter L.W, Hendricks J.G, Bolley D.S. Elastomer reinforced with modified clay. (assigned to National Lead Co.). United States Patent No. 2,531,396; 1950.

[20]. Blumstein A. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay polymer-complex. Journal of Polymer Science Part A: General Papers 1965; 3:2653–2664.

[21]. Greenland D.J. The adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite. Journal of Colloid Science 1963; 18:647–664.

[22]. Fujiwara S, Sakamoto T. Japan patent. JP-A -51-109998; 1965.

[23]. Kamigaito S.V, Fukushima Y, Doi H. Composite material composed of clay mineral and organic high polymer and method for producing the same.(to Kabushoki Kaisha Toyota Chuo Kenkyushu). United States Patent No. 4,472,538; 1984.

[24]. S. Kouloughli, «Etude expérimentale des mélanges sable bentonite » Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.

[25]. Stéphane JEOL, « Généralités sur les nanocharges lamellaires pour nanocomposites » l'INSA de Lyon, CPE-Lyon Rhodia Engineering Plastics, 2007.

[26]. S. Abend, G. Lagaly, Applied Clay Science, 16, 201, 2000.

[27]. S. Kouloughli, «Etude expérimentale des mélanges sable bentonite » Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.

[28]. Kummar A.P, Depan D, Tomer N.S, Singh R.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. Progress in Polymer Science 2009; 34:479–515.

[29]. Boudchicha M.R. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite. Thèse, Université El-Hadj Lakhder, Batna, 2010.

[30]. Bergaya F, Theng B.K.G, Lagaly G. Handbook of Clay Science, 1st edition. Elsevier Science, 2006, 1246p.

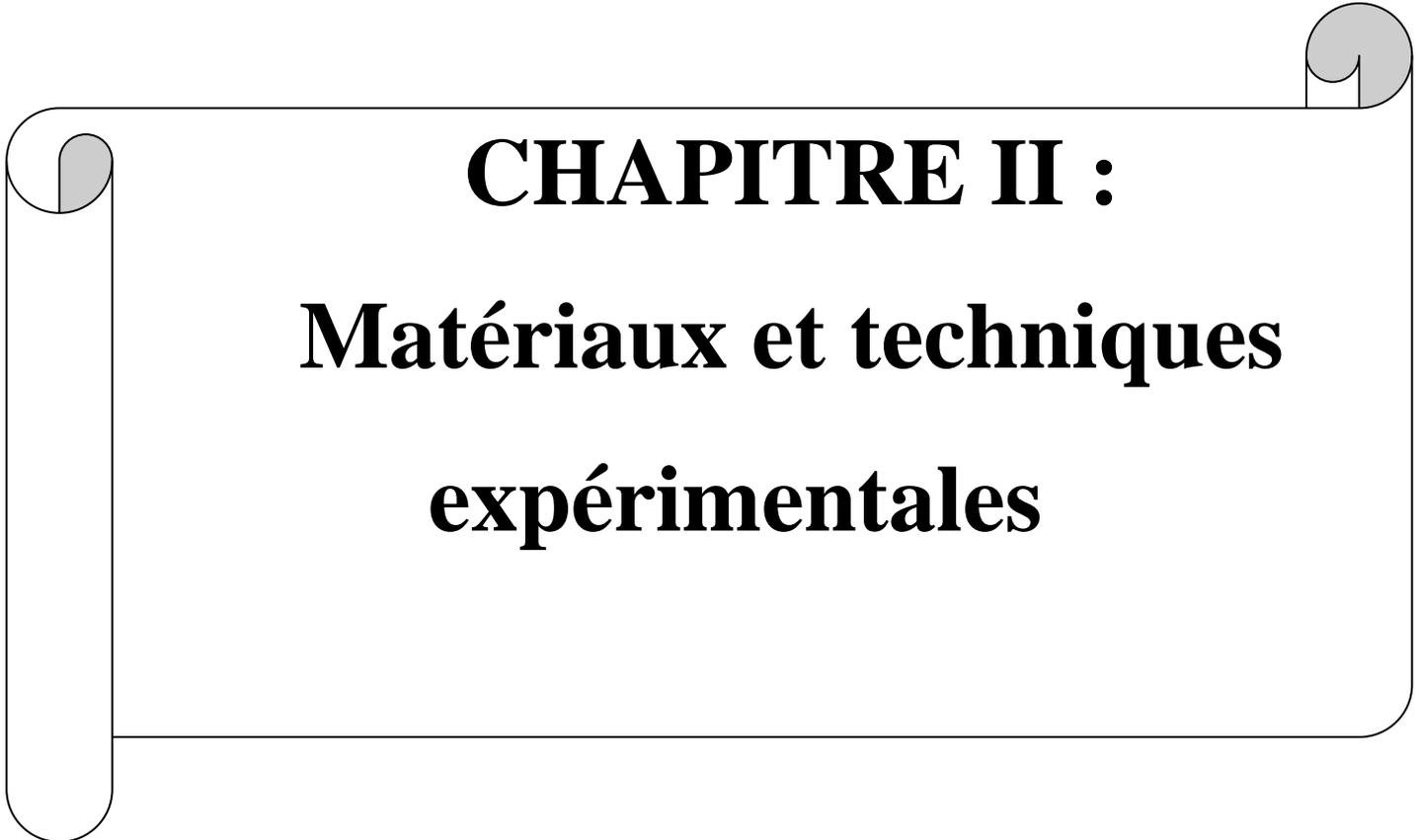
[31]. Durville J, Pothérat P. Géologie. Techniques de l'ingénieur, C204, 1997.

- [32]. Churchman G.J, Carr R.M. The definition and nomenclature of halloysites. *Clays and Clay Minerals* 1975; 23:382–388.
- [33]. Boudchicha M.R. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite. Thèse, Université El-Hadj Lakhder, Batna, 2010.
- [34]. Alexander L.T, Faust G.T, Hendricks S.B, Insley H, McMurdie H.F. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. *American Mineralogist* 1943; 28:1–18.
- [35]. Bordepong S, Bhongsuwan D, Pungrassami T, Bhongsuwan T. Characterization of halloysite from Thung Yai district, Nakhon Si Thammarat province, in southern Thailand. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 2011; 33:599–607.
- [36]. D’après Bates et al Bates T.F, Hildebrand F.A, Swineford A. Morphology and structure of endellite and halloysite. *American Mineralogist* 1950; 6:237–248.
- [37]. Joussein E, Petit S, Churchman G.J, Theng B.K.G, Righi D, Delvaux B. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals* 2005; 40:383–426.
- [38]. Pasbakhsh P, Ismail H, Ahmad Fauzi N.M, Abu Bakar A. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science* 2010; 48:405–413.
- [39]. Pasbakhsh P, Churchman G.J, Keeling J.L. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science* 2013; 74:47–57.
- [40]. Kamble R, Ghag M, Gaikawad S, Panda B.K. Halloysite nanotubes and applications: a review. *Journal of Advanced Scientific Research* 2012; 3:25–29.
- [41]. Rawtani D, Agrawal Y.K. Multifarious applications of halloysites nanotubes: a review. *Reviews on Advanced Materials Science* 2012; 30:282–295.
- [42]. J. Verdu . « Vieillissement physique des plastiques ». *Techniques de l’ingénieur*, 2002.
- [43]. E. Richaud, J. Verdu . « Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation ». *Techniques de l’ingénieur*, 2011.
- [44]. E. Richaud, « Durabilité des géotextiles en polypropylène », thèse de doctorat, école nationale supérieure d’art et métiers. 2006.
- [45]. B. Mortaigne, « Vieillissement des composites (mécanisme et méthodologie d’étude) », *Technique de l’ingénieur*, Réf. AM 5320
- [46]. D. APPERT. « 1 jour, 10 ans, 100 ans... longévité des polymères ». 2007
- [47]. J. Verdu. « Action de l’eau sur les plastiques ». *Techniques de l’ingénieur*, 2000.
- [48]. Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, et coll. *Macromolécules* 1990, 23, 26–31.
- [49]. A. Buzarovska et coll. << poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)/Titanium Dioxide Nanocomposites Degradation Study >> *Journal of Applied Polymer Science*. 2009.

[50]. S. Kennouche et al. Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary. 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

[51]. Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green MER, Hook JM, Antill SJ, Kepert CL. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. *J Phys Chem C* 2008;112:15742–51.

[52]. Liu M, Wu C, Jiao Y, Xiong S, Zhou C. Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering. *J Mater Chem B* 2013;1:2078–89.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

CHAPITRE II :
Matériaux et techniques
expérimentales

Chapitre II**Matériaux et techniques expérimentales**

Ce chapitre a pour objectif de décrire la méthodologie suivie au cours de l'étude avec description de l'ensemble des matériaux ainsi que des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour élaborer et caractériser nos échantillons. En suite, on détaillera le procédé de mise en œuvre de vieillissement par hydrolyse.

II.1. Matériaux utilisés :**II.1.1 Le Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate acid) (PHBV) :**

Le PHBV utilisé dans cette étude est de grade Y1000P produit par la société Tianan Biologic Material (Chine) sous le nom commercial Enmat®. PHBV Y1000P.

il se présente sous la forme de granules de couleur brune : il s'agit de PHBV mélangé avec des stabilisants (dont la nature n'a pas été révélée par le fabricant) et des agents nucléants. Les propriétés du PHBV stabilisé sont données dans le Tableau II 1. Le PHBV Y1000P contient 8 % en mol de groupes hydroxyvalérate (HV) et a une masse molaire en poids de l'ordre de 340 000 g.mol⁻¹, avec un indice de polymolécularité d'environ 2,5. [1]

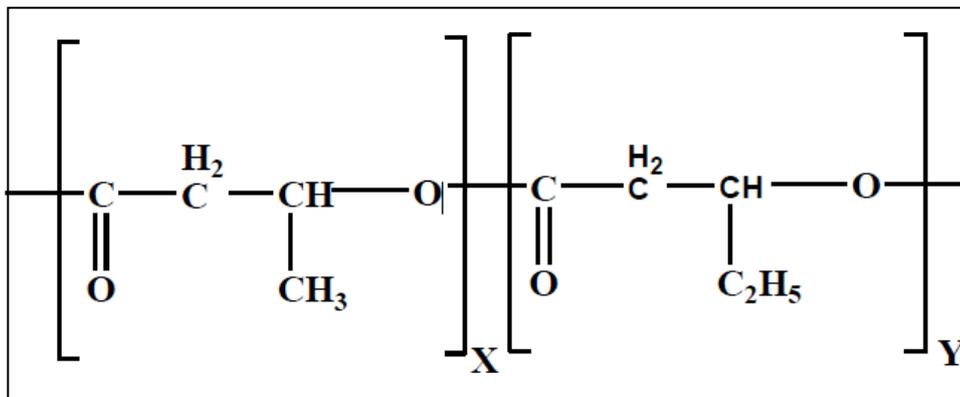


Figure II.1: Structure chimique du PHBV.

Tableau II-1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du PHBV utilisé.

Propriété	Valeur
Température de fusion (T_f)	165-175
Biodégradabilité	100 %
Température de transition vitreuse (T_g)	5°C
Densité	1.25
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 kg]	15 à 30
Module d' Young (E)	2,8-3,5 GPa
Cristallinité	50 %
Allongement à la rupture (%)	2

II.1.2 L'halloysite :

L'halloysite utilisée dans cette étude est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma) localisé dans le nord-est de l'Algérie. Elle est fournie par la société SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) située à El Milia dans la wilaya de Jijel. Cette argile a été récupérée sous forme de blocs argileux de couleur grisâtre figure I.1, facilement friables. La préparation de cette argile par broyage, micronisation et tamisage est donc indispensable. Un premier broyage manuel à sec a été réalisé en utilisant un mortier. Ensuite la fraction récupérée est broyée dans un broyeur de marque FAURE Equipement SA. Ce broyeur est constitué par une jarre en porcelaine et des billes de différents diamètres et tourne à une vitesse fixe pendant 1 heure. Après tamisage dans une tamiseuse de marque Octagon digital, la fraction granulométrique comprise entre 0 et 40 μm a été sélectionnée. Cette fraction est celle utilisée durant toute l'étude. Il est aussi à noter que l'halloysite algérienne est utilisée sans purification ou traitement préalable. [2]



Figure II.2: Halloysite (HNT).

II.2. Produit chimique:

✓ Chloroforme

Le solvant utilisé pour préparer des films à partir des nanocomposites préparés par voie fondue est le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

- Formule générale : CHCl_3 .
- Masse molaire : $M : 119.38 \text{ g/mol}$.
- Température d'ébullition : 61.2°C .
- Densité : $1,478 \text{ g/cm}^3$.

II.3. élaboration des formulations PHBV et de nanobiocomposites PHBV/Hallyosite par extrusion :

La préparation des nanobiocomposites a été réalisée à l'aide d'une mini-extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005 au sein de Laboratoire des Matériaux Organique (LMO).



Figure II.3 : Mini-extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modele 2005.

Le polymère ainsi que la nanocharge (PHBV, HNT), sont préalablement étuvés pendant 24h à une température de 60°C. , sont mélangés manuellement puis introduits dans la mini-Extrudeuse d'une contenance de 10g, pendant 6min, à une température de 172°C et une vitesse de rotation de 50 tr/min. La fraction massique d'argile utilisée est fixée à 5 %.

Tableau II-2 : Composition massique et code des différentes formulations préparées.

Formulation	PHBV(g)	HNT(g)
PHBV vierge 100%	10g	/
PHBV 95% /HNT 5%	9.5g	0.05g

II.4. Préparation des films à base du PHBV/nanocharges en solution :

La préparation des nanobiocomposites à base de PHBV et PHBV/nanocharges a été effectuée comme suit:

- 2g de mélange PHBV pur est dissout dans 50ml de chloroforme en maintenant une agitation à une température de 40°C pendant 3h.

-Le mélange est verser dans des boites pétries et laissée sécher à température ambiante pendant 24h, puis en récupère les filmes, qui sont placées en étuve à une température de 60°C pendant une nuit. Le même procédé et suivi pour la préparation de formulation de nanobiocomposite chargé a 5% en masse .

II.5. Hydrolyse des échantillons nanobiocomposites à base de PHBV :

Les échantillons (films) utilisés dans cette étude sont préparés dans le cadre de la préparation de la thèse doctorat par Khenouche Salima. [3]

Des échantillons de PHBV sont coupés et pesés puis maintenus dans un milieu neutre à pH=7 préalablement plongés dans un bain thermostaté à 37°C pendant 30 jours. Avant et après 30 jours, les échantillons sont prélevés, lavés avec de l'eau distillée, et étuvés à une température de 60°C pendant 24h.



Figure II.4 : Dispositif expérimental.

II.6. Techniques de caractérisation :

II.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

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

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

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

L (en m) : longueur du trajet optique.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines. [4]

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

II.6.2 Indice des carbonyles :

La cinétique de dégradation a été suivie par le calcul de l'indice des carbonyles IC d'après l'équation II.1 :

$$\text{IC} = \frac{A_{1760}}{e} * 100 \quad (\text{II.1})$$

A 1760 : Absorbance de la bande d'absorption à 1760 cm^{-1} .

e: épaisseur du film polymère en micromètre [5].

II.6.3 Spectroscopie UV-visible :

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettant de produire des données de qualité reconnue et quantifié.[7] Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500nm [6].

Le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios.

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

II.6.4 Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) permet d'étudier la structure cristalline des nanocomposites et d'évaluer l'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère (structure intercalée et/ou exfoliée). Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre de type AXS D8 advance commercialisé par la société Bruker, muni d'une cathode en Cu de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm et d'un détecteur type vanteq. L'analyse est effectuée en mode réflexion directement sur les films de Cast PHBV et les nanobiocomposites C-PHBV/HNT aux taux de charge 5%. La plage d'angles balayée était comprise entre $1,5^\circ$ et 10° avec un pas de $0,007^\circ$ et un temps de mesure de 24,5 s.

La distance entre plans de diffraction d_{001} est déterminée à partir du pic de diffraction (001) par la loi de Bragg [7].

L'indice de cristallinité (χ_c) est calculé en utilisant la procédure suivante: une ligne de base est faite entre deux points qui sont choisis de telle sorte que tous les pics de diffraction ont un minima à ces points. Le pic amorphe est dessiné arbitrairement avec une ligne reliant les deux points extrêmes minimums de la ligne de base et le minima des pics cristallins. Le rapport de l'aire des pics cristallins sur la surface totale au-dessus de la ligne de base, multiplié par 100 donne la valeur de l'indice cristallinité. [8]

II.6.5 Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$:

La détermination expérimentale de la viscosité constitue l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. En effet, la viscosité d'un polymère en solution varie proportionnellement en fonction de sa concentration. Nous avons donc utilisé cette méthode d'analyse pour déterminer la masse molaire viscosimétrique des nanobiocomposites PHBV/argiles et du PHBV pur après la mise en œuvre. Pour cela, on calcule la viscosité intrinsèque des différentes formulations et ce, en mesurant le temps d'écoulement « t_0 » et « t », correspondent au solvant pur et aux différentes solutions, respectivement, à travers un tube capillaire.

D'après la loi de Poiseuille, on a une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume donné V à travers le capillaire. Le viscosimètre est placé dans un thermostat maintenu à température constante. On mesure le temps d'écoulement

d'un volume constant V défini par deux traits de repères (x et y) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire, ce qui permet alors de définir :

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

$$\eta_r = t / t_0 \quad (2)$$

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

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

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

$$H_{red} = \eta_{sp} / c \quad (4)$$

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

$$\eta_{inh} = \text{Ln } \eta_r / c \quad (5)$$

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

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad (6)$$

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

II.6.5.1 Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

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

$$[\eta] = k \cdot [M_v]^a \quad (7)$$

Avec $k = 0,18 \times 10^{-4}$ dl/g et $a = 0,78$ sont des constantes caractéristiques du couple « PHBV - Chloroforme » à une température de 30°C [9], En passant au logarithme népérien, on pourra alors déterminer la masse molaire,

$$\text{Ln } [\eta] = \text{Ln } k + a \text{ Ln } M_v \quad (8)$$

Les différentes concentrations des solutions du PHBV et des nanobiocomposites dissout utilisées varient de 0,3 à 0,5 g/dl, et ils ont été préparées à partir d'une solution mère de 0.5g/dl. La dissolution du PHBV et du PHBV/HNT dans le chloroforme a été menée sous agitation pendant 24h dans une fiole. Les mesures ont été effectuées après filtration de la

solution afin de séparer l'argile de la solution polymère. On mesure alors le temps d'écoulement d'un volume « V » de la solution polymère défini entre deux traits de repères situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire (Figure II.7).

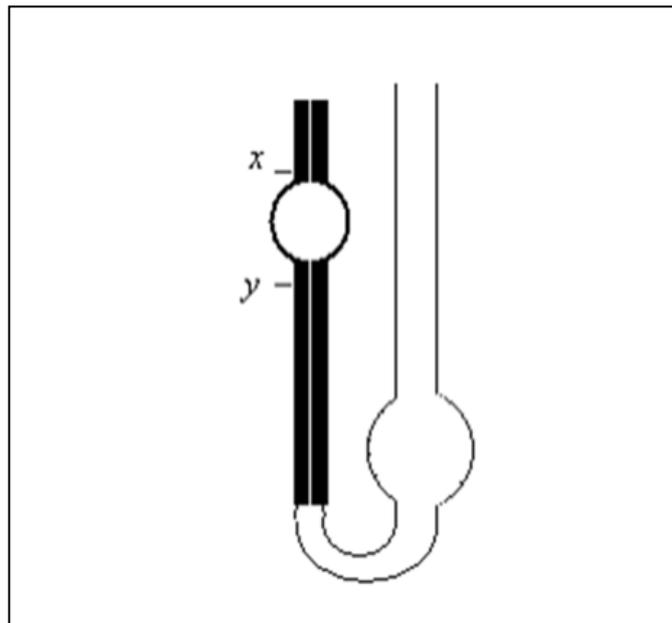
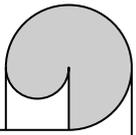


Figure II.5: Schéma d'un viscosimètre capillaire [9].

Références bibliographiques

- [1]. YM Corre, S Bruzard, Audic JL, Grohens Y, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study, *Polymer Testing*, 31(2):226-235.) 2012.
- [2]. Issaadi . K : Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge 2015.
- [3]. S. Kennouche . Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary. 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.
- [4]. J. L Gardette. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. Techniques de l'ingénieur, 1998.
- [5]. A.Chikh et A.kassa, Elaboration de nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B et étude des effets de l'hydrolyse sur leur structure, 2013.
- [6]. D. B Dominique, B Philippe. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. Technique d'ingénieur, 2007.
- [7]. Zanetti M., Lomakin S., Camino G., Polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering* ,279 (1-9)2000.
- [8]. I. Zembouai, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Thèse de doctorat en cotutelle, de l'Université Bejaia (Algérie) et de l'Université Bretagne Sud (France), 2014.
- [9] .S. Luo1, A.N. Netravali, A study of physical and mechanical properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. *Polymere Degradation and Stability*, 80,59–66,2003.



CHAPITRE III :
Caractérisation des
nanobiocomposites a base de
PHBV/HNT

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur des films de PHBV et de nanobiocomposite PHBV/HNT chargés à 5% massique en HNT. Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation des échantillons préparés par voie fondue. Ensuite on procédera à l'étude des effets du vieillissement par hydrolyse dans l'eau distillée à 37 °C sur la structure, la cristallinité et la masse molaire moyenne viscosimétrique des films préparés à base de PHBV et de nanocomposite PHBV/HNT.

III.1. Caractérisation des films à base de PHBV et PHBV/HNT préparés par voie solvant

III.1.1 Analyse par IRTF

La figure III.1 présente le spectre IRTF de PHBV. Le spectre du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment [1-3]:

- Un pic assez étroit situé à 3440 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 1750 cm^{-1} attribuée à l'élongation du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des esters.
- Une très large bande avec des pics à 1445 , 1390 et 1290 cm^{-1} correspondants respectivement aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement $\text{C}=\text{O}$ des esters, à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.
- Une série de pics entre 1000 et 800 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons $\text{C}-\text{C}$.

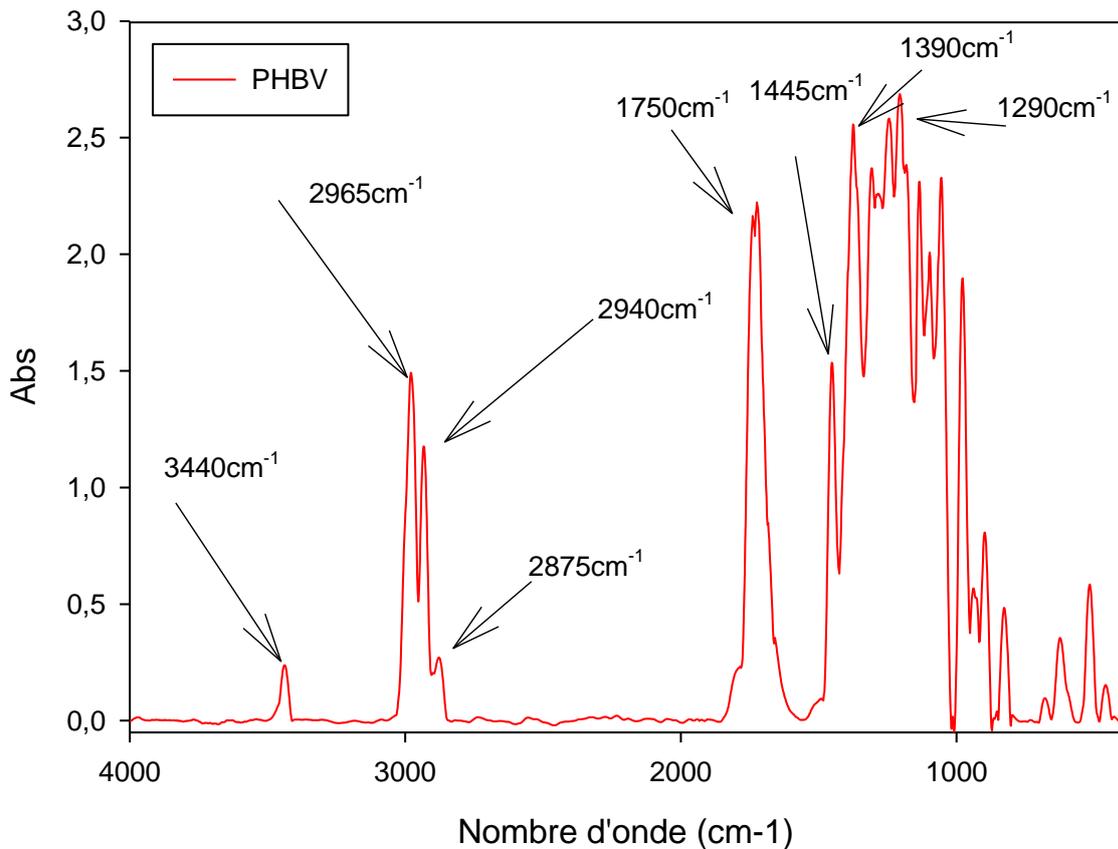
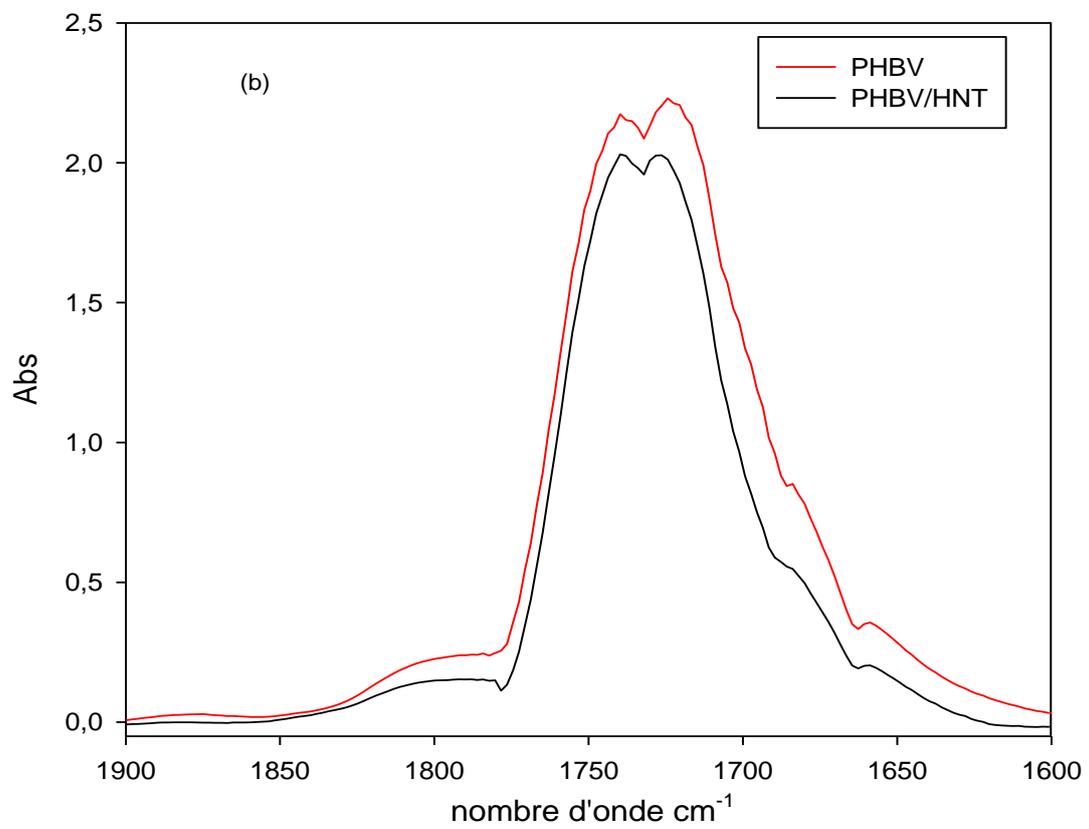
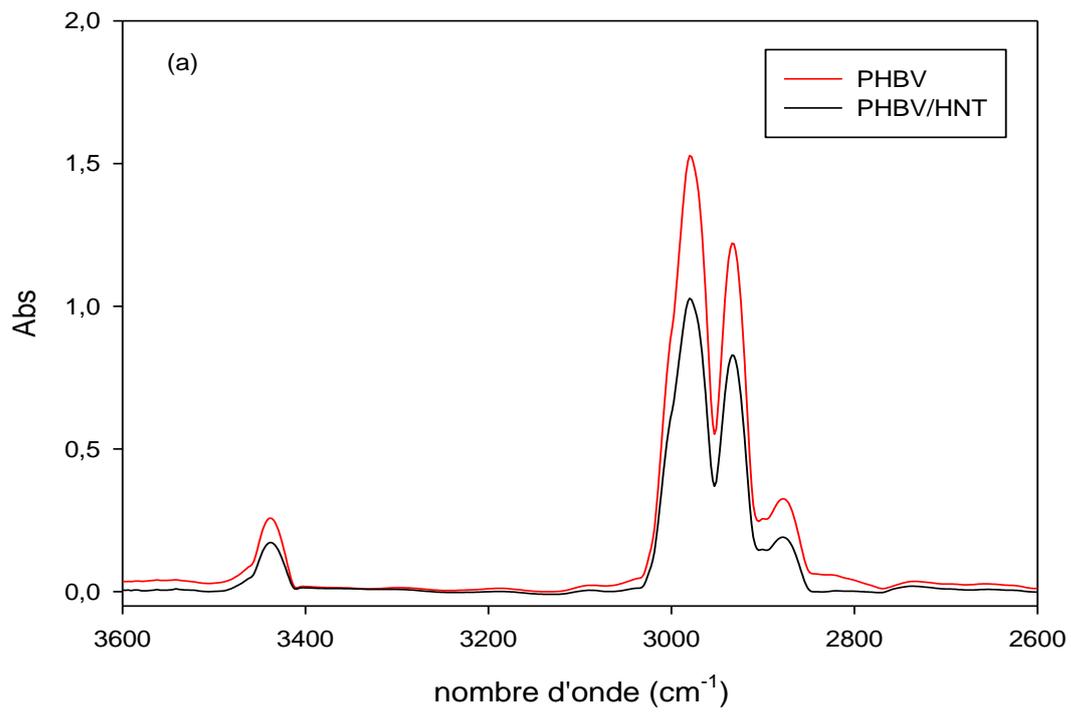


Figure III.1 : Spectre IRTF du PHBV vierge.

Les figures III.2 (a) et (b) montrent les spectres IRTF des films du PHBV et du nanobiocomposite PHBV/HNT enregistrés dans les régions 3600-2600 ; 1900-1600 et 1000-500 cm⁻¹, respectivement. L'analyse IRTF du PHBV/HNT montre une grande similitude avec celui du PHBV vierge. En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec seulement des décalages vers des fréquences différentes ou diminutions d'intensités de certaines bandes d'absorption du PHBV/HNT indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorptions avec la même évolution des espèces chimique. L'ajout de l'HNT n'affecte pas la structure chimique de la matrice PHBV.



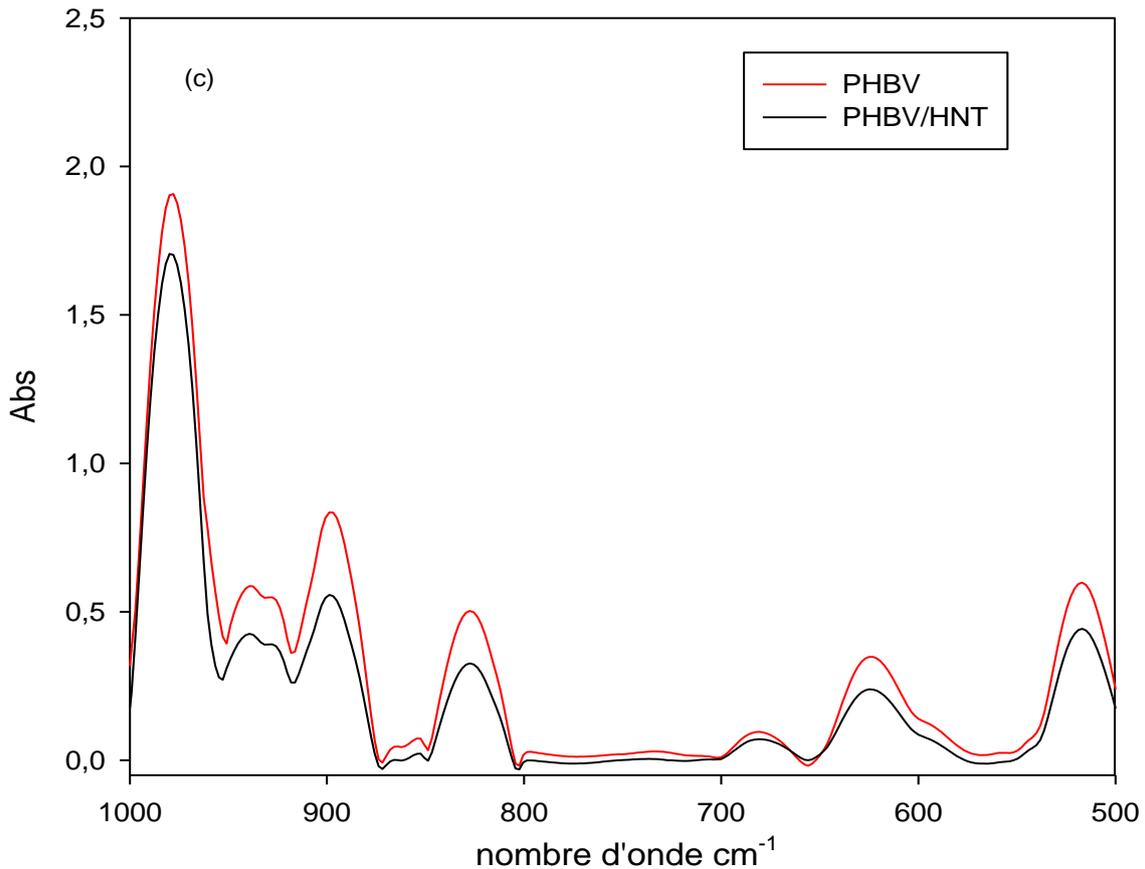


Figure III.2 : Spectres IRTF du PHBV et du PHBV/HNT dans les régions : a) 3600-2600 cm^{-1} , b) 1900-1500 et c) 1000-400 cm^{-1}

III.1.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

L'une des propriétés des polymères est la transparence. Afin d'étudier l'influence de l'incorporation de l'HNT sur cette propriété, des analyses UV-visible ont été réalisées.

La figure III.3 montre les spectres UV-visible du PHBV et du PHBV/HNT dans la région (200-800 nm). Comme l'absorbance enregistrée entre 400-800 nm, dans le cas de nanocomposite PHBV/HNT est plus élevée par rapport à celle du PHBV, on peut dire que le PHBV/HNT est moins transparent que le PHBV. De plus, le PHBV présente deux maxima d'absorptions centrées à 220 et 274 nm, attribuées aux groupements carbonyles (C=O) des esters [4]. Dans le cas du PHBV/HNT, nous observons la présence de deux maxima d'absorptions centrées à 212 et 276 nm, attribuée aux différents états vibrationnels des groupements carbonyles (C=O).

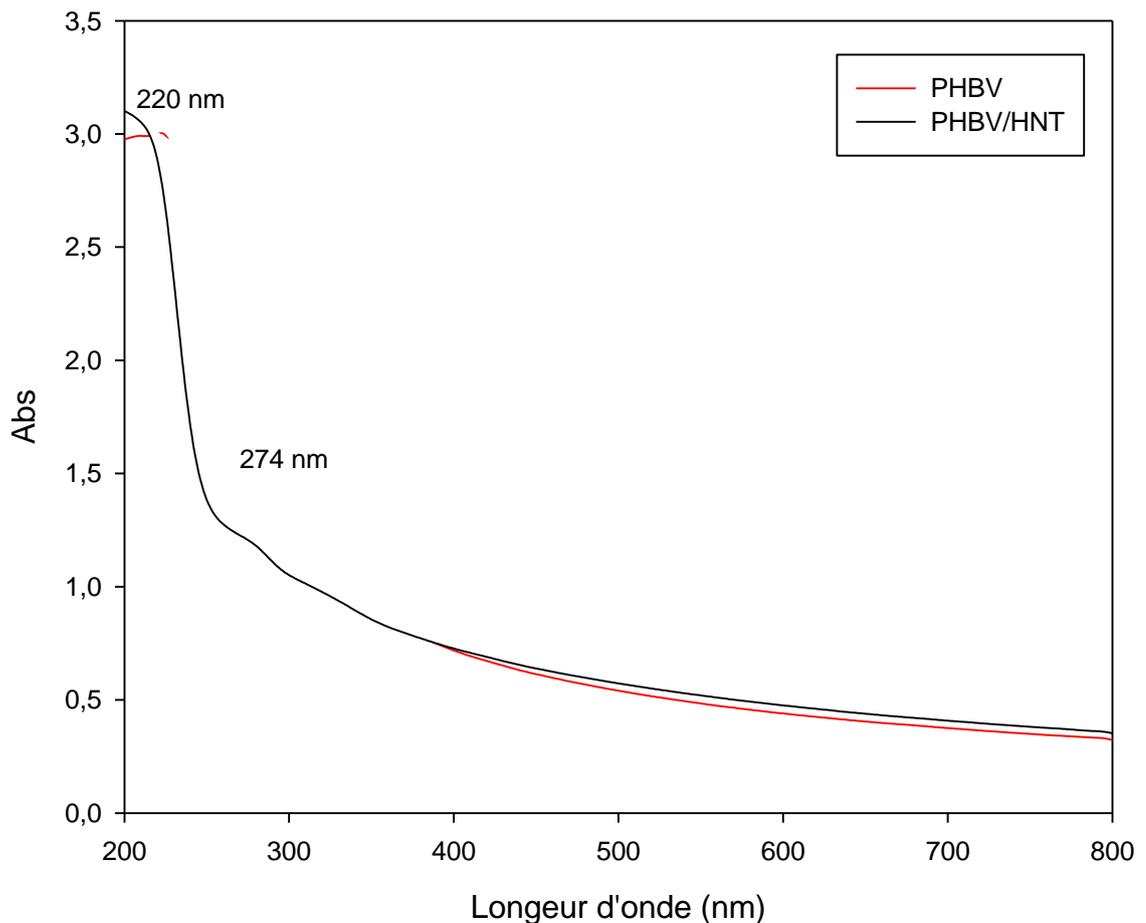


Figure III.3 : Spectres UV-visible du PHBV et PHBV/HNT.

III.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La figure III.4 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de PHBV et de PHBV/HNT.

Comme un matériau semi cristallin, le diagramme DRX relatif au PHBV présente plusieurs pics caractéristiques. On observe l'apparition de deux pics intenses pour le PHBV, situés à $2\theta = 13,5^\circ$ et 17° , qui correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique [5]. D'autres pics de faible intensité sont également observés aux angles $2\theta = 20^\circ$, $25,7^\circ$, $27,3^\circ$ et $30,5^\circ$ correspondant aux plans (021), (101), (111) et (121), respectivement [6]. Dans le cas de nanocomposite PHBV/HNT, on n'observe aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques du PHBV, ce qui suggère que l'ajout de l'hallowysite n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du PHBV. Par contre on remarque une augmentation de l'intensité de ces pics avec un léger élargissement pour

certaines après l'ajout de la charge, ce qui suggère la formation de cristaux moins parfaits et donc un système un peu plus désordonné.

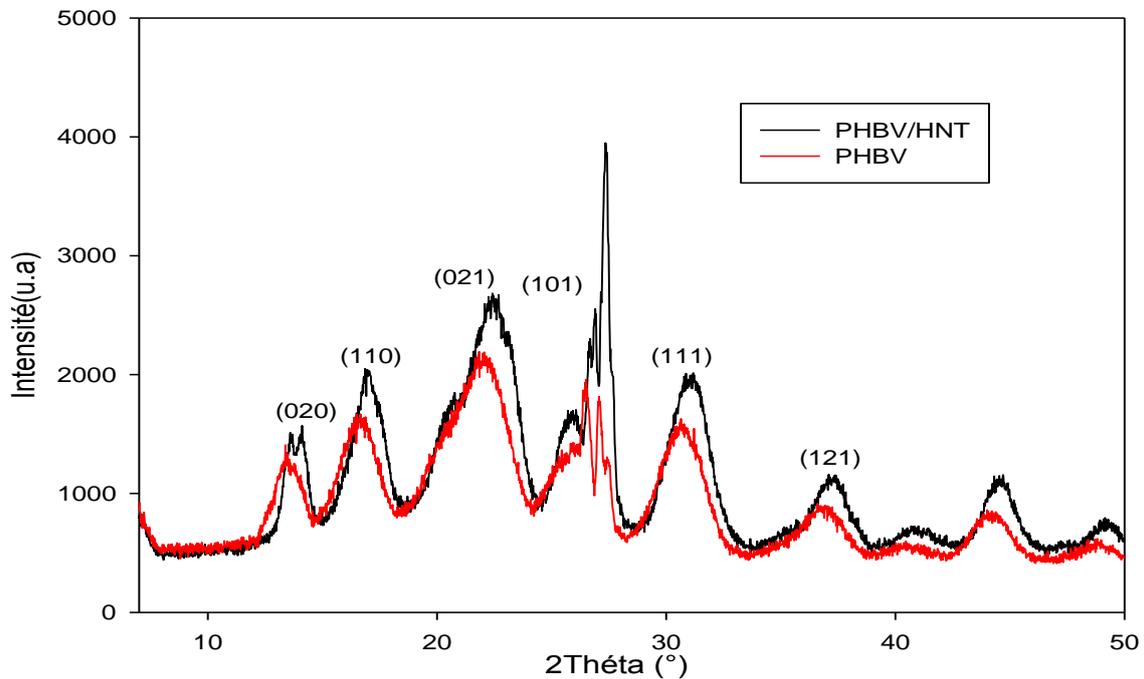


Figure III.4: Diagrammes DRX du PHBV et du nanobiocomposite PHBV/HNT.

III.2. Etude des effets du vieillissement par hydrolyse dans l'eau distillée à 37 °C

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

III.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

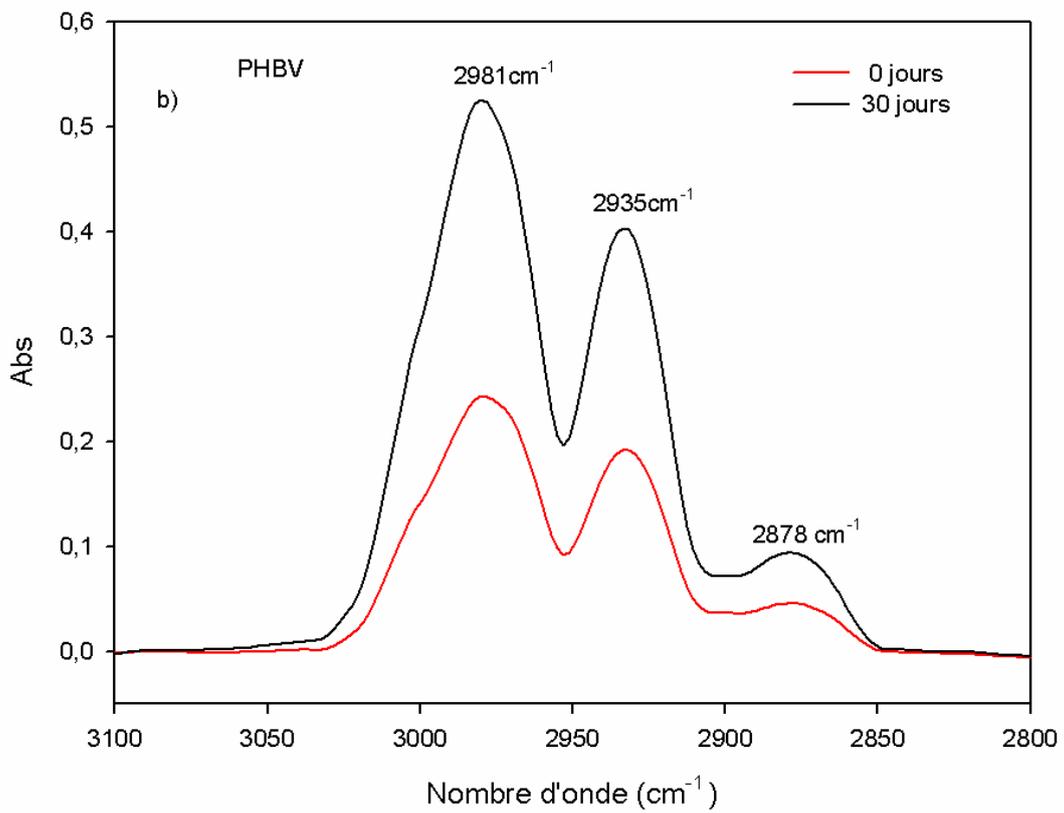
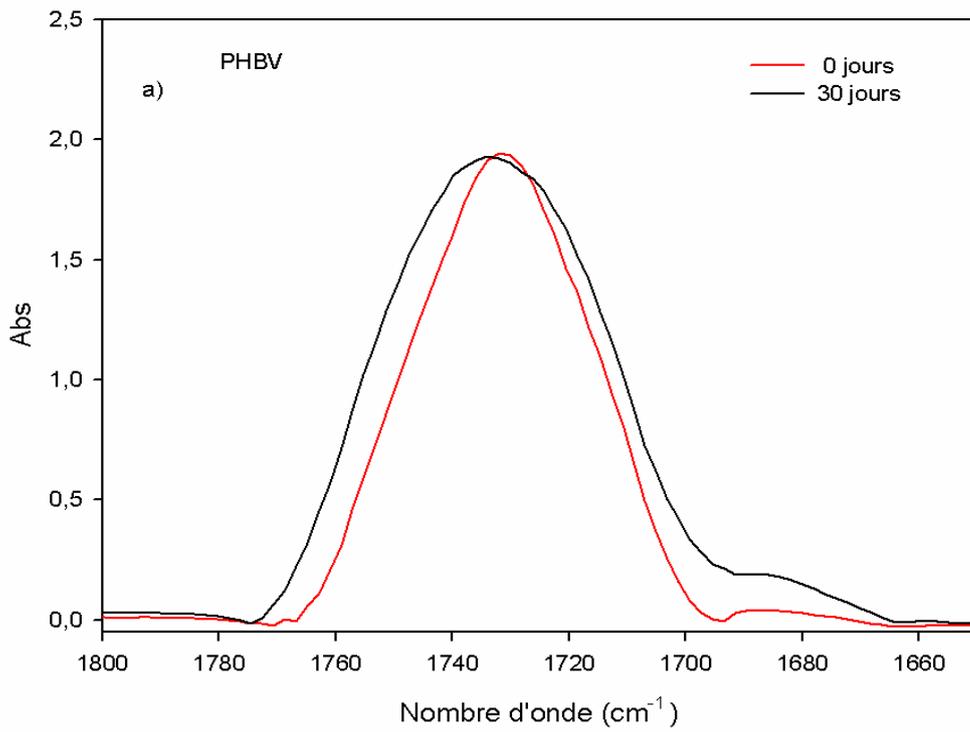
III.2.1.1 PHBV et HNT

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.

Les figure III.5 (a), (b) et (c) montrent les spectres de PHBV enregistrés dans des régions différentes à savoir : région carbonyle entre $1800-1600\text{ cm}^{-1}$, région hydroxyle entre $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ et $700-500\text{ cm}^{-1}$, respectivement. D'après la figure III.5 on observe que les bandes d'absorption du polymère augmentent et/ou diminues d'intensité après 30 jours d'immersion dans l'eau et cela signifie qu'on a la présence des mêmes éléments mais avec un taux différent. En effet d'après la figure 3.5(a), on note une large bande d'absorption dans la région $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de valence des groupements esters ($-R'-\text{COO}-R$) [1]. On remarque la diminution de l'intensité avec élargissement de cette bande d'absorption caractéristique des carboxyles après 30 jours d'immersion. Ceci indique une décomposition des fonctions esters de la chaîne macromoléculaire du PHBV. Donc la décomposition des fonctions esters pendant l'hydrolyse. En effet, l'immersion du PHBV dans l'eau à 37°C provoque des réactions de décomposition par rupture de liaisons esters pour former des hydroxyles qui peuvent être soit des hydroperoxydes ou bien des alcools [7,8].

D'après la figure III.5 (b), on observe des bandes d'absorption centrées à 3510, 3440, 2981, 2935 et 2878 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles du PHBV (alcool, hydroperoxydes, acide carboxylique) [6]. Après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée, on remarque l'augmentation de l'intensité de ces bandes caractéristiques des hydroxyles. Ce phénomène est expliqué par la formation des hydroperoxydes qui se dégradent pour former des composés contenant des groupements acides carboxyliques et des di-cétones de bout de chaînes, ce qui suggère la dégradation du matériau [9].

On observe aussi que les bandes d'absorption enregistrées dans la région $700-500$ (Figure III.5(c) suivent la même tendance, l'intensité de ces bandes augmente en fonction du temps d'immersion, ce qui montre que le processus de dégradation par coupures de chaînes conduisant à la formation de plusieurs produits et fonctions.



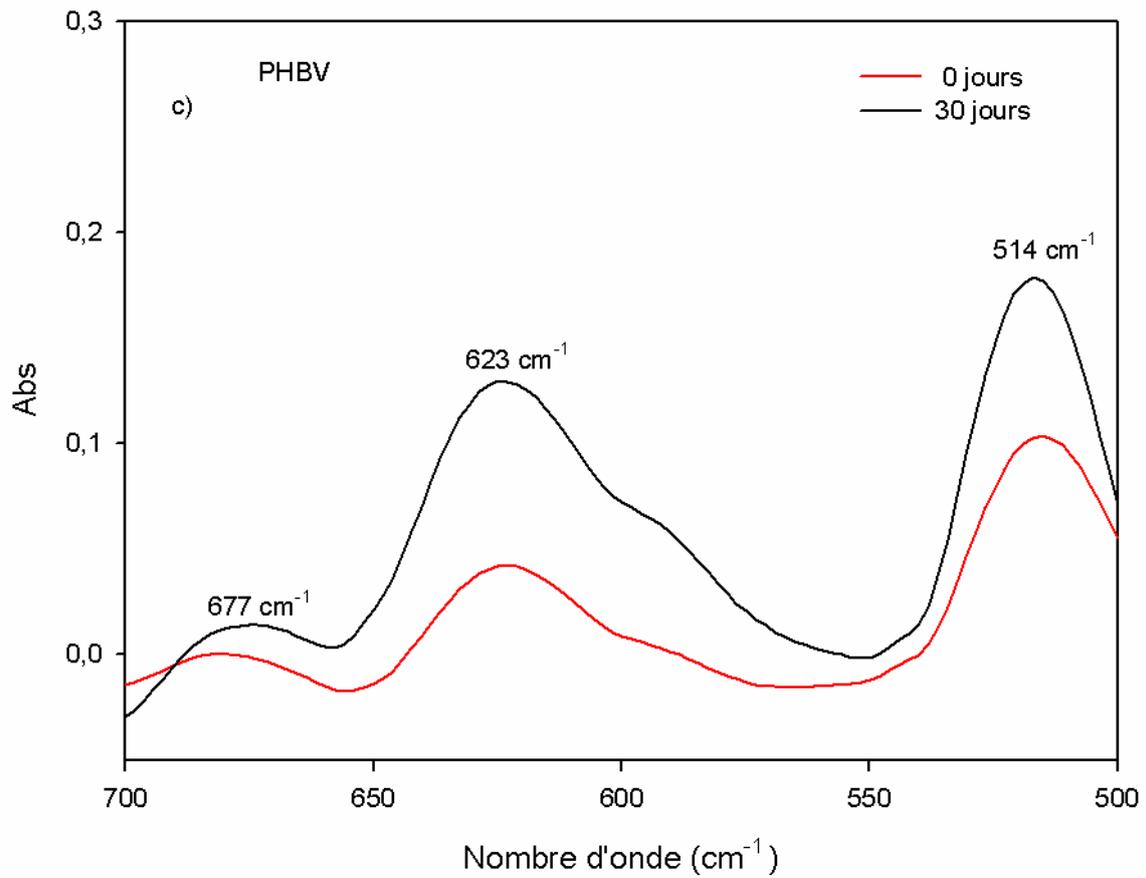


Figure III.5 : Spectres IR-TF de PHBV avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée à 37 °C dans les régions : a) 1800-1600 cm⁻¹, b) 3100-2800 cm⁻¹ et d) 700-500 cm⁻¹

Halloysite : la figure III.6 représente le spectre IRTF de l'halloysite dans la région 4000-400 cm^{-1}

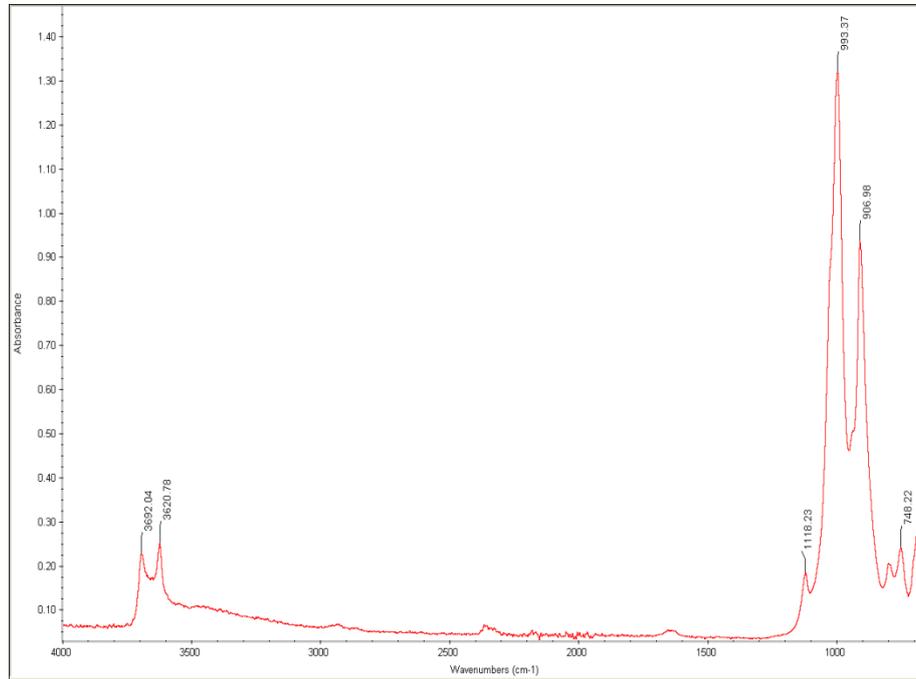
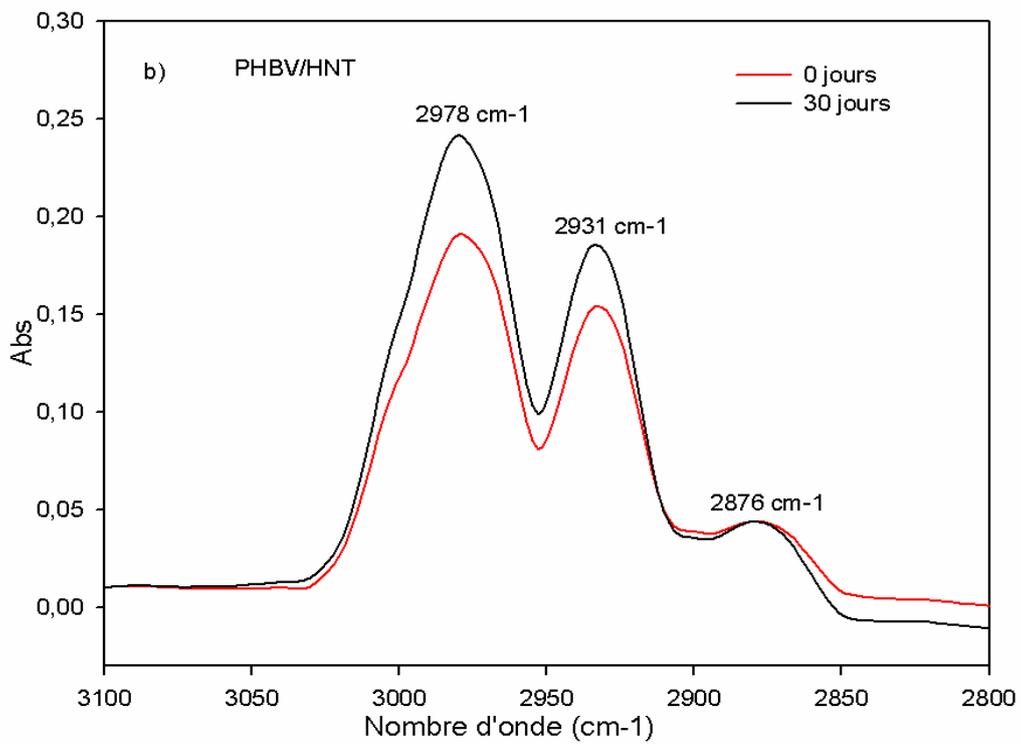
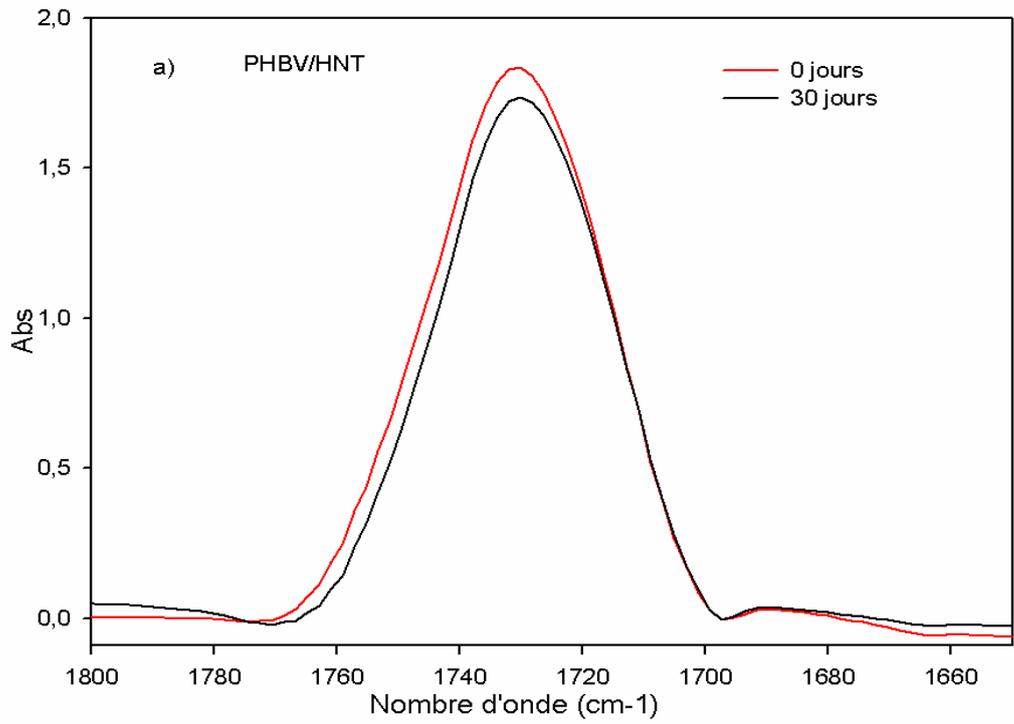


Figure III.6 : Spectre IRTF d'HNT.

Le spectre de HNT, est présenté en figure III.6. Le spectre montre la présence de deux bandes dans la région 3700-3600 cm^{-1} , (à 3693 et 3620 cm^{-1}) qui sont spécifiquement assignées aux vibrations de groupements hydroxyle de la surface interne de l'halloysite. La bande située à 1003 cm^{-1} est relative aux vibrations s'étendant des groupements Si-O-Si. L'eau de couche intercalaire est indiquée par la bande à 1645 cm^{-1} . Ce résultat est en accord avec celui rapporté par la littérature [10].

La bande observée à 538 cm^{-1} est due à la vibration d'Al-O-Si. La vibration du groupement hydroxyle de la surface interne à 912 cm^{-1} et Si-O-Si à 470 cm^{-1} confirment l'existence des groupes correspondants. La bande de 1115 cm^{-1} est assignée au groupement Si-O, et celle à 906 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'Al-O-H [49,55]. Les autres bandes à 793 et 740 cm^{-1} sont aussi des bandes typiques de l'halloysite.

III.2.1.2 Nanobiocomposite PHBV/HNT



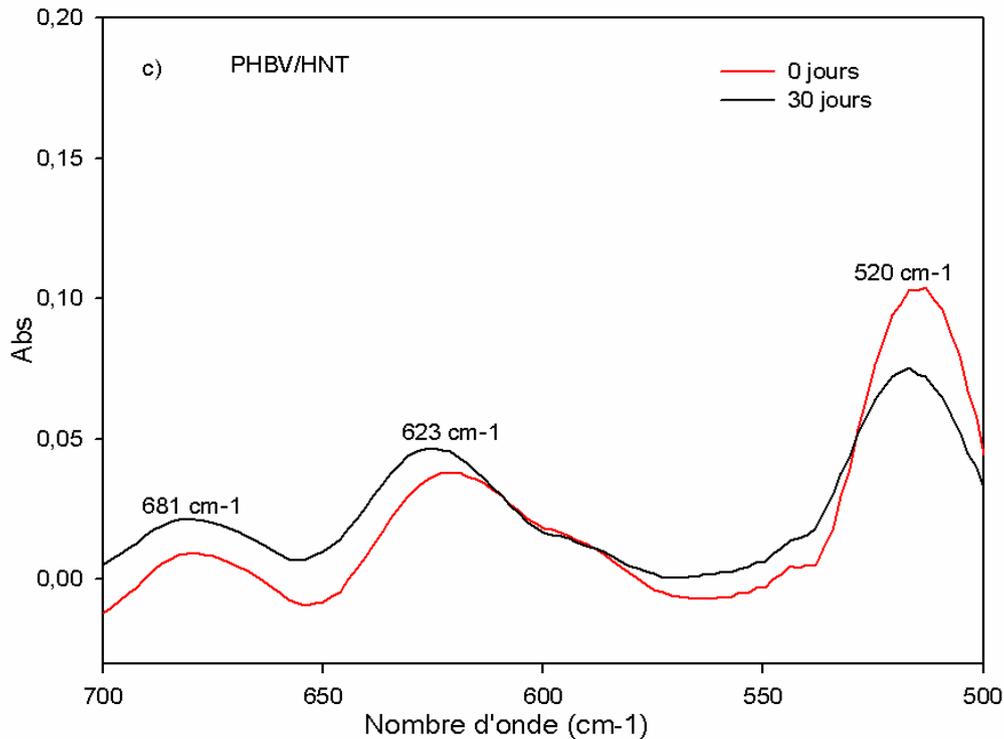


Figure III.7 : Spectres IR-TF de PHBV/HNT avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée à 37 °C dans les régions : a) 1800-1600 cm⁻¹, b) 3100-2800 cm⁻¹ et d) 700-500 cm⁻¹

Le tableau III.1 regroupe les résultats de calcul de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'immersion pour le PHBV et PHBV/HNT. On constate que l'indice des carbonyles de PHBV et PHBV/HNT augmente en fonction du temps d'immersion dans l'eau. Cette augmentation est cependant plus marquée dans le cas de nanobiocomposite en comparaison au PHBV vierge, cela signifie que la présence de la nanocharge accélère le processus de dégradation du PHBV. L'effet catalytique de la nanocharge peut s'expliquer par la plus grande sensibilité du nanobiocomposite à la dégradation hydrolytique en raison du caractère hydrophile de la nanocharge qui favorise la pénétration des molécules OH⁻ au sein de la matrice PHBV et ainsi l'hydrolyse des liaisons ester.

Tableau III.1 : Evolution de l'indice de carbonyle en fonction de temps d'immersion.

Formulations	IC (0jour)	IC (30jours)
PHBV	0	1,14
PHBV/HNT	0	1,55

III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par DRX a été utilisée pour déterminer les changements à la fois de la structure cristalline et de l'indice de cristallinité du PHBV et du nanocomposite PHBV/HNT après 30 jours d'immersion. La figure III.8 et III.9 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X des films du PHBV et PHBV/HNT avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée, respectivement.

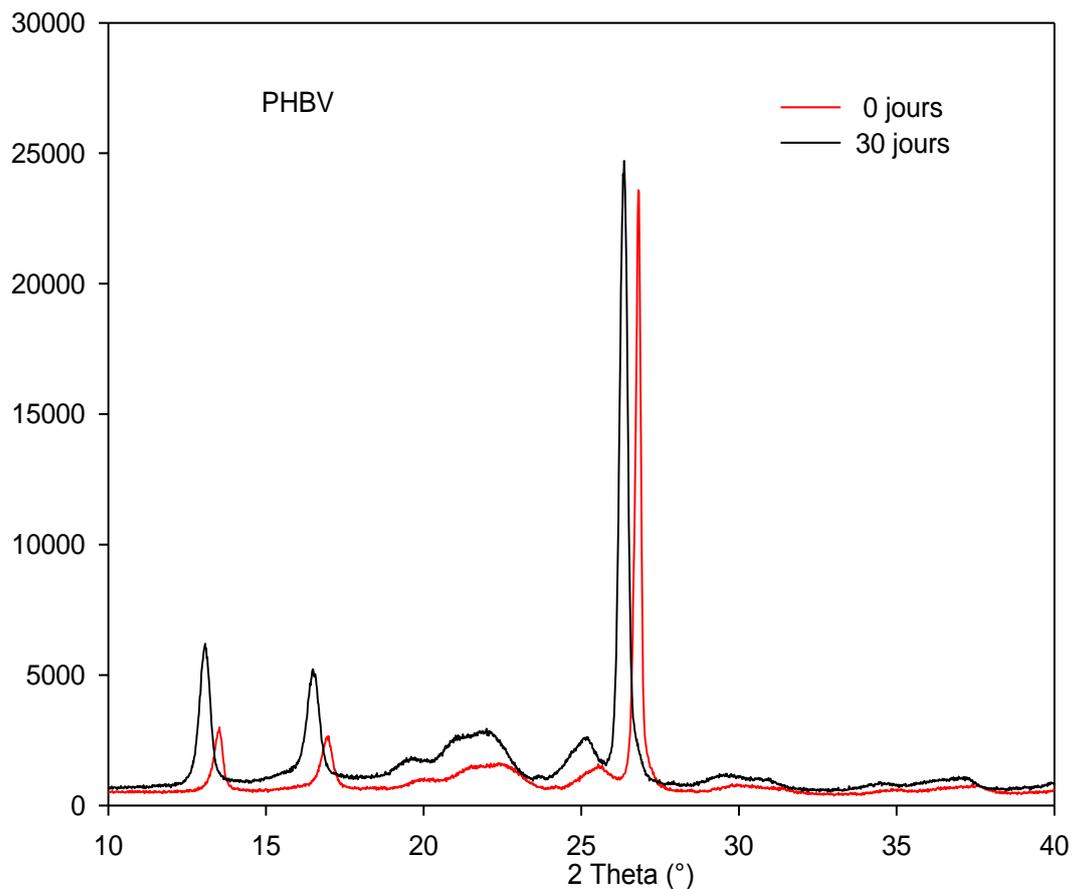


Figure III.7 : Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée à 37 °C.

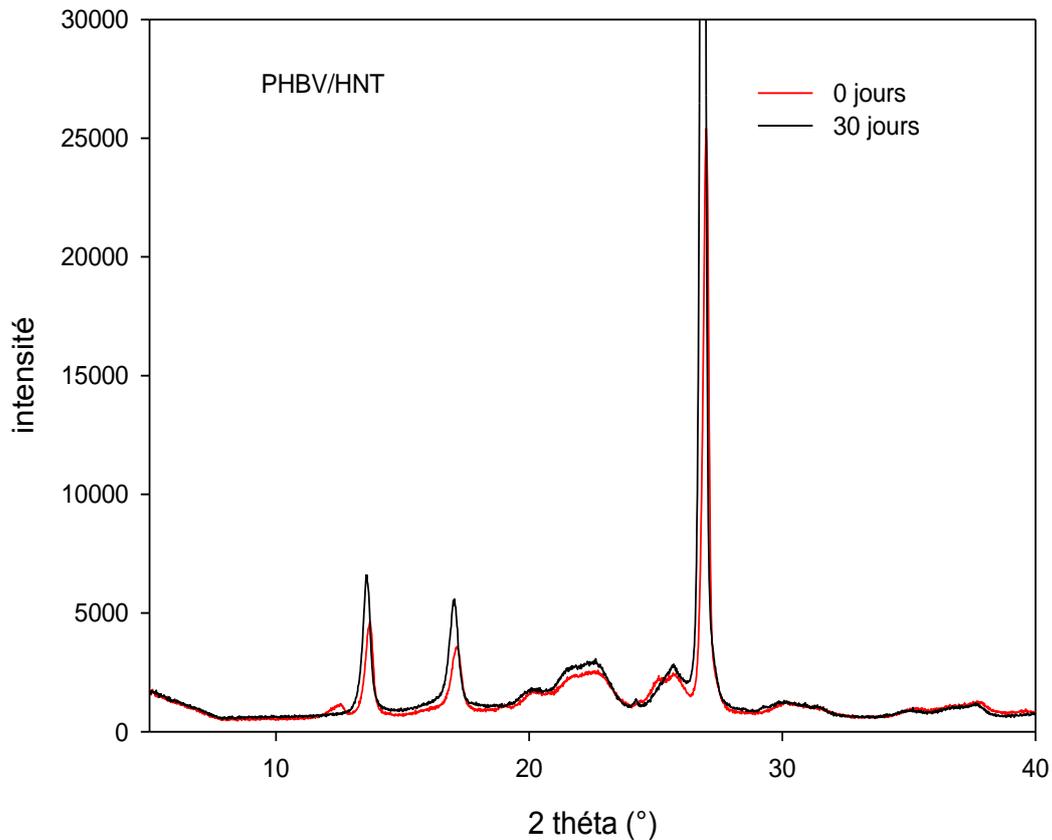


Figure III.8 : Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV/HNT avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée à 37 °C.

La figure III.8 montre les diagrammes de DRX du PHBV qui révèlent 5 pics de diffraction de forte intensité correspondant aux plans (020), (110), (021), (101), (111) et (121). Après 30 jours d'immersion, on n'observe aucun changement dans la structure cristalline de PHBV, toutefois, l'intensité des pics augmente clairement. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la cristallinité. Le même comportement est également remarqué pour le nanocomposite PHBV/HNT (Figure III.8) où l'on note que les spectres de DRX ont la même allure après jours d'immersion hormis l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée.

Les résultats des taux de cristallinité obtenus sont groupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Les taux de cristallinités du PHBV en fonction de temps d'immersions.

Formulations		Taux de cristallinité χ_c (%)
PHBV	0 jours	54
	30 jours	70
PHBV/HNT	0 jours	63
	30 jours	66

Sous l'effet d'hydrolyse, on enregistre une augmentation du taux de cristallinité de PHBV et PHBV/HNT après 30 jours d'immersion dans l'eau. Selon la littérature [10], l'augmentation de χ_c est expliquée par le fait que les régions amorphes sont facilement accessibles à la dégradation durant le processus d'hydrolyse. Les chaînes PHBV ont alors une grande mobilité et peuvent se réorganiser elles-mêmes pour conduire à une augmentation du degré de cristallinité.

III.2.3. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.

III.2.3.1. PHBV

a) Viscosité du PHBV à 0 jours :

Les résultats de la viscosité obtenus pour le PHBV vierge sont donnés sur le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Résultats de mesure de la viscosité du PHBV vierge avant immersion.

C (g/dl)	t_0 (s)	t(s)	η_r	$\ln \eta_r / c$
0,3	20.4	24.97	1.2241	0,6742
0,35	20.4	25.89	1.2691	0,6811
0,4	20.4	26.9	1.3186	0,6914
0,45	20.4	27.7	1,3578	0,6997
0,5	20.4	29	1,4215	0,7034

La figure III.8 montre la courbe $(\ln \eta_r/C) = f(c)$ du PHBV avant immersion. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0.628 \text{ dl/g}$, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 59844,27 \text{ g/mol}$.

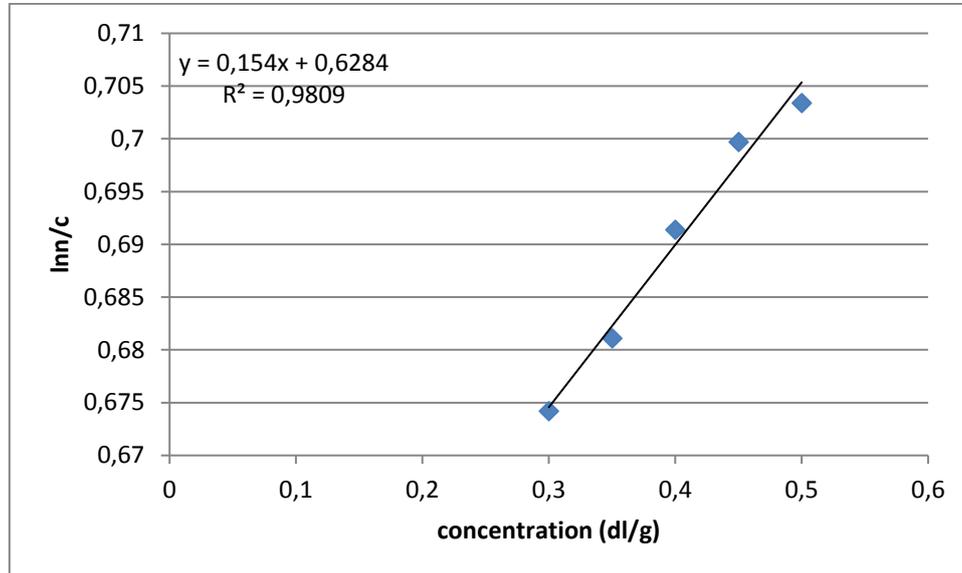


Figure III.9 : Variation de la viscosité de PHBV avant l'hydrolyse en fonction de la concentration.

Tableau III.4 : Résultats de mesure de la viscosité du PHBV après 30 jours d'hydrolyse.

C (g/dl)	t ₀ (s)	t(s)	η_r	$\ln \eta_r /c$
0,3	20.4	22.7	1.1127	0.3559
0,35	20.4	23.4	1.1470	0.3918
0,4	20.4	24	1.1764	0.4061
0,5	20.4	25.57	1.2537	0.4523

La figure III.10 montre la courbe $(\ln \eta_r/C) = f(c)$ du PHBV après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,222 \text{ dl/g}$, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 15777,55 \text{ g/mol}$.

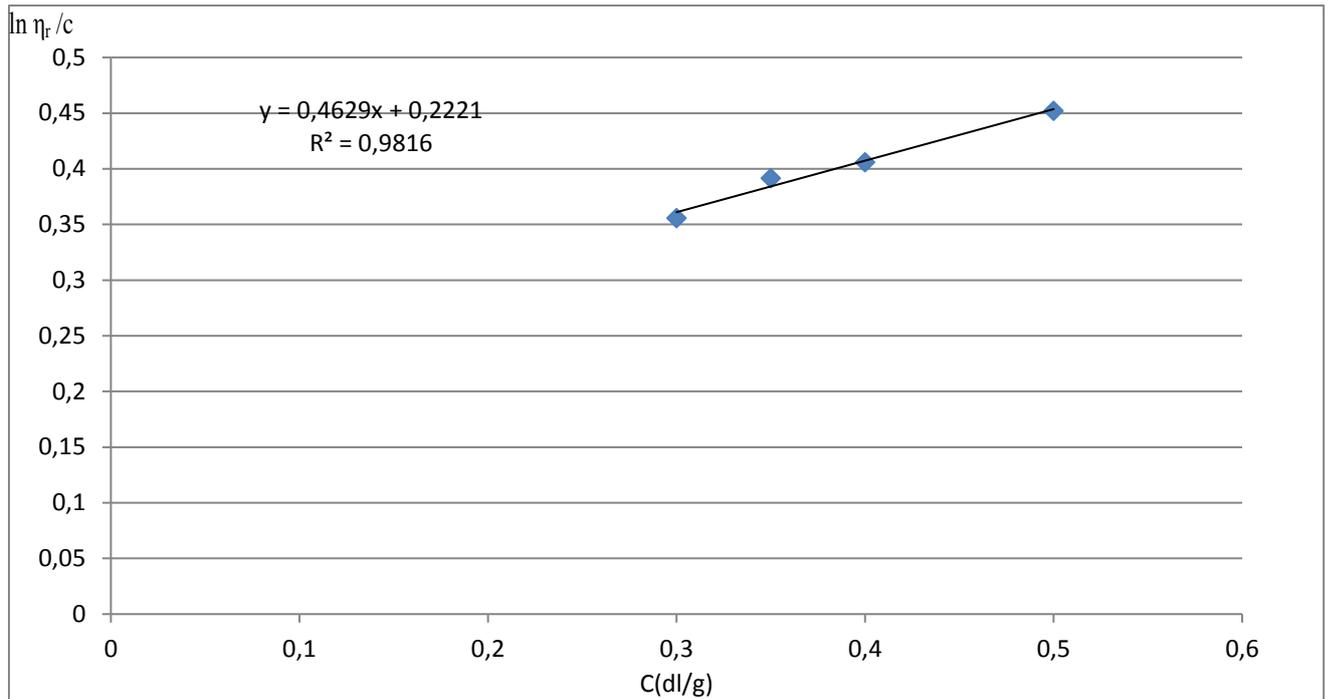


Figure III.10 : Variation de la viscosité de PHBV après jours 30 de l'hydrolyse en fonction de la concentration.

III.3.2.2. Nanobiocomposite PHBV/HNT :

c) Viscosité du PHBV/HNT à 0 jours :

Les résultats de la viscosité obtenus pour le PHBV/HNT avant l'hydrolyse sont donnés sur le Tableau III.5

Tableau III.5: Résultats de mesure de la viscosité du PHBV/HNT avant l'hydrolyse.

C (g/dl)	t_0 (s)	t(s)	η_r	$\ln \eta_r/c$
0,3	20.4	24.92	1.2220	0,6683
0,35	20.4	25.80	1.2647	0,6709
0,4	20.4	26.72	1.3098	0,6746
0,45	20.4	27.72	1,3588	0,6813
0,5	20.4	28.71	1,4073	0,6833

La Figure III.11 montre la courbe $(\ln \eta_r/C) = f(c)$ du PHBV/HNT avant immersion. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,642$ dl/g, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 61560.01$ g/mol.

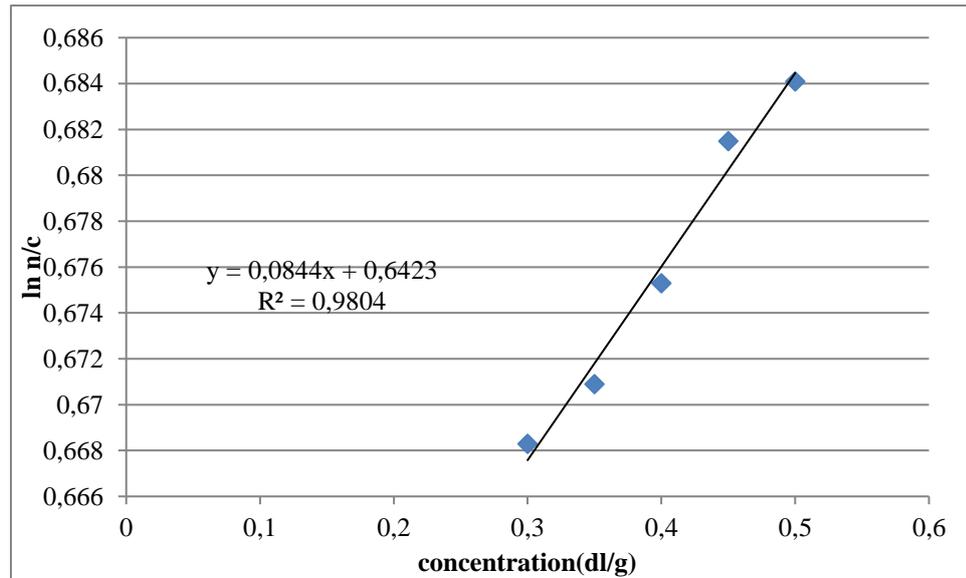


Figure III.11: Variation de la viscosité de PHBV/HNT avant l'hydrolyse en fonction de la concentration.

d) Viscosité du PHBV/HNT après 30 jours :

Les résultats de la viscosité obtenus pour le PHBV/HNT après 30 jours d'immersion sont donnés sur le Tableau III.6.

Tableau III.6: Résultats de mesure de la viscosité du PHBV/HNT après 30 jours d'immersion.

C (g/dl)	t ₀ (s)	t(s)	η _r	ln η _r /c
0,3	20.4	23.26	1.1401	0.4370
0,35	20.4	24.39	1.1955	0.5101
0,4	20.4	24.45	1.1985	0.4526
0.45	20.4	25.66	1.2578	0.5096
0,5	20.4	25.76	1.2627	0.4665

La Figure III.12 montre la courbe $(\text{Ln } \eta_r/C) = f(c)$ du PHBV/HNT après 30 jours d'immersion dans le distillée. La viscosité intrinsèque $[\eta] = 0.393 \text{ dl/g}$, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 32812,48 \text{ g/mol}$.

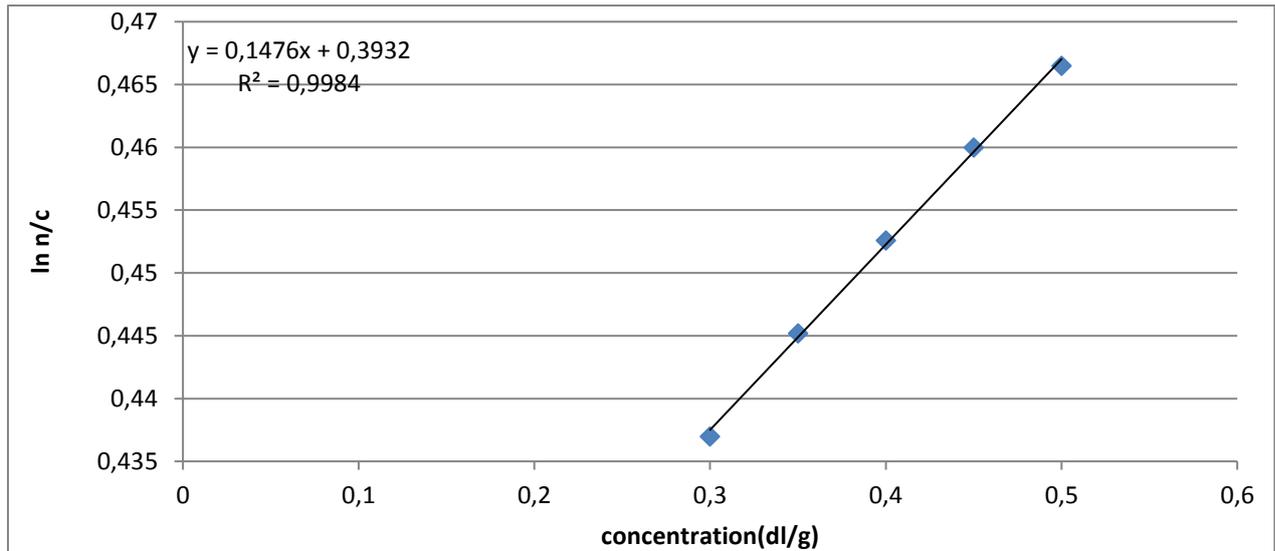


Figure III.12: Variation de la viscosité du PHBV/HNT après 30 jours d'immersion en fonction de la concentration.

:

Tableau III.7: Récapitulatif des mesures de la viscosité et la masse molaire des différentes formulations.

Formulations		PHBV	PHBV/HNT
0 jours	$[\eta](dl/g)$	0,628	0,642
	Mv (g/mol)	59844,27	61560,01
30 jours	$[\eta](dl/g)$	0,222	0,393
	Mv (g/mol)	15777,55	32812,48

La mesure de la viscosité montre une réduction de la masse molaire viscosimétrique du PHBV après 30 jours d'immersion. Selon la littérature la dégradation par hydrolyse se traduit par des scissions de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire [11].

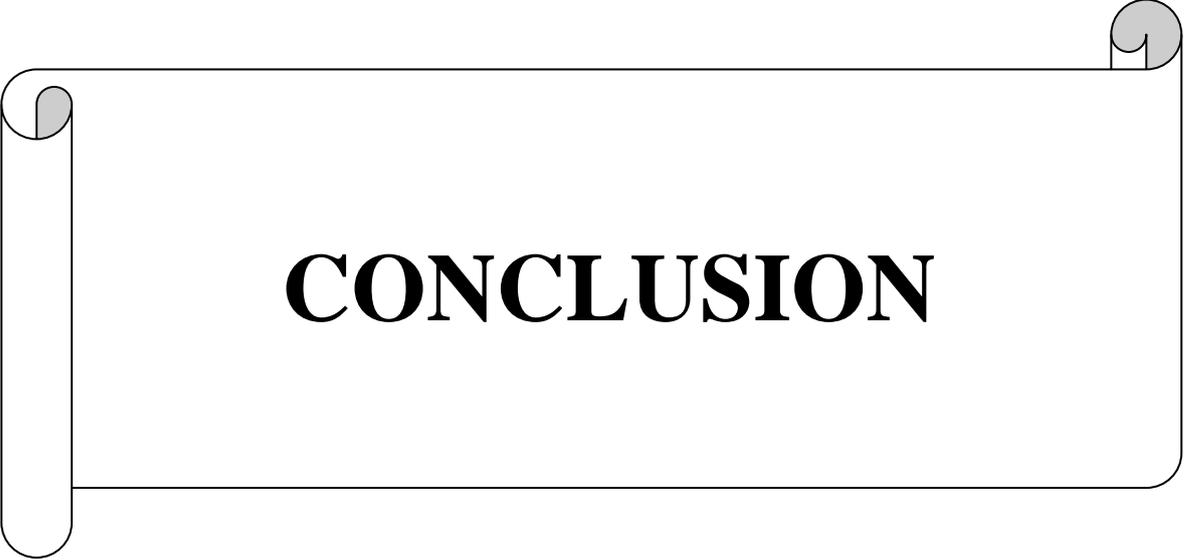
Les résultats de calcul de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire viscosimétrique du PHBV et PHBV/HNT obtenus avant et après 30 jours d'immersion dans l'eau distillée sont portés sur le tableau III.7. D'après le tableau III.7, on remarque une diminution de viscosité et de masse molaire viscosimétrique de PHBV et de PHBV/HNT à 0 et à 30 jours d'immersion, ce qui confirme les résultats précédents. Sous la dégradation par hydrolyse, les échantillons ont subi une dégradation hydrolytique par des mécanismes des scissions de

chaines d'où une diminution de la masse molaire [12]. On remarque aussi que la diminution est moins marquée dans le cas du nanobiocomposite PHBV /HNT ce qui montre que la dégradation de ce dernier est moins importante .Donc on peut dire que l'introduction de la nanocharge retarde la dégradation du PHBV.

Références bibliographiques

- [1]. J. Li, M. F Lai, J. Liu. «Control and Development of Crystallinity and Morphology in Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)/Poly(propylenecarbonate) Blends».2005
- [2]. 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.
- [3]. 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.
- [4] PIERRE-OLIVIER BUSSIERE « Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique », Université blaise pascal, 25 octobre 2005.
- [5].BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-HadjLakhder–BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, 2010.
- [6]. Rossana Mara DA SILVA, Moreira THIRÉ, Liliane Cardoso ARRUDA, Ledjane Silva BARRETO.Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) /Attapulgit Nanocomposites. *Materials Research*, 2011, 14(3): p. 340–344.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. A.Buzarovska et coll. <<poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/Titanium Dioxide Nanocomposites Degradation Study>>*journal of applied polymer science*. 2009.

- [10] :S. KADI, S. LELLOU, K. MAROUF-KHELIFA, J. SCHOTT, I. GENERBATONNEAU,A. KHELIFA «Preparation, characterisation and application of thermallytreated Algerian halloysite, Microporous and Mesoporous »,Materials doi:10.1016/j.micromeso.2012.03.014,2012.
- [11].A. M. Gumel, M. S. M. Annuar, and Y. Chisti, “RecentAdvances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates,” J Polym Environ, 21, 2, 580–605, 2013. éarranger elles-mêmes pour conduire à une augmentation du taux de cristallinité].
- [12]R. W. Lenz and R. H. Marchessault, “Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology,” Biomacromolecules, 6, 1, 1–8, 2005.].



CONCLUSION

Conclusions et perspectives

Au terme de ce travail une étude sur les propriétés de PHBV à été effectuée .de même ,pour améliorer les propriétés de ce polymère,une charge de type HNT à été incorporé avec un taux de 5 % en masse .Suite à cela ,une étude à été menée afin de mieux connaitre l'effet d'HNT sur la structure et les propriétés du PHBV .Dans ce travail aussi nous avons pu mettre en avant l'effet de vieillissement hydrolytique pendant 30 jours dans l'eau distillé ,sur les propriétés du PHBV et PHBV/HNT .

Les résultats obtenus par IRTF ont révélé que l'ajout de l'HNT n'influence pas sur la structure chimique du PHBV. Par ailleurs, la DRX à montré que la présence de l'argile favorise le processus de nucléation du PHBV . Toutefois la masse molaire viscosimétrique du PHBV/HNT à augmenter par rapport au PHBV ,indiquant ainsi le rôle de protecteur de l'HNT en limitant la dépolymérisation des chaînes du PHBV au cours de la mise en œuvre .

Dans la deuxième partie de cette étude , sont évalués les changements induits par la dégradation hydrolytique sur la structure ,la cristallinité et la masse molaire viscosimétrique du PHBV et PHBV/HNT. Les analyses IRTF ont montré une détérioration progressive de la structure moléculaire des matériaux étudiés en fonction du temps d'immersion . L'hydrolyse conduit à la formation des groupements hydroperoxydes qui est le résultat de plusieurs mécanismes chimiques de scissions de chaînes du PHBV. Toutefois, la caractérisation des échantillons après 30 jours d'immersion par UV-visible permet de conclure que la présence d'HNT dans la matrice PHBV retarde le phénomène de dégradation.Enfin, les résultats de mesures par viscosimètre capillaire ont montré une réduction de la viscosité intrinsèque et de la masse molaire viscosimétrique du PHBV et PHBV/HNT au cours du vieillissement.

Néanmoins, plusieurs points doivent être soulevés et étudiés dans le futur :

- Etudier la morphologie des différentes formulations avant et après vieillissement (MEB et MET).
- Etudier les propriétés mécaniques pour évaluer la rigidité des différentes formulations.
- Évaluer la cristallinité avant et après vieillissement des différentes formulations (DSC et ATG).
- Traitement chimique de l'halloysite par une solution alcaline.

Résumé

L'élaboration du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/HNT à 5% en masse a été suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction par des rayons X(DRX) et la mesure de la masse viscosimétrique. La dégradation de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)(PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/HNT à 5% en masse sous l'effet d'hydrolyse e , a été étudié sur une période de 30 jours. Les effets de cette hydrolyse ont été suivi par la mesure de température, la mesure de pH et l'aspect visuel de milieu, l'aspect visuel des échantillons, de la diffraction par rayons X (DRX), spectroscopie à transformée de Fourier (IFTR) et la mesure de la masse viscosimétrique. Les résultats expérimentaux montrent l'effet de milieu hydrolytique contrôlé sur le(PHBV) et le nanobiocomposite ; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles, par une diminution de masse molaire viscosimétrique. Ces résultats indiquent aussi que la morphologie prédominante est la morphologie nanocomposite et montrent aussi que le phénomène le plus dominant dans la biodégradation est la scission de chaînes.

Mots clés : PHBV, hallyosite (HNT), nanobiocomposite, biodégradation, hydrolyse.

Abstract

The preparation of virgin poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and 5% by weight PHBV / HNT nanobiocomposites was monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and measurement of the viscometric mass. The degradation of virgin poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and PHBV / HNT nanobiocomposites at 5% by mass under the effect of hydrolysis e, was studied over a period of 30 days. The effects of this hydrolysis were followed by temperature measurement, pH and visual visualization of the medium, visual appearance of the samples, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform spectroscopy (IFTR)) and the measurement of the viscometric mass. Experimental results show the effect of controlled hydrolytic medium on (PHBV) and nanobiocomposite; the products of this degradation are manifested by the formation of carbonyl groups, by a reduction in viscosimetric molar mass. These results also indicate that the predominant morphology is the nanocomposite morphology and also show that the most dominant phenomenon in biodegradation is chain splitting.

Key words: PHBV, hallyosite (HNT), nanobiocomposite, biodegradation, hydrolysis.



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



Projet de fin d'études

Master

Spécialité : Génie des Polymères

Thème : *Elaboration de nanobiocomposites PHBV/Halloysite et étude des effets de l'hydrolyse sur la structure et la masse molaire viscosimétrique.*

Résumé

L'élaboration du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/HNT à 5% en masse a été suivi par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), diffraction par des rayons X(DRX) et la mesure de la masse viscosimétrique. La dégradation de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)(PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/HNT à 5% en masse sous l'effet d'hydrolyse e , a été étudié sur une période de 30 jours. Les effets de cette hydrolyse ont été suivi par la mesure de température, la mesure de pH et l'aspect visuel de milieu, l'aspect visuel des échantillons, de la diffraction par rayons X (DRX), spectroscopie à transformée de Fourier (IFTR) et la mesure de la masse viscosimétrique. Les résultats expérimentaux montrent l'effet de milieu hydrolytique contrôlé sur le(PHBV) et le nanobiocomposite ; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles, par une diminution de masse malaire viscosimétrique. Ces résultats indiquent aussi que le la morphologie prédominante est la morphologie nanocomposite et montrent aussi que le phénomène le plus dominant dans la biodégradation est la scission de chaines.

Mots clés : PHBV, hallyosite (HNT), nanobiocomposite, biodégradation, hydrolyse.

Etudiants

HACHEMI Kousseila.

BOUKAIBA Fairouz.

Encadreur

M^{em} ZAIDI Lynda.

M^r ZEMBOUAI Idris.