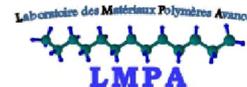


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master II

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des polymères

Thème

*Elaboration et caractérisation des
nanobiocomposites à base de PBS/argile
(Cloisite30B) en présence d'un agent
comptabilisant PBSgMA*

Réalisé par:

Bendjoudi kenza

Nait Mammar Rafika

Encadré par:

Dr.Remili Cherifa

Dr Touati Naima

Soutenu le : 01/07/2018

Devant le jury composé de :

Président : Dahouche Nadjjet M.C.B

Examinateur : Zaidi lynda M.C.B

Examinateur : Zembouai Idris M.C.B

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

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

Nous tenons à faire part de nos sincères remerciements au directeur du Laboratoire Matériaux polymères Avancés (LMPA) Mr KACI Mustapha.

À Mme Remili Cherifa, et Tauati Naima qui ont encadré et suivi notre travail, leurs précieux conseils et leurs disponibilités nous ont été d'une grande utilité.

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

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du Laboratoire des Matériaux polymères Avancés LMPA pour leurs aides en particulier Mr ZEMBOUAI Idris qui était toujours là pour nous.

Nous adressons nos remerciements aux techniciens du Laboratoires d'analyse.

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

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 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 travail 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 frère et sœurs, source de mon bonheur :(Bilal, Djamila, Sabrina, behdja, Karima).

A ma belle famille « à qui j'exprime toute ma gratitude,

Spécialement à « Foulal » 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 chère fils Akram

Ima djazia d vava mouloud

A tous mes amis

A tous l'équipe de laboratoire 16

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 »

Kenza

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents que mille dédicaces ne puissent exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée et leur encouragement continu, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

Mes chers frères djeudi ,akli hakim.

A mes sœurs zakia, nedjima ; yamina.

tous l'équipe de laboratoire 16 bloc 10.

Sans oublier tous mes camarades de promotion Polymères et Composites 2018.

Fifi

Abréviations

Liste des abréviations

Paramètres expérimentaux :

Tf. Température de fusion

Tg. Température de transition vitreuse

E. Module d'Young

ϵ_{\max} . Allongement à la rupture maximum

Ww. Masse molaires moyenne en poids

Wn. Masse molaire moyenne en nombre

G(%). Taux de greffage

MT1. Mélange ternaire 1.

MT2. Mélange ternaire 2

Matériaux :

POB. Peroxyde de Benzoyle

PBS. Poly (butylène succinate)

MMT: Montmorillonite.

AM. Anhydride Maléique

KBr. Bromure de potassium

C30B : Cloisite 30B

Techniques :

IR : Infrarouge.

ATG : Analyse thermogravimétrique

DRX : Diffractions des Rayons X.

Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Généralité sur les polymères biodégradables

Figure I.1 : classification des polymères biodégradables.....	4
Figure I.2 Mécanisme de biodégradation.....	6
Figure I.3 :structure chimique de PBS.....	9
Figure I-4 : première étape de synthèse du PBS : estérification du diol avec l'acide.....	10
Figure I-5 : Seconde étape de synthèse du PBS : polycondensation des oligomères.....	11
Figure I-6 : Exemples de molécules de couplages utilisées pour la synthèse de PBS.....	12
Figure I.7 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C.....	13
Figure I.8 : Mécanismes d'hydrolyses des polyesters.....	15

Chapitre II

Nanobiocomposites a base de polymère biodégradable

Figure II.1 : Structure type des phyllosilicates 2:1, de la montmorillonite.....	18
Figure II.2 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	19
Figure II.3 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie solvant.....	21
Figure II.4 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie fondu.....	22
Figure II.5 : Principe d'élaboration de nanocomposite par la polymérisation in-situ.....	23
Figure II.6 : Différentes structures de nanocomposites à matrice polymère.....	24

Chapitre III

Matériaux et méthodes Expérimentales

Figure III. 1. Granulés de PBS.....	27
Figure III.2 : Structure de la Cloisite 30B.....	28
Figure III. 3. Structure chimique de l'anhydride maléique (MA).....	29

Liste des figures

Figure III.4. Structure du peroxyde de benzoyle.....	30
Figure III. 5. Mini-extrudeuse bi-vis micro compounder DSM Xplore.....	32
Figure III. 6. PBS-g-MA après étuvage à 100°C.....	32
Figure III.7 : Photos de la presse hydraulique.....	34
Figure III.8 : Diffraction des rayons X.....	36
Figure III. 9. Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque $[\eta]$	36

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Figure IV.1. Spectre IR-TF de la Cloisite 30B.....	40
Figure IV. 2. Spectre IRTF du PBS pur.....	41
Figure IV.3. Spectre IRTF du PBS pur et du PBSgMA ₁ et PBS-g-MA ₂ dans la région a) 1900-1600cm ⁻¹ b) 780-700cm ⁻¹	43
Figure IV.4. Mécanisme de greffage proposé d'AM sur PBS	45
Figure IV. 6. Spectres IRTF du MT ₁ , MT ₂ , PBS-g-MA ₁ et PBS-g-MA ₂ dans l'intervalle 1900-1650 cm ⁻¹	46
Figure IV.7. Spectre IRTF du PBS/C30B, MT1 et MT2 dans la région 1600-1800 cm ⁻¹	
Figure IV.8 : Diffractogramme DRX de la C30B.....	48
Figure IV.9 : Diffractogramme DRX de l'argile (C30B), PBS et les nanobiocomposites comptabilisés et non comptabilisés.....	49
Figure IV.10 : Diffractogramme DRX du PBS pur.....	50
Figure IV.11 : Diffractogrammes DRX du PBS et PBS/C30B dans l'intervalle 10°- 40°.....	50
Figure IV.12 : Diffractogrammes DRX du MT1, MT2 et PBS/C30B dans l'intervalle 10°-40°	51
Figure IV.13 Thermogrammes ATG du PBS, PBS/C30B, MT1 et MT2.....	52
Figure IV.14 : Variation de la viscosité de PBS en fonction de la concentration.....	54

Liste des figures

Figure IV. 15 : Variation de la viscosité du PBS/C30B en fonction de la concentration.....	55
Figure IV.16 : Variation de la viscosité de PBS/PBS-g-MA ₁ /C30B en fonction de la concentration.....	57
Figure IV.17 : Variation de la viscosité de PBS/PBS-g-MA ₂ /C30B en fonction de la concentration.....	58

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Généralités sur les polymères biodégradables

Tableau I-1: Liste des normes sur les essais de biodégradation publiées par ISO.....	5
Tableau I-2 : Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfines.....	14
Tableau I. 3. Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire.....	15

Chapitre III

Protocole expérimental

Tableau III.1. Principales caractéristiques physicochimiques du PBS (Bionolle 1001 MD).....	28
Tableau III.2 : Principales caractéristiques de la Cloisite.....	28
Tableau III.3 : Caractéristiques du chloroforme.....	29
Tableau III.4 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'anhydride maléique.....	30
Tableau III. 5. Principales caractéristiques physico-chimiques du peroxyde de Benzoyle (POB).....	31
Tableau III.6 : Compositions des compatibilisant PBS-g-MA.....	31
Tableau III.7 : Formulations et désignations utilisées pour les différents échantillons.....	31
Tableau III.8 : Taux de greffage de PBSgMA ₁ et PBSgMA ₂	39

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Tableau IV.1 : Taux de cristallinité des différentes formulations.....	51
---	----

Liste des tableaux

Tableau IV.2. Résultats de l'ATG des nanobiocomposites à base de PBS.....	53
Tableau IV.3 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS.....	54
Tableau IV.4 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS/C30B.....	55
Tableau IV. 5. Masses molaires du PBS et du nanobiocomposites PBS/C30B.....	55
Tableau IV.6 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS/PBSgMA1/C30B.....	56
Tableau IV.7 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS/PBSgMA2/C30B.....	57

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre I

Généralité sur les polymères biodégradables

I.1. polymères biodégradables	2
I.1.1 Classification des polymères biodégradables	2
I.1.2. Normes de biodégradation	4
I.1.3. Principe de biodégradation	5
I.1.4. Propriétés des polymères biodégradables et leurs applications	7
I.2. Poly (butylène succinate) (PBS)	8
I.2.1. Synthèse de PBS	9
I.2.2.Principales voies de synthèse de PBS	10
I.2.3. Propriétés du PBS	12
I-2.4. Biodégradation du PBS	13
I.2.5 Applications du PBS	14

Chapitre II

Nanobiocomposites a base de polymère biodégradable

II.1. Argiles	15
II.1.1. La montmorillonite	15
II.1.2. Structure de la montmorillonite	16
II.1.3 Caractéristiques physique de la montmorillonite (MMT)	17
II.2. Nanobiocomposites à base de polymères biodégradables/argiles	18
II.2.1.Voies d'élaboration des nanocomposites polymères/argiles.....	19
II.2.2.Structure des nanobiocomposites	20

II.2.2. Structure des nanobiocomposites	21
II.2.3. Application des nanocomposites à base de polymère/argile.....	22

Chapitre III

Matériaux et méthodes expérimentales

II.1.1. Polymère.....	23
II. 1. 2. Nanocharges minérales	24
II. 1. 2. Nanocharges minérales	25
II. 1. 3. Produits chimiques	26
II.2. Préparation des mélanges	27
II. 2. 1. Greffage de l'anhydride maléique sur le poly butylène succinate (PBS-g-MA ₁ et PBS-g-MA ₂).....	28
II. 2.2. Préparation des films de nanobiocomposites PBS/Argiles	29
II. 2. 3. Préparation des pastilles	30
II. 3. Techniques de caractérisation	31
II. 3. Techniques de caractérisation	32
II. 3. 2 Diffraction des rayons X (DRX).....	33
II. 3. 3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	34
II.3.5 Analyse viscosimétrique	35

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV. 1. Caractérisation de la structure chimique par IRTF	36
IV. 1. 1. Caractérisation de la structure chimique de la C30B, du PBS, du PBS-g-MA ₁ et PBS-g-MA ₂	36
IV. 1. 2. Caractérisation de la structure chimique des nanobiocomposites a base de PBS.....	41

IV.2. Caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite 30B dans le PBS par diffraction des rayons X (DRX)	43
IV.3. Effet de l'ajout de la nanocharge sur la masse molaire viscosimétrique du PBS	47

INTRODUCTION

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont produits en très grande quantité pour des applications aussi larges que diversifiées touchant à tous les domaines technologiques (emballages, électroniques, hydrauliques, bâtiment, automobile, aérospatial, biomédical, textiles, etc. [1].

Les nanobiocomposites qui sont définis comme une combinaison entre un biopolymère et une nanocharge représentent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés améliorées. En effet, ces matériaux offrent souvent des propriétés mécaniques, thermiques et barrières nettement supérieures par rapport aux polymères seuls en raison des interactions à une échelle nanométrique qui s'établit entre la matrice polymère et la charge, même incorporée à très faible taux [2].

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides, constitués d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique à de faibles proportions, généralement quelques pourcents [3]. L'objectif principal de notre travail consiste en l'amélioration des propriétés du PBS par incorporation de nanocharge minérales par voie fondu.

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire de master consiste à élaborer et caractériser des nanobiocomposites PBS/Cloisite 30B en absence et en présence de compatibilisants de type PBS greffés anhydride maléique par voie fondue. Les compatibilisants sont élaborés par extrusion réactive au niveau du laboratoire. Les différentes formulations sont caractérisées par différentes techniques: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Analyse viscosimétrique, Analyse diffractogramme (DRX) et Analyse thermogravimétrique (ATG).

Le présent mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères biodégradables.
- Le deuxième chapitre présente des généralités sur les argiles et les nanobiocomposites..
- Le troisième chapitre est axé sur le protocole expérimental adopté pour mener ce travail. Il décrit les matériaux utilisés, le mode de préparation des nanobiocomposites ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.
- Le dernier chapitre est relatif à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.
- Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Rutot D, Dubois P. Les (bios) polymères biodégradables: l'enjeu de demain? Chimie nouvelle.2004;86:66-75.

[2]: Bordes P., pellet E., Avérons L., Nano-bicomposites :Biodégradables polyester / nanoclay systemes,progress in polymer Science 34 (2009) 125-155.

[3] Sanchez C.Desingn of organic –inorganic meterials Synthesized via sol –gel chemistry,National journal of chemistry .18 (1994)1007- 1047

Chapitre I
Généralités sur les polymères
biodégradables

Chapitre I

Généralités sur les polymères biodégradables

De nos jours, le plastique est utilisé de plus en plus et partout dans le monde. Il occupe même une place prépondérante dans la vie quotidienne que ce soit dans l'emballage, l'agriculture ou encore dans l'automobile.

Mais au fil des années, la gestion des plastiques devenait problématique car même si les plastiques sont très faciles à construire, ils sont d'autant plus difficiles à faire disparaître. Ces déchets plastiques sont devenus un vrai problème environnemental [1].

Actuellement, il existe deux grandes solutions pour résoudre les problèmes des déchets plastiques. La première consiste à en tirer une valeur énergétique par incinération et la seconde et fondée sur le recyclage. Néanmoins, si le recyclage est intéressant du point de vue environnemental, l'incinération ne l'est pas vraiment car elle contribue à l'émission de gaz à effet de serre.

Pour cela, depuis quelques années, les chercheurs et les plasturgistes se sont de plus en plus tournés vers les polymères biodégradables.

I.1. Polymères biodégradables :

Les polymères biodégradables sont définis comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Ces matériaux se bio fragmentent avec modification chimique et perte de leurs propriétés physico-mécaniques, ensuite sont convertis en H_2O , CO_2 et/ou CH_4 , une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus [2]. Le compostage est un exemple bien connu de biodégradation, dans lequel sont réunies les conditions nécessaires à une accélération du processus naturel.

I.1.1 Classification des polymères biodégradables

Les biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Ils sont alors classés selon leurs origines (naturelles ou synthétiques) et dans plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition polymères biodégradables [3].

La classification est présentée dans la figure I.1.

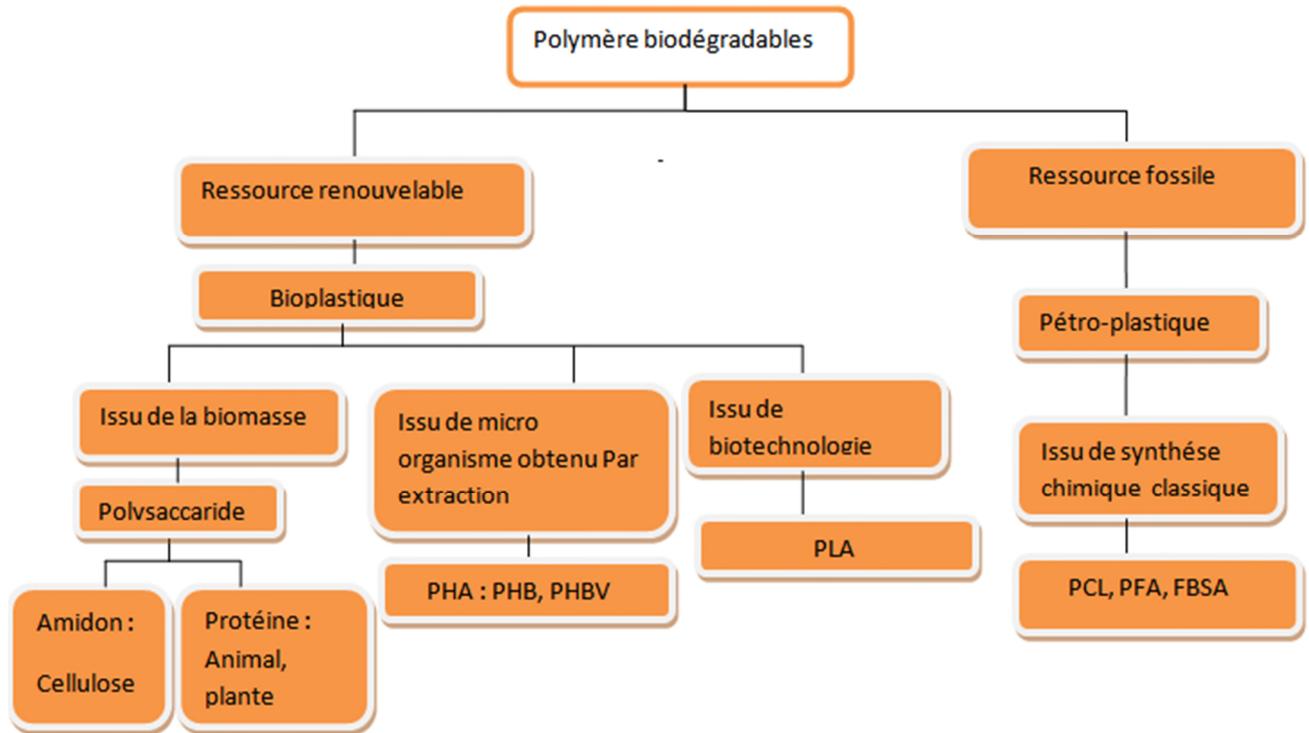


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables [4].

a) Polymères issus de ressources renouvelables

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [5,6] :

- ❖ Les polymères issus directement de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agroressources: 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 d'origine bactérienne et obtenus par extraction comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA : PHB, PHBV) ;
- ❖ Les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères tels que les polymères dérivés des acides lactiques : le poly (acide lactique) noté PLA.

b) Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles)

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit par exemple de polyesters tels que le Polycaprolactone (PCL), les polyesteramides et les polyesters ou copolyesters aliphatiques (PBS, PBSA) ou aromatiques (PBAT) [7].

I.1.2. Normes de biodégradation

Plusieurs organisations ont mis en place des normes qui régissent les techniques de mesures de la biodégradation. L'International Organisation for Standardisation (ISO) et l'American Society for Testing and Materials (ASTM) font partie des plus connues.

Elles ont publié plus d'une trentaine de normes concernant la biodégradation des polymères [8]. Comme le montre le Tableau I-1, il existe plusieurs manières de caractériser la biodégradation d'un polymère, en fonction du milieu dans lequel il est placé (milieu aqueux, compost, sol), si l'essai se déroule en présence d'oxygène ou non, de la façon dont l'évolution de la dégradation est suivie (suivre le dégagement de CO₂ ou la consommation de O₂)

Tableau I-1: Liste des normes sur les essais de biodégradation publiées par ISO [9].

ISO n°	Particularité	Titre
ISO 14851	Aqueux	Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux – Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé
ISO 14852		Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré
ISO 14855-1	Compost	Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostages – Méthode par analyse du dioxyde de carbone Libéré
ISO 16929	Désintégration	Evaluation de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostages à une échelle pilote
ISO 20200		Evaluation de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostages à l'échelle d'un laboratoire
ISO 17556	Sol	Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans le sol
ISO14853	Anaérobique	Evaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux
ISO 15985		Evaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieux solide

I.1.3. Principe de biodégradation

La biodégradabilité peut être définie comme un processus naturel de décomposition de la matière organique. Lorsqu'un polymère est qualifié de biodégradable, on parle du fait qu'il peut être assimilé par des micro-organismes.

a) Mécanisme de biodégradation

Les polymères sont formés de longues chaînes carbonées peu solubles dans l'eau, il est donc difficile pour les micro-organismes de transporter ces molécules de hautes masses moléculaires dans les cellules où se déroule le processus biochimique d'assimilation.

La figure I.2 montre le mécanisme de biodégradation des polymères qui se déroule en trois étapes, la biofragmentation ; la bioassimilation ; et la minéralisation.

Pour diminuer la taille de ces cellules, les micro-organismes vont sécréter des enzymes qui vont attaquer la surface du matériau, on parle alors d'érosion de surface. Une fois que des molécules assez petite pour être solubilisées dans l'eau sont obtenues, elles sont amenées jusqu'aux métabolites capables de les digérer. Après cette assimilation, les micro-organismes rejettent de l'humus de l'eau, du dioxyde de carbone, et même du méthane dans le cas d'une biodégradation anaérobie [10]

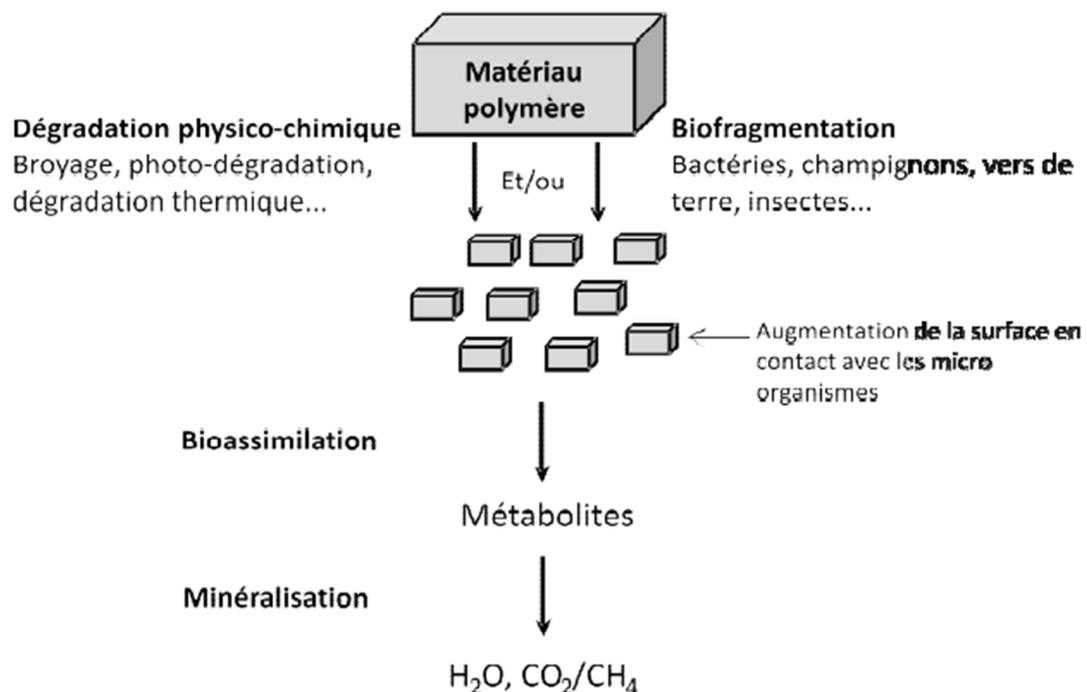


Figure I.2 Mécanisme de biodégradation.

En plus d'une attaque biochimique, des phénomènes physiques peuvent entraîner la fragmentation des chaînes de polymère comme l'hydrolyse, la dégradation thermique ou bien la photo-dégradation. Pour certains matériaux, cette dégradation physique est l'étape

fondamentale permettant la suite de la biodégradation. La coexistence des phénomènes biochimiques et physiques rendent les mécanismes de biodégradation très complexes et différents pour chacun des polymères.

b) Différents paramètres impliqués

La biodégradation est un procédé hétérogène qui dépend de nombreux paramètres suivi du protocole expérimental.

- ❖ Le fait de travailler dans différents milieux, en compost, en sol ou en milieu liquide implique de travailler avec des populations de bactéries différentes pour chaque milieu. Il est difficile de contrôler les différents micro-organismes qui vont se développer lors des différents essais. La composition de l'inoculum va aussi évoluer en fonction de la période de l'année et de la zone géographique où il est prélevé. Toutes ces différences impliquent des variations quant au potentiel biodégradable du milieu étudié [11].
- ❖ Des paramètres liés au déroulement de l'essai de biodégradation vont avoir leur importance. La présence d'humidité est aussi un paramètre important à réguler. L'eau favorise le développement de certains champignons. C'est aussi un vecteur pour les micro-organismes qui vont pouvoir migrer plus facilement dans le milieu dégradant et parfois même au travers du matériau à dégrader. La température est un paramètre influant dans la diversité de la population de micro-organismes : une température trop basse ne permettra pas le bon développement des bactéries alors qu'une température trop élevée va sélectionner les bactéries les plus thermorésistantes.
- ❖ En plus des paramètres qui vont modifier le milieu, des paramètres directement liés au matériau vont jouer un rôle important. Tous les polymères ne sont pas biodégradables, les propriétés intrinsèques au matériau vont être importantes comme le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ou son degré de polymérisation. Une faible masse moléculaire favorise la migration des molécules d'eau et donc favorise la biodégradation alors qu'un taux de cristallinité élevé engendrera une biodégradation plus lente. Si la structure du matériau est changée au cours de son cycle de vie, alors toutes ses propriétés peuvent évoluer et donc influencer sa biodégradation [12].

I.1.4. Propriétés des polymères biodégradables et leurs applications

Le développement et les multiples applications des polymères biodégradables dans différents secteurs sont dus à leurs biodégradabilités, biocompatibilité et à la non-toxicité des produits de dégradation [13]. Toutefois, certains de ces matériaux biodégradables présentent des comportements qui limitent leur utilisation, notamment leur fragilité et leur instabilité thermique [14]. Trois grands secteurs sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères qui sont : le domaine médical, l'agriculture et l'emballage. Des applications durables sont aujourd'hui également recherchées, notamment sous forme de composites ou d'alliages.

a) En médecine et pharmacie

Les polymères biodégradables ont vu leurs premières applications dans le domaine médical. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [15]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les caractères biocompatible et biodégradable du PLA et des PHAs font de ces matériaux de bons choix pour le biomédical et ils sont utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Des biopolymères tels que les PHAs et la cellulose sont aussi utilisés dans le domaine pharmaceutique où les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application [16].

b) En emballage

- **Les emballages industriels** .dominés par les produits de calage qui constituent également un des débouchés importants des polymères biodégradables notamment aux Etats Unis et en Allemagne.

Le produit réalisé essentiellement avec de l'amidon extrudé ou formé, se présente sous forme de chips et autres blocs destinés à l'absorption des chocs. En France, la société AGRIPACK est un des leaders, avec un produit 100% amidon de maïs. On trouve aussi dans ce segment de marché, les films pour le suremballage.

- **L'emballage ménager et la restauration.** C'est le secteur d'application le plus attrayant pour les matériaux biodégradables en raison de grands enjeux économiques mais également de recherche pour améliorer les principales caractéristiques fonctionnelles des emballages (faible barrière à la vapeur d'eau, traitement aux UV, résistance...).

c) En agriculture

Dans l'agriculture, les films de paillage sont de plus en plus fabriqués en biopolymères. Leur biodégradabilité est un critère essentiel dans ce domaine car ils évitent l'incinération des films de paillage usuels, notamment en PVC, producteur d'éléments toxiques dans l'environnement. Ils permettent, tout comme les films plastiques classiques, de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol, mais présentent l'avantage d'éviter les travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques. Les biopolymères à base d'amidon sont les plus utilisés.

I.2. Poly (butylène succinate) (PBS)

Le PBS, poly (butylène succinate), est un polyester aliphatique (**figure I.3**) biodégradable, notamment connu sous le nom de bionolle[17], est un polymère semi-cristallin dont la température de transition vitreuse se situe aux alentours de -35°C et la température de fusion est comprise entre 112 et 116°C [18]. Le PBS est constitué d'unités polymérisées de succinate de butylène, avec des motifs répétés $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$.

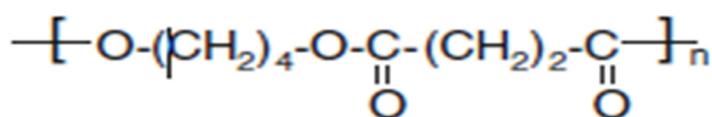


Figure I.3 : Structure chimique de PBS [19].

I.2.1. Synthèse de PBS

Le poly(butylène succinate), ou PBS, est un polymère produit actuellement majoritairement à partir de monomères pétrosourcés mais qui présente l'avantage d'être potentiellement 100% biosourcé. Ce polyester est synthétisé à partir de deux monomères, l'acide succinique et le 1,4-butanediol.

a- Acide succinique

L'acide succinique, connu également sous le nom d'acide butane-1,4-dioïque, c'est un diacide carboxylique aliphatique, de formule semi développée $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, il est présent dans tous les organismes vivants, Il trouve de nombreuses applications dans plusieurs domaines tels que la fabrication de plastiques biodégradable (biopolymères) [20].

b- 1,4-butandiol

Le butane-1,4-diol ou 1,4-butanediol (BDO) est un diol qui, à l'heure actuelle et à l'échelle industrielle, est exclusivement synthétisé à partir de ressources fossiles.

C'est une molécule qui présente un grand intérêt puisqu'elle intervient en tant que monomère dans la production de matériaux polymères comme les polyuréthanes, les polyéthers et les polyesters parmi lesquels on peut bien sûr citer le PBS [21].

I.2.2.Principales voies de synthèse de PBS

Carothers fut le premier en 1930 à travailler sur la synthèse de polyesters aliphatiques à base d'acide succinique [22]. En éliminant l'eau grâce à un procédé de distillation continu, les polymères obtenus possédaient des masses significativement plus élevées que ceux qui avaient pu être synthétisés auparavant. Cependant, les masses molaires n'excédant pas 5000 g/mol, les matériaux étaient cassants. En 1946, Flory a proposé une synthèse améliorée des polyesters aliphatiques à partir de chlorure de diacide [23].

Les PBS disponibles commercialement étaient jusqu'à présent obtenus à partir de ressources pétrosourcées mais Showa Denko a annoncé en juillet 2012 la production du PBS à partir d'acide succinique biosourcé avec une capacité prévue de 10000 à 20000t/an

Le PBS peut être synthétisé de différentes voies [24]

- Par polycondensation
- Par couplage de chaînes
- Par voie enzymatique

a- Polycondensation

La polycondensation est une méthode qui a déjà fait ses preuves pour la synthèse du poly(éthylène téréphtalate). Depuis 1975, cette méthode est aussi utilisée pour synthétiser du PBS [25]. Il peut être synthétisé par estérification du 1,4-butanediol avec l'acide succinique. C'est un procédé en deux étapes, la première est représentée sur la Figure I-4, c'est l'estérification du diol avec l'acide pour former des oligomères de PBS.

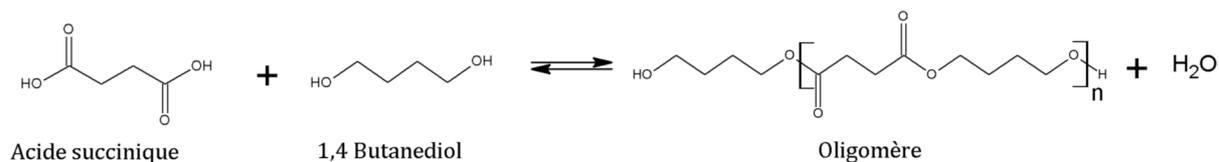


Figure I-4 : Première étape de synthèse du PBS : estérification du diol avec l'acide

Ensuite, comme sur la Figure I-5, ces oligomères sont trans-estérifiées à une température plus élevée, sous vide en présence d'un catalyseur tel que le zinc, le titane ou l'étain.

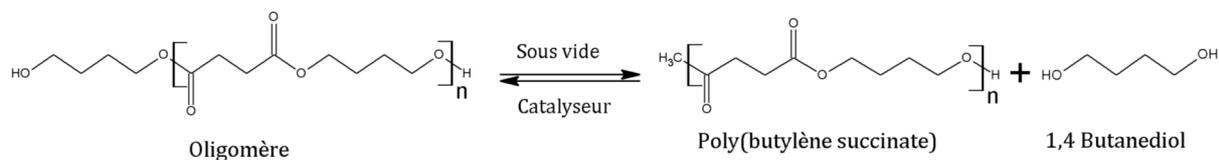


Figure I-5 : Seconde étape de synthèse du PBS : polycondensation des oligomères

b-Couplage de chaîne

Comparée à la polycondensation directe, cette méthode nécessite une étape supplémentaire qui fait intervenir une molécule de couplage. Cette molécule possède un groupement réactif à chacune de ces extrémités afin d'allonger la chaîne existante en reliant deux prépolymères fonctionnalisés en bouts de chaîne par des fonctions acide ou hydroxyle. Cette méthode présente plusieurs inconvénients. En premier lieu, l'ajout de cette molécule de couplage peut affecter la toxicité ainsi que la biodégradation du produit final. Le PBS polymérisé de cette façon ne peut être utilisé pour des applications dans le domaine agroalimentaire. En plus de cela, l'étape de couplage des prépolymères est longue et peut durer plusieurs heures. Différents types de molécules ont été envisagés comme agent de couplage, des bisoxazolidines pour le couplage des prépolymères fonctionnalisés acides et le carbonate de diphenyle, les cyclosilazanes, les biscaprolactamates qui réagiront plutôt avec des prépolymères fonctionnalisés hydroxyles [26,27].

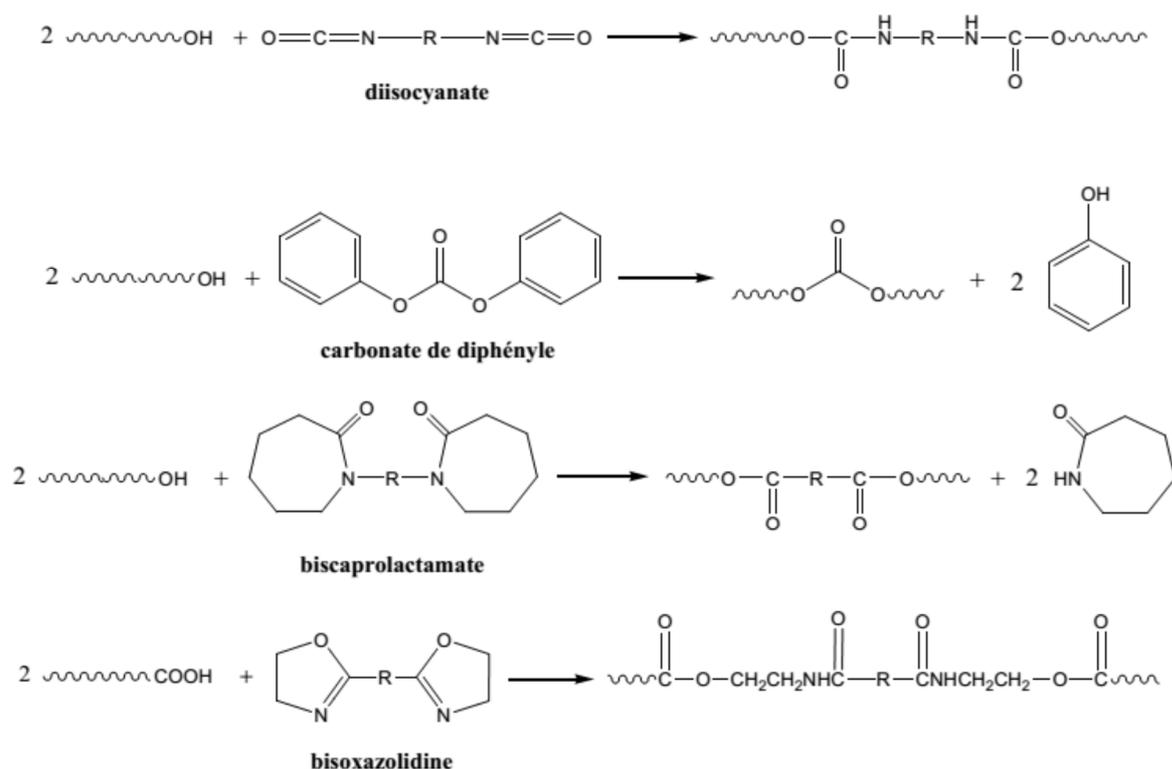


Figure I-6 : Exemples de molécules de couplages utilisées pour la synthèse de PBS [24]

c- Voie enzymatique

L'utilisation de lipase pour la synthèse du PBS évite l'utilisation de catalyseurs métalliques souvent nocifs pour l'environnement ou l'être humain. Les PBS par voie enzymatique sont préférentiellement utilisés dans le domaine biomédical [24]. Les conditions de synthèse sont plus douces que les méthodes décrites précédemment, les réactions se déroulent sous vide à des températures plus faibles [28,29] Néanmoins, ce type de synthèse nécessite des temps de réaction assez longs. Il est nécessaire de former un oligomère cyclique avant de procéder à une polymérisation par ouverture de cycle qui peut prendre plusieurs jours afin d'atteindre des masses moléculaires élevées.

I.2.3. Propriétés du PBS

a- Cristallinité du PBS

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité.

La température de cristallisation est un paramètre important jouant sur la taille et la morphologie des sphérolites formés lors de la cristallisation. La Figure I.7 met en évidence la

différence de structure cristalline entre un PBS cristallisé à 70°C et à 90°C. Lorsque le PBS est cristallisé à 70°C, de petits sphérolites présentant des bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes sont visibles, qui disparaissent lorsque la température augmente et une morphologie plus grossière est alors observée.

Gan *et al.* ont montré que l'épaisseur des lamelles cristallines du PBS dépend de la température de cristallisation [30]. Une augmentation de la température de cristallisation entraîne une augmentation de l'épaisseur de la cour des lamelles cristallines ainsi qu'une diminution de celle de la phase amorphe.

Cependant, le degré de cristallinité varie peu avec la température.

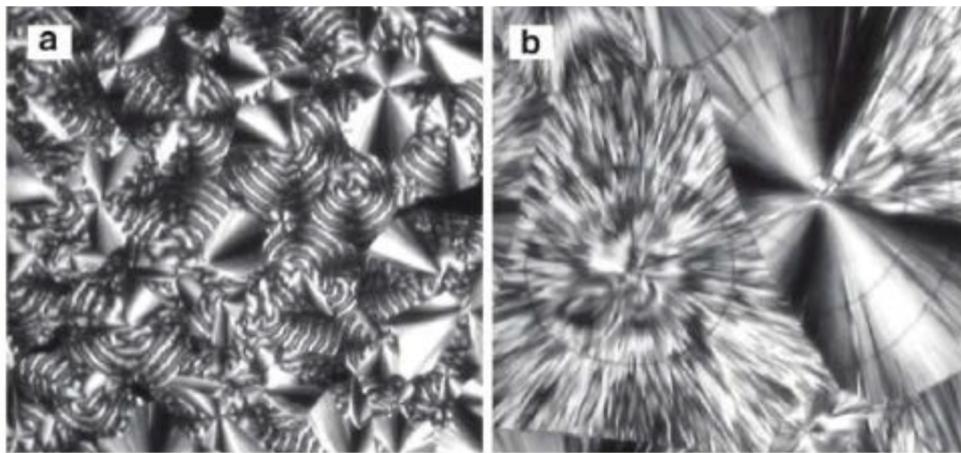


Figure I.7 : Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C [31]

b- Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d'un polymère semi-cristallin, telles que la température de transition vitreuse, la température de fusion ou de dégradation par exemple, sont importantes pour pouvoir mettre en œuvre le matériau et cibler les applications adéquates.

La température de transition vitreuse du PBS se situe aux environs de -35°C et sa température de fusion entre 112 et 116°C. Cependant, le comportement du PBS observé en DSC est assez complexe, présentant une succession de pics endothermiques et exothermiques qui a été étudiée par de nombreux auteurs [32-33]. Miyata *et al.* [32] ont tout d'abord mis en évidence l'apparition d'un pic exothermique à 96°C avant le pic endothermique à 110°C lors de la montée en température d'une analyse DSC à 20°C/min.

c- Propriétés mécaniques

Le PBS est un polyester aliphatique qui a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines (voir Tableau I.2)

Il possède une bonne résistance au choc comme les polyoléfines. Comparé au PLA, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité comparé au PLA qui est très fragile [34].

Tableau I. 2. Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et les polyoléfines [31]

chose	PLA (LACEA)	PBS (bionolle)# 1000	PBSA #3000	PP MAS 210	PEHD	PEBD F082
Température de transition vitreuse (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Température de fusion(C°)	170-180	114	96	163	129	110
Contrainte à la rupture (MPa)	66	34	19	33	28	10
Allongement à la rupture (%)	4	560	807	230	700	300
Résistance au choc (J/m)	29	300	> 400	20	40	> 400
Module d'Young (MPa)	3500	470-540	320-340	800-1300	600-1400	200-400
Degré de cristallinité (%)	-	34-45	20-30	56	69	49

Comme le montre le Tableau I.3, la masse molaire peut influencer les propriétés mécaniques du PBS. La diminution de la masse molaire M_n du PBS ne va pas avoir d'effet significatif sur la contrainte au seuil et la contrainte maximale en traction, mais va entraîner une diminution de l'allongement à la rupture, due à une diminution des enchevêtrements des chaînes de polymère [31].

Tableau I. 3. Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire [31].

M_n g/mol	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la Traction maximale (MPa)	Elongation (%)
79	18.8	37.6	355
57	18.1	35.5	221
40.6	18.6	35	167

I-2.4. Biodégradation du PBS

De nombreuses études ont déjà mis en évidence le caractère biodégradable du PBS dans différents milieux :

- Dans l'eau,
- En milieu liquide avec des boues activées,
- En sol et en compost.

La vitesse de biodégradation du PBS va être influencée par différents paramètres : la structure chimique du polymère, la structure à l'échelle microscopique (taux de cristallinité, épaisseur des lamelles cristallines), la forme de l'objet et les conditions de dégradation. Cependant, en fonction du milieu dans lequel il est placé, la dégradation du PBS ne sera pas sensible aux mêmes paramètres.

Le PBS est très sensible à l'eau, on parle parfois d'hydro-biodégradation. En effet, la première étape de sa biodégradation est l'hydrolyse. Représentée sur la **Figure I-8**, la réaction de l'eau avec les fonctions esters conduit à la formation de bouts de chaînes acides carboxyliques [35] La diminution de la masse moléculaire permet la bioassimilation du polymère. Le clivage des chaînes se fait aléatoirement sur la chaîne mais préférentiellement dans les zones amorphes du polymère. De même que dans le cas du PLA, la dégradation du PBS se fait plus rapidement dans la phase amorphe car les molécules d'eau peuvent y diffuser plus facilement que dans la phase cristalline [36]

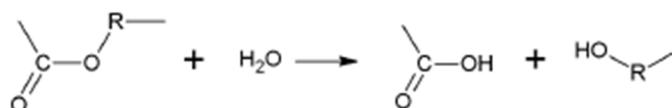


Figure I.8 : Mécanismes d'hydrolyses des polyesters.

Même si les polyesters sont fortement dégradés par la présence d'eau, leur dégradation est largement accélérée par la présence de micro-organismes. Lors de la dégradation enzymatique du PBS en milieu liquide, le taux de cristallinité n'est pas le seul paramètre important, l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe a aussi un effet non négligeable. En effet, pour un taux X_c quasiment identique, il a été observé qu'un film de PBS se dégrade plus rapidement qu'une fibre [37]. En revanche, la dégradation enzymatique n'est pas influencée par la masse molaire du PBS, ce qui signifie que les lipases employées attaquent les chaînes polymères de façon aléatoire en commençant par celle situées en surface du matériau.

Dans les sols, plusieurs bactéries ont été identifiées et jouent un rôle dans la dégradation du PBS. En plus des bactéries, une souche naturelle de champignon (*Aspergillus fumigatus*) présente dans le sol, a montré un pouvoir dégradant sur des films de PBS [38].

La dégradation du PBS et de ses copolymères en compost est plus rapide que dans le sol. La biodégradation du PBS dans un tel milieu est influencée par la masse M_w et la structure chimique du PBS mais aussi par la forme et la taille des échantillons étudiés. Plus l'échantillon aura une surface spécifique importante, plus la dégradation sera rapide. Les échantillons sous forme de poudre sont donc ceux qui se dégradent le plus rapidement, puis les films et enfin les granulés [39]. En revanche, après un certain temps dans le compost, la différence n'est plus apparente pour des échantillons sous forme de films et de poudre. Ceci est dû au fait que l'échantillon sous forme de films se fragmente rapidement en petits morceaux, ce qui augmente sa surface de contact avec les micro-organismes [40].

I.2.5 Applications du PBS

En raison des bonnes propriétés thermiques et mécaniques du PBS, ces dernières confèrent au PBS une vaste gamme de domaines d'application tels que:

- ✓ Emballages/produits jetables: Emballages alimentaires, tasses jetables, couverts
- ✓ Agriculture: pots de fleur, film de paillis...
- ✓ Fibres/non tissés: Produits d'hygiène (Par exemple des couches), Filets et lignes de pêche...
- ✓ Industriel / Automobile: Composites bois-plastique, Composites à fibres naturelles.
- ✓ Applications électroniques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] W.YAHAOUI, S.TOUATI, [élaboration et caractérisation des nanobiocomposites a base de PBS/argile (halloysite, spéiolite)], mémoire master, université de Bejaia (2016/2017).
- [2] AFNOR, NF U52-001 : Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d'essai.(2005).
- [3] Routot, D., & Dubois, P. (2004). La (bio) polymer biodégradable: l'enjeu de demain. CHIMIE NOUVELLE., (86), 66-74.
- [4] Nanda MR, Misra M, Mohanty AK. The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromol Mater Eng*(2011);296:719–28.
- [5] Khalil, F. (2015). Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [6] Bouakaz, B. S. (2017). Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud).
- [7] Bhat, A. H., Khan, I., Usmani, M. A., & Rather, J. A. (2016). Bioplastics and Bionanocomposites Based on Nanoclays and Other Nanofillers. In *Nanoclay Reinforced Polymer Composites* (pp. 115-139). Springer Singapore.
- [8] Funabashi, M., Ninomiya, F. & Kunioka, M. Method of Producing Biodegradable Reference Material and its Biodegradability Based on International Standard Evaluation Method (ISO 14855-2). *J. Polym. Environ.* **15**, 245–250 (2007).
- [9] Briassoulis, D., Dejean, C. & Picuno, P. Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part II: Composting. *J. Polym. Environ.* **18**, 364–383 (2010)
- [10] Müller, R.-J. in *Biopolymers Online* (ed. Steinbüchel, A.) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), (2005).
- [11] Mezzanotte, V., Bertani, R., Innocenti, F. D. & Tosin, M. Influence of inocula on the results of biodegradation tests. *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 51–56 (2005).
- [12] Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Ngouajio, M. & Fernandez, R. T. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. *Chemosphere* **71**, 1607–1616 (2008).
- [13] Luckachan GE, Pillai CKS. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and

Références bibliographique

- Emerging Perspectives. *J Polym Environ*(2011);19:637–76.
- [14] Ray SS, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci* (2005);50:962–1079.
- [15] Wyart D. Les polymères biodégradables polylactides et polyvinyliques alcools. *Tech L'ingénieurs* (2014);AM 3 579.
- [16] Pillai O, Panchagnula R. Polymers in drug delivery. *Curr Opin Chem Biol* (2001);5:447–51.
- [17] Sinharay S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci* (2005);50:962–1079.
- [18] M.Darder, P.Aranda, & E.Ruiz-Hitzky. Bionanocomposites: A new concept of ecological, Bioinspired, and functional hybrid materials. *Advanced Materials*, 19(10), 1309-1319. (2007).
- [19] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M (2003) Structure-property relationship in biodegradable poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* 36:2355–2367
- [20] Mickaël AGACH. « Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branchés à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol ». Thèse de doctorat, université de Lille 1, France. P.284 (2012).
- [21] A.Maurio, M. Carai, Giancarlo Colombo, Roberta Reali, Salvatore Serra, Ignazia Mocci, M. Paola Castelli, Giorgio Cignarella et Gian Luigi Gessa « *Central effects of 1,4-butanediol Are mediated by GABAB receptors via its conversion into γ -hydroxybutyric acid* », *Eur. J. Pharmacol.*, vol. 441, no 3,, p. 157–63 (2002).
- [22] Carothers, W.H.; Arvin, G.A., *Studies on polymerization and ring formation II. Polyesters*. *Journ. Am. Chem. Soc.*, (1929). **51**: p. 10.
- [23] Flory, P.J.; Leutner, F.S., Method of preparing linear polyesters, 2, 589,687
- [24] Xu, J. & Guo, B.-H. In *Plastics from Bacteria* (ed. Chen, G. G.-Q.) **14**, 347–388 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [25] Coquard, J., Ruaud, M., Sedivy, P. & Verrier, J. *Method of replacing or repairing the body with bioresorbable surgical articles*. (US Patent 3, 883,901, 1975).
- [26] Huang, C. Q. *et al.* Catalyzed chain extension of poly (butylene adipate) and Poly (butylene succinate) with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis (2-oxazoline). *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 1555–1565 (2010).

Références bibliographique

- [27] Zhao, J.-B., Wu, X.-F. & Yang, W.-T. Synthesis of aliphatic polyesters by a chainextending reaction with octamethylcyclotetrasilazane and Hexa phenyl cyclotrisilazane as chain extenders. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 3333–3337 (2004).
- [28] Mahapatro, A., Kalra, B., Kumar, A. & Gross, R. A. Lipase-Catalyzed Polycondensations: Effect of Substrates and Solvent on Chain Formation, Dispersity, and End-Group Structure. *Biomacromolecules* **4**, 544–551 (2003).
- [29] Azim, H., Dekhterman, A., Jiang, Z. & Gross, R. A. *Candida antarctica* Lipase BCatalyzed Synthesis of Poly (butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. *Biomacromolecules* **7**, 3093–3097 (2006).
- [30] Gan, Z.; Abe, H.; Kurokawa, H.; Doi, Y., *Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly (butylene succinate) (PBS) and Its Copolyesters*. *Biomacromolecules*, 2001. **2**(2): p. 605-613.
- [31] Xu, J.; Guo, B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly (butylene succinate), and Applications Plastics from Bacteria*, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388.
- [32] T. Miyata, T. Masuko, Crystallization behaviour of poly (tetramethylene succinate). *Polymer*, 39(6-7): p. 1399-1404. 1998.
- [33] PapaGeorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N., Crystallization and melting behavior of three Biodegradable Poly (alkylene succinates). A comparative study. *Polymer*, 46(26): p. 12081-12092. 2005.
- [34] Mickaël AGACH. « Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et Fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branchés à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol ». Thèse de doctorat, université de Lille 1, France. P.284 (2012).
- [35] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S. Biological degradation of plastics: A Comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **26**, 246–265 (2008).
- [36] Tsuji, H. in *Poly (Lactic Acid)* (eds. Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. E. M. & Tsuji, H.) 343–381 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
- [37] Taniguchi, I. *et al.* Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas Cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2**, 447–455 (2002).
- [38] Ishii, N. *et al.* Isolation and characterization of poly (butylene succinate)-degrading fungi. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 883–888 (2008).

Références bibliographique

- [39] Zhao, J.-H. *et al.* Biodegradation of poly (butylene succinate) in compost. *J. Appl. Polym. Sci.* **97**, 2273–2278 (2005).
- [40] Yang, H.-S., Yoon, J.-S. & Kim, M.-N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 131–135 (2005).

Chapitre II
Nanobiocomposites à base de polymères
biodégradables

Chapitre II

Nanobiocomposites à base de polymères biodégradables

Le PBS présente des propriétés thermomécaniques et physicochimiques souhaitables. Néanmoins, une sensibilité importante à l'hydrolyse et une rigidité qui limite ses applications. Plusieurs solutions sont envisagées pour l'amélioration de ces lacunes. Dans notre travail nous avons eu recours à l'ajout de nanocharges [1].

II.1. Argiles

L'argile désigne tout matériau naturel, composé de grains fins dont la dimension est inférieur à 4 micromètre et ce, quelle que soit sa nature minéralogique. C'est une roche sédimentaire Souvent glaise, qui imbibée d'eau, peut former une pate plus ou moins plastique pouvant être façonnée et durcit par séchage ou par chauffage.

II.1.1. La montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [2]. C'est une argile naturelle, appartient à la famille des phyllosilicates 2: 1 [3,4], plus spécifiquement les smectites (Figure II.1), C'est environ 100-218 nm en longueur et 1 nm d'épaisseur [5]. Sa composition chimique, $\text{SiO}_{10}\text{Al}_{1+3}(2-x)\text{Mg}^{+2}x(\text{OH})_2$ [4]. La Montmorillonite est utilisée également comme catalyseur, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ou comme membrane pour les procédés de filtration dans l'industrie agroalimentaire, elle est également utilisée pour les boues de forage dans l'industrie pétrolière.

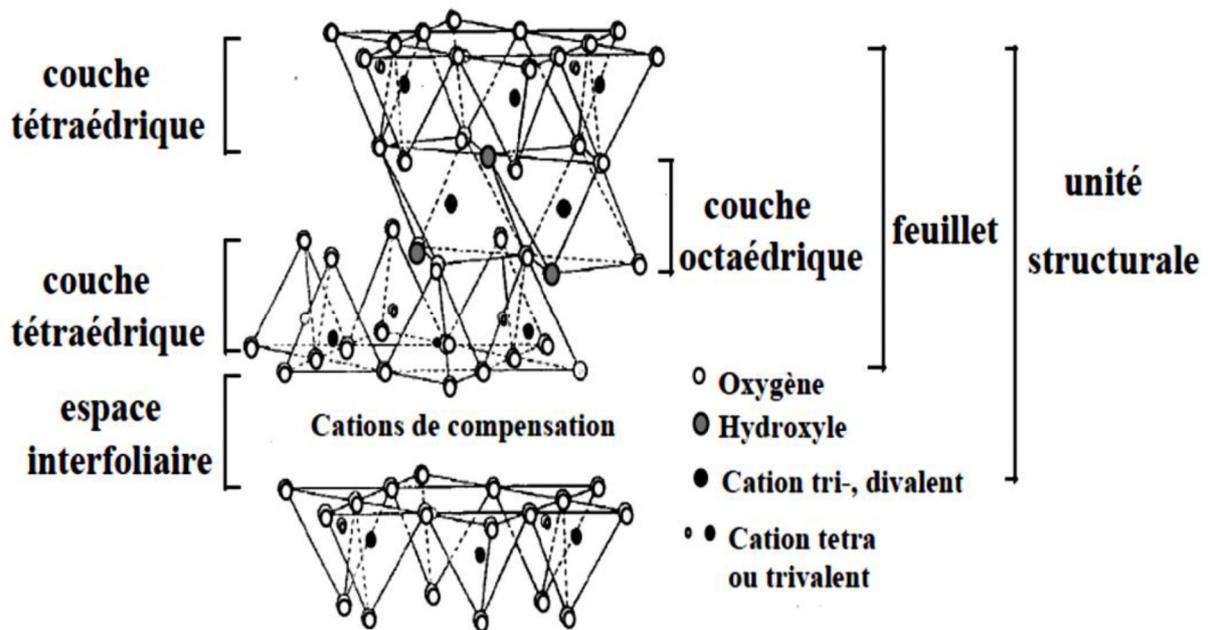


Figure II.1 : Structure type des phyllosilicates 2:1, de la montmorillonite [6].

II.1.2. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un minéral cristallin constituée de deux feuilles tétraédriques de silice fondées sur une feuille octaédrique partagée de l'hydroxyde de magnésium ou d'aluminium.

Le Na^+ et Ca^{+2} existant dans les régions intercalaires, peuvent être remplacés par des cations organiques tels que les ions alkylammonium à travers d'une réaction d'échange cationique pour rendre la couche silicate hydrophile organophilique [5].

Le rôle des cations alkylammonium dans les organosilicates, est pour abaisser l'énergie de surface du composant inorganique et améliorer les caractéristiques de mouillage avec le polymère. En outre, les cations alkylammonium peuvent fournir des fonctionnalités des groupes qui peuvent réagir avec le polymère ou initier une polymérisation de monomères pour améliorer la force de l'interface entre les composants inorganiques et le polymère [4, 7].

Les plaquettes sont de l'ordre de 1 nm et les rapports d'aspect sont élevés, généralement 100-1500. Le poids moléculaire des plaquettes (environ 1×10^8) est considérablement plus élevé que celui des polymères commerciaux typiques [8]. Les organosilicates peuvent être décomposés en structures à l'échelle nanométrique et réparties de manière homogène dans la

matrice polymère pour former des couches exfoliées des nanocomposites comme représentée sur la Figure II.2.

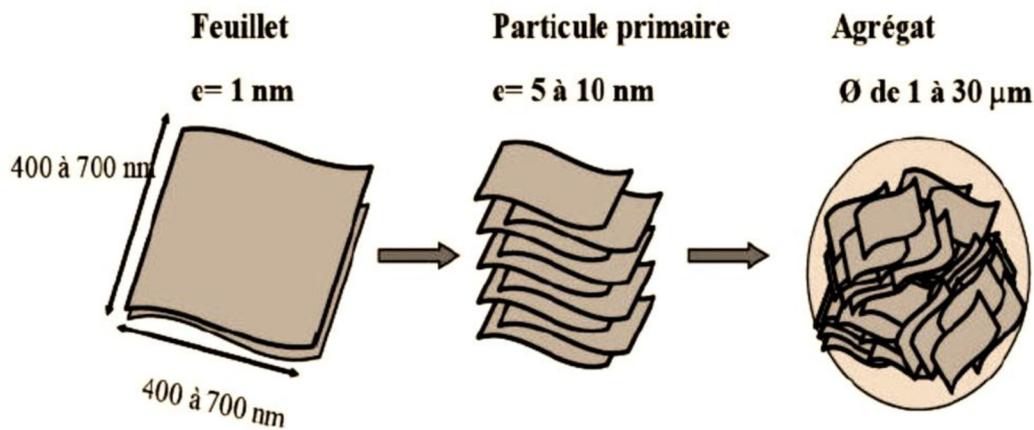


Figure II.2 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite [2].

- **Le feuillet :** c'est la répartition de la demi-maille dans les directions x et y. le feuillet est assimilable à un disque ou une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre de μm et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples relativement déformable.
 - **La particule primaire :** c'est l'association régulière de 5 à 10 feuillets, maintenus entre eux par des forces électroniques attractives avec une distance interfoliaire, notée d_{001} . La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 5 à 10 nm.
 - **Agrégat :** c'est l'assemblage des particules primaires orientées dans toutes les directions, d'épaisseur moyenne 10 nm qui forme des particules de tailles micronique (1 à 30 μm).
- La MMT a été mis en place avec plusieurs industries de polymères car il a un rapport d'aspect potentiellement élevé et une surface élevée qui présente une amélioration excellente des caractéristiques de performance du polymère [9].

II.1.3 Caractéristiques physiques de la montmorillonite (MMT)

Parmi les phyllosilicates, les smectites, surtout la montmorillonite, ont été largement utilisés pour préparer des argiles organophiles en raison de ses excellentes propriétés, telles que la capacité d'échange cationique élevée, le comportement de gonflement, les propriétés d'adsorption et une grande surface spécifique [10].

a- Capacité d'échange cationique

La substitution partielle de cations dans les couches tétraédriques et octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications [11]

b- Surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires[12].

c- Gonflement dans l'eau

Le gonflement consiste à une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 10 nanomètres pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau grâce au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de la présence des cations hydratés dans les galeries interfoliaires [13].

d- Modification organophile de la Montmorillonite (OMMT)

Les argiles lamellaires présentent un caractère hydrophile, afin de les rendre organophiles et pouvoir favoriser l'insertion des chaînes polymères entre les feuillets, différentes méthodes de modification sont utilisées, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus répandue est celle de l'échange cationique [12-13].

II.2. Nanobiocomposites à base de polymères biodégradables/argiles

Les "Nanobiocomposites" sont des systèmes multi phases et hybrides constitués d'une matrice biopolymère dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique. Les biopolymères représentent une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques pour des applications à durée de vie limitée. Cependant pour répondre

à des cahiers de charge industriels, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées.

Ces améliorations peuvent être obtenues en incorporant des nanocharges, telles que des argiles lamellaires [14]

II.2.1. Voies d'élaboration des nanocomposites polymères/argiles

a- Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées.

Les couches silicate sont d'abord dispersées et gonflées dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions du polymère et des couches silicate sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée. [15]

Mélange en solution est l'une des méthodes les plus courantes et moins consommatrices de temps pour la préparation du polymère nanocomposites [16].

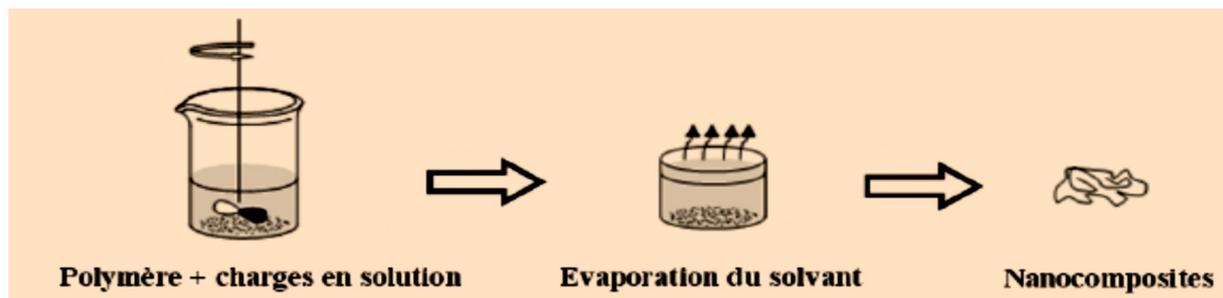


Figure II.3 : Principe d'élaboration de nanocomposites par voie solvant [17]

b- Intercalation du polymère à l'état fondu

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation de nanocomposites polymère/argile. Au cours de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être désorbées des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules désorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation, et le gain entropique compense la diminution de l'entropie de conformation des chaînes confinées de polymère.

Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très

spécifique pour le polymère, conduisant à de nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre, l'absence d'un solvant rend l'intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique.

Ce processus implique le recuit d'un mélange de polymère et de l'argile au-dessus du point de ramollissement du polymère, statiquement ou sous cisaillement. Pendant le recuit, les chaînes de polymères diffusent dans les galeries entre les couches silicate [18].

L'intercalation peut se produire de manière statique, bien que la cinétique de diffusion peut être trop lente tout dépende du longue des chaînes de polymères.



Figure II.4: Principe d'élaboration de nanocomposites par voie fondu [17].

c- Intercalation de polymère par la polymérisation in situ

Dans cette méthode, les couches silicates sont gonflées avec le monomère liquide ou une solution de monomère, donc la formation du polymère peut se produire entre les feuillets intercalés.

La polymérisation peut être initiée soit, par la chaleur ou du rayonnement, la diffusion d'un initiateur convenable, ou un initiateur organique ou un catalyseur fixé via un échange cationique à l'intérieur de l'espace interlamellaire avant l'étape de gonflement.[15]

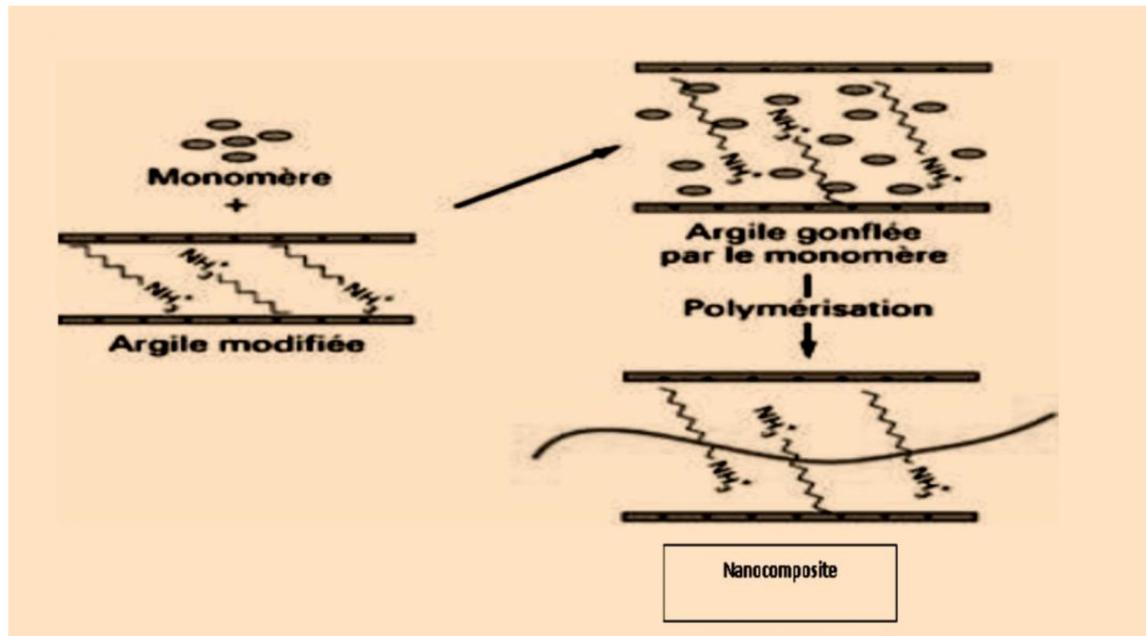


Figure II.5: Principe d'élaboration de nanocomposite par la polymérisation in-situ [17].

II.2.2. Structure des nanobiocomposites

En se basant sur la force de l'interaction entre la matrice polymère et les couches silicates trois types de structures différentes de nanocomposites sont thermodynamiquement réalisables comme illustré en Figure II.6

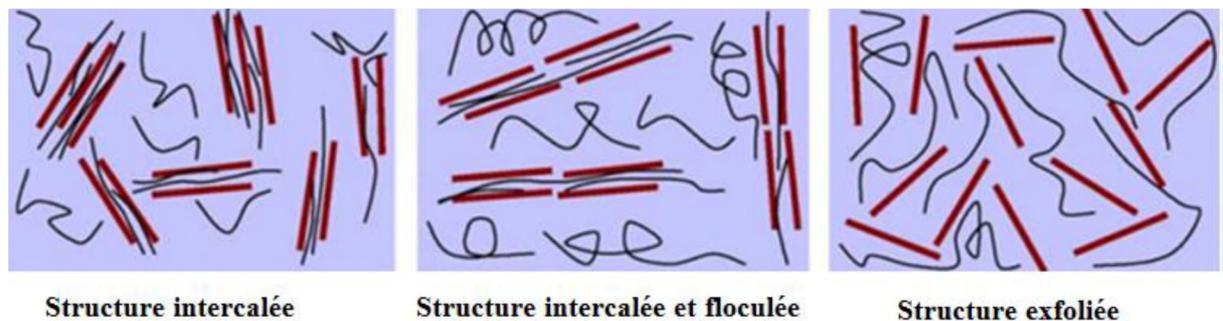


Figure II.6: Différentes structures de nanocomposites à matrice polymère [19].

- **Nanocomposites intercalés** : Dans ce système, l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur de la structure de silicate se produit d'une façon cristallographique régulière, et une distance de répétition de quelques nanomètres.
- **Nanocomposites floculés** : conceptuellement c'est la même structure que les nanocomposites intercalés. Cependant les couches silicates sont des fois floculées, dues aux interactions hydroxylées bord-bord des couches de silicates.

- **nanocomposites exfoliés** : Dans ce cas, les couches silicates individuelles (feuillet) sont complètement dispersées dans la matrice de polymère.

II.2.3. Propriétés des nanobiocomposites

a- Propriétés mécaniques

Pour de nombreuses applications, les nanocomposites à base de polymères biodégradable et d'argiles, telles que dans les secteurs automobile et emballage, les propriétés les plus recherchées sont la rigidité, la résistance et la ténacité [20].

b- Stabilité thermique

L'ajout de l'argile dans la matrice polymère montre dans la plupart des cas des améliorations des propriétés thermiques des matériaux nanocomposites. Ceci traduit donc que les nanocomposites sont thermiquement plus stables que les polymères vierges. La stabilité thermique des matériaux polymères est normalement mesurée par la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et en déterminant leur température de dégradation. En général, les feuillets d'argile possèdent des propriétés barrières importantes, y compris le transport thermique et de masse, qui protègent les polymères du feu et rendent les produits dégradés lors de la décomposition difficiles à se volatiliser [21].

c- Propriétés barrières

Les argiles augmentent normalement les propriétés de barrière des nanobiocomposites en créant un chemin tortueux pour que les molécules de gaz diffusent à travers.

Comme dans d'autres polymères/argile nanocomposites, la réduction de la perméabilité aux gaz pour le PBS et le PBSA/argile Nanocomposites dépend principalement du type d'argile et, par conséquent, du degré de dispersion des silicates stratifiés [22, 23], leurs dimensions, ce qui signifie leur rapport hauteur/largeur [24] et taux de charge [25, 26]. Dean et coll. [23] ont toutefois noté que les argiles renforcent l'effet barrière aux gaz. Et cela dépendait de la dispersion de l'argile dans la matrice polymère. Même si la nanocharge n'est pas bien dispersée dans le nanocomposite, Ce dernier a montré une amélioration remarquable des propriétés de barrière aux gaz.

II.2.4. Applications des nanocomposites à base de polymère/argile

Les nanocomposites polymères montrent des effets étonnants, qui découlent de leur nanostructure et offrent un potentiel pour une application industrielle, puisqu'ils sont mis à disposition avec des outils de préparation établis et donc économiques [27,28].

- ✓ Emballage alimentaire (contenants et pellicules) ;
- ✓ Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs, tableaux de bord, et panneaux intérieurs extérieurs) ;
- ✓ Énergie (réservoirs de carburant, piles lithium, panneaux solaires, réacteurs nucléaires)
- ✓ Biomédicale (prothèse dentaire et osseuse) ;
- ✓ Construction (tubes et cordes).

II.3. Revue bibliographique sur les nanobiocomposites à base de PBS

Wan et al. [29] ont étudié la structure et les propriétés mécaniques des composites PBS/oxyde de graphène (OG) préparés par mélange à l'état fondu. La résistance à la traction, le module et l'énergie de rupture du PBS ont enregistré une augmentation de 53, 70 et 100 %, respectivement, avec l'ajout de 2 % en masse d'OG. Les auteurs ont expliqué cette amélioration par les bonnes interactions interfaciales entre le PBS et l'OG. L'étude des propriétés thermiques a montré que l'ajout des nanoplaquettes d'OG a augmenté la température de cristallisation du PBS et son taux de cristallinité suggérant que l'OG joue le rôle d'agent nucléant pour le PBS.

En 2008, **Chen et al [30]** ont étudié la cristallisation et les propriétés mécaniques des nanocomposites PBS/attapulgite, préparés par voie fondue. Le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium a été utilisé pour modifier l'attapulgite. Les résultats ont montré que la modification de l'attapulgite améliore sa dispersion dans la matrice PBS. Les auteurs ont noté que l'ajout de la charge non modifiée augmente le nombre de sphérolites et diminue leur taille ce qui indique que celle-ci joue le rôle d'agent nucléant. Ils ont aussi observé que cet effet nucléant est réduit avec la modification de la charge. Par ailleurs, le module d'Young passe de 434 à 562 MPa avec l'ajout de 4 % d'attapulgite et une valeur de 730 MPa est enregistrée avec l'ajout de la même quantité de charge modifiée.

Uesaka et al. [32] ont rapporté les propriétés structurales et physiques de mélanges à base de PBS et de triacétate de cellulose (AC) préparés par voie solvant, en utilisant le chloroforme. Les auteurs ont montré que le PBS et l'AC forment un mélange miscible. L'analyse IRTF a mis en évidence la présence d'interactions entre les composants du

mélange. Les résultats de DSC ont montré une diminution de la température de cristallisation du PBS en augmentant la fraction d'AC indiquant que la présence d'AC gêne la cristallisation du PBS. Les résultats de DMA ont montré une augmentation du module de conservation avec l'ajout d'AC qui diminue brusquement à 100 °C, la température qui correspond à la fusion du PBS. Le module d'Young des mélanges augmente avec l'augmentation de la fraction d'AC.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] W.YAHAOUI, S.TOUATI, [élaboration et caractérisation des nanobiocomposites à base de PBS/argile (halloysite, sépiolite)], mémoire master, université de Bejaia (2016/2017).
- [2] Nigam, V., & Lal, G. (2008) Review on Recent Trends in Polymer Layered Clay Nanocomposites.
- [3] Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Calberg, C., Jérôme, R., ... & Dubois, P. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. *Polymer*, 44(7), 2033-2040.
- [4] Giannelis, E. P. (1998). Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications.
- [5] Chang, K. C., Huang, H. H., Lai, M. C., Hung, C. B., Chand, B., Yeh, J. M., & Yu, Y. H. (2009). Comparative electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of organo-soluble polyimide/clay nanocomposite coatings. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(5), 3125-3133.
- [6] Reinholdt, M. X. (2001). Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse).
- [7] Giannelis, E. P. (2000). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Emerging Scientific and Commercial Opportunities. In *Nanostructured Films and Coatings* (pp. 367-372). Springer Netherlands.
- [8] Krause, T., Moroń, L., Motyl, E., & Żyłka, P. (2009). Space charge decay in low density polyethylene-montmorillonite clay multilayer nanocomposites. *Materials Science-Poland*, 27(4/2).
- [9] Askanaian, H. (2011). Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [10] Zagho, M. M., & Khader, M. M. (2016). The Impact of Clay Loading on the Relative Intercalation of Poly (Vinyl Alcohol)-Clay Composites. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4(10), 20.

Références bibliographiques

- [11] Hackett, E., Manias, E., & Giannelis, E. P. (1998). Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *The Journal of chemical physics*, 108(17), 7410-7415.
- [12] Pluart, L. (2002). Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Thèse INSA de Lyon, 525p).
- [13] Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D., & Tardy, Y. (1990). Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. *Clay minerals*, 25(2), 217-223.
- [14] Mezzanotte, V., Bertani, R., Innocenti, F. D. & Tosin, M. Influence of inocula on the results of biodegradation tests. *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 51–56 (2005).
- [15] S.CHAOUI, << élaboration et caractérisation de nanocomposite a matrice polymère : approche expérimentale >>, thèse de doctorat, université FERHAT ABBAS-SETIF.
- [16] Zagho, M. M., & Khader, M. M. (2016). The Impact of Clay Loading on the Relative Intercalation of Poly (Vinyl Alcohol)-Clay Composites. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4(10), 20.
- [17] Sabard, M. (2011). Étude de films PA6 et nanocomposites: effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [18] Vaia R.A., Giannelis E.P., Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30: 8000–9, (1997)
- [19] k. IGGUI <<Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites à Base de Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) / Cloisite 30B dans Différents Environnements >> thèse doctorat L'UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA (ALGERIE),(2014/2015).
- [20] Advani, S. G. *Processing and properties of nanocomposites*. (World Scientific Pub., 2007).
- [21] Liu, Z., Chen, K. & Yan, D. Nanocomposites of poly (trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties. *Polym. Test.* **23**, 323–331 (2004).
- [22] Okamoto K, Sinha Ray S, Okamoto M (2003) New poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. II. Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology, and biodegradability. *J PolymSci B: PolymPhys* 41:3160–3172

Références bibliographiques

- [23] Dean KM, Pas SJ, Yu L et al (2009) Formation of highly oriented biodegradable polybutylene succinate adipate nanocomposites: effects of cation structures on morphology, free volume, and properties. *J Appl Polym Sci* 113:3716–3724
- [24] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M (2003) Structure-property relationship in biodegradable poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* 36:2355–2367
- [25] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M (2006) Structure and properties of nanocomposites based on poly (butylene succinate) and organically modified montmorillonite. *J Appl Polym Sci* 102:777–785
- [26] Shih YF, Wang TY, Jeng RJ et al (2008) Cross-linked and uncross-linked biodegradable nanocomposites. I. Nonisothermal crystallization kinetics and gas permeability. *J Appl Polym Sci* 110:1068–1079
- [27] Anadão, P. (2012). Polymer/clay nanocomposites: concepts, researches, applications and trends for the future. *Nanocomposites—new trends and developments*. InTech, Croatia, 514.
- [28] Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079.
- [29] C. Wan, B. Chen. Reinforcement of biodegradable poly (butylene succinate) with low loadings of graphene oxide. *J Appl Polym Sci*; 127:5094–9. 2013.
- [30] CH Chen. Effect of attapulgite on the crystallization behavior and mechanical properties of poly (butylene succinate) nanocomposites. *J Phys Chem Solids*; 69:1411–4. (2008).
- [31] Wu D, Yuan L, Laredo E, Zhang M, Zhou W. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly (butylene succinate)/polylactide blend. *Ind Eng Chem Res* (2012); 51:2290–8.
- [32] Uesaka T. Structure and Physical properties of poly(butylene succinate)/cellulose acetate blends. *Polymer (Guildf)* (2000); 41:8449–54.

Chapitre III

Protocole expérimental

Chapitre III

Protocole expérimental

Ce chapitre a pour objectif d'une part de présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations, d'autres part décrire le mode opératoire pour l'obtention des mélanges et les diverses techniques d'élaboration et de caractérisation des nanocomposites binaires PBS/C30B, PBS-g-MA₁ et PBS-g-MA₂, et ternaires PBS/PBS-g-MA₁ et PBS/PBS-g-MA₂.

III.1. Matériaux utilisés

III .1.1.Poly (butylène succinate) (PBS 1001 MD)



Figure III. 1. Granulés de PBS

Le PBS utilisé est fourni en granulés de couleur blanche par Showa Denko K.K. (Japan) sous l'appellation commerciale Bionolle 1001MD [1]. (Figure III. 1). Ce polymère de structure linéaire a une densité de 1,26 g/cm³. Les principales caractéristiques physicochimiques du PBS telle que données par le fournisseur sont regroupées dans le tableau.

Tableau III.1. Principales caractéristiques physicochimiques du PBS (Bionolle 1001 MD) [2]

Propriétés	Valeurs
Taux de cristallinité	35-45%
Température de cristallisation	75-80°C
Point de fusion	114°C
Température de transition vitreuse (Tg)	-32°C
Densité	1,26 g/cm ³
Contrainte à la rupture	62 MPa
Module de Young en traction (E)	470 MPa
Allongement à la rupture	660%

III. 1. 2. Nanocharge minérale (Cloisite 30B)

La nanocharge utilisée est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA) sous l'appellation de cloisite 30B :

Celle-ci est issue de la modification de montmorillonite sodique ou l'ion sodium est remplacé par un ammonium quaternaire (Tallow alkyl bis (2-hydroxyethyl) méthyle ammonium possédant des groupements méthyle, hydroxyethyl et une chaîne aliphatique (T) majoritairement en C₁₈. Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel que le PBS. La structure de la Cloisite 30B est schématisée par la figure ci-dessous :

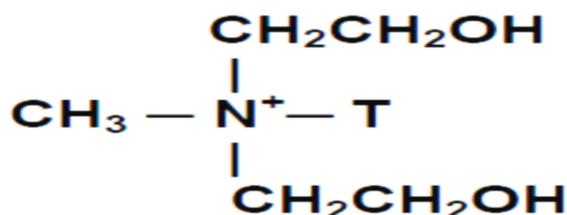


Figure III.2 : Structure de la Cloisite 30B [3]

T : Représente une chaîne hydrocarbonée.

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

L'ensemble des propriétés physico-chimiques de la Cloisite 30B commerciale sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : Principales caractéristiques de la Cloisite 30B [4].

Propriétés	Cloisite 30B
Echange cationique	Ammonium quaternaire, méthyle Tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (nm)	1,81
Granulométrie (μm pour % de volume)	10 % < 2 μm , 50 % < 6 μm , 90 % < 13 μm
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66- 1,98
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique (m ² /g)	750
Fraction organique (% massique)	20,1

III. 1. 3. Produits chimiques

a-Chloroforme

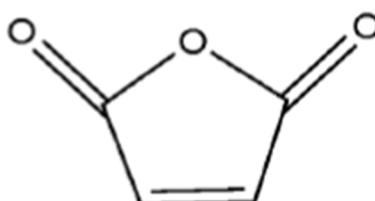
Le solvant utilisé pour préparer les films de PBS, PBS/C30B, PBS-g-MA₁, PBS-g-MA₂, PBS/PBS-g-MA₁/C30B, et PBS/PBS-g-MA₂/C30B afin de faire l'analyse Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et DRX est le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

Tableau III.3 : Caractéristiques du chloroforme.

Formule général	Masse moléculaire	Température d'ébullition	Densité
CHCl ₃ .	119.38 g/mol.	61.2°C.	1,478 g/cm ³ .

b- Anhydride maléique (MA) :

Pour améliorer la compatibilité entre la matrice PBS et C30B, les PBS greffés anhydride maléique (PBS-g-MA₁) et (PBS-g-MA₂) ont été préparés. L'anhydride maléique dont la structure chimique présentée en Figure II.2, fourni par Sigma Aldrich, possède les propriétés groupées dans le Tableau III.3.

**Figure. III.3.** Structure chimique de l'anhydride maléique (MA) [5].

L'anhydride maléique a été utilisé afin de créer des groupes polaires sur la chaîne PBS apolaire ; pour obtenir le PBS-g-MA qui sera utilisé comme agent comptabilisant dans les systèmes PBS/C30B.

Tableau III.4 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'anhydride maléique [6]

Propriétés	Unités
Formule chimique	C ₄ H ₂ O ₃
Apparence	Cristaux incolores ou blancs, d'odeur âcre
Masse molaire	98,0569 ± 0,0042 g. mol ⁻¹
Point de fusion	52,5 °C
Point d'ébullition	202 °C
Densité	1,5 à 20°C
Solubilité dans l'eau	400 g.L ⁻¹

C- Peroxyde de benzoyle (POB)

Le peroxyde de benzoyle (POB) (Figure III.5) est utilisé pour la création de sites réactifs radicalaires afin de lier l'anhydride maléique et la matrice. Ses propriétés sont rapportées dans le Tableau II.4.

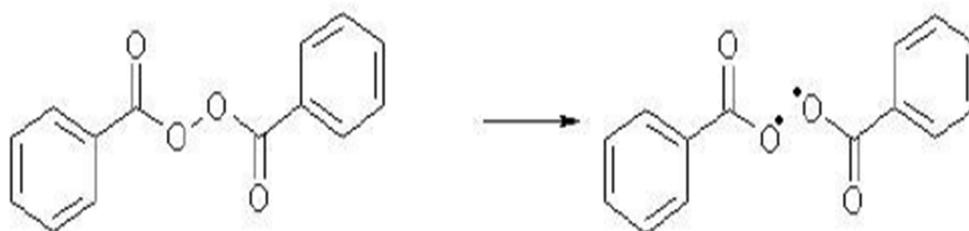


Figure III.4. Structure du peroxyde de benzoyle [7]

Tableau III. 5. Principales caractéristiques physico-chimiques du peroxyde de Benzoyle (POB) [8].

Propriétés	Unités
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₀ O ₄
Apparence	Cristaux blancs ou poudre
Masse molaire	242,2268 ± 0,0131 g/mol
Point de fusion	105 °C
Point d'ébullition	Explose
Densité	1,3
Solubilité dans l'eau	9,1 mg·L ⁻¹ (eau, 25 °C)

III. 2. Synthèse du PBSgMA :

Le PBS a été préalablement étuvé à 60 °C pendant 24h. Le PBS, AM et le POB ont été mélangés manuellement puis introduit via la trémie dans l'extrudeuse (micro-compounder DSM Xplore) à la température de 115°C et une vitesse de 75 t/min pour un temps de séjour de 5min. Après l'obtention des extrudats ils ont été coupés en petits morceaux (Figure II.6) puis étuvés à une température de 100°C pendant 24h afin d'éliminer l'anhydride maléique non greffé sur la matrice.

Deux différents agents compatibilisant (PBSgMA) ont été obtenus en fonction du taux d'initiateur (POB) et sont nommés : PBSgMA1 et PBSgMA2 comme le montre le tableau III.6

Tableau III.6 : Compositions des compatibilisant PBS-g-MA.

Composant	PBSgMA1 (% massique)	PBSgMA2 (%massique)
PBS	89	88.5
AM	10	10
POB	1	1.5



Figure III. 5. PBS-g-MA après étuvage à 100°C

(a) PBS-g-MA₁

(b) PBS-g-MA₂

III.3 : Préparation de nanobiocomposites PBS/cloisites30B

Les différents matériaux ont été élaborés par extrusion à l'état fondu dans une mini-extrudeuse bis-vis (Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005) au niveau du Laboratoire des Matériaux organiques (LMO) avec une vitesse de rotation (75tr/min) et un temps de séjour de (5 min), la température de malaxage a été fixée à 125°C.

Cet appareil comme le montre la Figure III.6 est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et deux vis co-rotatives et un levier dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal pour retourner par le haut dans l'extrudeuse.



Figure III. 6. Mini-extrudeuse bi-vis micro compounder DSM Xplore.

Tableau III.7 : Formulations et désignations utilisées pour les différents échantillons

Désignation	PBS (% massique)	Cloisite 30B (% massique)	PBSgMA (% massique)
PBS	-	-	-
PBS/C30B	97	3	-
MT1	92	3	5
MT2	92	3	5

Comme étape préliminaire, le PBS et la charge (C30B) sont préalablement étuvés à 60°C pendant 24h et PBS-g-MA₁, PBS-g-MA₂ sont étuvés à 100°C pendant 24h pour éliminer l'humidité absorbée afin d'éviter les défauts de surface (bulles d'air) dans les échantillons extrudés. Ensuite ces matières mélangées manuellement sont introduite dans l'extrudeuse.

III.4. Préparation de films de nanobiocomposites à base de PBS

a- Voie solvant

Pour préparer les films de PBS pur, 2g de PBS sont dissout dans 50 ml de chloroforme. Ensuite la solution est versée dans une fiole de 100 ml où elle est maintenue sous chauffage à 40°C et agitation pendant 3h pour assurer la bonne dissolution du PBS. La solution ainsi obtenue est ensuite versée dans des boites à pétrie identique, et laissée à l'air ambient jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Une fois les films formés, ils sont rangés dans des sachets plastiques à fermeture ZIP afin d'éviter les pertes et les contaminations. Les mêmes étapes ont été suivies pour la préparation des films à partir des autres formulations.

b- Voie fondue

Les extrudats obtenus sont coupés en granulés puis compressés à l'aide d'une presse hydraulique automatique au niveau de l'Université de Sétif. Les échantillons sont répartis dans des plaques métalliques qui sont protégés par du papier téflon. L'ensemble est alors placé entre les deux plaques chauffantes de la presse à une température de consigne allant de 115°C à 125°C. Après une phase de préchauffage des plaques à 5 minutes, sous une pression 10KN permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène avec un temps de dégazage (1 min), pour éliminer les bulles d'air, les films d'épaisseur moyenne de 1 mm ont été obtenus.



Figure III.7 : Photos de la presse hydraulique

III.4.1 Préparation des pastilles

Un mélange de KBr et de nanocharge (C30B) sous forme de poudre (0.08g de la masse de KBr et 0.002g de l'argile) est réduit en pastille à l'aide d'une presse hydraulique.

III. 5. Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser la Cloisite 30B et les différents échantillons élaborés à savoir : la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la DRX, l'ATG et les mesures viscosimétrique.

III.5. 1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

$$A = \epsilon .L.C \quad \dots\dots\dots \text{eq (1)}$$

Avec :

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

L (en m) : longueur du trajet optique.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [9]

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

III. 5. 2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [10]. La distance interfoliaire est calculée à partir de la loi de Bragg

$$d = 2\sin\theta = n \cdot \lambda \quad \dots\dots\dots\text{eq (2)}$$

Avec :

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

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

n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

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

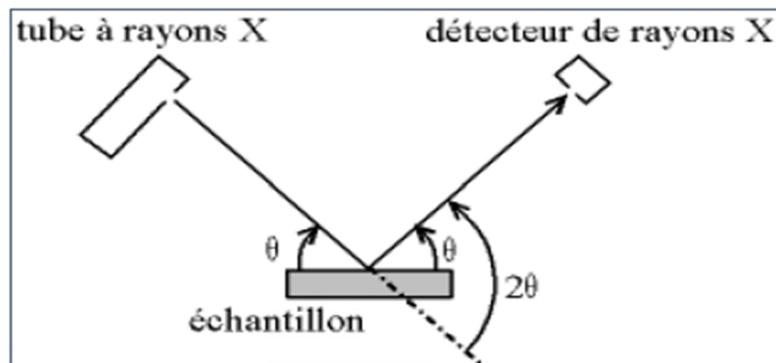


Figure II.8 : Diffraction des rayons X [11].

III. 5. 3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation [12].

L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données [12].

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec une température de chauffage de $27-500^\circ\text{C}$ avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

III.5.4 Analyse viscosimétrique

La viscosité en solution diluée est une caractéristique des monomères linéaires. La viscosité η dépend de la masse, de la forme et des dimensions des molécules.

La dissolution d'un polymère dans un solvant augmente la viscosité de la solution. A partir des mesures de la viscosité de cette solution, pour différentes concentrations en polymère dissous, il est possible de calculer la viscosité relative :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots \text{eq (3)}$$

Avec :

η = la viscosité de solution.

η_0 = la viscosité de solvant pur.

t_0 = le temps de chute pour le solvant.

t = le temps de chute pour la solution de concentration C .

On définit également la viscosité spécifique est représentée par la formule suivante :

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \dots\dots\dots \text{eq (4)}$$

La viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ est par définition la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro. La viscosité intrinsèque a également la dimension de l'inverse d'une concentration :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \dots\dots\dots \text{eq (5)}$$

La masse molaire moyenne viscosimétrique notée M_v , valeur non absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température opératoire. La loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v .

$$[\eta] = K \times (M_v)^a \dots\dots\dots \text{eq (6)}$$

Les coefficients K et a varient avec la nature du couple solvant/polymère considéré et de la température de la solution.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut être déterminée graphiquement, en traçant les valeurs de la viscosité réduite (η_{sp}/c) et/ou la viscosité inhérente ($\ln \eta_r/c$) en fonction de la concentration « c » du soluté, on suite on extrapole à la concentration nulle. La figure II.11 représente les courbes permettant la détermination de la viscosité intrinsèque [13].

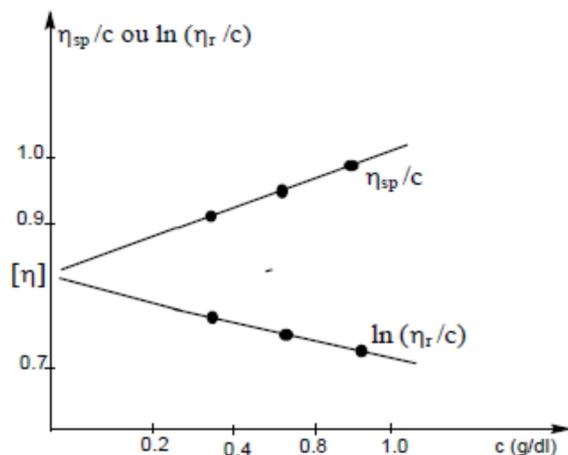


Figure III. 9 : Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

❖ Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

0,5g d'extrudat de chaque formulation ont été dissout dans 50 ml de chloroforme et mis sous agitation pendant 24h puis filtré pour s'en débarrasser des agglomérats. Différentes concentrations ont été diluées dans du chloroforme jusqu'à atteindre un volume de 15 ml, ce dernier a été versé dans un viscosimètre capillaire. Le temps d'écoulement a été mesuré pour chaque concentration.

A partir du temps obtenu, la viscosité de chaque échantillon a été mesurée.

La masse molaire moyenne viscosimétrique M_v des bionanocomposites PBS/C30B, MT₁ et MT₂ est déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans l'équation empirique de Mark-Houwink Sakurada ci-dessous : $[\eta]=k \cdot M_v^a$

Avec $K=6.10^{-4}$ dl/g et $a=0,75$ sont des constantes caractéristiques du couple « PBS Chloroforme» [69] à une température de 30°C.

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

$$\ln [\eta] = \ln k + a \ln M_v$$

III. 6. Titrage chimique.

Le taux réel de l'anhydride maléique greffé a été déterminé par la méthode directe de titrage décrite ci-dessous :

2 g de PBS-g-MA ont été dissouts dans 40ml de chloroforme et 1,5ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1M. La solution a été agitée pendant 3h sous chauffage à 40 °C, puis précipitée goutte à goutte sous agitation dans 200 ml d'éthanol.

Le précipité a été récupéré par filtration et séché sous vide à 80°C pendant 24h. Puis, 0.4g de celui-ci ont été dissouts dans 20ml de chloroforme pendant 3h sous chauffage à 40 °C. La solution obtenue a été titrée avec l'hydroxyde de potassium KOH (0,06M) dans le méthanol, en présence de la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Enfin, le degré de greffage a été calculé en utilisant l'équation (01), sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

$$G = \frac{N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}}{2 W_P} \times 98,06 \times 100 \dots\dots\dots\text{eq (7)}$$

Avec :

G : représente le taux de greffage (%)

V_{KOH} : volume de KOH

N_{KOH} : normalité de KOH

98,09 : masse moléculaire de l'anhydride maléique

WP : masse de prise d'essai

Après calcul, le taux de greffage est obtenu pour les deux comptabilisant synthétises .comme le montre le tableau III.8.

Tableau III.8 : Taux de greffage de PBSgMA₁ et PBSgMA₂

Echantillon	Taux de greffage (%)
PBSgMA1	0.75
PBSgMA2	0.87

Références bibliographiques

- [1] Néry, L.; Lefebvre, H.; Fradet, A., Chain Extension of Carboxy-Terminated Aliphatic Polyamides and Polyesters by Arylene and Pyridylene Bisoxazolines. *Macromol. Chem. Phys.* 205(4):p.448-455. 2004.
- [2] S. KENNOUCHE, « Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV)/Nanotubes d'Halloysite et évaluation de leurs Performances ». Université de Bejaia, (2016).
- [3] *Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin*. Southern Clay Products, Inc.
- [4] Fiche technique de la Cloisite® 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.
- [5] RUI ZHU. Preparation of maléique anhydride grafted poly (lactide acide) (PLA) and its compatibilization effects on PLA/SOY PROTEIN composites, May 2011.
- [6] Fiche technique de l'Anhydride Maléique établie par Bartek Ingredients Inc. 421 Seaman St., Stoney Creek, Ont. Canada L8E 3J4.
- [7] M. Liu, B. Guo, L. Du, Y. Lei, D. Jia. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxyresin nanocomposites. *J Polym Res*; 15:205–12. 2008.
- [8] Tseki, V. ; Matzinos, P. ; Pavlidou, E. ; Panayiotou, C., Biodegradable aliphatic polyesters.
Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly (butylene succinate-co-butylene adipate). *Polym. Degrad. Stab.* 91(2).377-384. 2006.
- [9] GARDETTE Jean-Luc. « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique ». *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [10] BROLL Norbert. « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ». *Techniques de l'ingénieur*, 1996.
- [11] Eid, C. J. (2010). Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; École doctorale libanaise de sciences et technologie).
- [12] R. AL-ITRY, « mélanges de polymères à base de poly (acide lactique) : Relation Structure/ Rhéologie/ procédés de mise en forme », Thèse de doctorat en science, université de Lyon, (2012).

Références bibliographiques

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Ce dernier chapitre est consacré à la caractérisation de la nanocharge et des nanobiocomposites PBS/C30B, en absence et en présence des compatibilisant PBSgAM1 et PBSgAM2, élaborés par voie fondue.

Les modifications de la structure chimique et de la cristallinité du PBS et des nanobiocomposites ont été évalué par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et diffraction des rayons X (DRX). Enfin, la masse viscosimétrique et les propriétés thermiques des nanobiocomposites (mélanges binaires et ternaires) sont déterminées en utilisant l'analyse viscosimétrique et l'analyse thermogravimétrique (ATG), respectivement.

IV. 1. Caractérisation de la structure chimique par IRTF

La modification de la structure chimique se manifeste par l'apparition, la disparition ou encore le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IRTF.

IV. 1. 1. Caractérisation de la structure chimique de la C30B, du PBS, du PBS-g-MA₁ et PBS-g-MA₂.

❖ Caractérisation de nanocharge minérale (C30B)

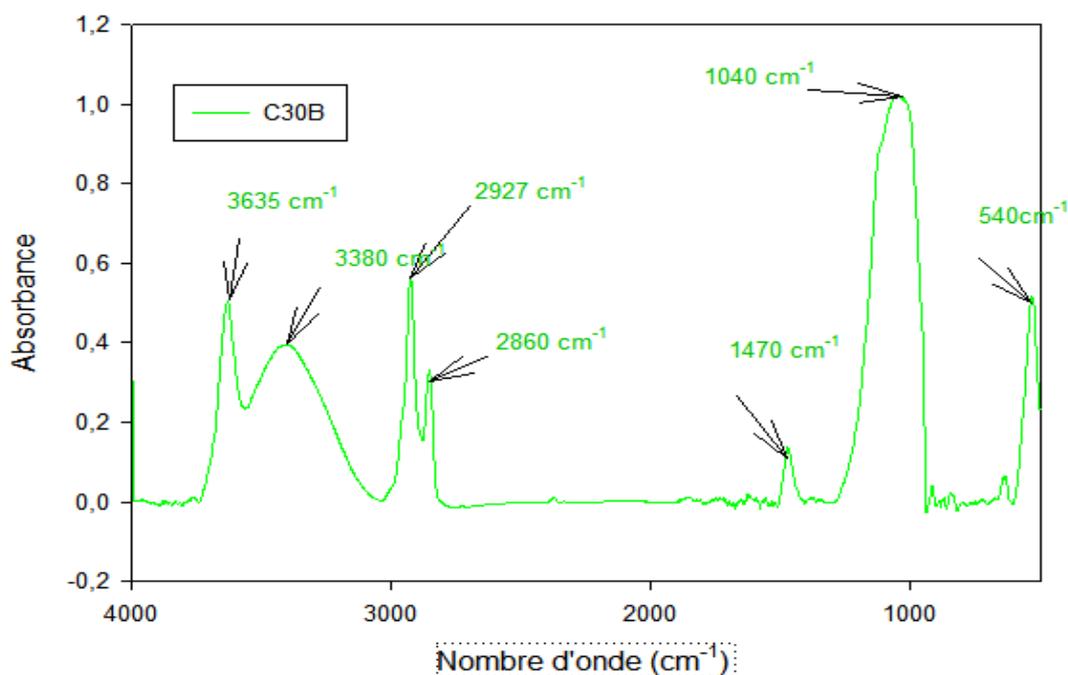


Figure IV.1. Spectre IR-TF de la Cloisite 30B.

Le spectre IR-TF de la Cloisite 30B illustré en figure IV.1, montre les bandes d'absorptions suivantes:

- Un pic à 3635 cm^{-1} correspondant à vibration d'élongation du groupement Si–OH.
- Une bande centrée à 3380 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison du groupement OH de l'eau intercouche.
- Deux pics d'absorption, localisés à 2927 et 2860 cm^{-1} attribués respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison du groupement CH₂.
- Une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de 1470 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation de la liaison du groupement CH₂.
- Un pic intense à 1040 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation de la liaison des groupements Si–O.
- Une bande étroite située à 540 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de liaison O–Al [1].

❖ Caractérisation du PBS pur

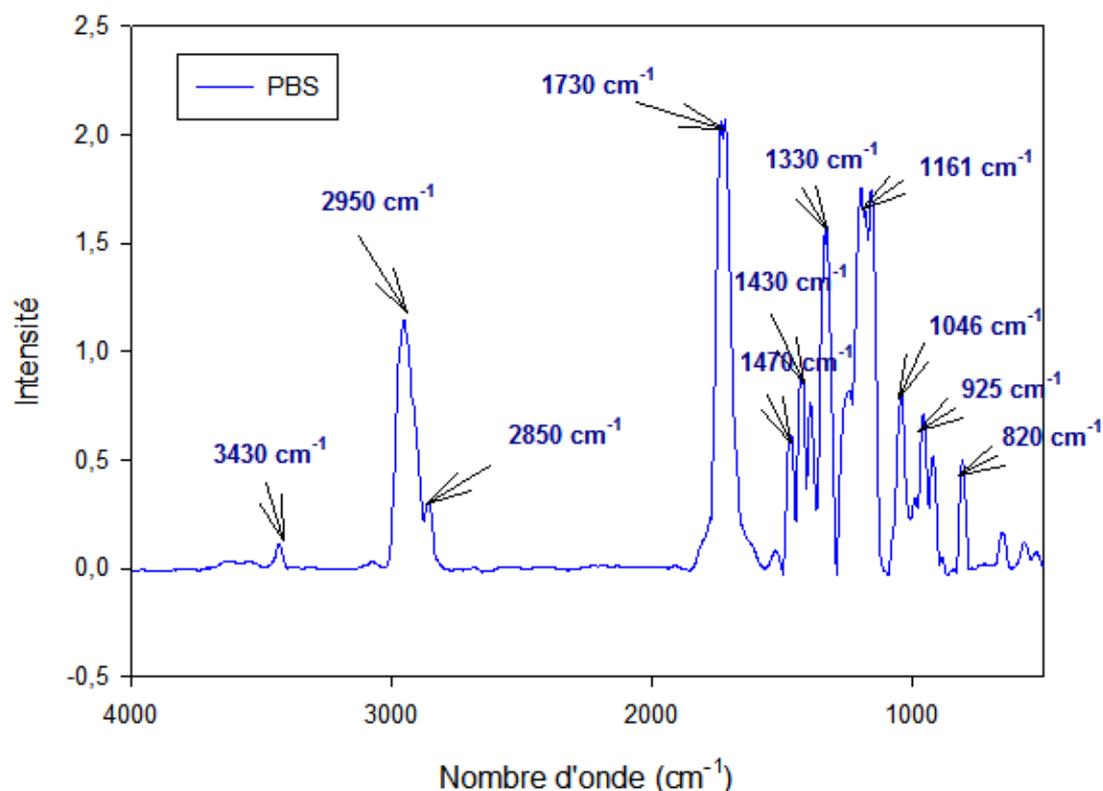


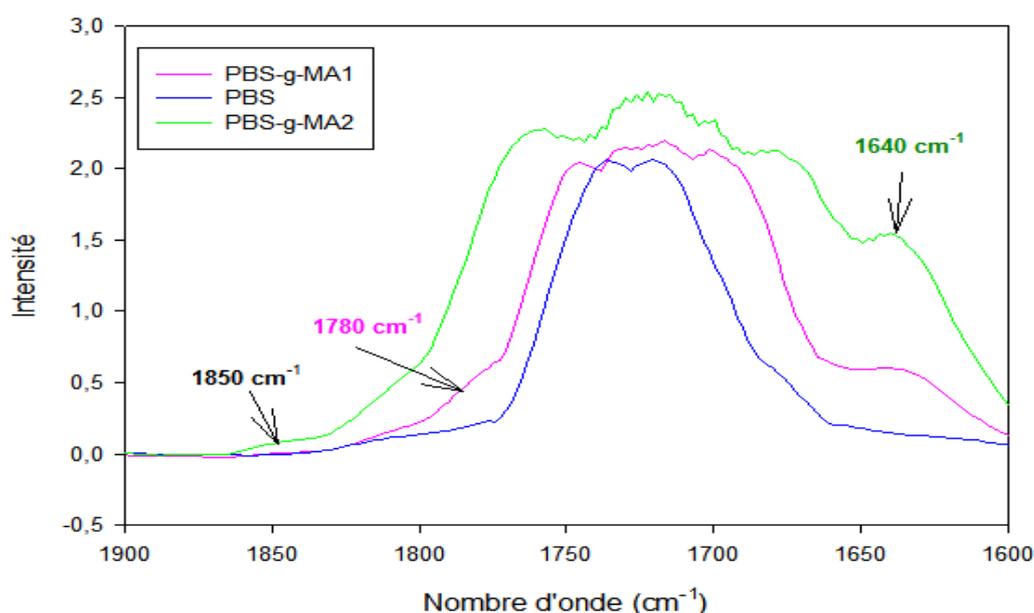
Figure IV. 2. Spectre IRTF du PBS pur

Le spectre IRTF du PBS présenté en figure IV.2 montre l'existence des bandes d'absorption suivante :

- La bande située à 3430 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation de la liaison O-H.
- La bande située à 2950 cm^{-1} correspond à une élongation asymétrique forte de la liaison C-H.
- La bande située à 2850 et 1470 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupement CH₂.
- La bande située à 1730 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=O.
- Les bandes situées à 1430 et 1330 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de la liaison O-H.
- Les bandes situées à 1161 , et 1046 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison –O-C-C-
- Les bandes situées à 925 et 820 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de la liaison C-H [2].

❖ **Caractérisation du PBSgMA₁ et PBSgMA₂**

a)



b)

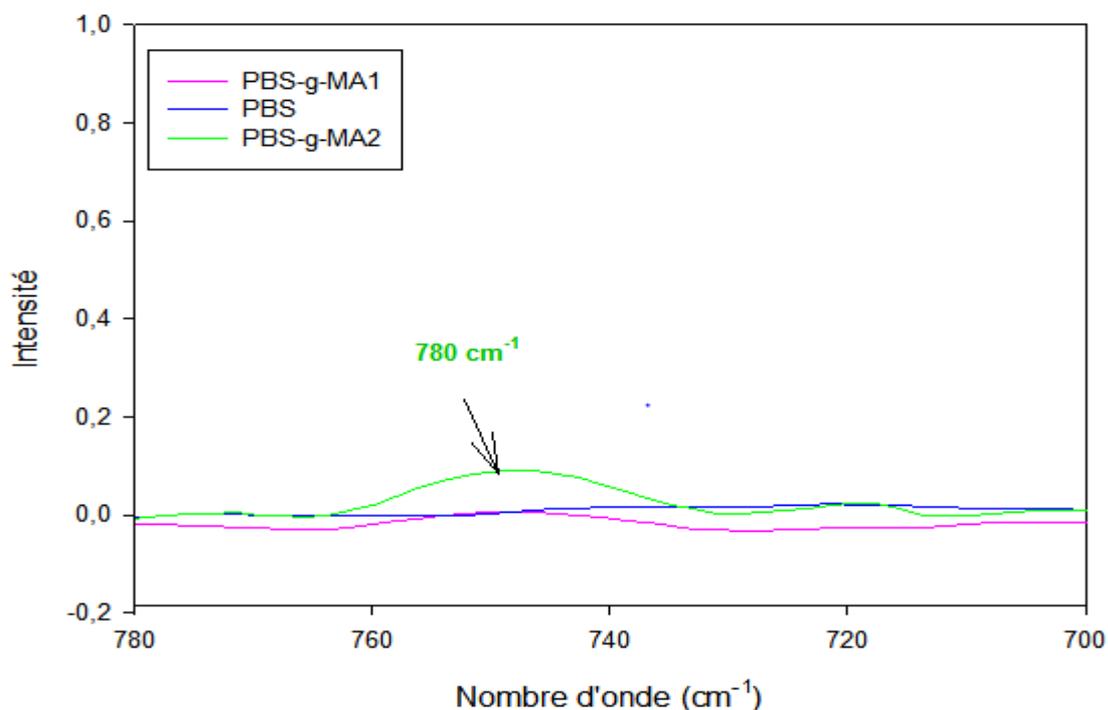


Figure IV.3. Spectre IRTF du PBS pur et du PBSgMA₁ et PBS-g-MA₂ dans la région a) 1900-1600cm⁻¹ b) 780-700cm⁻¹ .

La figure IV.3 présente le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du PBS pur et du PBS greffé anhydride maléique PBS-g-MA₁ et PBS-g-MA₂.

On constate après greffage l'élargissement de la bande d'absorption située entre 1900-1600 cm⁻¹ et apparition de nouveaux épaulements centrés à 1760 cm⁻¹, 1850 cm⁻¹ et 1640 cm⁻¹. Ces épaulements sont attribués respectivement aux vibrations d'élongations des liaisons C=O, C=O et C=C.

On constate également dans la région 780-700 cm⁻¹ l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption centrée à 745 cm⁻¹ dans le spectre IRTF du PBSgMA₂ et qui est due à la vibration de déformation de la liaison C-H formée lors de la réaction de greffage sur cycle de l'anhydride maléique, confirmant ainsi le greffage de l'anhydride maléique sur le PBS [3].

❖ Mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur le PBS

Le greffage de l'anhydride maléique sur la matrice PBS se fait selon le mécanisme suivant:

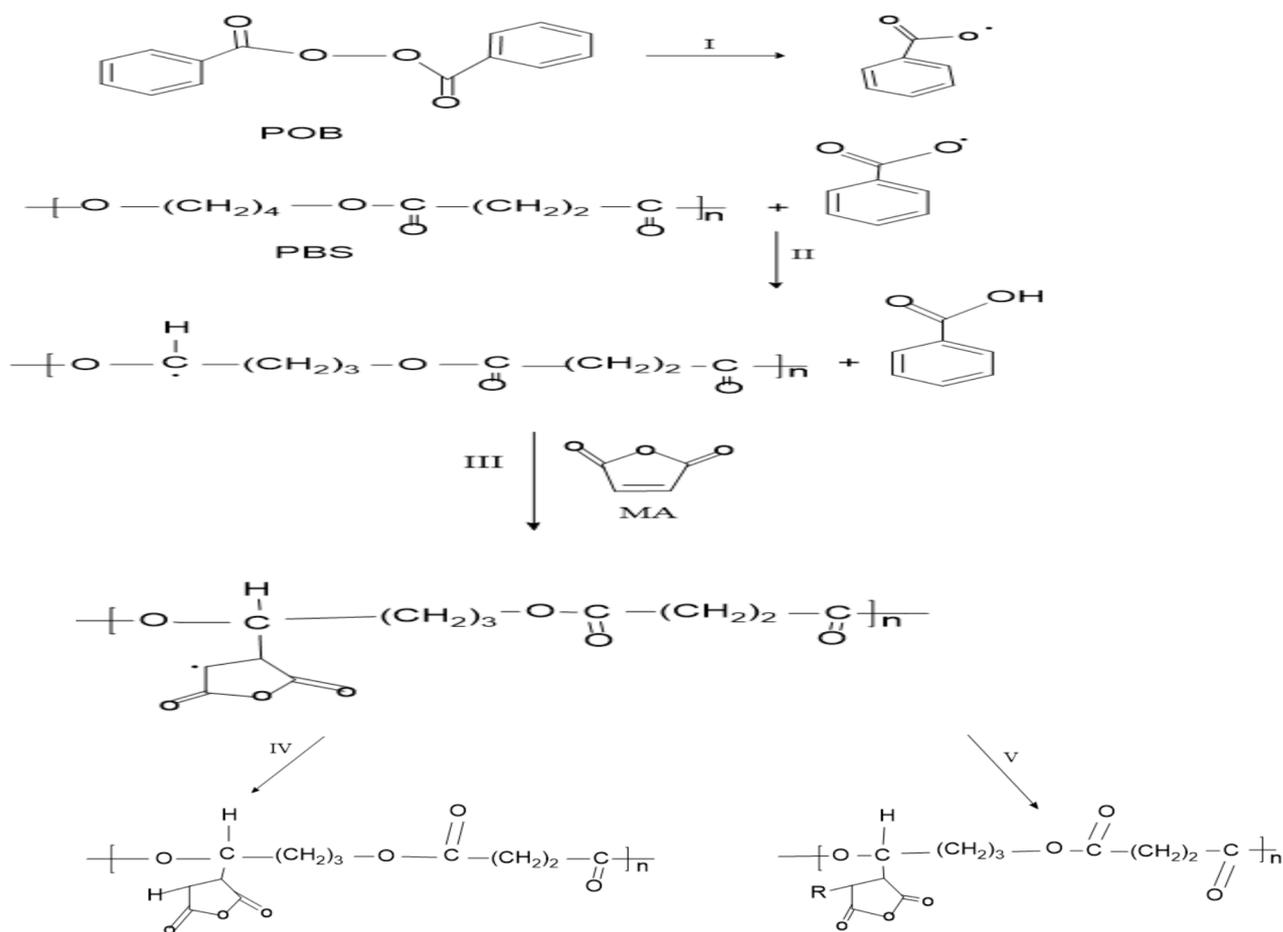


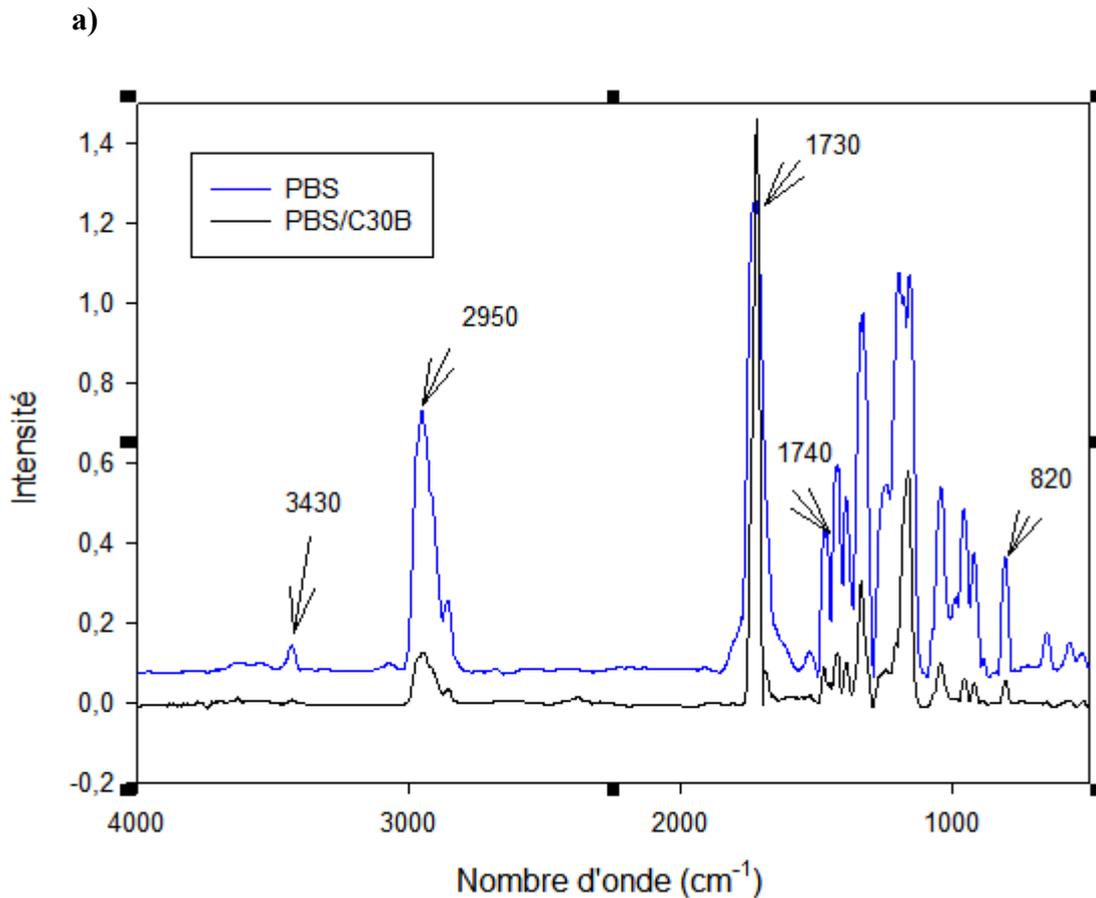
Figure IV.4. Mécanisme de greffage proposé d'AM sur PBS [4].

La figure IV.4 représente mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur le PBS proposé par Y. J. Phua et coll. [4]. L'initiateur se décompose à l'étape initiale pour former des radicaux primaires (étape I). Ces radicaux primaires réagissent avec les atomes d'hydrogène de la chaîne du PBS pour donner des chaînes radicalaires du PBS (étape II). La troisième étape montre le greffage des molécules de l'AM sur les radicaux PBS pour former des radicaux PBSgMA. Cette étape est suivie de diverses réactions de terminaison. Les radicaux PBSgMA pourraient subir un transfert d'hydrogène à partir d'une autre chaîne polymérique (étape IV) et former le produit final qui est le PBSgMA. L'étape V présente les réactions

possibles des radicaux PBSgMA avec d'autres radicaux dans le système, tels que l'AM, le PBS ou les radicaux de l'initiateur donnant des structures différentes du PBS-g-MA.

IV. 1. 2. Caractérisation de la structure chimique des nanobiocomposites à base de PBS

a- Effet de l'ajout de la nanocharge sur la structure chimique du PBS ;



b)

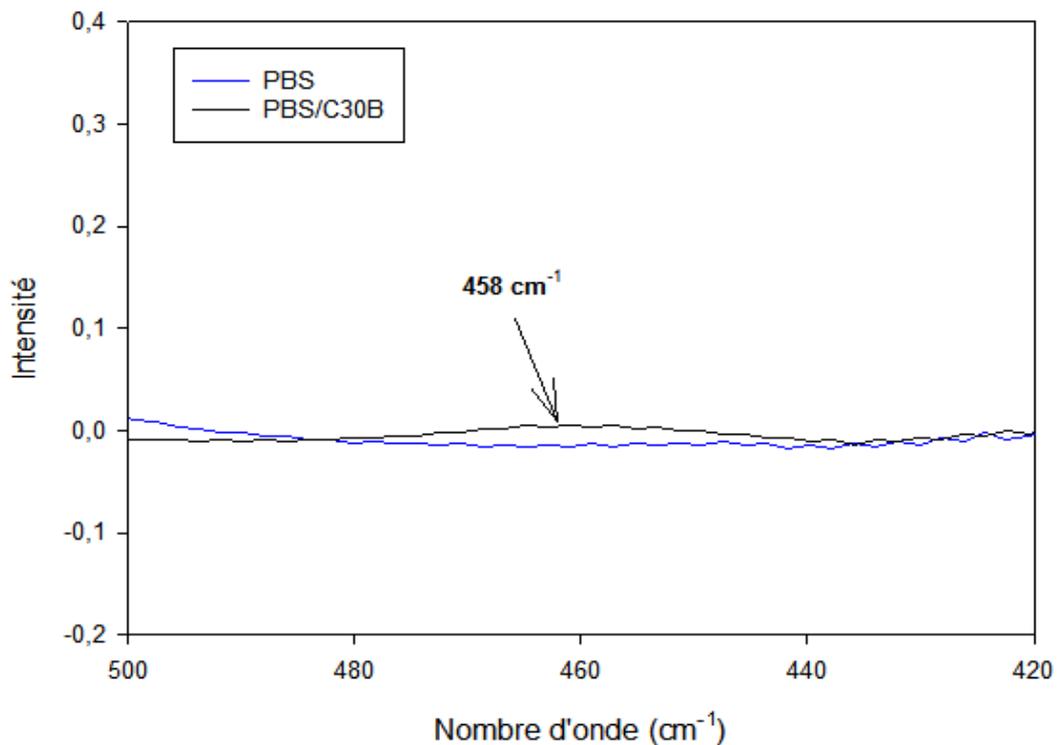


Figure IV.5. Spectre IRTF du PBS pur et PBS/C30B

a) 4000-500cm⁻¹b) 500-420cm⁻¹

La figure IV.5. Présente le spectre IRTF du PBS et du PBS/C30B dans l'intervalle 500-420 cm⁻¹, on constate l'apparition de nouvelles bandes d'absorption centrées à 458 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Al-O relative à la cloisite 30 B [5].

b- Effet du compatibilisant sur la structure chimique du nanobiocomposites.

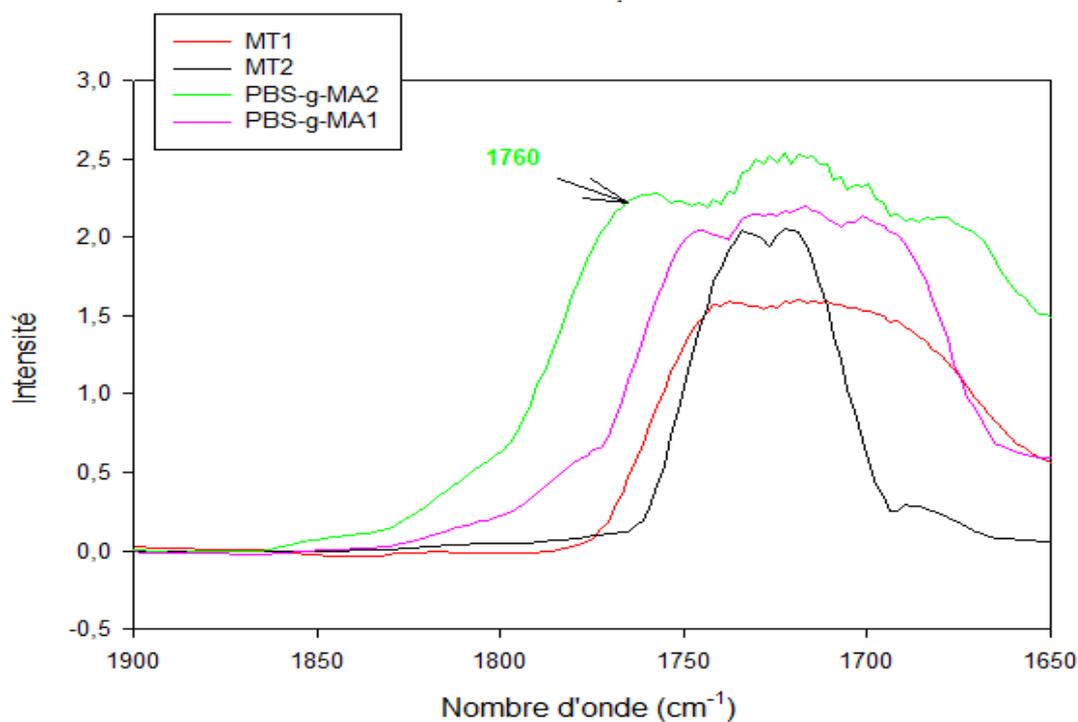


Figure IV. 6. Spectres IRTF du MT₁, MT₂, PBS-g-MA₁ et PBS-g-MA₂ dans l'intervalle 1900-1650 cm⁻¹

La figure IV.6 montre spectres IRTF du MT₁, MT₂, PBS-g-MA₁ et PBS-g-MA₂ dans l'intervalle 1900-1650 cm⁻¹. On constate sur le spectre IRTF du nanobiocomposites compatibilisés MT₁ et MT₂ la disparition des bandes d'absorption localisées à 1760 et 1850 cm⁻¹ relatives aux compatibilisant. Les groupes AM polaires peuvent interagir avec le groupe amine sur la surface de l'OMMT en formant une liaison hydrogène d'un côté, et avec les groupes carbonyle sur les chaînes PBS de l'autre côté [4].

❖ **PBS/C30B, MT1 et MT2.**

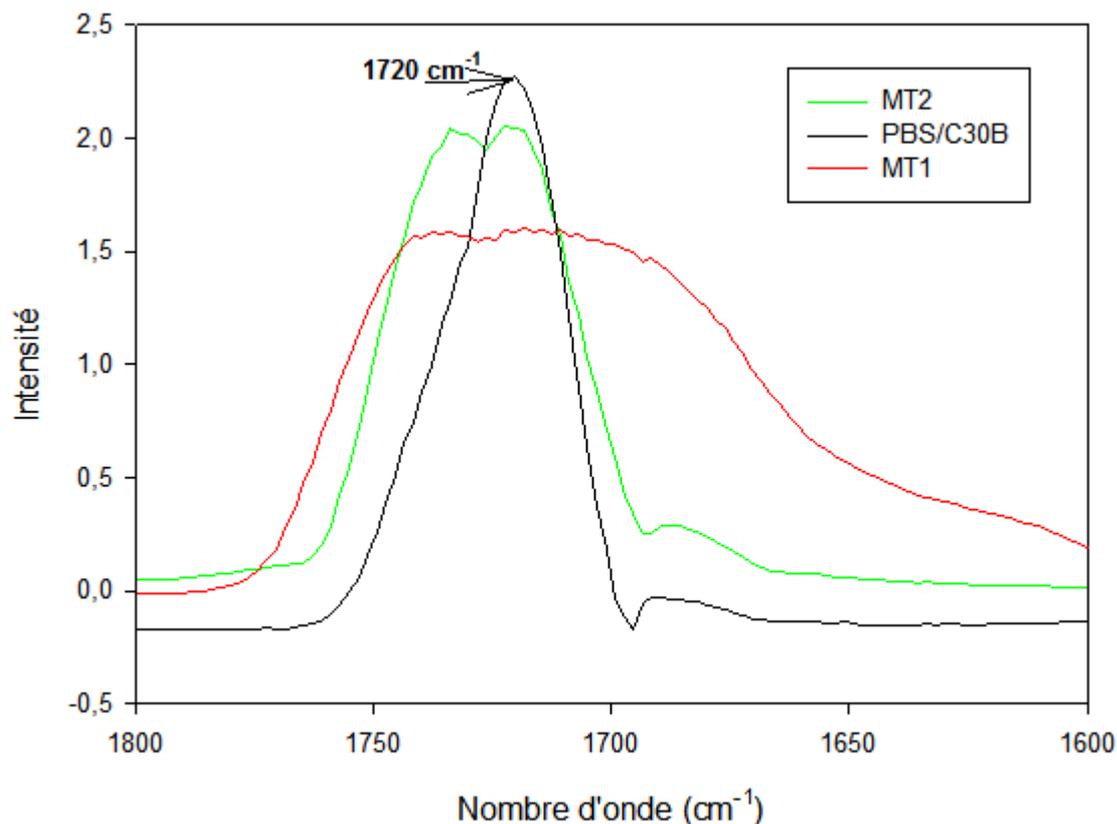


Figure IV.7. Spectre IRTF du PBS/C30B, MT1 et MT2 dans la région 1600-1800 cm^{-1}

La figure IV.7. Montre spectre IRTF du PBS/C30B, MT1 et MT2 dans la région 1600-1800 cm^{-1} .

On constate la diminution de la bande d'absorption centrée à 1720cm^{-1} aux des groupements carbonyles au PBS après ajout des compatibilisant. Cette diminution peut être attribuée à l'existence d'interactions entre les groupements ester du polymère, les compatibilisant et la nanocharge organophile.

IV.2.Caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite30B dans le PBS par diffraction des rayons X (DRX).

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

Les argiles présentent toujours un pic dans la région des petits angles ($0 - 10^\circ$), c'est l'apparition ou non de ce pic dans les spectres des nanobiocomposites, ainsi que

l'emplacement auquel il apparait qui vont nous renseigner sur la dispersion de la charge dans la matrice.

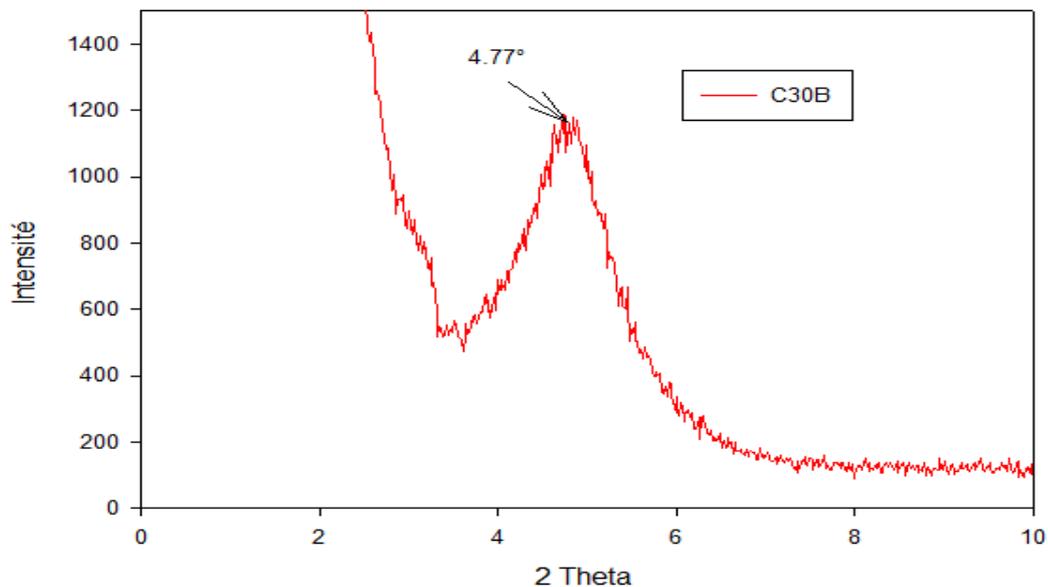


Figure IV.8 : Diffractogramme DRX de la C30B.

Le spectre DRX obtenu en figure 14 est typique de la Cloisite 30B, il montre un pic à $2\theta = 4.77^\circ$ qui correspond à la diffraction du plan basal (001) de l'empilement des feuillets[6], ce qui nous donne une distance d de 1.85nm calculée à partir de la loi de Bragg.

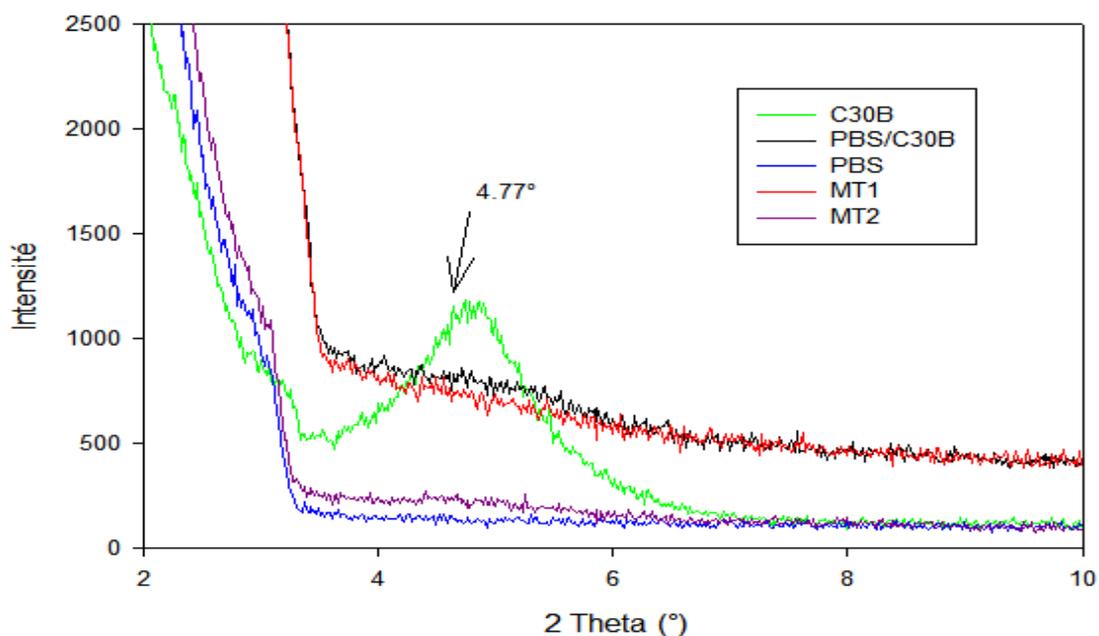


Figure IV.9 : Diffractogramme DRX de l'argile (C30B), PBS et les nanobiocomposites comptabilisés et non comptabilisés.

On constate que le diagramme DRX du PBS ne présente aucun pic de diffraction dans la région des petits angles. Le diffractogramme du nanobiocomposites PBS/C30B présente un épaulement de faible intensité dans l'intervalle 2θ : 4-6°. Cela est probablement dû à la perte de l'état d'organisation des feuillets de l'argile dans la matrice. Dans le cas des nanobiocomposites comptabilisés (PBS/PBS-g-MA₁/C30B, PBS/PBS-g-MA₂/C30B), on remarque la disparation du pic caractéristique de la Cloisite 30B .Cela est probablement attribué à une individualisation des feuillets de la nanocharge dans la matrice. En effet, l'ajout du compatibilisant PBSgMA dans les nanobiocomposites améliore la compatibilité entre la montmorillonite organophile et la matrice de PBS en facilitant l'expansion des galeries interfoliaires de l'argile [4].

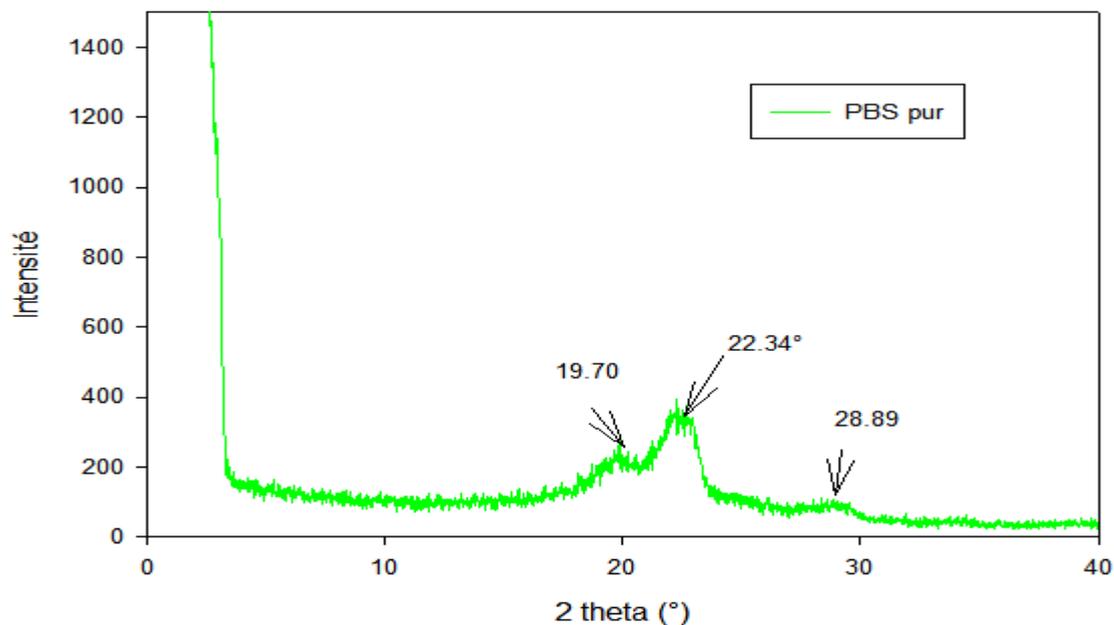


Figure IV.10 : Diffractogramme DRX du PBS pur.

Le spectre DRX du PBS, illustré en figure IV.10, met en avant la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence de pics aux angles 2θ :19.70°,22.34, 28.89° correspondants respectivement aux plans de diffraction (111), (200), (220).

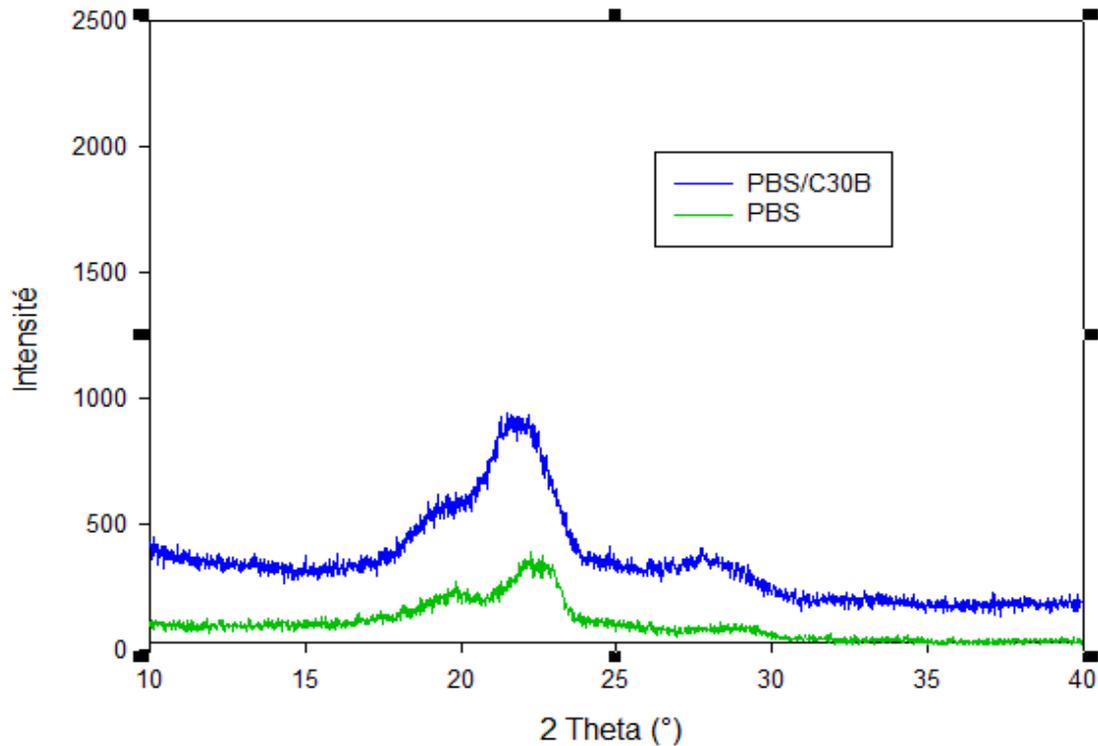


Figure IV.11 : Diffractogrammes DRX du PBS et PBS/C30B dans l'intervalle 10°-40°

La figure IV.11 présente diffractogramme DRX du PBS et PBS/C30B de 10°- 40°. On remarque que la position des pics caractéristiques de PBS reste inchangé après l'ajoute de la cloisite 30B, ce qui signifie que la structure cristalline du PBS reste inchangé cependant on observe l'augmentation de taux de cristallinité en présence de la nanocharge (Tableau IV.1). Cette augmentation de l'ordre 10 % est attribuée à l'effet nucléique de la cloisite 30B. Ces résultats sont déjà été observés par d'autres auteurs [7].

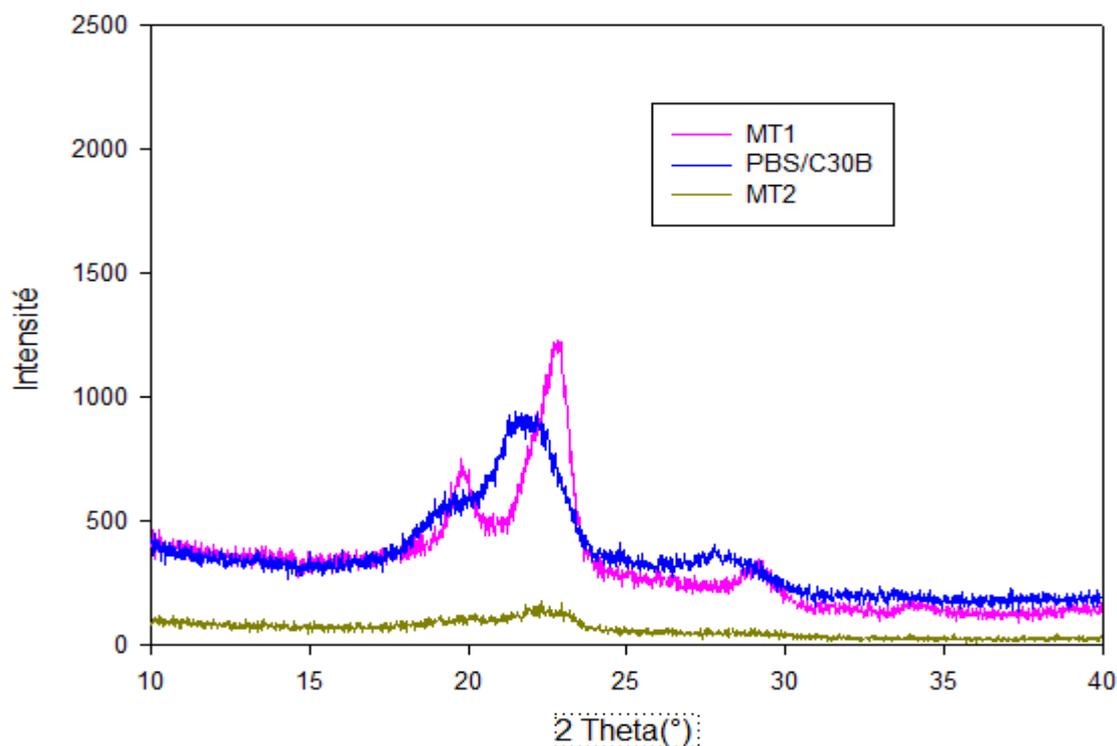


Figure IV.12 : Diffractogrammes DRX du MT1, MT2 et PBS/C30B dans l'intervalle 10° - 40°

La figure IV.12 présente les diffractogrammes DRX du PBS/C30B, MT1 et MT2. On remarque avec l'ajout de compatibilisant PBS-g-MA1 l'apparition des mêmes pics de diffraction avec un décalage. Ces pics sont moins larges et plus instances, ce qui indique la formation de cristaux moins orientés et moins parfaits en présence du PBS-g-MA1. L'ajout du compatibilisant PBS-g-MA2 provoque une baisse des pics et une diminution du taux de cristallinité, ce qui indique probablement une faible interaction entre le PBS et PBS-g-MA2.

Tableau IV.1 : Taux de cristallinité des différentes formulations.

Formulation	PBS	PBS/C30B	MT1	MT2
Taux de cristallinité	59,81	69,43	62,55	28,80

IV.3 Analyse thermogravimétrique (ATG):

La stabilité thermique du PBS et des nanobiocomposites PBS/C30B compatibilités et non compatibilités a été analysé par ATG.

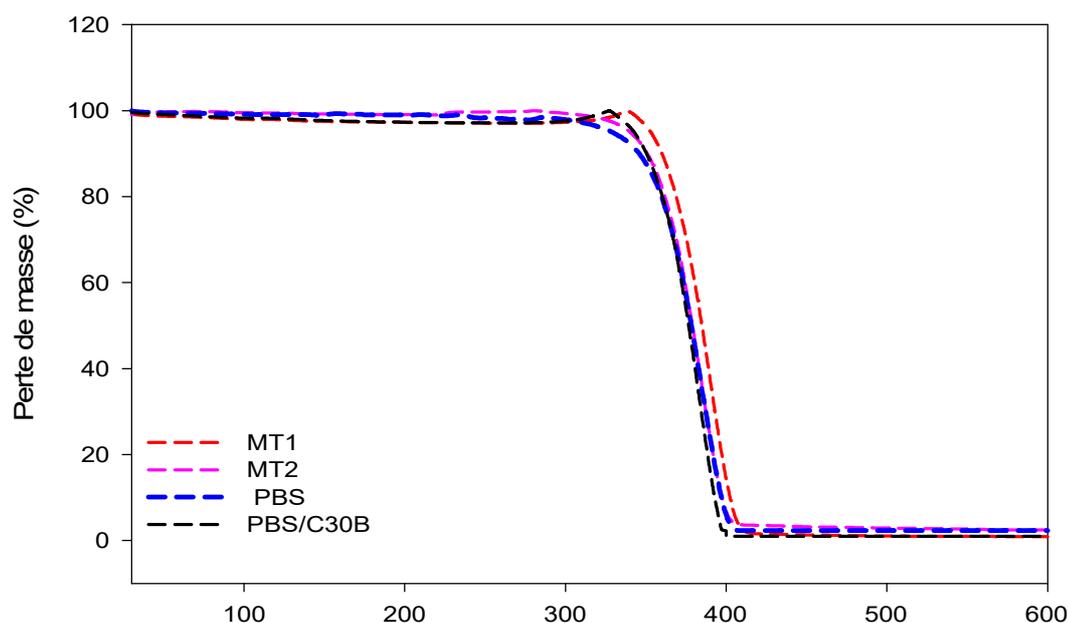


Figure IV.13 Thermogrammes ATG du PBS, PBS/C30B, MT1 et MT2

La figure IV.13 présente les thermogrammes ATG du PBS et des nanobiocomposites élaborés. On remarque que la dégradation des différents échantillons se fait en une seule étape. Les thermogrammes du PBS montre que la température de début de dégradation est d'environ 350°C et se poursuit jusqu' à 415 °C qui correspond à la décomposition du polymère. Le tableau montre les températures de début de dégradation T10% et la température à 50% de perte de masse T 50%. On constate sur le tableau que la température de dégradation n'a pas été affectée par l'ajout de 3% de C30B.

La présence de la nanocharge organophile n'apporte pas une amélioration significative de la stabilité thermique du polymère ce résultat est en accord avec ceux rapportés en littérature [8-9]. Ce résultat a été attribué à la décomposition des alkyles ammoniums présent dans les galeries de l'argile. Toutefois dans le cas du nanobiocomposite compatibilité MT1.

On remarque une légère augmentation d'environ 4°C de la température de début de dégradation. Cette légère amélioration de la stabilité thermique est probablement due à une bonne compatibilité entre la matrice PBS et le comptabilisant PBSgMA₁ [10] d'une part, d'autre part à une meilleure dispersion de la nanocharge tel qu'il a été observé par DRX.

En effet. Une bonne dispersion des feuillettes de l'argile ralentit la diffusion de la chaleur en sein du polymère et également le départ des gaz de volatilisation issus de la décomposition du polymère d'où une stabilité thermique améliorée. [11]

Dans le cas du nanocomposite comptabilisé MT2. On constate que la T_{10%} n'a pas été améliorée. Le taux de greffage plus élevé de l'AM dans le PBSgMA₂ n'a pas permis d'apporter une meilleure stabilité thermique. Les différentes valeurs T_{10%} et T_{50%} sont rapportées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Résultats de l'ATG des nanobiocomposites à base de PBS:

Echantillon	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
PBS pur	351	382.7
PBS/C30B	350.5	376.6
MT1	353.82	380.8
MT2	351	371

IV.4.Effet de l'ajout de la nanocharge sur la masse molaire viscosimétrique du PBS

a) PBS pur

Les résultats de la mesure viscosimétrique obtenue pour le PBS pur sont donnés sur le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS

C (g/dl)	t ₀ (s)	t(s)	η(r)	η _(SP)	η _{(SP)/C}
0.30	21.05	26.81	1.2736	0.2736	0.912

0.35	21.05	27.16	1.2903	0.2903	0.829
0.40	21.05	27.36	1.2998	0.2998	0.7495
0.45	21.05	27.21	1.2926	0.2926	0.6502

La figure IV.14 montre l'évolution de la viscosité spécifique $\eta_{(SP)/C}$ en fonction de la concentration du PBS. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ obtenue est de 1.433 dl/g, d'où une masse molaire de 31888.47 g/mol calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

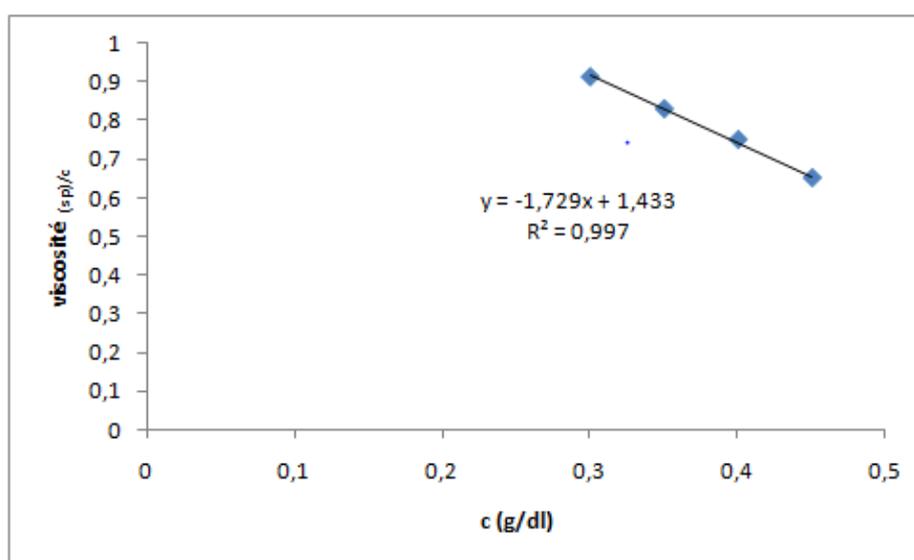


Figure IV.14 : Variation de la viscosité de PBS en fonction de la concentration.

b) PBS/C30B

Les résultats de la mesure viscosimétrique obtenue pour le PBS/C30B sont donnés sur le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS/C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t(s)	$\eta(r)$	$\eta(SP)$	$\eta(SP)/C$
0,30	21.05	26.55	1.2613	0.2613	0.871
0.35	21.05	27.34	1.2988	0.2988	0.853
0.40	21.05	27.96	1.3283	0.3283	0.82075

0.45	21.05	28.62	1.3596	0.3596	0.7991
------	-------	-------	--------	--------	--------

La figure IV.15 montre l'évolution de la viscosité spécifique $\eta_{(sp)/c}$ en fonction de la concentration du PBS/C30B. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ obtenue est de 1.021 dl/g, d'où une masse molaire de 20312,67g/mol calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada

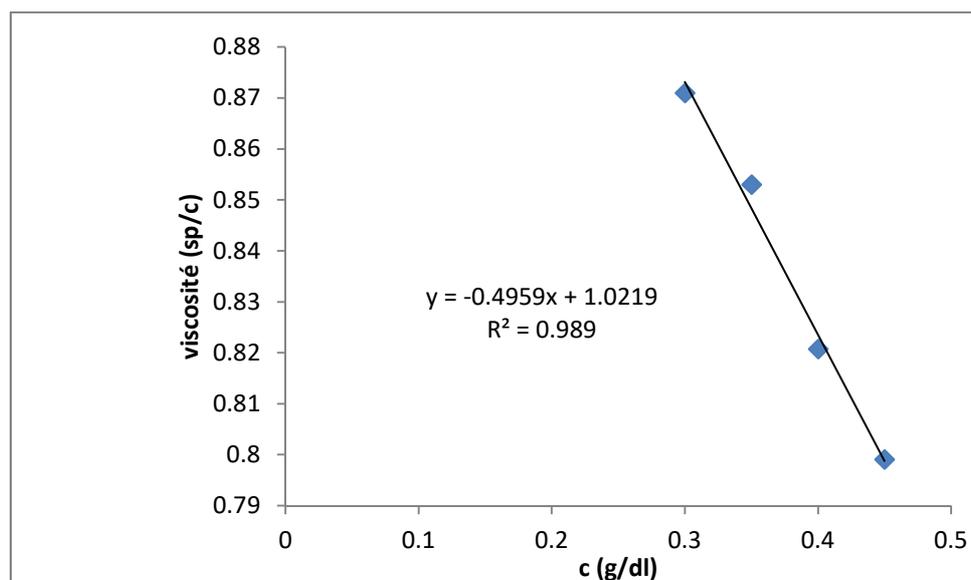


Figure IV. 15 : Variation de la viscosité du PBS/C30B en fonction de la concentration.

Les masses molaires du PBS et du PBS/C30B sont rapportées dans le tableau IV.3

Tableau IV. 5. Masses molaires du PBS et du nanobiocomposites PBS/C30B :

Formulation	PBS pur	PBS/C30B
Masse molaire (g/mol)	31920.38	20312.67

D'après le tableau IV.5, on constate après ajout de 3% de la cloisite 30B dans le PBS une diminution de la masse molaire viscosimétrique. Cette diminution peut être attribuée aux phénomènes scissions de chaînes pendant la transformation du polymère. Ces réactions sont catalysées par la présence des ions alkyles ammoniums dans les galeries de l'argile [4].

III. 3. 1. Effet de l'ajout du compatibilisant sur la masse viscosimétrique des nanobiocomposites

Les résultats de mesure de viscosité du PBS/PBS-g-MA₁/C30B et PBS/PBS-g-MA₂/C30B sont comme suite :

a) MT1

Tableau IV.6 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS/PBSgMA₁/C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t(s)	η(r)	η(SP)	η(SP)/C
0.30	21.05	27.50	1.3064	0.3064	1.02133
0.35	21.05	27,89	1.3249	0.3249	0.9282
0.40	21.05	28.50	1.3539	0.3539	0.8847
0.45	21.05	28,65	1.3610	0.3610	0.8022

La figure IV.16 montre l'évolution de la viscosité spécifique $\eta_{(SP)}/C$ en fonction de la concentration du PBS/PBSgMA₁/C30B. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ obtenue est de 1.451 dl/g, d'où une masse molaire de 32532.6 g/mol calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

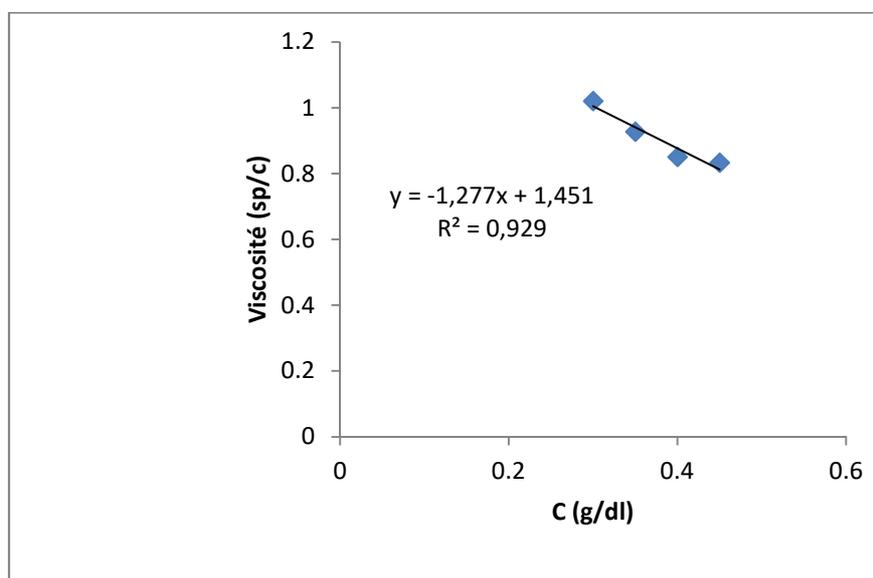


Figure IV.16 : Variation de la viscosité de PBS/PBS-g-MA₁/C30B en fonction de la concentration.

b) MT2

Tableau IV.7 : Résultats de mesure de la viscosité du PBS/PBSgMA₂/C30B

C (g/dl)	t ₀ (s)	t(s)	$\eta(r)$	$\eta(SP)$	$\eta(SP)/C$
0.30	21.05	23.81	1.1311	0.1311	0.437
0.35	21.05	24.08	1.1439	0.1439	0.4111
0.40	21.05	24.21	1.1501	0.1501	0.3752
0.45	21.05	24.50	1.1639	0.1639	0.3642

La figure IV.17 montre l'évolution de la viscosité spécifique $\eta_{(SP)}/C$ en fonction de la concentration du MT2. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ obtenue est de 0.587 dl/g, d'où une masse molaire de 9701.15g/mol calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

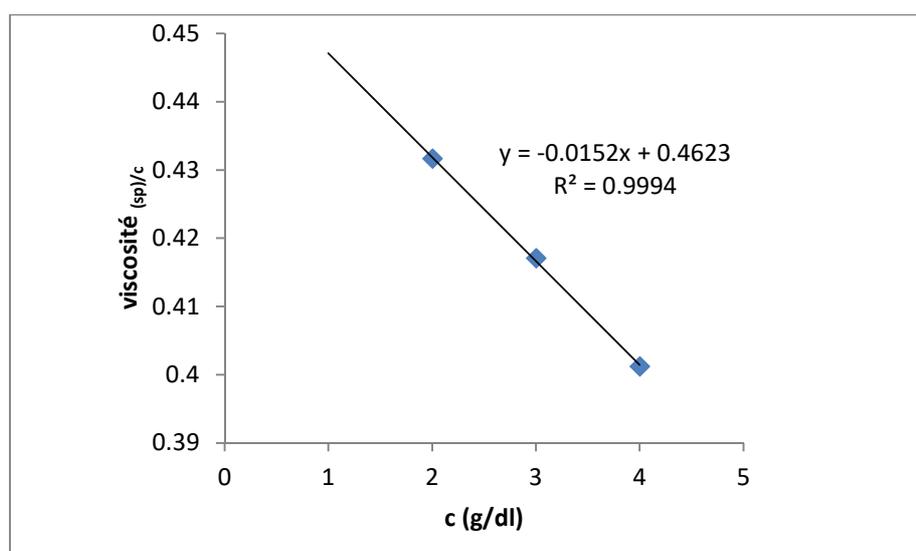


Figure IV.17 : Variation de la viscosité de PBS/PBS-g-MA₂/C30B en fonction de la concentration.

Tableau IV.8 : Masses molaires du PBS et des nanobiocomposites comptabilisés MT1 et MT2

Formulation	PBS pur	PBS/PBS-g-MA ₁ /C30B	PBS/PBS-g-MA ₂ /C30B
Masse molaire (g/mol)	31888.47	32532,6	9701.15

Après le tableau IV.8 on constate que la masse molaire viscosimétrique du PBS n'a pas été affectée après ajout de la nanocharge et du compatibilisant PBS-g-MA₁. Un effet de synergie est ainsi obtenu.

La masse molaire viscosimétrique du PBS enregistre une baisse importante après ajout de la charge et du PBS-g-MA₂. Ce résultat est dû aux phénomènes de scission de chaînes. Ces résultats sont en concordances avec ceux obtenus en ATG.

Conclusion

Références bibliographiques

- [1] A. R. Ramdan, A.M.K. Esawi, A. A. Gawad. « *Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B)* ». *Applied Clay Science*, 2010, (47): p. 196–202.
- [2] [1] W.YAHAOUI, S.TOUATI, <<élaboration et caractérisation des nanobiocomposite sa base de PBS/argile (halloysite, spéiolite)>>, mémoire master, université de Bejaia (2016/2017).
- [3] S.P., therias S., Leroux F., Gardette J. L., singh R.P : Influence of reactive compatibilization on the structure and properties of PP/ LHD nanocomposites. *Polymer International*, 60,1688-1696 (2011).
DOI : 10,1002/pi.3129
- [4] Y. J. Phua, W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak. Reactive processing of maleic anhydridegrafted poly (butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly (butylene succinate) nanocomposites. *Polymer Letters Vol.7, No.4*, 340–354. (2013).
- [5] M.DAIKHA, S.DAIKHA, <<Elaboration, caractérisation et étude de l'absorption des nanobiocomposites PLA/PHB/Cloisite 30B.>>, Mémoire master, université de Bejaia (2016/2017).
- [6] Adham R RAMADAN, Amal M K ESAWI, Ahmed ABDEL GAWAD. *Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B)*. *Applied Clay Science*, 2010, (47): p. 196–202.
- [7] Larissa N. Carli, Janaiana S. Crespo, Raquel S.Mauler, << PHBV nanocomposites based on organo modified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical >>, journal homepage, part A 42 (2011) 1601-1608.
- [8] Lee D.C., Jeng L.W.: Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal of Applied polymer Science*, 61, 1117-1122 (1996). DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960815)61:7 1117::AID-APP7 3.0.CO;2-P
- [9] Song L. ; Hu Y., Tang Y., Zhang R., Chen Z., fan W.: study on the properties of flame retardant polymer degradation and Stability, 87, 111-116 (2005). DOI: 10.1016/J.polymedegradstab.2004.07.012

Références bibliographiques

[10]Zhai H., Xu W., Guo H., Zhou Z., Shen S., Song Q. preparation and characterization of PE and PE -gMAH/montmorillonite nanocomposites.European Polymer journal.40, 2539-2545 (2004)

[11] L.Zaidi,S. Bruzaud,Bourmaud,P. Medric,M Kaci,and Y.Grohens ,J.Appel.polym.Sci.,116,1357 (2008).

Références bibliographiques

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanobiocomposites à base de PBS et de nanocharge minérale (Cloisite 30B) à 3% en masse. Pour améliorer la compatibilité polymère/nanocharge, l'approche adopter consiste à développer un système ternaire par l'incorporation d'agents comptabilisants de type PBS-g-MA dans le mélange PBS/Argiles (Cloisite 30B).

Au terme de ce travail et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

- Le calcul de taux de greffage de l'AM sur PBS est estimé à 0.75% et 0.87 % pour le PBS-g MA1 et PBSgMA2, respectivement. Ce greffage a été confirmé par spectroscopie IRTF où on a constaté l'apparition de nouveaux épaulements localisés à 1850 cm^{-1} et 1780 cm^{-1} dans les mélanges PBSgMA1 et PBSgMA2 en comparaison à PBS.
- La diminution de la bande d'absorption des groupements carbonyles du PBS après l'ajout des PBSgMA indique l'existence d'interactions entre les groupements esters du polymère, les compatibilisants et la nanocharge.
- L'état de dispersion a été déterminé par DRX. Les nanobiocomposites PBS/C30B présente une structure intercalée. L'ajout de comptabilisant a amélioré la dispersion de nanocharge dans la matrice. En effet le pic caractéristique de C30B disparaît avec l'ajout des compatibilisants.
- L'étude de la structure cristalline par DRX a révélé que la C30B a joué un rôle nucléon sur la cristallinité de PBS. Le PBS gMA1 présente de meilleures interactions avec le PBS et la C30B par rapport au PBSgMA2.
- Les résultats de l'ATG des nanobiocomposites ont montré que la présence de la nanocharge organophile n'apporte pas une amélioration de la stabilité thermique du polymère. Par contre, l'ajout du comptabilisant PBSgMA1 améliore légèrement la stabilité thermique.
- Les résultats de l'analyse viscosimètre ont montré une baisse de la masse molaire des nanobiocomposites PBS/C30B par rapport au PBS. Cette baisse est due aux réactions de scission de chaînes lors de la transformation. La masse molaire du MT1 est proche de celle du PBS.
- L'ensemble des résultats obtenus indique que l'agent de PBS-gMA1 apporte de meilleures propriétés au nanobiocomposite en comparaison PBS-gMA2.

Conclusion générale

En guise de perspectives :

- Etude de la morphologie des nanobiocomposites élaborés par MET et MEB.
- Étude des propriétés mécaniques et barrières des nanobiocomposites élaborés.

Résumé

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanobiocomposites PBS/Cloisite 30B en absence et en présence de compatibilisants de type PBS greffés anhydride maléique par voie fondue. Les compatibilisants (PBSgMA1 et PBSgMA2) sont élaborés par extrusion réactive dans un mélangeur interne. Les différentes formulations obtenues sont caractérisées par différentes techniques à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse viscosimétrique, la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les nanobiocomposites PBS/C30B présente une structure intercalée. La cloisite 30B joue un rôle nucléons sur la cristallinité du PBS. L'ajout des comptabilisants a amélioré la dispersion de la nanocharge dans la matrice. Toute fois le PBS-g-MA1 présente de meilleurs interactions avec le polymère et la nanocharge. La stabilité thermique des nanobiocomposites non compatibilisés n'a pas été amélioré en présence de la nanocharge. Néanmoins, l'ajout du compatibilisant PBSgMA1 améliore légèrement la stabilité thermique par rapport à la matrice seule. Les mesures viscosimétrique ont montré une baisse de la masse molaire des nanobiocomposites PBS/C30B par rapport au PBS. Cette baisse est due aux réactions de session de chaines lors de la transformation. L'ensemble des résultats obtenus indique que l'agent compatibilisant PBS-gMA1 apporte de meilleurs propriétés au nanobiocomposite en comparaison PBS-gMA2.

Mots clés : PBS, Cloisite 30B, Nanobiocomposites.