

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



Université Abderrahmane Mira de Bejaïa



Faculté de la Technologie
Département de Génie Des Procédés
Spécialité Génie des polymères

MEMOIRE

Présenté par

HAMITOUCHE Sonia

DJADA Mounia

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en Génie des polymères

Thème

***Etude de la durabilité d'un
blend à base d'un biopolymère.***

Soutenues le : 29/10/2020

Devant le jury composé de :

Mr. A. KERKOUR, Pr à l'Université A. Mira de Bejaia.

Mme. N. ROUBA, Dr à l'Université A. Mira de Bejaia.

Mme. N. HAMOUR, Dr à l'Université A. Mira de Bejaia.

Mr. A. BOUKERROU, Pr à l'Université A. Mira de Bejaia.

Président

Examinatrice

Promotrice

Co-Promoteur

Promotion 2019 /2020

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de la Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Bejaia sous la direction scientifique de Dr. HAMOUR.

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

*Nos vifs, chaleureux et sincères remerciements vont à notre promotrice **Dr. Noura HAMOUR** et notre Co-promoteur **Pr. Amar BOUKERROU** pour avoir dirigé ce mémoire de fin d'études, nous leur exprimons toute notre reconnaissance pour nous avoir initiées et accompagnées tout au long de notre travail et pour leur patience, et sur tous pour la confiance qu'ils nous ont accordée durant cette période de préparation du mémoire. Ils ont également été d'un précieux conseil pour répondre à nos diverses interrogations.*

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

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

À mes sœurs formidables : Melissa et Faryal.

À ma chère grand-mère et à mon cher grand-père qui m'ont appris le courage et la patience.

À mon mari et âme Zidane, ma plus grande source du bonheur, j'espère que la vie lui réserve le meilleur, et à sa famille.

À mes oncles et leurs familles, mes tantes et leurs maris.

À ma binôme Sonia et sa famille.

Sans oublier toute la promotion Génie des procédés en général et spécialité Génie des Polymères en particulier, à tous ceux qui me connaissent.

« Mounia ».

Dédicace

Je dédie ce travail, avec tout ce que j'ai de sentiments de respect et d'amour, à mon premier sourire et ma source de tendresse, ma chère mère Hayet et à mon puits de sagesse et mon seul recours, mon cher père Farid. C'est à ces deux chers que je me mets à genoux, c'est à eux que je dis : merci et je vous aime.

- *A ma chère sœur : Lynda.*
- *A mes chers frères : Mouloud et Moussa.*
- *A mes grand père : Abdelmadjid et Moussa.*
- *A mes grande mère : Faroudja et Marieme.*
- *A mes belles sœurs : Nadia, Nacéra, Samia, Malika, Sabiha, Nassima.*
- *A mes beaux frères : Sofiane et Fateh.*
- *A mes tantes : Samra et son mari Zahir, Yamina et son mari Lyes.*
- *A mes oncles : Amiroche et sa femme Faous, Moustafa et sa femme Rabia, Farid et sa femme Noura, Halim et sa femme Khalisa, Hameza et Toufik.*
- *A mes cousines : Mylinda, Fiziri, Hdjila, Margrose, Lewiza, Sara, Wiam et Zahra.*
- *A mes cousins : Mayas, Brahim, Yahia, Syphaxe, Meziane, Massi, Adem, wali et Tahar.*
- *A mes amies intimes : Sylia, Kafra.*
- *A mon binôme Mounia et sa famille.*

Aux personnes qui méritent mes profonds amour et respect, mon époux Abdelghani et ma belle mère Rezkia qui ont été toujours mon appui et mon aide.

En fin, je dédie ce travail à tous mes professeurs, la promotion Génie des Procédés en générale et spécialité Génie des Polymères en particulier.

«Sonia».

Le sommaire

Le sommaire

Remerciements

Dédicaces

La liste des figures

La liste de schémas

La liste des tableaux

La liste des abréviations

Introduction générale 1.

Chapitre I : Les polymères et les biopolymères.

I.1. Généralités sur les polymères 4.

I.1.1. Marché de la production des polymères 5.

I.1.2. Définition des polymères 7.

I.1.3. La synthèses des polymères 8.

I.1.4. Classification des polymères organiques 10.

I.1.5. propriété des polymères 14.

I.1.6. Applications des polymères 15.

I.2. Présentation du polypropylène (PP) 16.

I.2.1. Définition du polypropylène (PP) 16.

I.2.2. Synthèse du polypropylène 18.

I.2.3. Avantages et inconvénients du polypropylène 19.

I.2.4. Propriétés et applications du polypropylène 19.

I.3. Généralité sur les biopolymères 21.

I.3.1. Définition d'un biopolymères 21.

I.3.2. Différentes classes des polymères biodégradables 22.

I.3.3. Propriétés des biopolymères 24.

I.3.4. Avantages et inconvénients des biopolymères 27.

I.3.5. Applications des biopolymères 28.

Le sommaire

I.4. Présentation du PHBV	33.
I.4.1. Biosynthèse de PHBV	33.
I.4.2. Propriétés du PHBV	34.
I.4.3. Applications du PHBV	36.
I.5. Le poly (acide lactique) PLA	37.
I.5.1. Historique et définition	37.
I.5.2. Structure moléculaire et stéréochimie du PLA	38.
I.5.3. Synthèses du PLA	39.
I.5.4. Caractéristiques physico-chimiques du PLA	41.
I.5.5. Avantages et inconvénients du PLA	42.
I.5.6. Propriétés du PLA	43.
I.5.7. Dégradation du PLA	43.
I.5.8. Domaines d'application du PLA	47.

Références bibliographiques

Chapitre II : Mélanges des polymères.

II.1. Mélanges des polymères	50.
II.1.1. Définition des mélanges des polymères	50.
II.1.2. Type des mélanges des polymères	50.
II.1.3. Préparation des mélanges de polymères	51.
II.1.4. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques	52.
II.1.5. Avantages et inconvénients des méthodes de mélange	52.
II.1.6. Utilisation des mélanges dans l'industrie	53.
II.1.7. Compatibilité des polymères	53.
II.1.8. Morphologie des mélanges	54.
II.2. présentation de dioxyde de titane (TiO₂)	55.
II.2.1. Origine du TiO ₂	55.
II.2.2. Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO ₂	55.
II.2.3. Applications de dioxyde de titane (TiO ₂)	58.
II.3. Propriétés des mélanges PHBV/polymères	60.
II.4. Propriétés des mélanges PP/TiO₂	62.

Le sommaire

II.5. Propriétés des mélanges PLA/TiO₂	66.
II.6. Techniques de caractérisations	68.
II.6.1. Analyse thermogravimétrie (ATG/DTG)	68.
II.6.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	69.
II.6.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	70.
II.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	71.
II.6.5. Test de traction	71.
II.6.6. Préparation des mélanges par extrusion	74.

Références bibliographiques

Chapitre III : Elaborations des échantillons et les techniques de caractérisations.

Introduction	76.
III.1. Expérimental	79.
III.1.1. Matériaux	79.
III.1.2. Préparation des échantillons	79.
III.1.3. Caractérisation	79.
III.1.3.1. Test de traction	79.
III.1.3.2. La morphologie	79.
III.1.3.3. Analyses thermiques	80.
III.1.3.4. Résistance aux UV	81.
III.2. Résultats et discussions	81.
III.2.1. L'analyse morphologique	81.
III.2.2. Test de traction	82.
III.2.3. Analyse thermique	86.
III.2.4. Résistance aux UV	89.
III.2.5. Propriété de barrière d'eau	90.
Conclusions	92.
Références de l'article.	
Conclusion générale	93.

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 : Évolution de la production des plastiques entre 1950 et 2012.	5.
Figure 2 : Demande européenne de plastiques, par secteur, en 2012 (source Plastics Europe. En 2018, la demande a atteint 51,8 millions de t/an).	6.
Figure 3 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.	11.
Figure 4 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel.	11.
Figure 5 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.	12.
Figure 6 : Représentes quelques exemples d'application des polymères.	16.
Figure 7 : La formule chimique du polypropylène.	17.
Figure 8 : Structures du polypropylène: a) atactique ; b) syndiotactique ; c) isotactique.	17.
Figure 9 : Principe de la polymérisation Ziegler-Natta.	18.
Figure 10 : Représente quelque exemple d'application du polypropylène.	20.
Figure 11 : présente L'angioplastie est une intervention chirurgicale visant à dilater une artère coronaire à la suite d'une occlusion. Elle permet de rétablir la circulation sanguine vers le cœur.	29.
Figure 12 : Représente les films de paillage qui ont un apport de matière en surface, pouvant avoir ou non un effet nourrissant ou améliorant du sol.	29.
Figure 13 : Représente les cordes et les films de pêche biodégradables.	31.
Figure 14 : Représente quelques applications des biopolymères dans le domaine emballage.....	32.
Figure 15 : Représente la structure chimique du PHBV.	34.
Figure 16 : Représente l'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et les pièces d'automobiles.	36.
Figure 17 : Représente la fabrication des gélules en PHBV.	37.
Figure 18 : Représente la structure chimique du PLA.	38.
Figure 19 : Représente la structures chimiques des énantiomères (+) et (-) : D(-) et L(+) d'acide lactique.	39.
Figure 20 : Représente les différentes formes isomères du lactide.	41.
Figure 21 : Représente la synthèse de l'acide polylactique (PLA). (1Polycondensation directe ; 2polymérisation par ouverture de cycle).	41.

Liste des figures

Figure 22 : Représente le mécanisme d'hydrolyse du PLA.	44.
Figure 23 : Représente la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours.	46.
Figure 24 : Représente quelques application du PLA dans le domaine medicale et pharmaceutique.	47.
Figure 25 : Représente quelques applications du PLA dans le domaine d’emballage et les films.	48.
Figure 26 : Représente quelques applications du PLA dans le domaine d’automobile.	49.
Figure 27 : Représente quelleques applications du PLA dans le domaine d’électronique. ...	49.

Chapitre II

Figure 1 : Représentation 3D des structures (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite.	56.
Figure 2 : Représente l’utilisation de TiO ₂ comme pigment dans la peinture.	58.
Figure 3 : Représente l’usage de TiO ₂ dans le domaine cosmétique et les crèmes solaires.....	59.
Figure 4 : Représente l’utilisation de TiO ₂ comme colorant alimentaire et pharmaceutique.....	59.
Figure 5 : Photo de l’appareil (MEB).	71.
Figure 6 : Éprouvette de traction.	72.
Figure 7 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.	72.
Figure 8 : Photo de la machine de traction utilisée.	73.
Figure 9 : Photos de la mini extrudeuse.....	74.

Liste des figures

Chapitre III

- Figure 1** : Images par microscopie électronique à balayage (1000) de surfaces fracturées de (a) films composites PP/PLA et (b) films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH. 82.
- Figure 2** : Distribution du diamètre des particules de PLA dans : (a) les films composites PP/PLA et (b) les films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH. 82.
- Figure 3** : Courbes de déformation sous contrainte des films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH et PP/PLA. 83.
- Figure 4** : Diagrammes à colonnes de la résistance à la traction et du module élastique des films composites PP/PLA et des films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH. 83.
- Figure 5** : Diagrammes en boîte de (a) la résistance à la traction et (b) module élasticité des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ en fonction de la quantité de nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids). 85.
- Figure 6** : Courbes de contrainte-déformation typiques des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH/TiO₂ en fonction de la quantité de nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids).
..... 85.
- Figure 7** : Thermogrammes DSC de films biocomposites hybrides en termes de (a) deuxième chauffage et (b) premier refroidissement. 86.
- Figure 8** : Courbes ATG des films biocomposites hybridés. 88.
- Figure 9** : Facteur de transmission UVB des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH/TiO₂ par rapport aux teneurs en nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids) et à la hauteur de la source de rayonnement (5, 13, 21 et 27 cm). 90.
- Figure 10** : Variation de l'angle de contact de l'eau dans le film biocomposite hybridé PP/PLA/MAH/TiO₂ par rapport à la teneur en nano-TiO₂ de 0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids. 91.

Liste des schémas

Liste des schémas

Chapitre I

<u>Schéma 1</u> : Voies, types et procédés de polymérisation.	9.
<u>Schéma 2</u> : Classification des polymères biodégradables.	23.
<u>Schéma 3</u> : Représente le cycle de vie du PLA.	38.

Chapitre II

<u>Schéma 1</u> : Représente l'interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères.	50.
<u>Schéma 2</u> : Principe d'analyse thermogravimétrique (ATG).	69.
<u>Schéma 3</u> : Représente le principe de la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).	70.
<u>Schéma 4</u> : Représente le principe d'un spectromètre FTIR.	70.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1 : Représente quelques exemples de polymères.	8.
Tableau 2 : Représente les applications de quelques polymères.	16.
Tableau 3 : Avantages et inconvénients du polypropylène.	19.
Tableau 4 : Propriétés du polypropylène.	20.
Tableau 5 : Définition d'un plastique biodégradable et quelques normes de biodégradabilité.	22.
Tableau 6 : Les avantages et inconvénients des biopolymères.	27.
Tableau 7 : Les applications en emballage des biopolymères.	32.
Tableau 8 : Représente les avantages et les inconvénients de PLA.	42.

Chapitre II

Tableau 1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane.	57.
Tableau 2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂	58.
Tableau 3 : Les compositions massiques de différentes formulations.	74.

Chapitre III

Tableau 1 : Propriétés de traction des mélanges PP/PLA et des mélanges PP/PLA/MAH/TiO ₂	84.
Tableau 2 : Analyse DSC des mélanges PP/PLA et des mélanges PP/PLA/MAH/TiO ₂	87.
Tableau 3 : Analyse TGA des mélanges PP/PLA et des mélanges PP/PLA/MAH/TiO ₂	89.

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

- ABS : Acrylonitrile butadiène styrène.
- ASTM : American Society for Testing Material.
- ATG : Analyse thermogravimétrie.
- CaTiO₃ : Pérovskite.
- CaTiSiO₅ : Titanite.
- CH₄ : Méthane.
- CO₂ : Dioxyde de carbone.
- DRX : Diffractométrie de rayons X.
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.
- E : Module d 'Young.
- Euro/kg : Euro par kilogramme.
- eV : électronvolt.
- F : Force d'étirement.
- FeTiO₃ : L'ilménite.
- J/g : Joule par gramme.
- H₂O : Monoxyde de dihydrogène.
- HNT : Halloysite.
- ICI : Imperial Chemical Industries.
- IRTF : L'analyse spectrale Infrarouge à Transformée de Fourier.
- ISO : Organisation internationale de normalisation.
- GMA : Méthacrylate de glycidyle.
- GPa : Gigapascal.
- g/cm³ : gramme par centimètre cube.
- g/mole : gramme par mole.
- g/10 min : gramme par 10 minute.
- K : Kelvin.
- KJ·mol⁻¹ : kilojoule par mole.
- KN : kilonewton.
- MAH : L'Anhydride maléique.
- MEB : Microscopie électronique à balayage.
- MPS : 3-(Triméthoxysilyl) propyl méthacrylate.

LISTE DES ABREVIATIONS

MPa : Mégapascal.

Mt : millions de tonnes.

Mw : masse molaire.

nm: Nano mètre.

OMMT : Montmorillonite organiquement modifiée.

O₂ : Oxygène.

PA : Polyamides (Nylon).

PB : Polybutène.

PBAT : Polybutylène adipate Co-téréphtalate.

PBS : Poly (butylène succinate)

PBSA : Poly (butylène succinate-Co-adipate)

PBT : Polybutylène téréphtalate.

PC : Polycarbonate.

PCBs : Polychlorobiphényles.

PCL : Polycaprolactone.

PE : Polyéthylène.

PEA : Polyester amide.

PEBD : Polyéthylène haute densité.

PESA : Copolyester aliphatique.

PET : Polyéthylènes téréphtalates.

PHA : Polyhydroxyalcanoates.

PHB : Poly (hydroxybutyrate).

PHBB : Poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate).

PHBHx : Poly (hydroxybutyrate-cohydroxyhexanoate).

PHBO : Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyoctanoate).

PHBV : Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).

PHV : Poly (hydroxyvalérate).

PLA : Poly (acide lactique).

PMMA : Poly méthacrylate de méthyle.

POE : Polyoxyde d'éthylène.

PO₃G : Polytriméthylène éther glycol.

PP : Polypropylène.

PP-g-MAH : Polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique.

LISTE DES ABREVIATIONS

PS : Polystyrène.

PTAT : Copolyester aromatique.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène (Téflon).

PTMAT : Polytétraméthylène adipate téréphtalate.

PTT : Polytriméthylène téréphtalate.

PU : Polyuréthane.

PVC : Polychlorure de vinyle.

SBR : Polystyrène-butadiène.

SEBS-g-MA : Styrène-éthylène-butylène-styrène greffé avec l'anhydride maléique.

T_f : température de fusion.

TiO₂ : Dioxyde de titane.

TiOSO₄ : Sulfate de titanyle.

T_g : Température de transition vitreuse.

T_m : température de fusion.

T_{m_c} : température de cristallisation à l'état fondu.

Tr/min : Tour/minute.

UV : Ultra-violet.

X_c : cristallinité.

ZnO : Oxyde de zinc.

°C : Degré Celsius.

ΔC_p : variations de chaleur spécifique.

ΔH_m : l'enthalpie de fusion.

ΔH_c : l'enthalpie de cristallisation à l'état fondu.

ΔL : l'allongement.

ε : Allongement à la rupture.

σ : Contrainte à la rupture.

μm : Micro mètre.

INTRODUCTION

Introduction

Introduction

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 [1]. Ils sont pour la plupart d'origine fossile et leurs déchets constituent une source de pollution importante lorsqu'ils sont dispersés dans la nature sachant qu'ils ne peuvent pas être décomposés, le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables. Ces matières premières végétales, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique, hydrauliques, bâtiment, automobile, aérospatial, biomédical,... etc. [1].

Ce système industriel a atteint un stade à même de compromettre un développement durable. Une alternative prometteuse réside dans l'utilisation de plastiques biosourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables. La production mondiale de ces bioplastiques représente environ 1% du total de plastiques estimé à 300 millions de tonnes [2]. Leur production annuelle devrait passer d'environ 1,7 millions de tonnes en 2014 pour atteindre environ 7,8 millions de tonne en 2019. Ces matériaux constituent donc un domaine en plein essor, à l'exemple des poly (hydroxyalcanoates) (PHAs) dont la production a été d'environ 0,7 millions de tonne en 2014 et 1,2 millions de tonne en 2019 [2].

Parmi ces PHAs, le copolymère poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons, entre autres, son origine naturelle, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa thermoplasticité. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de son prix de revient, relativement élevé et de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire [3,4].

Introduction

De plus, le polypropylène (PP) a une faible densité, et présente une légèreté, une avirulence, étant inodore, une bonne propriété mécanique, une résistance élevée au frottement, une bonne résistance chimique et une grande résistance à l'humidité. Le PP a des sources abondantes, un prix bas et des propriétés adaptatives, ce qui en fait un excellent candidat pour les membranes et les films composites. Cependant, le PP est classé dans les plastiques non biodégradables et ses déchets ont une influence négative sur l'environnement.

Depuis de longues années, les études sur la structure et les propriétés des systèmes polymériques ont reçu beaucoup d'intérêt. Ces mélanges, formés par combinaison de deux ou plusieurs polymères par des méthodes variées permettent d'atteindre des améliorations considérables dans les propriétés physiques, dans la transformation et même une réduction dans le coût de production par le mélange de matériaux appropriés. Les propriétés des produits résultants dépendent de la morphologie des deux polymères, qui dépend à son tour de leur compatibilité. La plupart des mélanges sont incompatibles et, même s'ils sont compatibles à l'état fondu, ils présentent une séparation de phase lors du processus de refroidissement [5].

Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été développées pour améliorer les propriétés du PHBV, telles que la modification chimique, l'incorporation de nombreuses charges ou les mélanges polymères. L'élaboration de nanobiocomposites qui sont définis comme une combinaison entre un biopolymère et une nanocharge (organique ou inorganique) constitue une approche efficace pour améliorer les propriétés fonctionnelles du PHBV [6]. En effet, cette nouvelle classe de matériaux offre souvent des propriétés mécaniques, thermiques et barrières nettement supérieures par rapport aux polymères seuls ou aux polymères composites conventionnels dus aux interactions qui s'établissent entre la matrice polymère et la charge à une échelle nanométrique, même à de faible taux de charge (en masse).

Le polypropylène et le PHBV sont mélangés afin d'améliorer la biodégradabilité du mélange de polymères et d'obtenir les avantages des deux matériaux. L'utilisation de charges de qualité nanométrique fournit aux matrices polymères de nouvelles fonctions, formant ainsi des biocomposites fonctionnels, ce qui met en évidence l'importance du développement. [7, 8]

La majorité des chercheurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces, ils ont utilisé l'anhydride maléique (MAH) comme agent de couplage, promoteur d'adhésion, agent compatibilité interfaciale [9].

Introduction

Le dioxyde de titane est un matériau largement employés dans de nombreux domaines, depuis sa première commercialisation en 1923 [10], il est impliqué dans une large gamme de procédés industriels grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés [11]), sa stabilité chimique, sa biocompatibilité et sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse [12].

Ce manuscrit est présenté en deux parties : partie théorique et partie expérimentale. Dans la partie théorique nous avons développé deux chapitres ; le premier a traité une généralité sur les polymères et les biopolymères (PP, PHBV et PLA). Le deuxième chapitre est consacré pour la présentation des mélanges polymériques et une présentation de la nanocharge TiO₂.

C'était prévu que le troisième chapitre sera mené sur la méthodologie expérimentale ainsi que les techniques de mise en œuvre pour la caractérisation des matériaux étudiés. Mais vu que la situation misérable de la diffusion de cette pandémie (COVID-19) qui a touchée et changée le monde dans différents secteurs nous n'avons pas appliqué notre expérience de fin d'étude, c'est ce qui nous a poussé d'appuyer sur l'article qui s'intitule " Résistance aux UV et propriétés de barrière à l'eau des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ pour l'emballage" fait par **Qian Jiang et all** [13].

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: Q. Zhang, Q. Liu, J.E. Mark, I. Noda, A novel biodegradable nanocomposite based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and silylated kaolinite/silica core-shell nanoparticles, *Appl. Clay Sci.* 46, 51–56, **2009**.
- [2]: H. Schmitt, K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Preparation and properties of novel melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites, *Carbohydr. Polym.* 89, 920–927, **2012**.
- [3]: P. Phukon, J.P. Saikia, B.K. Konwar, Bio-plastic (P-3HB-co-3HV) from *Bacillus circulans* (MTCC8167) and its biodegradation, *Colloids Surf. BBiointerf.* 92, 30–34. **2012**.
- [4]: M.R. Nanda, M. Misra, A.K. Mohanty, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromol. Mater. Eng.* 296, 719–728. **2011**.
- [5]: R. Shanks, J. Li and L. Yu, « PP/PE Blend Morphology Controlled By Time- Temperature - Miscibility », *Journal of Polymer*, 41, 2133-2139, **2000**.
- [6]: H. Zhao, Z. Cui, X. Wang, L.S. Turng, X. Peng, Processing and characterization of solid and microcellular poly (lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites, *Compos. B Eng.* 51, 79–81. **2013**.
- [7]: K. Hamad, M. Kaseem, Y. G. Ko, F. Deri, Biodegradable Polymer Blends and Composites. *Sci. Ser. A*, 56, 812. **2014**.
- [8] : J. Zeng, K. Li, A. Du, *RSC Adv.* 5, 32546. **2015**.
- [9]: J. Roeder, R.V.B. Oliveira, M.C. Goncalves, V. Soldi, A.T.N. Pires, Polypropylene /Polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains, *Polymer Testing*, Elsevier Science, 21, 815-821. **2002**.
- [10]: F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett. « Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets And Packing », *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 93, p194-209, **2010**.
- [11]: X. Rocquefelte, F. Goubin, H. J. Koo, M. H. Whangbo, S. Jobic . « Investigation Of The Origin Of The Empirical Relationship Between Refractive Index And Density On The Basis Of First Principles Calculations For The Refractive Indices Of Various TiO₂ Phases », *Inorganic chemistry*, Vol. 43, p2246–2251, **2004**.

Références bibliographiques

[12]: M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia . « Surface Studies Of In Vitro Biocompatibility Of Titanium Oxide Coatings », Applied Surface Science, Vol. 172, p167–177, **2001**.

[13]: Q. Jiang, X. Pei, L. Wu, T. Li, J-H. Lin, Article: UV resistance and water barrier properties of PP/PLA/MAH/ TiO₂ functional hybrid biocomposite films for packaging application. DOI: 10.1002/adv.21968, China, accepted **2018**.

CHAPITER I

**Etat de l'art sur les polymères et les
biopolymères**

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

Chapitre I : Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères.

I.1. Généralités sur les polymères

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Nous pouvons classés les polymères en deux grandes familles les copolymères (contiennent au moins deux types de monomères) et les homopolymères (n'en contiennent qu'un seul monomère), selon le nombre moyen des unités de base, appelé degré de polymérisation, nous parlons de hauts polymères (cas d'un degré de polymérisation élevé) ou d'oligomères (degré de polymérisation faible). En 1920 les travaux de Staudinger ont constitué la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules et Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

Bien que les polymères existent à l'état naturel depuis des millions d'années (bois, laine, glucose...), leur synthèse ne s'est développée que depuis la deuxième guerre mondiale. A ce jour, seule une vingtaine de polymères de base, parmi plus de vingt milles commercialisés sont utilisés. Actuellement, la création de nouveaux polymères se poursuit, mais il s'agit essentiellement de produits complexes. En fonction de leur réaction à la chaleur, les polymères peuvent être classés en deux types :

- les thermoplastiques qui se déforment sous l'effet de la chaleur.
- les thermodurcissables qui durcissent sous le même effet.

Cette différence de comportement est due en grande partie à leurs structures moléculaires. Les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes polymères enchevêtrées, qui peuvent se réorganiser de manière plus ou moins importante en réponse à un apport calorifique. Les thermodurcissables forment une matrice covalente qui leur confère une plus grande rigidité ; ce qui les rend plus résistants à des températures relativement élevées (jusqu'à destruction des liaisons covalentes).

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.1.1. Marché de la production des polymères

➤ Dans le monde

La production de plastiques augmente régulièrement dans le monde ; 1,5 Mt en 1950[1], 280 Mt en 2011[2], 311 millions de tonnes en 2014[3], 322 millions de tonnes en 2015[4]. La production mondiale de plastiques cumulée depuis 1950 se monte à 8,3 milliards de tonnes (6,3 sont des déchets, dont seuls 9 % ont été recyclés, 12 % ont été incinérés et 79 % accumulés dans des décharges ou dans la nature) et pourrait atteindre 25 milliards de tonnes d'ici à 2050, selon une étude publiée 19 juillet 2017 dans la revue Science Advances [5]. Avec une production mondiale de ~54 Mt en 2001, le polyéthylène $[(-CH_2-)_n]$ est un polymère de synthèse très consommé[6]. Les plus répandus sont le polypropylène $[(-CH_2-CH(CH_3)-)_n]$, le polyéthylène, le poly(chlorure de vinyle) $[(-CH_2-CH(Cl)-)_n]$, le polystyrène, le polyuréthane et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET, PETE).

Le PET et le poly (carbonate de bisphénol A) (PC, thermoplastique technique) connaissent une forte progression depuis les années 1990. La production totale du PET était de ~18 Mt en 2001. (voir la **figure 1**).

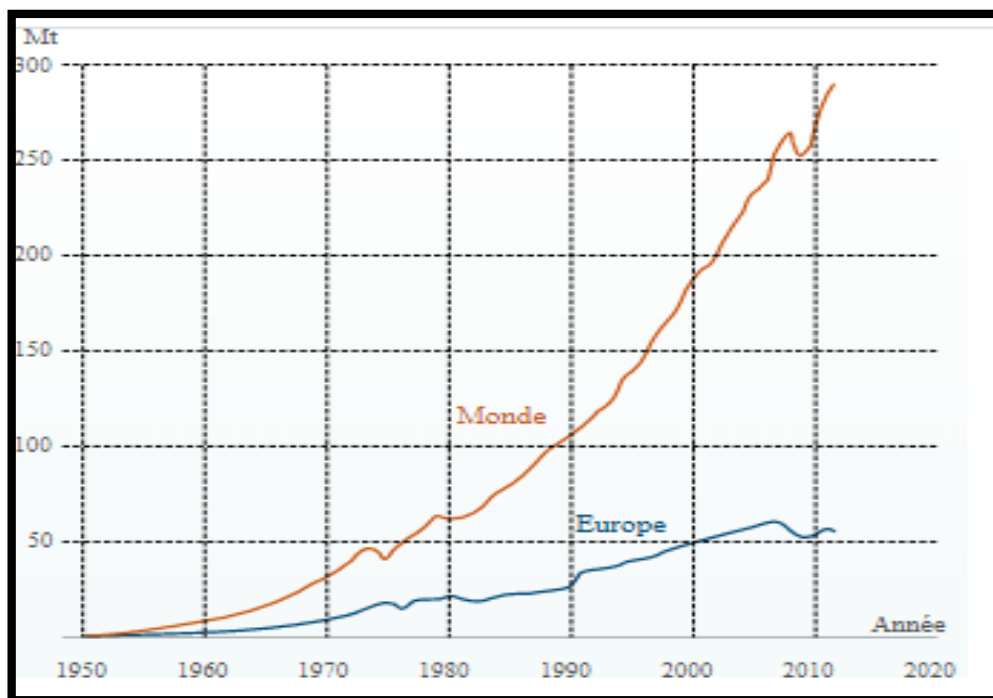


Figure 1 : Évolution de la production des plastiques entre 1950 et 2012.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

➤ Dans l'Europe

En 2013, l'Union européenne était le 2^e producteur (20 % de la production mondiale), juste derrière la Chine (24,8 %) mais loin derrière la totalité de l'Asie qui assure près de la moitié de la production mondiale [7].

En 2018, l'UE assurait 17 % de la production et la Chine 30 % [8]. La demande totale en 2013 en Europe a été de 46,3 millions de tonnes, dont la moitié pour l'Allemagne (25,4 % du total), l'Italie (14,3 %) et la France (9,7 %) [7]. Selon Plastics Europe (citant Eurostat), en 2013, le secteur de la production de matière plastique comptait environ 134 000 employés, alors que les industriels transformant la résine en objets de plastique employaient 1 267 000 personnes [7].

La production a fortement chuté en 2008, à cause de la crise de 2008, pour repartir à la hausse en 2009. Concernant la part du plastique et présent dans les déchets gérés ; en Europe en 2013, selon Plastics Europe : 26 % étaient recyclés, 36 % étaient brûlés en incinérateur, généralement avec récupération de l'énergie, et 38 % étaient encore mis en décharge, cette dernière « solution » diminuant néanmoins lentement (tonnage enfoui passé de 12,9 millions de tonnes en 2006 à 9,6 millions de tonnes en 2012, les pays qui ont interdit la mise en décharge ayant le meilleur taux de recyclage) [9].(voir la **figure 2**).

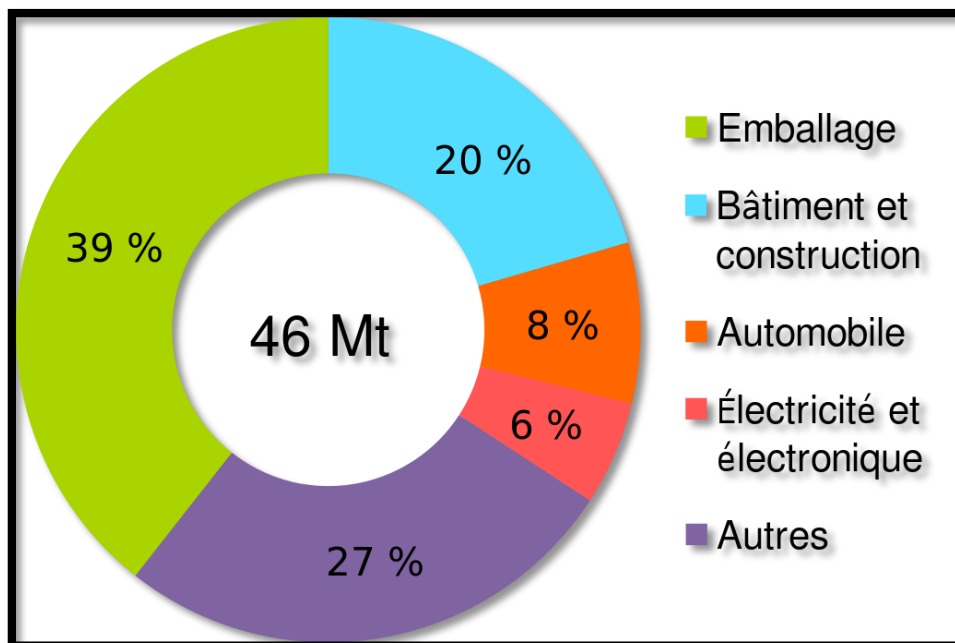


Figure 2 : Demande européenne de plastiques, par secteur en 2012 (source Plastics Europe.

En 2018, la demande a atteint 51,8 millions de t/an).

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

Un polymère représente aujourd'hui plus d'un quart des capacités mondiales de production, à savoir le PET biosourcés et les principales zones géographiques de production sont l'Asie suivie de l'Europe et de l'Amérique du Nord.

I.1.2. Définition des polymères

Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être données, mais pour l'instant, seule l'une d'elles est proposée.

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromoléculaire de grandes dimensions, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires caractérisées par leur masse molaire très supérieure à celles des molécules simples, il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables, en particulier dans le domaine des matériaux [10].

Le processus dont on a parlé peut-être schématisé comme suit :



Ou :

- **M** : est la molécule de monomère, Mn est la molécule de polymère.
- **n** : le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation) [11].

Lorsque les motifs élémentaires sont tous identiques, le polymère est appelé homopolymère, dans le cas contraire c'est-à-dire de nature différentes on les appelle copolymères [12].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

❖ Quelques exemples sur les polymères : (voit le **tableau 1**)

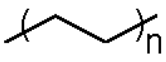
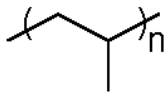
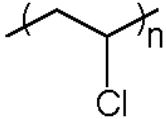
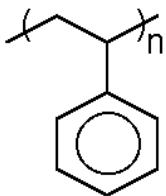
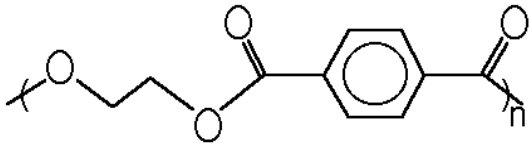
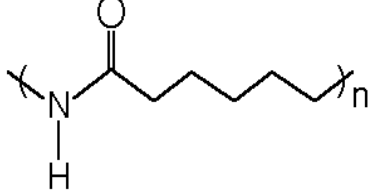
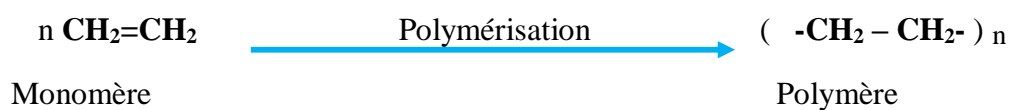
Sigle	Structure moléculaire	Désignation courante
PE		polyéthylène
PP		polypropène
PVC		poly(chlorure de vinyle)
PS		polystyrène
PET		poly(téréphtalate d'éthylène)
PA-6		polycaprolactame

Tableau 1 : Représente quelques exemples de polymères.

I.1.3. La synthèses des polymères

Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Cette réactivité chimique de monomères résulte de la présence de groupements fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomères [13].

Ce processus peut être expliqué par l'exemple suivant :



Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

Où :

➤ n : est le degré de polymérisation.

La polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension et en émulsion (voir le schéma 1).

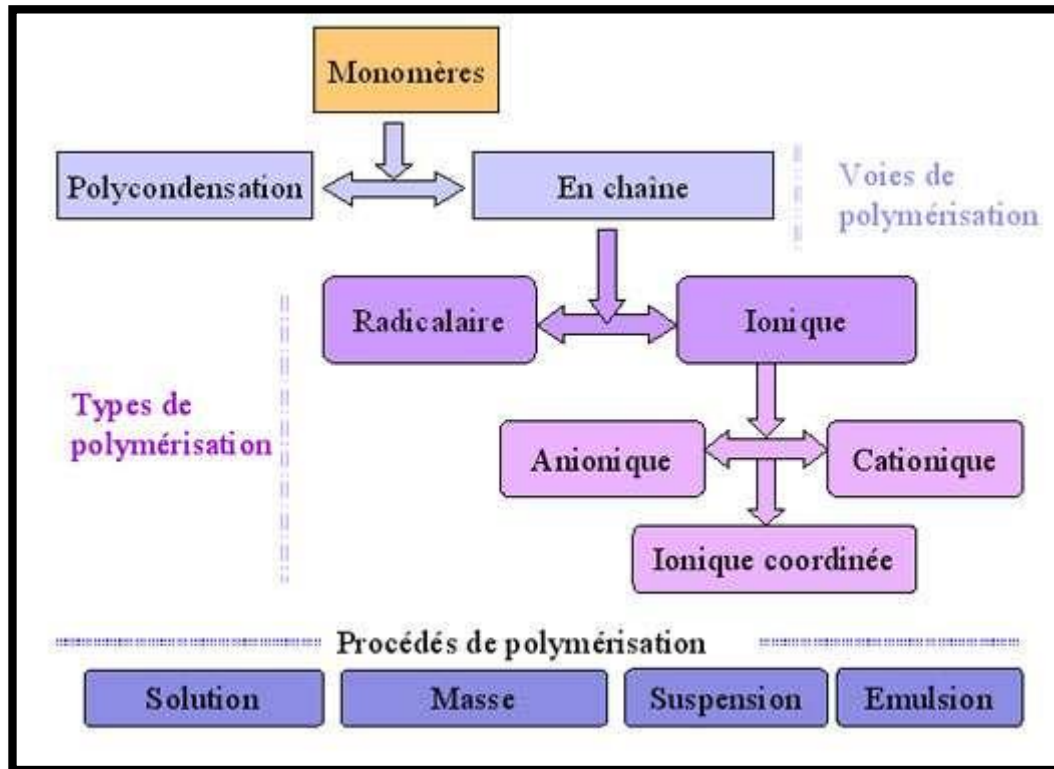


Schéma 1 : Voies, types et procédés de polymérisation.

Il existe deux types de polymérisation : la polymérisation par étape (polycondensation) et la polymérisation en chaîne.

I.1.3.1. Polymérisation par étape (polycondensation)

Au cours de ce processus, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes c'est le cas de la polyaddition. Les polymères polyester et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation (sans éliminations de petites molécules) [14].

I.1.3.2. Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : la polyéthylène, le polypropylène,

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

le polystyrène et l'alcool polyvinylique sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes :

- L'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère).
- La propagation (croissance des chaînes de polymères par adition successives).
- La terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active, Dans le cas des polymérisations radicalaires, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif. Il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe [13].

Sans oublier la polymérisation des oléfines à partir de catalyseurs à base de métaux de transition avec les découvertes des catalyseurs Phillips et Ziegler-Natta. En particulier, c'est en étudiant la synthèse de composés alkyl-aluminiums à longues chaînes par le traitement de tri-éthyle aluminium sous pression d'éthylène [15].

I.1.4. Classification des polymères organiques

Il existe plusieurs modes de classification selon les propriétés retenues pour les caractériser. Nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes selon leur :

I.1.4.1. Origine

Nous pouvons les classer en trois catégories :

- Les polymères naturels : sont issus des règnes végétaux ou animaux. Leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux lourds ont assuré une place de premier ordre depuis les trois dernières décades [16].
- Les polymères artificiels : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.
- Les polymères synthétiques : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

I.1.4.2. Structure et dimensionnalité

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

- Polymères linéaires (ou monodimensionnels) : pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondant à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peuvent être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (voir la **figure 3**) [10].

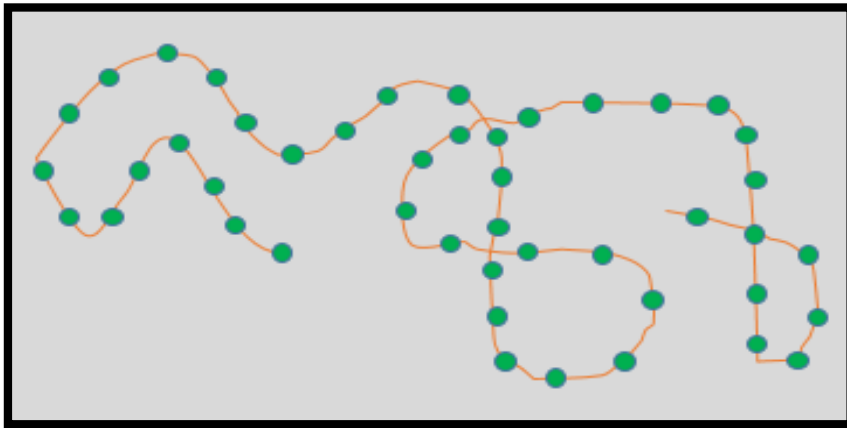


Figure 3 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [17].

- Polymères bidimensionnels : dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine ...) dans le domaine des polymères synthétiques se sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (voir la **figure 4**).

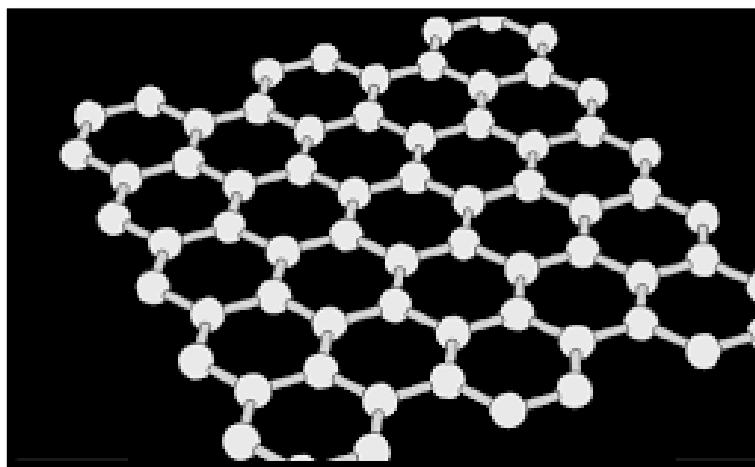


Figure 4 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel [17].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

- Polymères tridimensionnels : qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) par voie physique ou chimique, de polymère linéaire (voir la figure 5).

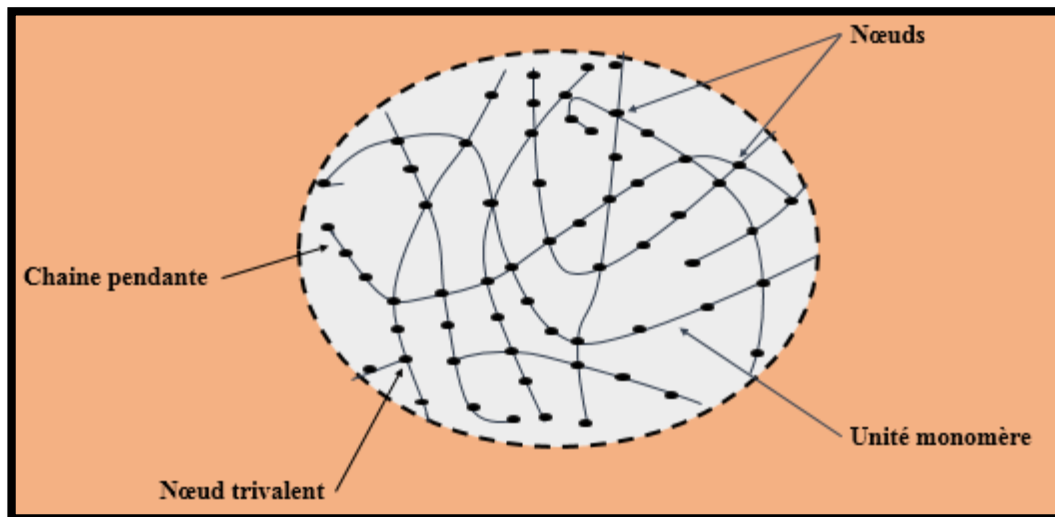


Figure 5 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [17].

I.1.4.3. Leur nature chimique

- ❖ Polymères minéraux : sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme, le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre, ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles [18].
- ❖ Polymères organiques : c'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante, les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyoléfines, les polyvinylyles, les polyamides, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes.
- ❖ Polymères mixtes : sont doués de propriétés intéressantes dont l'une bonne résistance thermique (300-350°C). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux [19].

Selon les polyméristes la classification selon la structure est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, celles mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par la dimensionnalité des systèmes polymériques.

I.1.4.4. Comportements thermiques

- **Thermodurcissables**

Ils sont de structures réticulées, formant un réseau 3D, des liaisons covalentes assurant les pontages entre les chaînes et ayant des résistances mécaniques et thermiques plus élevées que celles des thermoplastiques, souvent fragiles. Ils sont Infusibles, donc non recyclable. Ils sont rigides jusqu'à la température de décomposition. Les résines thermodurcissables les plus répandues sont les polyesters insaturés, les résines époxydes, et les résines phénoliques [20, 21].

- **Thermoplastiques**

Ils sont caractérisés par une structure linéaire ou ramifiée, amorphe ou semi cristalline. Ils sont des matériaux généralement ductiles, recyclables, fusibles à haute température. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans les composites sont : les polyéthylènes téréphtalates (PET), les polybutylènes téréphtalate (PBT), les polycarbonates (PC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) [20, 21].

Les propriétés de chaque polymère sont variables, qu'ils agissent de PP rigide ou souple, de PE haute densité, basse densité ou de PVC et par conséquent la matrice n'apporte pas les mêmes performances.

- **Thermoélastiques**

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation [22].

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants :

- Le polyisoprène : NR (caoutchouc naturel).
- Le polyisoprène de synthèse : IR.
- Le polychloroprène (Néoprène).
- Les polysiloxanes (silicones).

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.1.5. propriété des polymères

Les polymères comptent plusieurs propriétés dont on cite :

I.1.5.1. Propriétés chimique

Globalement, les polymères sont résistants aux acides et aux bases tandis qu'ils sont sensibles aux solvants. L'action de l'eau sur les polymères à la température ambiante est faible. La majorité des solvants des polymères se situe dans cette catégorie de produit chimique. La tenue à l'oxygène des matériaux polymères est un élément essentiel de leur durabilité, la dégradation de ces matériaux polymères se fera par rupture des liaisons covalentes caténaire [23].

I.1.5.2. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères dépendent de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques qui sont celles de fusion et de la transition vitreuse. Ces dernières sont traitées en général à la température ambiante [24].

I.1.5.3. Les propriétés physiques

Beaucoup de propriétés physiques sont modifiées par l'architecture moléculaire : densité, température de fusion, température de transition vitreuse et autre. Il est intuitivement aisé de comprendre que la ramification des molécules diminue la densité, le point de fusion et la cristallinité d'un polymère, en élargissant la distance entre les chaînes principales. On regroupe dans les propriétés physiques, des propriétés optiques et diélectriques [25].

I.1.5.4. Les propriétés thermique

L'ajout de charges minérales dans une matrice polymère permet d'accroître sa stabilité thermique. Les améliorations de la température de dégradation ont été attribuées à l'effet de barrière qui ralentit la diffusion de l'oxygène nécessaire à la dégradation, ainsi que les molécules qu'elle produit. La stabilité thermique est généralement évaluée par l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte.

I.1.6. Applications des polymères

L'usage des polymères est en pleine expansion. Ils sont très utilisés dans beaucoup d'industries comme l'aéronautique, la cryogénie, les transports, les articles de sports ou d'électroménager et bien d'autres domaines tels que le secteur médical par exemple. (Voir le **tableau 2**)

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

On les retrouve dans beaucoup de produits de la vie courantes comme la peinture, les caoutchoucs, les plastiques, les fibres artificielles de synthèse pour le textile, le papier, les articles ménagers,....etc.

Polymères	Applications	Exemples
Polyéthylène (PE)	Tubes, films minces, bouteilles, tasse, isolation électrique, emballage.	
Polypropylène (PP)	Les mêmes applications que le PE, mais il est plus léger, plus rigide, plus résistant à la lumière.	
Polystyrène (PS)	Objets moules bon marché. Incorporation du butadiène pour faire un polystyrène antichoc.	
Polychlorure de vinyle (PVC)	Emploi dans le bâtiment (châssis de fenêtres), rendu souple pour la fabrication du similicuir, de tuyaux, de vêtement, films minces.	
Polyuréthane (PU)	Les semelles de chaussures, les matelas, les volants ou pare-chocs automobiles, il est le matériau de choix dans les réfrigérateurs, les camions de refroidissement et des réservoirs d'eau chaude, les dispositifs médicaux.	
Nylon (polyamides)	Textiles, cordages, moulages.	

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères


(PA)		
------	--	------------------------------------------------------------------------------------

Tableau 2 : Représente les applications de quelques polymères.



Figure 6 : Représentes quelques exemples d'application des polymères.

I.2. Présentation du polypropylène (PP)

I.2.1. Définition du polypropylène (PP)

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du monomère propylène (voir la **figure 7**). Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta à une pression modérée de 1 à 5MPa et à une température de 50 à 110 °C et qui conduit à l'obtention de conformation atactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue [26, 27, 28].

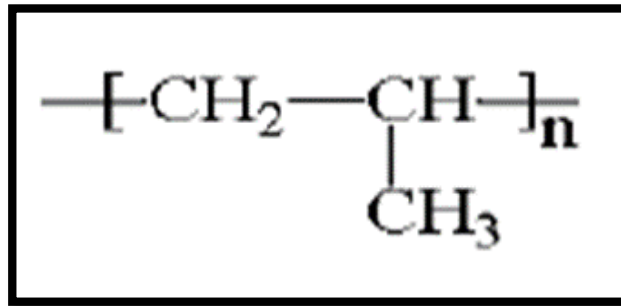


Figure 7 : La formule chimique du polypropylène.

La présence d'un carbone asymétrique permet l'obtention de polymères de tacticité différente en fonction de la position des groupements méthyles et quand :

- La position des méthyles est aléatoire le long de la chaîne, le polypropylène est dit atactique.
- La position des méthyles sont tous situés du même côté, alors il est isotactique.
- La position des méthyles est alternativement positionnée d'un côté, puis de l'autre de la chaîne, alors il est dit syndiotactique [29]. (Voir la **figure 8**).

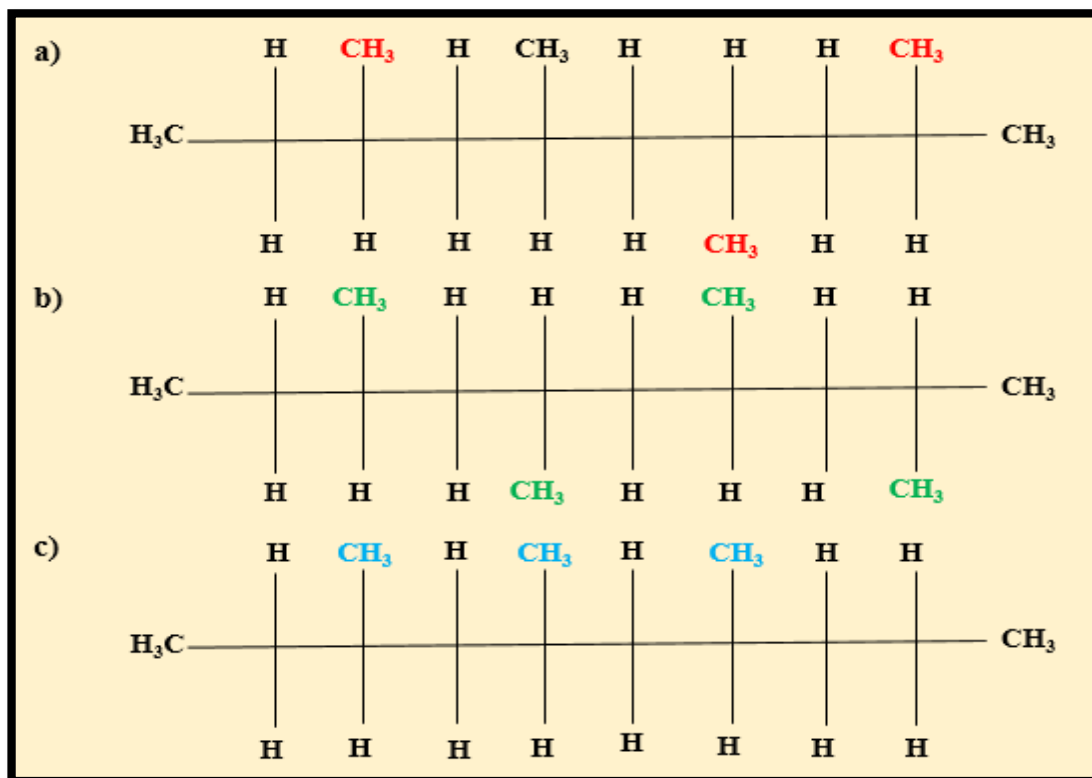


Figure 8 : Structures du polypropylène : a) atactique ; b) syndiotactique ; c) isotactique [30].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.2.2. Synthèse du polypropylène

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Cette réaction n'est possible qu'en présence de catalyseurs tels que des oxydes métalliques ou de catalyseurs Ziegler-Natta. Ces derniers sont les plus utilisés dans l'industrie, ils permettent un meilleur degré de stéréorégularité et un meilleur rendement [31]. Ils ont été mis au point par Karl Ziegler et Giulio Natta qui ont reçu le Prix Nobel en 1963 pour ces travaux [32].

De nombreux auteurs ont essayé de décrire le mécanisme mis en jeu lors de la polymérisation avec les catalyseurs Ziegler Natta mais il reste de nombreuses controverses. Comme cela est décrit sur la **Figure 9**, il est nécessaire d'ouvrir la double liaison pour provoquer un enchaînement des unités monomères. Il semblerait que les molécules de catalyseurs doivent se fragmenter le plus possible pour être mieux dispersées dans le mélange réactionnel mais aussi pour fournir le plus de sites actifs pour le monomère. C'est une réaction très exothermique.

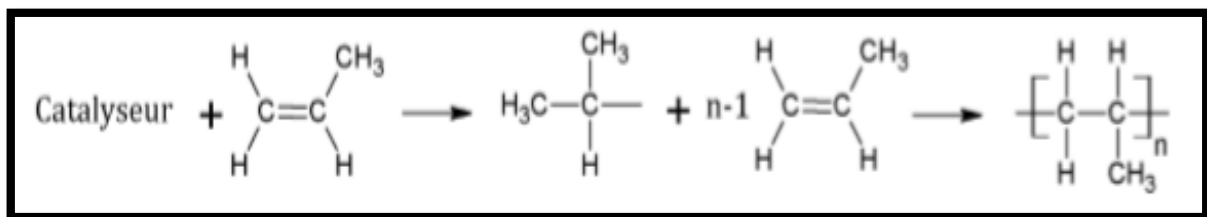


Figure 9 : Principe de la polymérisation Ziegler-Natta [32].

Après polymérisation du monomère, un mélange de polypropylène atactique et isotactique est obtenu. Avant l'ajout de charges pour l'utilisation finale, le polymère est purifié pour garder un matériau stéréo-régulier. Depuis leur mise au point, les procédés industriels pour produire du polypropylène n'ont pas cessé de s'améliorer pour une production moins coûteuse d'un matériau toujours plus performant. Trois procédés de production se distinguent en fonction du milieu réactionnel utilisé [33] :

- ❖ Procédé en suspension : le propylène est polymérisé à l'état liquide entre 60 et 80°C, le catalyseur est lui aussi mis en suspension avant d'être ajouté pour la synthèse.
- ❖ Procédé en masse : dans ce cas, on évite la présence de diluant inerte, la polymérisation a lieu dans la même gamme de température.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

- ❖ Procédé en phase gazeuse : de même que pour le procédé en masse, pas besoin de diluant.

I.2.3. Avantages et inconvénients du polypropylène

Les différents avantages et inconvénients du polypropylène sont rassemblés dans le tableau suivant : [34]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">❖ Bonne tenue en fonction de la température.❖ Excellentes propriétés en fatigue de flexion.❖ Non fissuration sous charge.❖ Qualité alimentaire.❖ Bonne inertie chimique.❖ Recyclable.	<ul style="list-style-type: none">❖ Sensible aux UV.❖ Collage difficile.❖ Soudage par haute fréquence.❖ Fissuration et fragilisation à basse température.❖ Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau.❖ Non biodégradable.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients du polypropylène [34].

I.2.4. Propriétés et applications du polypropylène

L'amélioration constante des méthodes de production et la possibilité de faire varier ses propriétés en le Co-polymérisant et en l'additionnant de charges font du polypropylène un polymère très prisé par les industriels. Il se retrouve aussi bien dans le secteur de l'emballage que dans celui de l'industrie automobile, de l'électroménager ou des textiles [29].

Le polypropylène est caractérisé par sa grande rigidité, en raison de sa structure très régulière (voir le **tableau 4**), le PP isotactique est le plus cristallin ce qui lui confère de meilleures propriétés mécaniques, de par ses propriétés semblables à celle d'une cire par contre le PP atactique est utilisé pour fabriquer des colles thermofusibles [35].

Les propriétés du PP	Les mesures
Masse volumique	0.900 à 0.905 g/cm ³
Température de fusion	140 à 150 °C
Température de cristallisation	100 à 120 °C
Résistance en traction à 23°C	30 -35 MPa

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

Température de fragilité	-50 à +20 °C
Module de rigidité en flexion	500 - 2000 MPa

Tableau 4 : Propriétés du polypropylène [30].

En plus de ces propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, il présente la particularité de pouvoir être recyclé. Ensuite, il trouve une large utilisation dans différents secteurs grâce à ses nombreuses qualités, et sa facilité de mise en forme tels que : (voir la **figure 10**).

- Les pièces industrielles.
- L'automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques (Bacs de batteries, Pare chocs, Carrosseries moulées)
- Les corps creux, tuyaux eau chaude, câbles.
- Les emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...)
- Les articles ménagers.
- Les jouets.



Figure 10 : Représente quelques exemples d'application du polypropylène.

I.3. Généralité sur les biopolymères

I.3.1. Définition d'un biopolymère

Les biopolymères rassemblent les polymères biosourcés, biodégradables et biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

➤ **Les polymères biodégradables**

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 sous l'action de microorganismes naturels tels que les bactéries ou les champignons, se décomposer en éléments divers qui sont l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane et éventuellement une nouvelle biomasse non toxique.

De nombreuses normes (européennes et internationales - ISO) concernant la biodégradabilité des matériaux sont dénombrées, en fonction du milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et du matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical), et le **tableau 5** présente quelques normes :

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

Normes de biodégradabilité	Définition d'un plastique biodégradable
ISO472	C'est un matériau fabriqué pour subir une modification significative de sa structure chimique dans certaines conditions expérimentales et qui a pour conséquence la perte de certaines propriétés. Ce changement dans la structure chimique est dû à l'action des micro-organismes.
ASTM	Un plastique biodégradable est un matériau qui subit une dégradation par scission de chaînes résultant de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries ou les champignons.

Tableau 5 : Définition d'un plastique biodégradable et quelques normes de biodégradabilité [36].

I.3.2. Différentes classes des polymères biodégradables

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous [37] a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (voir le **schéma 2**) :

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

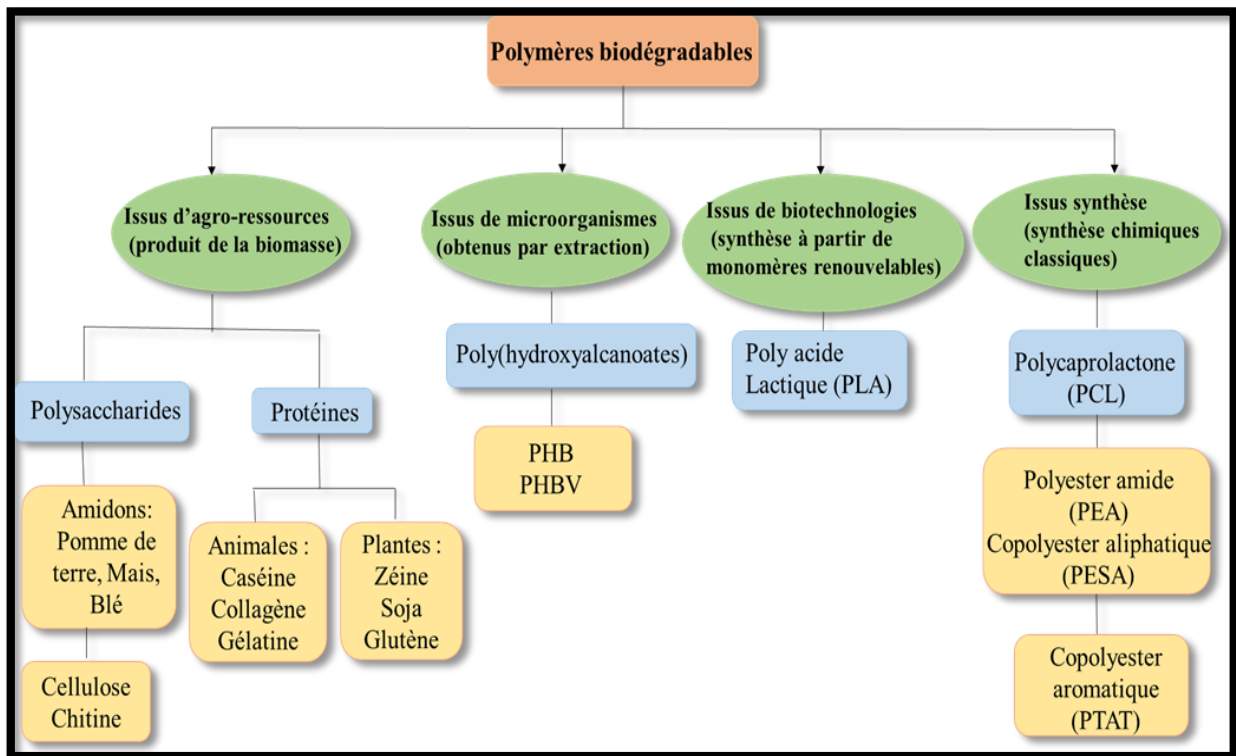


Schéma 2 : Classification des polymères biodégradables [37].

a) Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Ce sont des polymères d'origine fossile (pétrole). La principale famille de ces polymères est celle des polyesters synthétiques biodégradables. On peut distinguer les polyesters aliphatiques qui renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes tels que la poly (ϵ -caprolactone) (PCL) qui est obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone [38] ainsi que le poly (butylène succinate) (PBS) dont le développement est d'actualité.

b) Polymères biodégradables synthétiques

Ces polymères sont synthétisés par voie conventionnelle et leurs monomères sont obtenus à partir d'agro-ressources et/ou par biotechnologie. Le plus connu de ces polymères est le poly (acide lactique) (PLA) provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon. [39].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

c) Polymères biodégradables d'origine bactérienne

Ces polymères sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon [40]. Parmi ces polymères, les plus connus sont le poly (hydroxybutyrate) (PHB), le poly (hydroxyvalérate) (PHV) et le copolymère de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).

d) Polymères biodégradables issus d'agro-ressources

Les agro-ressources sont ainsi devenues des matières premières renouvelables, dont la transformation par les industriels permet de concevoir des produits performants aux impacts environnementaux réduits, les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources: ils sont constitués principalement de polysaccharides, dont la cellulose (on estime que la nature produit annuellement 10^{10} à 10^{11} tonnes de cellulose, soit au moins la moitié de la biomasse terrestre), la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.

I.3.3. Propriétés des biopolymères

A part leur structure chimique, les biopolymères biodégradables présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des biens spécifiques en industrie plastique. Compte tenu de la situation catastrophique de l'environnement, la biodégradabilité des matériaux plastiques reste une préoccupation majeure de la société dans son ensemble.

a) La biodégradabilité

On utilisera la notion de « **biodégradabilité** » pour définir la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en produits métabolites finaux : CO_2 , H_2O et/ou CH_4 , chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse [41, 42].

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [42].

À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [43].

La biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O₂ comme les cytochromoxidasés qui sont des enzymes actives dans la chaîne respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases).

Quant à l'hydrolyse biologique, les protéases catalysent l'hydrolyse des protéines en acides aminés. Les polysaccharides par exemple les amidons, sont dégradés enzymatiquement pour libérer des sucres [44].

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables [45].

b) Compostabilité

Le compostage est un processus naturel de dégradation ou de décomposition de la matière organique par les micro-organismes dans des conditions bien définies. Les matières premières organiques, telles que les résidus de culture, les déchets animaux, les restes alimentaires, certains déchets urbains et les déchets industriels appropriés, peuvent être appliquées aux sols en tant que fertilisants, une fois le processus de compostage terminé. Le compost est une source importante de matière organique. La matière organique du sol joue un rôle important dans la durabilité de la fertilité, et donc pour une production agricole durable [46].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

La Compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement. Un « compost » valorisable en agriculture et en horticulture pourrait être alors obtenu [47].

c) La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes ; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée.

Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides en leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [48].

d) Biocompatibilité et biorésorbabilité

La biocompatibilité d'un matériau est sa capacité d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle. En plus de la biocompatibilité, les biopolymères sont des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant.

Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. En pharmaceutique, les

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important [36].

e) Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [45].

I.3.4. Avantages et inconvénients des biopolymères :

Avantages des biopolymères	Inconvénients des biopolymères
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.	- Prix de vente élevé (coût + faible production).
- Neutralité en termes de cycle CO ₂ .	- Propriétés physique parfois limitées.
- Issus de ressources abondamment renouvelables.	- Compostage industriel des déchets biopolymérique peu développé.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).	- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Haute valeur ajoutée.	
- Panel varié de biopolymères disponibles.	

Tableau 6 : Les avantages et inconvénients des biopolymères [49].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.3.5. Applications des biopolymères

Les biopolymères commencent à pénétrer avec succès certains marchés. Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport à leurs propriétés sont : la médecine, l'agriculture et les emballages.

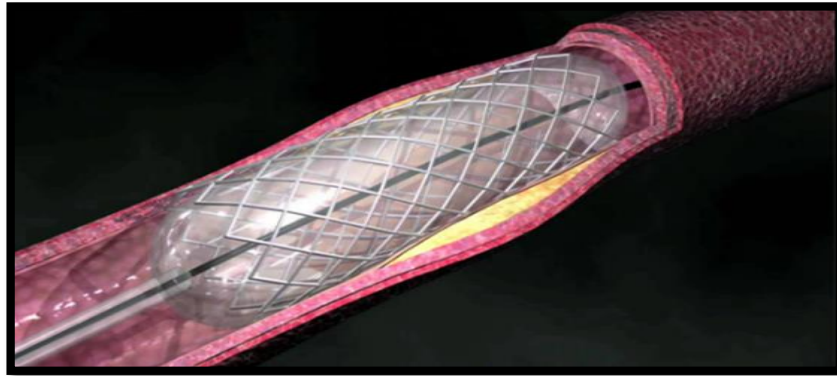
- **En médecine et pharmacie**

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés 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. Les biopolymères ont été développés comme :

- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire. (Voir la **figure 12**)
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments.
- Fils chirurgicaux résorbables.
- ❖ Les biomatériaux résultants trouvent leurs applications :
 - Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels.
 - Pour assurer la réparation de tissus.
 - Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein...).
 - Pour délivrer un médicament en ciblant un site (ex : une tumeur) et maintenir un taux de médicaments (d'insuline, de contraceptif...) [50].

Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [51], d'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [52].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères



La figure 11 : présente L'angioplastie est une intervention chirurgicale visant à dilater une artère coronaire à la suite d'une occlusion. Elle permet de rétablir la circulation sanguine vers le cœur.

- **En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps (voir la **figure 13**). Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite.



Figure 12 : Représente les films de paillage qui ont un apport de matière en surface, pouvant avoir ou non un effet nourrissant ou améliorant du sol.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus.

Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [52].

Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent.

Les géotextiles utilisés pour contrôler l'érosion et améliorer le comportement mécanique et hydraulique des sols représentent également une application des biopolymères. On peut citer par exemple les textiles pour filtrations et drainages et les géogrilles. En horticulture, les pots de transplantation, les ficelles, les clips, les agrafes, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes et de pesticides, les sacs d'engrais, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences sont des applications citées des biopolymères.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche (voir la **figure 14**). Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [53].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères



Figure 13 : Représente les cordes et les films de pêche biodégradables.

- **En emballage**

Les biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage, c'est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. (Voir la **figure 15**).

À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques.

On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [53].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères



Figure 14 : Représente quelques applications des biopolymères dans le domaine emballage.

➤ Quelques exemples d'application des biopolymères : (voir le **tableau 7**)

Biopolymères	Applications	Producteurs
Amidon	Emballages films, alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légumes, filets.	-Novamont -Rodenburg -Biopolymers, - Biotec, etc.
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers	-Innovia films -Eastman -Chemicals BV -Mazzucchelli, etc.
Perméabilité à la vapeur d'eau	Raviers et pots, bouteilles d'eau, et de lait, gobelets, jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage film divers, blisters, etc.	-Natureworks LLC -Mitsui Chemicals -Shimadzu -Galactic, etc.
Polyhydro-xyalcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers et couverts jetables	-Metabolix -Procter - Gamble

Tableau 7 : Les applications en emballage des biopolymères. [54]

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.4. Présentation du PHBV

❖ Les polyhydroxyalcanoates

Le PHA a été découvert, isolé et caractérisé pour la première fois par Lemoigne en 1926 [55], il est une famille de polyesters aliphatiques biodégradables, sa production par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [56] et la fermentation bactérienne est la première étape.

Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acides gras, déchets issus de mélasse, de betterave et de canne de sucre...) [57] et / ou de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier.

L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leurs provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbones disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules. Selon le substrat de carbone et le métabolisme des micro-organismes, différents (homo) polymère, et (co) polymères, pourraient être obtenus.

Le biopolymères principal de la famille des PHA est l'homopolymère de polyhydroxybutyrate (PHB), mais également de copolymères tels que le poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), le poly (hydroxybutyrate-cohydroxyhexanoate) (PHBHx), le poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyoctanoate) (PHBO).

En outre, les PHAs sont biodégradables et conviennent par exemple, à l'emballage à court terme. Ils sont également biocompatibles et peuvent être mis en contact avec les tissus vivants, ils peuvent être dégradés par la dégradation abiotique, par une hydrolyse simple de la liaison ester sans exiger la présence d'enzymes et par dégradation biotique durant laquelle les enzymes dégradent les produits résiduels jusqu'à la minéralisation finale [58].

Un grand nombre d'homopolymères et de copolymères de PHAs ont été produits, dans la plupart des cas à l'échelle de laboratoire. Quelques-uns d'entre eux ont attiré l'intérêt des industriels et sont aujourd'hui commercialisés ; c'est le cas de (PHBV).

I.4.1. La biosynthèse de PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société « Imperial Chemical Industries (ICI) » et commercialisé sous le nom Biopol. Il est un copolyester, obtenu par copolymérisation entre le polyhydroxybutyrate et le polyhydroxyvalérate. Sa biosynthèse débute avec la condensation de deux molécules de l'acétyloenzyme A (acétyl-CoA) avec

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. Le PHA synthèse polymères alors le R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R(-) 3-hydroxyvaléryl-CoA pour obtenir le copolymère, PHBV (3HB-co-3HV), et la **figure 16** illustre la structure chimique du PHBV :

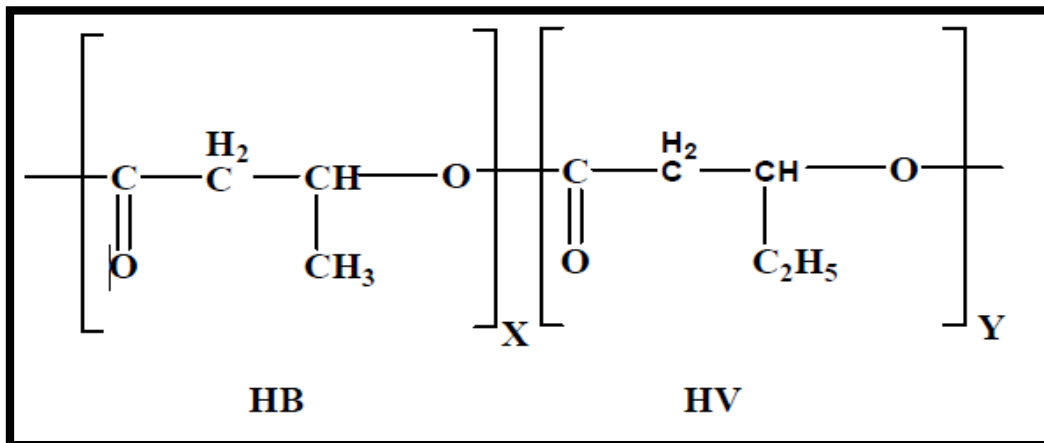


Figure 15 : Représente la structure chimique du PHBV [59].

Le PHBV est beaucoup moins cassant que le PHB grâce à ces unités hydroxyvalérates, ses propriétés peuvent être très variables suivant la proportion de chacun des monomères. Sa rigidité est supérieure à celle du PHB, mais ses coûts de production sont également supérieurs [60].

I.4.2. Propriétés du PHBV

Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et d'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation de la température de fusion, la température de transition vitreuse (T_g), la perméabilité à l'eau et la résistance à la traction. Cependant, la résistance aux chocs est réduite [59].

Le PHBV est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que le PHB, car il est plus souple, plus fort et plus facile à traiter [61]. C'est également un thermoplastique dont la température de fusion se situe entre 145 et 155°C. Il est insoluble dans l'eau et possède une cristallinité supérieure à 50%. Le PHBV est assez

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

résistant thermiquement et peut supporter des températures de plus de 100°C. Il se dégrade par compostage.

De plus, il est également considéré comme biocompatible au contact des tissus vivants et peut être utilisé pour des applications biomédicales (encapsulation des médicaments, ingénierie tissulaire, la maille chirurgicale, pièces cardiovasculaires...).

Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline avec une température de fusion élevé par rapport aux autres polymères biodégradables [62].

En générale, les PHA sont sensibles aux conditions de traitements thermomécaniques. Lors de l'extrusion, on peut obtenir une diminution rapide de la viscosité et de la masse molaire en augmentant le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour. Ils présentent une sensibilité aux traitements thermiques et thermomécaniques relativement importants, qui varient en fonction de l'architecture macromoléculaire [63].

Lors de sa mise en œuvre, l'homopolymère présente une fenêtre de mise en œuvre étroite entre fusion et dégradation. Cette fenêtre est plus large pour le copolymère PHBV, d'où son développement. Pour ce dernier, les propriétés varient en fonction de la teneur en HV : une augmentation de cette teneur induit une augmentation de la résistance aux chocs et une diminution de T_g , de la cristallinité, de la perméabilité à l'eau et à la résistance à la traction [62].

En ce qui concerne la biodégradabilité, la cinétique de dégradation enzymatique est variable en fonction de la cristallinité, de la structure et de l'histoire thermomécaniques du matériau. Les copolyesters bactériens sont plus facilement biodégradables que leurs équivalents obtenus par synthèses chimiques [64].

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme source de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectriques, une thermoplasticité rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux demeure un inconvénient majeur [65], et les objets courant en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc...ont une couleur plaisante et une surface brillante [66].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.4.3. Applications du PHBV

La fabrication des PHA est assez complexe. En effet, les différentes opérations unitaires ne sont pas encore optimisées car le procédé fonctionne toujours en mode discontinu. Les quantités produites sont donc limitées.

Par conséquent, les PHA sont les biopolymères les plus chers du marché (8 à 15 euro/kg). Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour divers applications. On effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé, thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner, par exemples : les emballages alimentaires (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions...etc.), films, encre flexographie, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule Automobile ...etc. (voir la **figure 17**).



Figure 16 : Représente l'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et les pièces d'automobiles.

Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet, Il est aussi biorésorbable, c'est-à-dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Notamment le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicaments) sur le biopolymères pour produire des médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (Breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositif de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes. (Voir la **figure 18**).



Figure 17 : Représente la fabrication des gélules en PHBV.

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellence pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymères un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques [67].

Cependant, pour certaines applications les propriétés du PHBV sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature. L'approche la plus répandue reste l'incorporation de nanoparticules au sein de la matrice PHBV.

I.5. Le poly (acide lactique) PLA

I.5.1. Historique et définition

Comme son nom l'indique, c'est dans le lait que, en 1780, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) a trouvé un acide qu'il a séparé en cristallisant un sel de calcium. Scheele avait découvert « L'acide lactique » mais il pensait avoir trouvé un composant du lait et non un produit de fermentation du lait. L'acide lactique a été ainsi employé pendant des siècles comme conservateur dans beaucoup de produits alimentaires [68].

Ainsi, le poly (acide lactique) ou polylactide (voir la **Figure 19**) est un polyester aliphatique biodégradable issu de ressources renouvelables, est qui a suscité beaucoup d'attention dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [69, 70], est transformée en

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

sucres par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour convertir ceux-ci en acide lactique (voir le schéma 3)

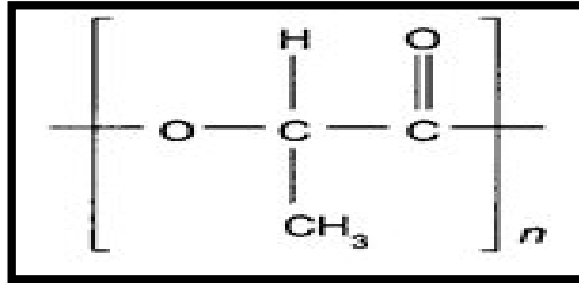


Figure 18 : Représente la structure chimique du PLA.

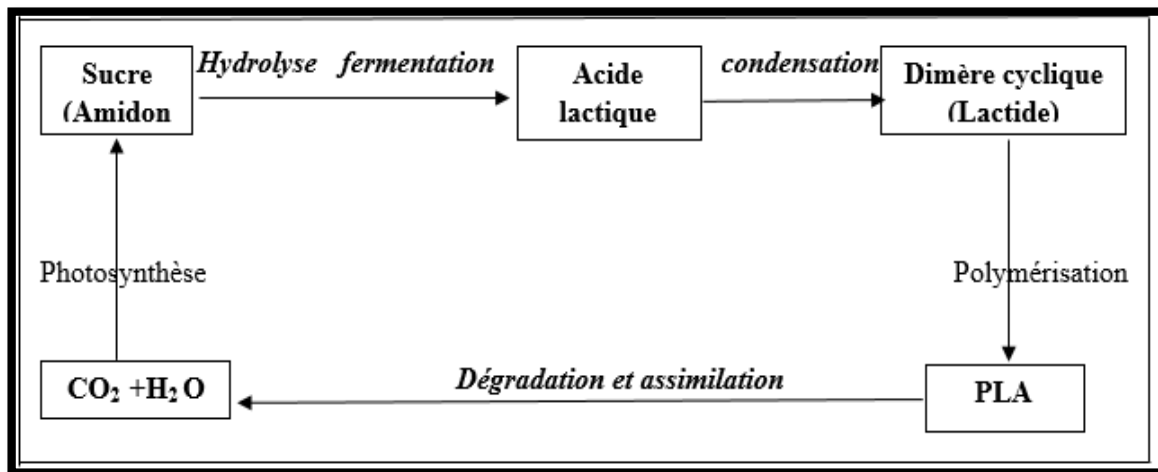


Schéma 3 : Représente le cycle de vie du PLA.

I.5.2. Structure moléculaire et stéréochimie du PLA

La structure chimique du PLA dépend de la configuration initiale de l'acide lactique. L'acide lactique est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères (voir la figure 20), l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée. Le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut donc se présenter sous trois formes isomères.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

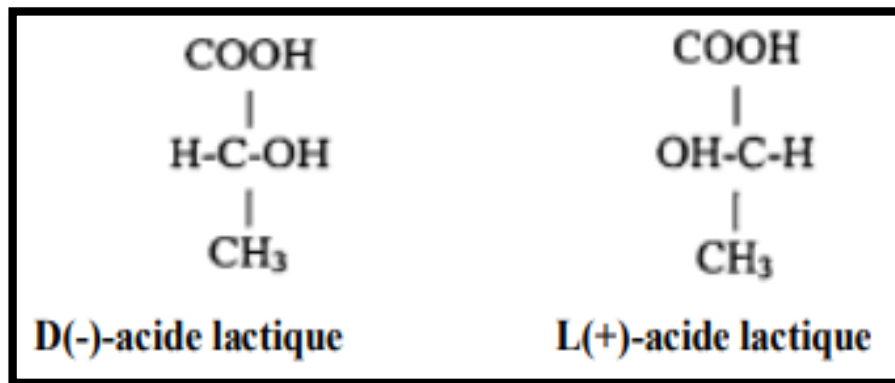


Figure 19 : Représente la structures chimiques des énantiomères (+) et (-) : D(-) et L(+) d'acide lactique.

La synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement de l'acide-L-lactique à 99,5 % et seulement 0,5 % de l'isomère acide-D-lactique. Généralement et comme pour tout acide lactique biologique, c'est la forme énantiomérique L qui est presque exclusivement obtenue. La méthode de synthèse par intermédiaires cycliques permet alors de maîtriser la stéréochimie du PLA [71]. En effet, la chaîne carbonée est facilement contrôlable par le choix du monomère (D-lactide, L-lactide, D, L-lactide) pour former des enchaînements stéréoréguliers [72].

I.5.3. Synthèses du PLA

Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement, la plus ancienne consiste en une polycondensation directe d'acide lactique. Les oligomères obtenues contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire). En revanche, la deuxième méthode qui est la polymérisation par ouverture du cycle du lactide, permet d'obtenir un PLA de masse moléculaire contrôlée contenant un fort taux d'acide –L lactique (99,5% en fraction molaire).

➤ Polycondensation directe

Dans ce cas, le PLA est polymérisé en présence d'un catalyseur à pression réduite. Cette méthode est la moins chère, cependant, comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

fournit des polymères dont la masse molaire est faible ($M_w < 20\ 000$ g/mol). L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la formation d'eau durant l'étape de polymérisation qu'il faut éliminer du mélange réactionnel visqueux. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation, limite également la polymérisation [73] De plus, la stéréorégularité ne peut pas être contrôlée pendant la polymérisation, conduisant ainsi à des polymères de faibles propriétés mécaniques [74].

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ce problème, comme l'utilisation d'un agent couplant afin d'augmenter la longueur des chaînes du polymère *46+, mais au dépend d'une augmentation du coût et de la complexité du procédé. Le rôle de ces agents de couplages est de réagir avec le groupement hydroxyle (OH) ou les extrémités du groupe carboxylique du PLA.

L'eau peut être également éliminée par distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique et pendant un temps relativement long. Mais l'inconvénient de ce procédé est la toxicité provenant des catalyseurs résiduels ainsi que la dégradation et l'hydrolyse du PLA par ses résidus [73, 75].

➤ Polymérisation par ouverture de cycles (ROP)

C'est la voie la plus utilisée industriellement et qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\ 000$ g/mol). [76, 77] Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension, en fonction du type de catalyseur utilisé [74, 78]. Cette voie consiste, dans un premier temps, en la transformation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6 diméthyle 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique. Un mélange de L-lactide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère).

La **figure 21**, montre la structure chimique de ces trois lactides. La deuxième étape consiste à une ouverture du cycle (polymérisation) en présence d'un catalyseur, le catalyseur généralement utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain appelé octanoate d'étain. Cette polymérisation (ROP) présente l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées [79, 80]. On obtient fréquemment un mélange composé de 50 % de L-LA et de 50 % de D-LA ou la polymérisation du L-LA conduit à l'obtention d'un polymère semi-cristallin et la polymérisation du mélange racémique conduit à un polymère amorphe. (Voir **figure 22**)

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

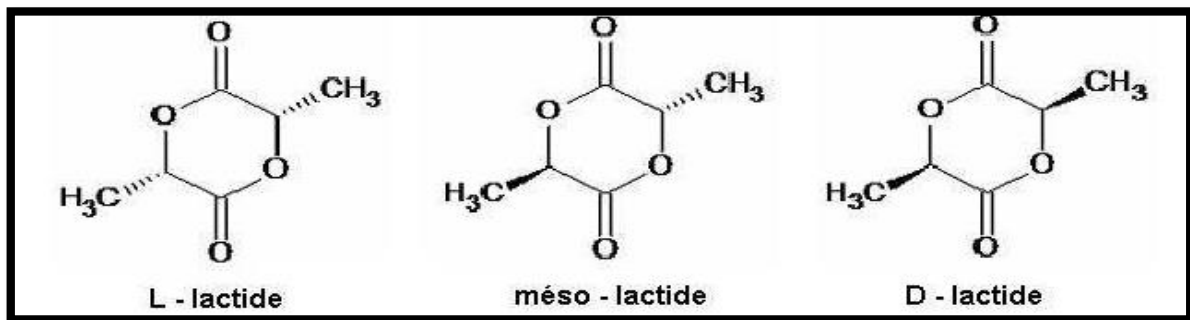


Figure 20 : Représente les différentes formes isomères du lactide [73].

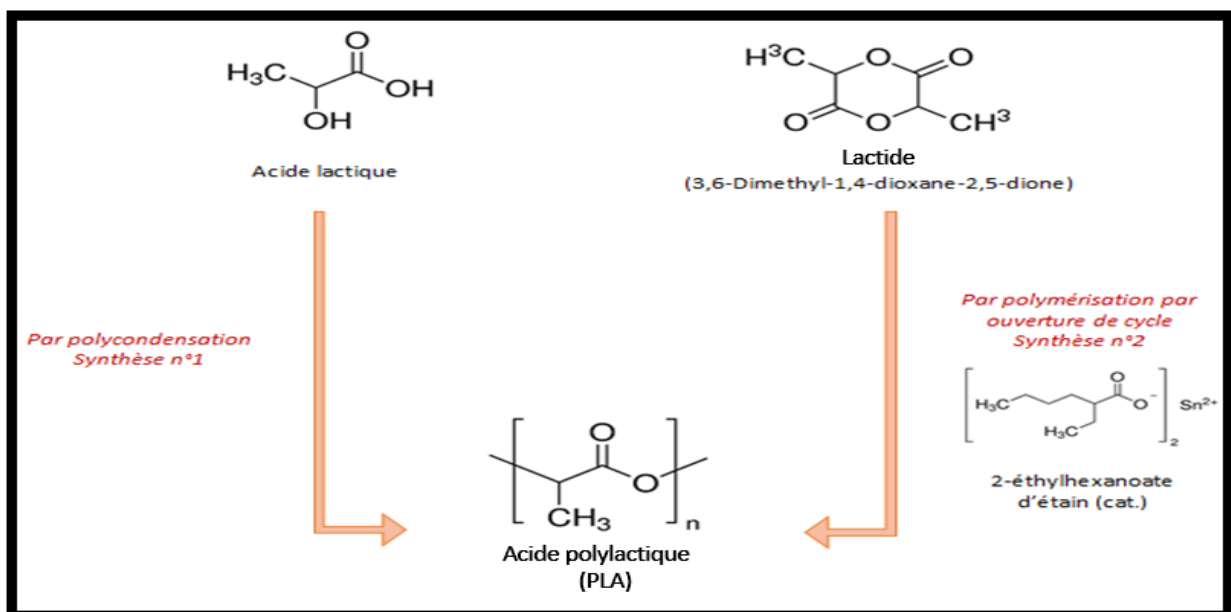


Figure 21 : Représente la synthèse de l'acide polylactique (PLA). (1 : Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle) [81].

I.5.4. Caractéristiques physico-chimiques du PLA

- Densité : 1,25.
- Température de transition vitreuse : 55-60°C.
- Température de fusion (ou mélange) : 145-155°C.
- Température de cristallisation : 100-120°C.
- Température de dégradation : 240-250°C.
- Indice de fusion (ou fluidité) : 4-20 g/10 min (190°C / 2,16Kg).
- Module d' Young (élasticité): 2500-4500 MPa.
- Résistance à la traction : 30-50 MPa.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

- Déformation en traction : 3-6 %.
- Limite d'élasticité en traction : 20-70 MPa.
- Résistance au choc (Izod) : 8-32 J/m.
- Cristallinité : 0-1 %.

I.5.5. Avantages et inconvénients du PLA

Le PLA est un polymère semi-cristallin, dont les propriétés optiques (transparence) et mécaniques sont proches de celles du PET. Il présente cependant des points positifs mais aussi négatifs qui sont résumés da le tableau suivant : (voir le **tableau 8**)

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">+ Haute rigidité (réduction d'épaisseur possible).+ Très bonnes propriétés optiques (Brillance/transparence pour le PLA Amorphe).+ Bonne barrière aux graisses et huiles.+ Très bonne barrière aux arômes.+ Haute perméabilité à l'eau (films "respirant").+ Perméabilité intermédiaire aux CO₂ et O₂.+ Très haute énergie de surface (décoration).+ Facilité de transformation sur outils PO/PS et PVC.+ Pas ou peu de retrait/gauchissement.+ Propriétés organoleptiques.	<ul style="list-style-type: none">+ Matériau très fragile (en faible épaisseur).+ Perméabilité à l'eau/hydrolyse.+ Température d'utilisation limitée à la T_g ~60°C (PLA amorphe).+ Pas de tenue à l'état fondu.+ Pas de cristallisation à l'état pur du PLA.

Tableau 8 : Représente les avantages et les inconvénients de PLA.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.5.6. Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à 1,25 g.cm³ et est biodégradable en condition de compost industriel. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [82].

➤ Propriétés mécaniques

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [83]. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu. Avec un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés. Le PDLA, plutôt amorphe, est biocompatible et pourra être utilisé plutôt pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés du PLA ont néanmoins quelques limites avec une déformation à la rupture et une tenue au choc faibles.

➤ Propriétés thermiques

Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusqu'à 40 %. Les PLA contenant plus de 93 % d'acide lactique L sont semi-cristallins alors que les PLA contenant entre 50 et 93 % d'acide lactique L sont totalement amorphes. Par exemple, le PLLA présente une température de fusion comprise entre 170 et 183°C et une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 65°C, alors que le DPLA a une température de transition vitreuse de 59°C [84]. Drogman et al. (2005) ont montré que la température de transition vitreuse du PLA augmente avec la masse molaire et le taux d'isomère [85].

I.5.7. Dégradation du PLA

a) Photodégradation

Au cours du photo-vieillessement, coupures de chaînes et/ou recombinaisons peuvent être observées de façon compétitive [86, 87]. Généralement, l'une de ces réactions est prédominante et définit le comportement global du matériau sous exposition UV. Les coupures de chaînes conduisent à une plus grande mobilité moléculaire (diminution des masses) et se

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

traduisent par un renforcement du caractère visqueux du matériau. Au contraire, les recombinaisons génèrent des liaisons covalentes interchaînes susceptibles de conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation). Ce phénomène se traduit par un renforcement du caractère élastique du matériau.

L'irradiation du PLA entraîne des modifications des propriétés physiques du polymère. La photodégradation du PLA suit un mécanisme d'érosion globale [88]. La masse moléculaire diminue pendant l'irradiation. Les coupures de chaînes sont prédominantes. La cinétique est moins rapide pour un mélange des deux stéréocomplexes que pour les isomères L et D purs [89].

b) Hydrolyse

La première étape de dégradation du PLA est l'hydrolyse des fonctions esters qui a lieu aléatoirement sur la chaîne carbonée. La cinétique de la réaction dépend de la température, de la morphologie du PLA et de la présence d'acide ou de base. C'est une réaction auto-catalytique liée à la production d'acide carboxylique en bout de chaîne qui va catalyser l'hydrolyse (**Figure 23**). La présence de lactide et d'oligomères de faible masse moléculaire va aussi participer à cet effet auto-catalytique en augmentant la quantité de groupements carboxyles en bout de chaîne [90]. Pour les mêmes raisons, plus la masse du PLA est faible plus l'hydrolyse sera catalysée et donc plus la réaction aura lieu rapidement.

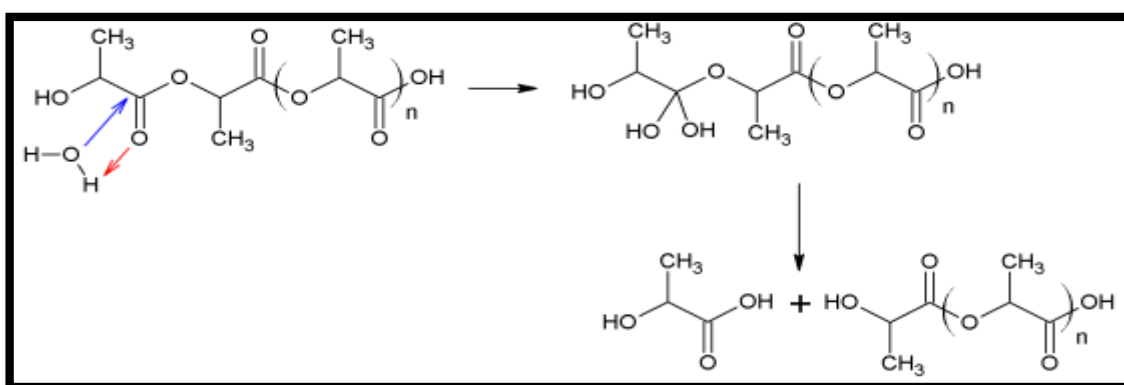


Figure 22 : Représente le mécanisme d'hydrolyse du PLA.

L'intérieur d'un échantillon épais sera hydrolysé plus vite que la surface par effet de lixiviation. En surface, l'arrachement d'oligomères de faibles masses entraîne une diminution

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

de l'effet auto-catalytique. Au contraire, au cœur de l'échantillon, la proximité des bouts de chaînes et la plus forte concentration en oligomère favorisent l'hydrolyse.

A des températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g , la dégradation du PLA est plus importante. La mobilité des chaînes autorisée au-dessus de la température de transition vitreuse, permet la migration des molécules d'eau dans le matériau et favorise la réaction d'hydrolyse. Sur le même principe, la cristallinité va elle aussi jouer un rôle dans la migration de l'eau : les zones cristallines sont défavorables à la perméation de l'eau alors que les zones amorphes plus favorables à cette migration sont plus susceptibles d'être hydrolysées [91].

c) Biodégradation

Le mot biodégradation est utilisé aussi bien pour décrire la biodégradation dans la nature que pour décrire le comportement d'un polymère dans le corps humain. Or les deux ne sont pas similaires, des paramètres différents rentrent en jeu.

Dans le corps humain, il a été montré une différence du caractère dégradable entre les deux stéréo-isomères. La protéinase K dégrade préférentiellement l'isomère L n'a que peu d'effet sur l'isomère D [92]. Dans l'environnement, les études ne relatent pas d'effets notoires liés aux différents stéréo-isomères. La première étape de dégradation est l'hydrolyse suivie par l'attaque des résidus par les micro-organismes. Le PLA présente une bonne aptitude à s'hydrolyser, les oligomères de faibles masses obtenus par cette étape sont assimilable par des bactéries naturellement présentes dans l'environnement [93]. Placé à l'extérieur dans des conditions de vieillissement naturel, le PLA est facilement dégradé par des phénomènes d'hydrolyse et de photodégradation [94]. Placé en conditions de compostage, il se dégrade rapidement et est transformé en sous-produits de faible toxicité jusqu'à être converti en dioxyde de carbone. Cependant, s'il n'est pas en conditions de compostage, il n'atteint pas un seuil de biodégradation suffisant pour être réellement qualifié de matériau biodégradable.

Le PLA est un polymère très sensible aux phénomènes extérieurs, sa biodégradation va être influencée par ces différents phénomènes. Les paramètres favorisant l'hydrolyse du PLA tels qu'un faible taux de cristallinité ou un faible masse moléculaire, orientent aussi vers la biodégradation. La forme de l'échantillon placé en compost est un paramètre déterminant dans la dégradation du PLA. L'effet de l'épaisseur a déjà été montré dans le cadre de l'hydrolyse,

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

mais dans le cadre de la biodégradation, l'effet est inverse. Les échantillons sous forme de poudre présentent une meilleure aptitude à être dégradé que des films de Polymères [95].

La biodégradation du PLA nécessite toutefois des conditions bien particulières telles qu'un environnement chaud et humide, de type composts industriels [96]. **Kale et al.** [97, 98] ont comparé la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante et en conditions de compost industriel. La bouteille se dégrade très rapidement en compost après seulement 30 jours alors qu'elle reste intacte à température ambiante (**Figure 24**).

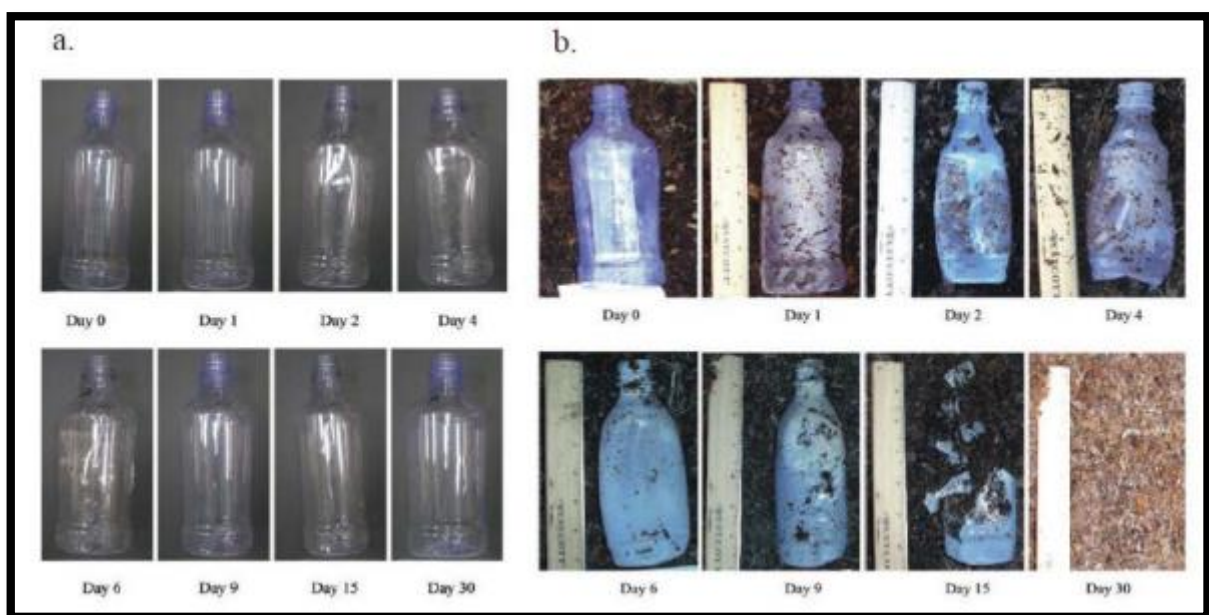


Figure 23 : Représente la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours [97].

Le PLA est donc considéré comme un polymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel. Néanmoins, une fois que la taille des chaînes macromoléculaires est suffisamment petite, la biodégradation peut se dérouler à température ambiante [98].

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

I.5.8. Domaines d'application du PLA

Le PLA trouve des applications dans divers domaines, particulièrement :

a) Médicale et pharmaceutique

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité [99]. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal.

Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement [100]. Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisés comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives [101]. (voir la **figure 25**).



Figure 24 : Représente quelques applications du PLA dans le domaine médicale et pharmaceutique.

Chapitre I Etat de l'art sur les polymères et les biopolymères

b) Films et emballages

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

Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches bébé, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires. (Voir les **figures 25** et **26**)

Il est également utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires ou non (barquettes, gobelets, couverts, films, flaconnages...) ou de produits de consommation courante (badges d'accès, stylos,...etc). (voir la **figure 26**)



Figure 25 : Représente quelques applications du PLA dans le domaine d'emballage et les films.

c) Automobile

On assiste au développement de matériaux bio-composites à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux des portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant [102]. (voir la **figure 27**)



Figure 26 : Représente quelques applications du PLA dans le domaine d'automobile.

d) Electronique

la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux [103]. (voir la **figure 28**)

Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. (voir la **figure 28**)

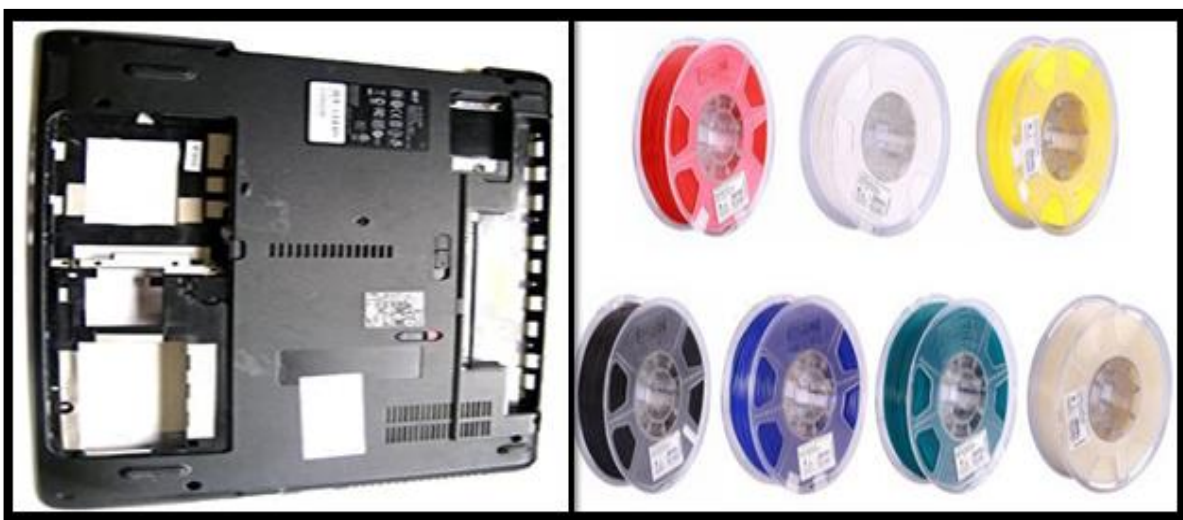


Figure 27 : Représente quelques applications du PLA dans le domaine d'électronique.

Références de chapitre I

Références bibliographiques**Chapitre I**

- [1]: M. Biron, W. Andrew. « Thermoplastics and Thermoplastic Composites ». p. 31, **2012**.
- [2]: R. Messal. « La valorisation des déchets plastiques en Europe et en France : encore des progrès à faire... » [Archive], n° 371-372, org. Actual Chim. p. 12, **2013**.
- [3]: Plastics - the facts 2015 : An analysis of European plastics production, demand and waste data » [archive], PlasticsEurope, **2015**.
- [4]: Honkonen, Tuula, Khan, A. Sabaa. «Chemicals and Waste Governance Beyond 2020», Nordic Council of Ministers, p. 37, **2017**.
- [5]: C. Thiberge. « Depuis 1950, l'homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques » [archive], lemonde.fr, **2017**.
- [6] : Le PVC, le PP et le PE ont des prix très bas, voisins d'un millier d'€/t (gros volumes de production) ; à l'opposé, le PEEK ou certains polyimides coûtent environ cent fois plus cher **2008**.
- [7]: https://www.plasticseurope.org/application/files/5515/1689/9220/2014_plastics_the_facts_PubFeb2015.pdf [archive].
- [8]: Plastics_the_facts**2019** [archive].
- [9]: « An analysis of European plastics production, demand and waste data » [archive], www.plasticseurope.org. Plastics – the Facts **2014/2015**.
- [10] : J. M. Lehm, « Chimie et physico-chimie des polymères », **2001**.
- [11] : M. Cava, N. Allinger, Don C De Jongh, C. R. Johnson, N. Lebel, C. Stevens. « Chimie organique ». Paris. **1983**.
- [12]: F. Agnes, V. Frederic, P. Miller. « Polyéthylène: Polyoléfine, Synthèse chimique, Polypropylène, Polychlorure de vinyle, Polystyrène, Point de fusion, Température de transition vitreuse, Homopolymère ». Alphascript Publishing **2010**.
- [13]: M. Fontanille, Y. Gnanou. « Chimie et physico-chimie des polymères ». Dunod **2014**.
- [14]: Th. Hamaide, L. Fontaine, J. Six. « Chimie des polymères (2° Éd.) : Exercices et problèmes corrigés ». **2014**.
- [15]: R. Mülhaupt, T. Duschek, B. Rieger. « Functional polypropylene blend compatibilizers, Macromolecular Symposia». Wiley Online Library, pp. 317-332. 1991.
- [16] : M.Madkour. « Polymères, synthèse macromoléculaire ». Office des publications universitaires O.P.U, Alger, **1982**.

- [17] : M. Ontanille, Y. Ghanou. « Chimie et physico-chimie des polymères ». 3eme édition, ed : DUNOD **2013**.
- [18]: V. Potapovet, and S. Tatarinich. « Chimie Organique ». Edition MIR, Moscou, **1981**.
- [19] : Ch. Oudet. « Polymères structure et propriétés, Introduction ». Edition Masson Milan Barcelone paris **1994**, Les sites web, 130 (**2006**).
- [20]: A. Negrier et J. Ch. Rigal, *Mater compos, Tech Eng, A 7790*, **1993**.
- [21] : N. Quelenis. «Les matériaux composites à base de fibres végétales». Fiche technique Agro-industrie, Mais **2005**.
- [22] : M. Carrega. « Matériaux polymères ». L'usine nouvelle 2, Paris, **2007**.
- [23] : M. fontanille, G. Yves. « Chimie et physico-chimie des polymères », **2002**.
- [24] : M. carrega. « Matériaux polymère ». Dunod, Paris, **2000**.
- [25] : P. combette, I. ernoult. « Physique des polymères I.Structure, fabrication, emploi, tome I ». **2005**.
- [26]: P.B. Bowden, R.J. Young, *J. Polym, Sci, 9*, 2034-2051, **1974**.
- [27]: A. Keller, D.P. Pope, *Polyprop. J. Material Sci*, 6, 453-478, **1971**.
- [28]: G. Romano, R. Russo a, V. Vttoria, *Polypro, J. Macromol. Sci, Part B: Phy*, 37, 841-850, **1998**.
- [29]: S. Füzessey. « Polypropylènes PP». *Tech. Eng. Pastic Compos*. **1991**.
- [30]: J-M. Béchet, *Polypro, Tech. Eng. Fabr. Gd. Prod. Ind. En Chim. Pétrochim*. **1995**.
- [31]: C. Duval. « Polypropylènes (PP) ». *Tech. Ing. Matières Thermoplastiques Monogr*. **2004**.
- [32]: J. Huang. «Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems». *Prog. Polym. Sci.* 20, 459–526, **1995**.
- [33]: J.-P. Arlie. « *Les thermoplastiques de grand tonnage caractéristiques techniques et données économiques* ». (Technip, **1987**).
- [34]: U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, M. Grätzel, *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO2 Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies*». *Nature, Vol. 395*, p 583-585, **1998**.
- [35]: V. Park. « *Hot melt pressure sensitive adhesives*». US Patent 3, 850,858, **1974**.
- [36]: R. Chandra, R. Rustgi, *Prog. Polym. Biodegrad. Sci*; 23:1273–335. **1998**.
- [37]: LN. Carli, JS. Crespo, RS. Mauler, *Compos Part A Appl Sci Manuf*; 42:1601–8. **2011**.
- [38]: DHS. Ramkumar, M. Bhattacharya, *Polym. Eng. Sci*; 38:1426–35. **1998**.

- [39]: S. Bruzaud, A. Bourmaud. « Thermal degradation and (Nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites». *Polym Test*; 26:652–9, **2007**.
- [40]: Y. Lvov, E. Abdullayev, *Prog Polym Sci*; 38:1690–719, **2013**.
- [41]: C. Decriaud, B. Maurel, and F. Silvestre, *Rev. perspect, Blockcopolymer Polyelectrolytes Biodegradation*, P: 207-226, (**1998**).
- [42]: R. Lenz, *Advan. Polym Biodegrad. Sci*, (**1993**).
- [43]: JD. Gu, *Recent. Res. Advan. Int. Biodeter. Biodegr*, (**2003**).
- [44]: Es.Stevens. « What makes green plastics green». *Biocycle* (mars **2003**).
- [45]: Plastics Europe (Association of Plastics Manufacturers in Europe). *Plastics in Europe. An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe* (**2004**).
- [46]: Document de travail sur les terres et les eaux « méthodes de compostage au niveau de l'exploitation agricole ».
- [47]: Schroeter. « Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (Standardization, labelling, legislation, biowaste management) ». *Polym. Degrad. Stab* (1997).
- [48]: R. Auras, B. Harte, S. Selke, *An overview of polylactides as Packaging Materials. Macromol. Biosci* (**2004**).
- [49]: A. Boukerrou, D. Hammiche. Mémoire de Master «Effet D'un Renfort Biodégradable Sur Les Propriétés Physico-Mécaniques D'un Biopolymère Phbv » : Université A. Mira – Bejaia. **2015**.
- [50]: N. JARROUX. « Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications », *Tech Ing*, **2012**.
- [51]: www.vbm.fr (**2006**).
- [52]: N. JARROUX. « Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications », *Tech Ing*, **2012**.
- [53]: A. Davis, **2003**; Klauss, Bidlingmaier, **2004** ; Davis, Song (**2005**).
- [54]: N. Holy, k. Rabetafi, M. Paquot, Ph. Dubois. Article « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique ». La source: www.novamont.com/; www.natureworksllc.com/; www.arkhe.com/; www.nodax.com/; www.innoviafi.lms.com/. **Reçu** le 14 septembre **2005**, **accepté** le 28 mars **2006**.
- [55]: J. Asrar, K.J. Gruys, in: A. Steinbuechel (Editor), *Biopolymers, Wiley VCH, Weinheim, Germany, Ch. 3*, **2003**.

- [56]: I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, *Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?*, Polym, P: 47, 13, 4676–4682 (2006).
- [57]: A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, *Compos, Part A: Appl. Sci and Manufacturing*, P: 39, 9, 1471–1478 (2008).
- [58]: L. Avérous, E. Pollet, *Environmtales Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology*, Springer-Verlag London (2012).
- [59]: Vasile, G. Zaikov. « Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems». (2012).
- [60]: S. Bruzaud, A. Bourmaud, *Polym. Testing*, P: 652–659, (2007).
- [61]: S. Chanprateep, *J. Polym Biodegrad. BioSci. BioEng*, (2012).
- [62]: E. Pollet, L. Avérous, *Biopolymers-New Materials for Sustainable Films and Coatings*, P: 65-86 (2011).
- [63]: P. Bordes, E. Hablot, E. Pollet, L. Avérous, *Polym. Degrad. Stabil*, 94(5), P: 798, (2009).
- [64]: L. Avérous, E. Pollet, « Environmental Silicate Nano-Biocomposites ». Springer, P: 13-39 (2012).
- [65]: A. LONGIERAS. « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost ». Université de Reims Champagne Ardenne (2005).
- [66]: A. BETANCOURT. « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse ». Université du Québec à Montréal (2008).
- [67]: T. Keshavarz, Ipsita Roy. « Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda »? J. Curr. Opin. Microbio, (2010).
- [68]: C.W. SCHEELE. « Biographie». Histoire chimie.free.fr. 1742-1786
- [69]: K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, « Toughening Polylactide», Polym. Rev, 48, 85–108, 2008.
- [70]: J. Lunt, *Polylactic Acid Polym. Degrad. Stabil*, 59, 1–3, 145–152, 1998.
- [71]: D. Garlotta, *Lett. Rev. J. Polym Poly (Lactic Acid). Environ*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [72]: D. K. A. Barnes, A. Walters, and L. Gonçalves, *Macroplastics at sea around Antarctica, Marine. Environ. Res*, 70, 250–252, 2010.
- [73]: M.N. Belgacem, A. Gandini, *Monom. Polym. Compos from renewable resources*, 433-50, (2008).
- [74]: G. Glasserw, L. Sarkanens. *Properties And Materials*, American Chemical Society

Washington, **1989**.

[75]: Ap. Gupta, V. Kumar, *Polym-Polylactide. Synthetic. Biodegrad, J. Europ*; 43 (10), 4053-74, (2007).

[76]: A. Rafael, H. Bruce, Hs. Susan, *Macromol. Biosci*; 4 (9), 835-64. (2004).

[77]: K. Stridsberg, M. Ryner, Ac. Albertsson, *Adv. Polym Sci*, 157, 41-65. (2002).

[78]: H.G. Fritz, T. Seidenstücker, U. Bölz, M. Juza, *Sci. Res. Develop, Stuttgart, Vol, N°*, pages, **1994**.

[79]: L. Shen, J. Haufe, Mk. Patel, *Group Sci, Technol And Societ (Sts) Copernicus Institute For Sustainable Development And Innovation - Utrecht University June*: 1- 243. **2009**.

[80] : Jp. Quentin. « Polycondensation Des Polyesters Saturés». *Tech. Eng J.5850*, 12 P. Juin **2004**.

[81]: D.C. Miles, J.H. Briston. « Technologie des polymères ». Dunod, **1968**.

[82]: D. K. A. Barnes. « Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris». *Nature*, 416, 808–809, **2002**.

[83]: L. M. Rios, C. Moore, and P. R. Jones. « Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment». *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1230–1237, **2007**.

[84]: AURAS R, LIM LT, Selke SEM, TSUJI H. « Poly (lactidacid): Synthesis, Structures, Properties, processing, and applications (Preface) ». Wiley, **2010**.

[85]: JR. DORGAN, «rheology of Poly (lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications». Ed. Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, 125-139. **2010**.

[86]: S.Commereuc, S. Bonhomme, V. Verney, & J. Lacoste, *Polym*, 41, 917–923, (2000).

[87]: A. Kumar, S. Commereuc, & V. Verney, *Polym. Degrad. Stab.* 85, 751–757 (2004).

[88]: H. Tsuji, Y. Echizen, & Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1128–1137 (2006).

[89]: H. Tsuji, H. Sugiyama, & Y. Sato, *J. Polym. Environ.* 20, 706–712, (2012).

[90]: De Jong, S. et al. *Polym*, 42, 2795–2802 (2001).

[91]: H. Tsuji, & Y. Ikada. *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 855–863 (1997).

[92]: M. S. Reeve, S. P. McCarthy, M. J. Downey, & R. A. Gross, *Macromol*, 27, 825–831 (1994).

[93]: A. Torres, S. M Li, S. Roussos, & M. Vert, *J. Appl. Polym. Sci.* 62, 2295–2302 (1996).

[94]: L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud & Y. Grohens, *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1751–1758 (2010).

[95]: L. Husárová, et al, *J. Biol. Macromol.* (2014). doi:10.1016/j.ijbiomac.04.050.2014.

- [96] : D. Wyart, *Polym-Biodegrad, Tech. Eng*, AM3579, **2007**.
- [97]: G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, *Packag. Technol. Sci*, 20, 49–70, **2007**.
- [98]: G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh, *Macromol Biosci*, 7, 255–277, **2007**.
- [99]: S. Dimitriu. Polysaccharides. Structural Diversity And Functional Versatility. Marceldekker, Sherbrooke, Canada, **1998**.
- [100]: G. Glasserw, L. Sarkanens, *Properties And Materials*, American Chemical Society». Washington, **1989**.
- [101] : Godonb. « Valorisation non Alimentaire (Hors Biocarburants) Des Produits Agricoles». Académie Des Sciences-Cadas, Paris, **1996**.
- [102] : Fiche technique Toyota /environment/recycle/design, p12-13, juin **2005**.
- [103] : Fiche technique Fujitsu/global/ news/pr/archives. p22, 23-24, Janvier **2005**.

CHAPTER I

Mélange des polymères

*Chapitre II : Mélanges des polymères.***II.1. mélange des polymères****II.1.1. Définition des mélanges des polymères**

Le mélange de polymères est un concept qui implique le mélange de deux polymères ou plus pour obtenir des propriétés désirées ou optimisées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de nouveaux modes de polymérisation [1]. Les propriétés des mélanges dépendent de plusieurs paramètres. Souvent la miscibilité des constituants n'est pas forcément recherchée car la plupart des polymères sont non miscibles. Dans ce-cas-là, le terme adéquat est compatibilité et beaucoup de travaux de recherche sont consacrés pour améliorer la compatibilité entre les constituants du mélange.

II.1.2. Type des mélanges des polymères

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscible et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [2]. (Voir le **schéma 1**).

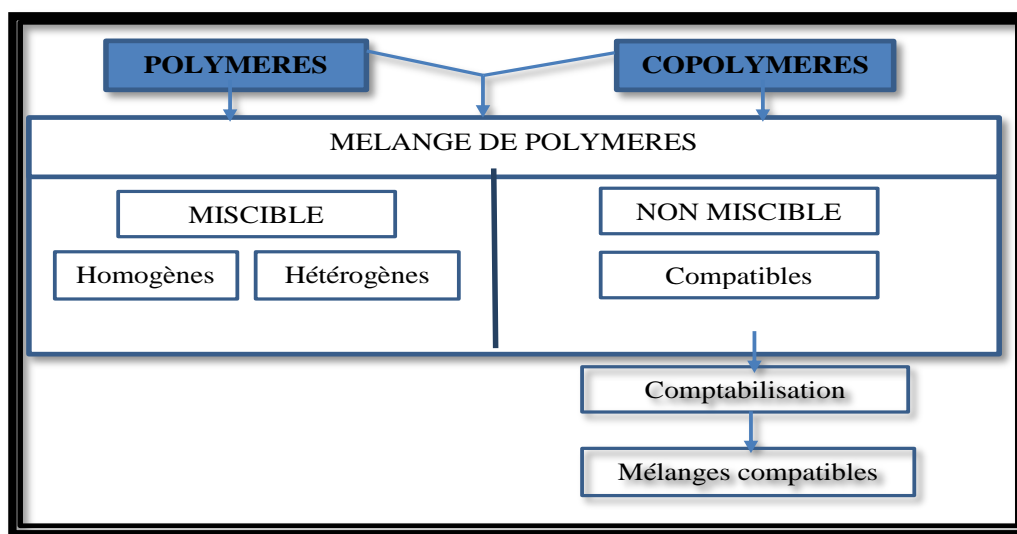


Schéma 1 : Représente l'interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [3].

II.1.2.1. Les mélanges miscibles

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

II.1.2.2. Les mélanges non miscibles

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

II.1.2.3. Les mélanges compatibles

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

II.1.2.4. Compatibilisation d'un mélange polymères

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

II.1.3. Préparation des mélanges de polymères

Il existe trois voies principales pour préparer de nouveaux matériaux polymères :

a- Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouvelles méthodes de polymérisation.

b- Copolymérisation d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont liées à sa structure.

- Copolymère statistique : extension de la fenêtre d'utilisation des homopolymères correspondants.
- Copolymère à blocs : système hétérogène (exemple : élastomères thermoplastiques).

c- Mélange de deux polymères ou plus :

- Mélanges de polymères miscibles : propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent.
- Mélanges de polymères immiscibles : systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues.
- Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples.

II.1.4. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être conduite généralement selon deux voies : [4, 3]

- ❖ Le mélange à l'état fondu.
- ❖ Le mélange en solution.

II.1.4.1. Mélange à l'état fondu

C'est une technique largement employée dans l'industrie afin d'obtenir des nouveaux matériaux plus performants [6]. Dans ce type de mélangeage (malaxage), la température de mélange doit être supérieure à la température de transition vitreuse (polymères amorphes) et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin pour que la dispersion soit efficace [7].

II.1.4.2. Mélange en solution

Ce procédé exploite la capacité des différents constituants (polymères) d'être solubles dans un solvant commun [7]. La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant appelé précipitant [4].

II.1.5. Avantages et inconvénients des méthodes de mélange

La technique de malaxage mécanique paraît comme la technique la plus utilisée industriellement, cette méthode permet une bonne dispersion d'une phase dans l'autre grâce aux forces de cisaillements engendrées par le malaxage, par contre la deuxième méthode semble être plus coûteuse.

II.1.6. Utilisation des mélanges dans l'industrie

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que :

- La réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux).
- La réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût.
- La diminution du nombre de grades à produire et des stocks.
- L'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique et chimique) [8].

II.1.7. Compatibilité des polymères

Selon **TAGER** [9], Le terme compatibilité était utilisé pour les mélanges homogènes ayant de bonnes propriétés mécaniques. Il reflète la solubilité mutuelle des composants et la formation d'une solution vraie. Mais il est difficile d'estimer cette solubilité à l'état solide des deux polymères. Alors en premier lieu, la compatibilité des polymères a été estimée en solution. Dans ce cas, lorsque la solution reste claire, il est supposé que les polymères sont compatibles, mais lorsqu'elle devient trouble et se sépare en deux couches, ils sont incompatibles. L'utilisation de cette méthode pour étudier 78 couples de polymères conduisait à l'obtention de trois paires seulement qui sont compatibles, même si les polymères sont similaires l'un à l'autre par la structure chimique, ils se séparent en solution. Il s'ensuit donc que la compatibilité est une exception quant à l'incompatibilité, elle restera une règle générale.

Jusqu'à présent, il n'existe pas une dénomination unique pour les termes solubilité, compatibilité et miscibilité. **OLABISI et al** [10] considèrent que la solubilité est un terme valable au mélange solvant-solvant, ou polymère-solvant, qui forme une seule phase, tandis que le terme miscibilité est valable pour le mélange polymère-polymère qui présente un système monophasique stable.

On peut avoir une miscibilité totale comme dans le cas du mélange PS/PαMeS où la miscibilité en toute proportion est atteinte lorsque chacun des deux composés possèdent un poids moléculaire inférieur à 75000 g/mole [11]. Ainsi qu'une miscibilité limitée lorsqu'une forte adhésion entre les deux polymères s'exerce à l'interface. On peut distinguer la non-miscibilité (immiscibilité) si le mélange se manifeste comme un système biphasique ou polyphasique. Dans ce cas, les deux polymères peuvent être compatibles et forment un système

micro-hétérogène de grande adhésion entre les constituants, ou non compatibles et forment un système macrohétérogène.

Dans son sens industriel, la compatibilité est reliée à la facilité de fabrication et à la résistance pour la séparation de phase durant le refroidissement à partir d'un mélange fondu homogène ou hétérogène [10].

II.1.8. Morphologie des mélanges

La morphologie est la forme prise par les deux phases et/ou l'arrangement des deux phases. Les mélanges hétérogènes sont des mélanges de polymères non miscibles, ils se caractérisent donc par une structure multiphase. Ces mélanges sont généralement incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. La notion de compatibilité n'a qu'une signification qualitative : un mélange est dit incompatible, si ses propriétés ne sont pas intéressantes économiquement. En plus d'être mauvaises par rapport à celles des constituants du mélange, les propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent imprévisibles et non reproductibles. Ceci résulte du fait qu'elles dépendent non seulement des propriétés intrinsèques et du taux de chaque constituant, mais aussi de la morphologie. La qualité de la dispersion d'une phase dans l'autre dépend elle-même du procédé et des conditions de mise en œuvre.

Les propriétés d'un mélange polymérique dépendent intimement de sa morphologie, la forme et la dimension de la phase mineure jouent un rôle particulier par rapport aux propriétés finales du mélange comme sa résistance au choc, son élongation à la rupture sa perméabilité et ses propriétés d'écoulement. Les mauvaises propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent liées à une morphologie grossière associée à une faible adhésion inter faciale. Donc, la morphologie est l'un des principaux facteurs influençant les propriétés des mélanges hétérogènes. Celle-ci dépend de nombreux paramètres, tels que les conditions de mise en œuvre et les propriétés élastiques de chacune des phases. Quand les polymères sont immiscibles, la morphologie est souvent instable et difficilement prévisible. De fait, les propriétés des mélanges sont souvent peu intéressantes.

La façon la plus importante de modifier la morphologie d'un mélange non miscible est de modifier la quantité relative de chacun des polymères dans le mélange. Dans le cas des composites la morphologie c'est l'état de dispersion des particules de charges dans la matrice polymère. La morphologie c'est en générale tout ce qui concerne la granulométrie [12].

II.2. présentation de dioxyde de titane (TiO₂)

II.2.1. Origine du TiO₂

Le titane est le neuvième élément le plus abondant dans la croûte terrestre devant l'hydrogène et derrière le magnésium. Le titane y est majoritairement retrouvé sous sa forme oxydée dans des minerais mixtes tels que l'ilménite (FeTiO₃), la pérovskite (CaTiO₃) ou bien la titanite (CaTiSiO₅). Le titane peut être obtenu par un procédé d'extraction utilisant des chlorures (TiCl₄). Le TiO₂ peut également être extrait des différents minerais par des traitements à l'acide sulfurique produisant le sulfate de titanyle (TiOSO₄). Ce composé peut ensuite être hydrolysé et déshydraté pour donner du TiO₂ [13, 14].

Notamment, il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme additif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [15].

Dans les derniers temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [16].

II.2.2. Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO₂

II.2.2.1. Structures cristallines

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (voir la **figure 1**). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase on utilisant la forme rutile à lieu à une température supérieure de 623 °K [17], la transition a lieu suivant un processus de nucléation et croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ 377 kJ·mol⁻¹, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [18]. (Voir le **tableau 1**).

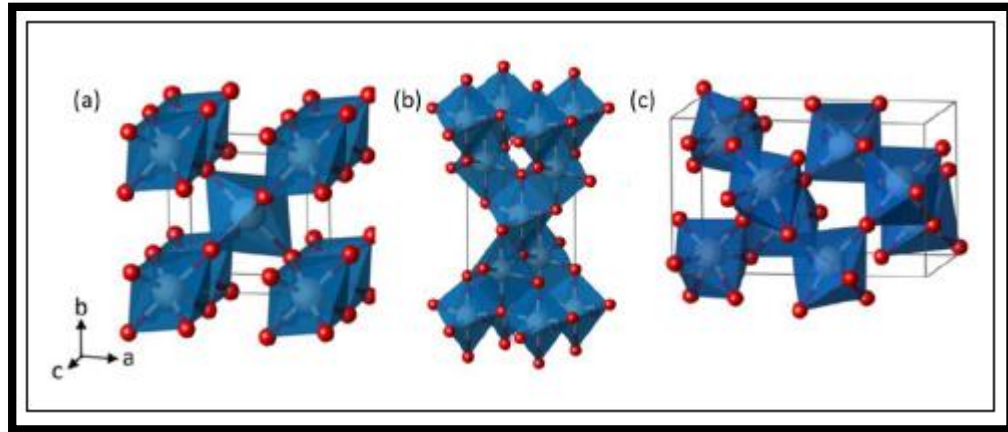


Figure 1 : Représentation 3D des structures (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite [19].

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 atomes d'oxygène, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{2-} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement.

phase	rutile	anatase	brookite
Système	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique P_{bca}
symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{25}
Nombre de TiO ₂ par la maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å°)	a= 4.594 b= 2.958	a=3.785 b=9.514	a=9.184 b=5.447
Rayons atomique (Å°)	r (Ti ⁴⁺)=0.605 r (O ₂ ⁻)=1.36	r (Ti ⁴⁺)=0.605 r (O ₂ ⁻)=1.36	r (Ti ⁴⁺)=0.605 r (O ₂ ⁻)=1.36
d (Ti ⁴⁺ -O ₂) (Å°)	1.95-1.99	1.93- 1.98	1.86- 2.04
coordinance	[Ti ⁴⁺]=6	[Ti ⁴⁺]=6	[Ti ⁴⁺]=6
compacité	0.705	0.645	0.655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4.24	3.89	4.12
Dureté (Mohs)	6- 6.5	5.5- 6.0	5.5- 6.0
Indice de réfraction	2.61- 2.89	2.48- 2.56	2.58-2.70
Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ (298.15K)(KJ.mol^{-1}.K^{-1})$	-944.50±0.96	-939.27±1.26	-941.00
Entropies de formation $\Delta_f S^\circ (298.15K)(KJ.mol^{-1}.K^{-1})$	50.37± 0.21	49.95±0.42	-

Tableau 1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [20].

II.2.2.2. Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (voir le **tableau 2**), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures. Le TiO₂ en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [21].

La forme	rutile	anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61 – 2,89	2,48 – 2,56	2,58 – 2,70

Tableau 2 : Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂ [22].

II.2.2.3. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band-gap) de 3,23 eV (384nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm) [23]. Le TiO₂ est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [24, 25], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [22, 26].

II.2.3. Applications de dioxyde de titane (TiO₂)

II.2.3.1. Utilisation pour les pigments

A l'état micrométrique, le TiO₂ est principalement utilisé en tant que pigment car il propose un blanc éclatant et une forte résistance à la décoloration (cf. propriétés optiques). On estime que 70 % du TiO₂ produit est utilisé en tant que pigment pour les peintures, les plastiques (voir la **figure 2**), les papiers et les produits cosmétiques. Le reste de la production regroupe les applications antimicrobiennes, catalytiques ou encore médicales [27]. L'émergence des nanotechnologies a récemment permis une production importante de TiO₂ nanométrique ouvrant la voie à de nouvelles applications. Les NPs de TiO₂ (TiO₂-NPs) restent d'apparence blanche et constituent également des pigments de choix notamment pour des peintures nacrées [28, 29].



Figure 2 : Représente l'utilisation de TiO₂ comme pigment dans la peinture.

II.2.3.2. Utilisation pour les cosmétiques et crèmes solaires

Le TiO_2 est aussi largement utilisé comme principe actif dans les crèmes solaires. En effet, il peut bloquer les rayons UV du spectre solaire grâce à son gap énergétique à forte absorption de la lumière ultra-violette (voir la **figure 3**). La dimension nanométrique rend par ailleurs les crèmes et les produits cosmétiques plus transparents, moins visqueux et plus adhérents à la peau [30, 31] (voir la **figure 3**). Les NPs de TiO_2 utilisées par les industriels sont cependant parfois recouvertes d'un revêtement d'alumine ou de silice afin de passiver leur surface [32].

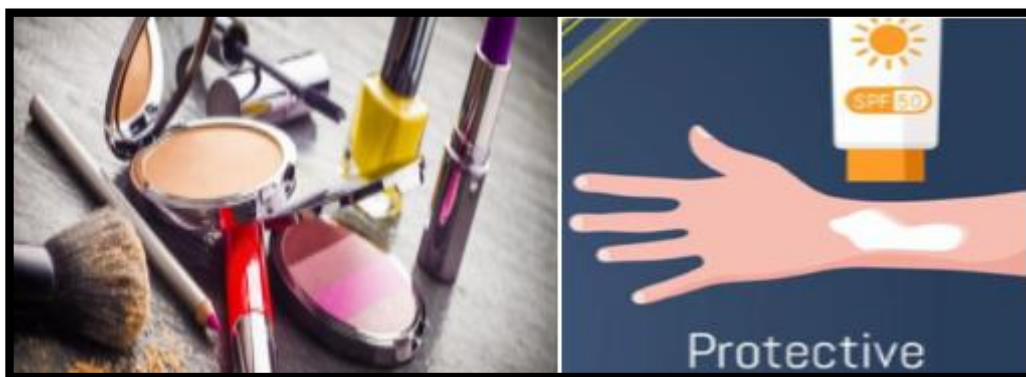


Figure 3 : Représente l'usage de TiO_2 dans le domaine cosmétique et les crèmes solaires.

II.2.3.3. Utilisation dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique

Le TiO_2 micro- et nanométrique est également utilisé comme colorant alimentaire sous le nom de E171 [33, 30]. On le retrouve enfin dans certains dentifrices et médicaments principalement en tant qu'excipient ou fluidifiant [27, 34]. (Voir la **figure 4**).



Figure 4 : Représente l'utilisation de TiO_2 comme colorant alimentaire et pharmaceutique.

II.3. Propriétés des mélanges PHBV/polymères

Le principal avantage des mélanges de polymères réside dans le fait que ces derniers peuvent offrir facilement une large gamme de propriétés des matériaux, difficile à réunir sur une seule macromolécule, en variant simplement la composition du mélange ou en créant une synergie entre les différents composants. Ils permettent ainsi de combiner des propriétés présentes dans différents polymères selon les fonctions désirées : résistance aux chocs, résistance mécanique en traction, facilité de mise en œuvre, thermostabilité, tenue au feu, résistance aux agents chimiques, stabilité dimensionnelle, propriétés acoustiques, etc.

Miao et al [35]. Ont étudié les propriétés des mélanges PHBV/ poly (éthylène succinate) (PES) préparés par voie solvant. Les résultats ont montré que le PHBV et le PES sont immiscibles et recristallisent séparément dans le mélange. Les auteurs ont également rapporté une diminution du module d'Young du PHBV qui passe de 1015 MPa à 828 MPa et 768 MPa pour les mélanges contenant 20 % et 40 % en masse de PES, respectivement. En revanche, il a été observé que le mélange PHBV/PES à 60/40 a enregistré un allongement à la rupture de 66,2 %, soit 6 fois plus grand que celui du PHBV vierge qui est de 10 %. En revanche, une augmentation de l'allongement à la rupture et de la ténacité a été observée pour les mélanges.

Wang et al [36]. Se sont intéressés à l'étude des propriétés des mélanges à base de PHBV et du poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (PHBB) à différentes compositions, préparés par voie solvant. Les auteurs ont rapporté une diminution du module élastique du PHBV qui passe de 1407 MPa à 177 MPa en ajoutant 80 % en masse de PHBB. L'allongement à la rupture du PHBV passe de 3 % à 957 % en ajoutant la même fraction de PHBB.

Bianco et al [37]. Ont étudié les propriétés des mélanges à base de PHBV et de polyoxyde d'éthylène (POE) préparés par électrospinning à différentes compositions massiques. Les mélanges présentent un module de traction entre 40 et 50 MPa, qui est inférieur à celui du PHBV pur (80 MPa). Les résultats rapportés ont montré une diminution de la résistance à la traction en fonction de la fraction du POE qui passe de 1,8 MPa pour le PHBV pur à 0,4 MPa pour le mélange PHBV/POE 50/50.

Russo et al [38]. Ont étudié les propriétés thermiques et structurales du mélange commercial PHBV/PBAT (polybutylène adipate co-téréphtalate) (30/70 % en masse) renforcé par une halloysite pure de Sigma Aldrich et une halloysite modifiée avec le 3-(triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (MPS), préparés sous forme de films par voie fondue. En se basant sur l'étude des propriétés thermiques, les résultats ont montré que l'introduction de l'HNT (pure

ou modifiée) n'affecte pas les propriétés du PBAT. Cependant, le degré de cristallinité du PHBV a augmenté avec l'ajout de la charge qui est d'autant plus marqué avec l'ajout de l'HNT non modifiée. Ces observations ont été confirmées par les résultats de DRX.

Dans leurs travaux, **Scarfato et Al [39]**. Ont préparé par voie fondue des films de PHBV/PBAT (30/70) et renforcés avec l'HNT pure et modifiée au MPS. Ceux-ci ont été ensuite Chapitre I Étude bibliographique 47 soumis à la photooxydation dans une chambre climatique. Le vieillissement est réalisé à l'aide d'une lampe UV simulant les conditions naturelles (bande spectrale 200-700 nm générée à 125 W). La température a été fixée à 50 °C et l'humidité relative à 25 % pour une période de 10 jours. Les résultats de la spectroscopie infrarouge révèlent une diminution de l'intensité des bandes centrées à 1270 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} correspondant aux groupements C-O et C=C, respectivement, qui est dû à l'hydrolyse des fonctions esters du PBAT (constituant majoritaire des mélanges). Les auteurs rapportent que l'ajout de la charge favorisait la dégradation des nanocomposites qui est moins prononcée dans le cas de l'HNT modifiée ce qui laisse à envisager que l'agent silane joue le rôle de protecteur. L'analyse de la structure par DRX des mélanges et des nanocomposites avant et après exposition révèle que la structure cristalline n'a pas été affectée indiquant que la dégradation a eu lieu dans la phase amorphe. En ce qui concerne les propriétés barrières, les auteurs ont constaté que la charge n'augmente pas la perméabilité à l'oxygène en comparant avec les films non chargés. Après vieillissement, l'effet barrière des mélanges est considérablement diminué par suite des changements moléculaires de la matrice. Ce phénomène n'est pas compensé par la présence de la charge.

Bittmann et al [40]. Ont étudié la morphologie et les propriétés thermiques des mélanges polymères PHBV/PBAT et des nanocomposites PHBV/PBAT/OMMT avec 3% en masse de montmorillonite organiquement modifiée (OMMT) préparés par voie fondue. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X ont montré une bonne dispersion de la charge dans les deux matrices. Les résultats ATG ont montré une amélioration de la stabilité thermique du PHBV avec l'ajout du PBAT et qui est d'avantage améliorée avec l'ajout de 3% en masse de la charge. Cela signifie que cette dernière retarde la décomposition thermique du PHBV et du PBAT. Les résultats de DSC révèlent que le PBAT retarde la cristallisation du PHBV qui est aussi retardée avec l'ajout de la charge. Toutefois, l'incorporation de cette dernière accélère la fusion et augmente le taux de cristallinité.

II.4. Propriétés des mélanges PP/TiO₂

La présence du TiO₂ procure au mélange PP/TiO₂ de meilleures propriétés. Néanmoins, les facteurs cruciaux cités ci-dessous ont un effet déterminant sur les propriétés finales du matériau.

II.4.1. Effet de la teneur

La teneur à un effet direct sur les propriétés mécaniques, **Esthappan et Col [41]**. Ont noté que ces dernières augmentent avec l'accroissement de la concentration de TiO₂ ; une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi qu'une augmentation de la cristallisation. **Mina et Col [42]**. Ont trouvé qu'avec l'augmentation de la charge la structure cristalline changeait, la microdureté augmentait, le composite exhibait une meilleure stabilité thermique et que la résistivité électrique du composite diminuait, contrairement à **Bhuiyan et Col [43]**. Qui ont constaté une réduction de la cristallinité et la taille des cristallites causant une diminution de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, ainsi que pour l'augmentation de l'écart interfaciale en raison de l'agglomération des particules dans les matériaux composites, la diminution de la microdureté et la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la teneur en charge indique que les composites sont durcis après l'inclusion de dioxyde de titane.

D'un autre côté, **Esthappan et Col [44]**. Ont effectué des tests de traction avant et après vieillissement thermique qui ont indiqué que la contrainte maximale à la rupture et le module ont sensiblement augmenté après l'addition du TiO₂. L'allongement à la rupture a diminué avant vieillissement thermique alors qu'il a augmenté après vieillissement thermique. La température de dégradation maximale, le début de la dégradation et le résidu ont été augmentés tandis que la vitesse de dégradation diminue avec l'addition du TiO₂.

II.4.2. Effet de la taille

Wacharawichanant et Col [45]. Quant à eux, ont étudié l'effet de la taille de la charge sur les propriétés mécaniques en utilisant deux tailles différentes de particules, et ont noté que l'addition de particules ayant une grande taille améliore les propriétés mécaniques du composite par rapport aux particules de taille moindre.

II.4.3. Effet de l'agent de compatibilisation

L'ajout d'un agent de compatibilisation aura un effet positif sur les propriétés mécaniques finales du composite.

Les travaux de **Selivin et Col [46]**. Ont amené à trouver que les propriétés mécaniques augmentent de façon linéaire avec l'accroissement de la concentration de la charge suivie d'une diminution au-delà de 15% en poids. Cela montre clairement que le TiO₂ renforce la matrice de polystyrène (PS) efficacement à de faibles teneurs. La diminution des propriétés à des taux de charge plus élevés est due à l'interaction particule-particule qui conduit à l'agglomération. La formulation contenant l'agent de couplage a également montré un comportement similaire. Fait intéressant, les formulations contenant l'agent de couplage ont montré une augmentation des propriétés due à une augmentation de l'interaction entre la charge et la matrice. Comme attendu, les propriétés des matériaux composites diminuent avec la teneur en charge en raison de la nature fragile de la matrice. Les études de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent qu'à un faible taux de TiO₂, la charge est bien dispersée dans la matrice, mais à des taux de charge plus élevés, tends à s'agglomérer.

D'un autre côté, **Serrano et Col [47]**. Ont mis en évidence que la présence de nanoparticules de TiO₂ provoque un effet de nucléation au cours de la cristallisation du polymère, ce qui se produit dans un intervalle de température étroit lorsque l'agent de compatibilisation est ajouté, ce qui suggère l'existence d'une amélioration de l'adhérence interfaciale entre la matrice (iPP) et les nanoparticules de TiO₂ lorsque le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MAH) est incorporé dans la formulation des nanocomposites. Le début de la dégradation dans le composite sans compatibilisant, est déplacée à des températures légèrement inférieures par rapport à iPP en raison de l'effet catalytique de nanoparticules du TiO₂. Cependant, l'addition de quantités de PP-g-MAH croissantes augmentent la stabilité des composites, et la température de dégradation maximale est déplacée vers des valeurs légèrement plus élevées.

Dans leur étude, **Altan et Col [48]**. Ont utilisé deux oxydes métalliques nanométriques : TiO₂ et ZnO pour améliorer les propriétés de traction des composites à base de polypropylène. L'enrobage des particules avec le Styène-éthylène-butylène-styrène greffé avec l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) a fourni une meilleure adhérence de surface, et une meilleure dispersion avec le silane. L'addition du TiO₂ augmente la contrainte maximale à la rupture, et le module d'élasticité en raison de sa structure rigide et aussi sa dureté supérieure à celle de ZnO. D'autre part, on s'attendait à ce que l'allongement des composites PP / TiO₂ soient plus faibles en comparaison avec les composites renforcés de ZnO, mais le contraire été obtenu en

particulier dans les taux au-dessus de 1%. Cela montre que la compatibilité de SEBS-g-MA était meilleure avec TiO₂ qu'avec ZnO. De plus, des agglomérats de ZnO sont apparus dans certaines régions de la matrice ce qui réduit les propriétés en traction ainsi que la cristallinité des composites PP/ZnO.

II.4.4. Effet du procédé de malaxage

Le procédé de malaxage est un paramètre très important sur la dispersion des particules au sein de la matrice, et de ce fait, il aura un effet direct sur les propriétés du composite. Une bonne adhérence entre les particules de TiO₂ et de la matrice iPP dans les composites iPP /TiO₂ est obtenue par plusieurs cycles en utilisant une extrudeuse et une machine de moulage par compression plus que par un simple moulage par extrusion (1 cycle).

Des études de diffraction des rayons X et spectroscopie IR menées par **Mina et Col [49]**. Indiquent la diffusion de particules de TiO₂ dans la matrice iPP et confirment un changement d'un système cristallin à trois phases (formes α , β et γ) de l'échantillon iPP vierge à une seule phase (forme α) dans les composites en raison de l'addition d'une charge. L'augmentation de la microdureté avec l'accroissement de la teneur TiO₂ dans les composites révèle une bonne adhésion entre les particules de TiO₂ et les cristallites iPP. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) montrent également une bonne adhérence entre la charge et la matrice iPP et présentent une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi que la diminution de la résistivité électrique.

Wacharawichanant et Col [45]. Ont préparé leurs composites PP / TiO₂ par malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse à double vis. Les composites à base de PP préparés à une vitesse de 50 tours par minute et deux cycles de mélange ont montré des propriétés mécaniques supérieures à celles préparé à une vitesse de vis de 50 tours par minute et un seul cycle de mélange. La dispersion de particules était relativement efficace lors de l'utilisation de deux cycles de mélange ; une diminution des agrégats de particules dans la matrice est notée.

Vient s'ajouter à cela, les travaux menés par **Huang et Col [43]**. Qui ont assuré le malaxage du composite PP/TiO₂ par un malaxeur à trois vis avec une force de cisaillement élevée. Les résultats ont révélé que les nanoparticules agglomérées peuvent être dispersés parmi la matrice en utilisant un malaxeur à trois vis. Le temps de mélangeage et du couple nécessaire pour le composite à 40% en poids de TiO₂ est le double de celui qui est nécessaire pour celui avec 10% en poids de TiO₂.

II.4.5. Traitement de surface

Afin d'améliorer la dispersion des particules de charge à travers la matrice, une autre procédure est envisageable ; le traitement de la surface de la charge.

Li et Col [50]. Ont étudié l'effet de l'ajout de différents types de dioxyde de titane sur un mélange de polypropylène/polyamide/polypropylène greffé avec l'anhydride maléique (PP/PA6/MAH-g-PP). Il a été démontré que le TiO₂ non traité (P-TiO₂) a une très mauvaise distribution comparé au TiO₂ dont la surface a été modifiée (t-TiO₂) ou par rapport au SMB-TiO₂ qui a été synthétisé au laboratoire.

Le SMB est un nouvel agent hyperdispersant avec l'anhydride maléique monoester comme groupe d'ancrage, le méthacrylate de butyle comme chaîne solvable, et de styrène (St) comme groupe fonctionnel. Le TiO₂ modifié peut améliorer les propriétés mécaniques du mélange PP / PA6 / PP-g- MAH ; mais contrairement, le p-TiO₂ réduit les propriétés mécaniques, et l'amélioration apportée par le SMB-TiO₂ est plus significative que celle du t-TiO₂. Avec l'ajout de SMB-TiO₂, les propriétés mécaniques augmentent jusqu'à une teneur optimal de 3% en poids. L'amélioration peut être due à l'excellente propriété de dispersion des nanoparticules ainsi qu'à une augmentation de la force de liaison de l'interface entre les charges et la matrice.

Altan et Col [51]. Ont examiné les effets des particules de TiO₂ de surface modifiée sur les propriétés mécaniques et antibactériennes des composites à matrice polypropylène. Des modifications de surface des particules de TiO₂ pur ont été réalisées de deux manières : (1) en les revêtant avec le SEBS-g-MA et le silane ; (2) en enrobant les particules avec le silane seulement. Dans chaque cas, l'addition de TiO₂ augmente la résistance à la traction et le module d'élasticité, mais la résistance aux chocs a montré une variation non monotone. Les particules de TiO₂ enrobées de SEBS-g-MA et de silane ont des propriétés mécaniques plus élevées grâce à une meilleure adhérence entre la matrice et les particules fournies par les groupes anhydride maléiques (MA) du SEBS-g-MA et une meilleure dispersion due au silane. La présence du SEBS-g-MA, même en très petite quantité, est efficace pour augmenter la résistance aux chocs en raison de sa nature élastomérique, par rapport à son absence. Le silane est efficace pour la dispersion des particules, mais insuffisant à l'adhérence de surface entre la matrice et les particules.

Dans d'autres travaux d'**Altan et Col [52]**. Le PP et le polyéthylène haute densité (PEHD) ont été renforcés avec des particules de TiO₂ de taille nanométriques ayant subi des modifications de surface. La modification a été apportée par l'enrobage des poudres avec SEBS-GMA et le silane, respectivement. Selon les résultats de DSC des composites à matrice de

polyéthylène haute densité PEHD, le TiO₂ se comporte comme agent de nucléation et le SEBS-g-MA favorise le degré de cristallisation tandis que ce dernier a diminué pour les composites à matrice PP en raison de l'effet gênant du TiO₂. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que la présence de SEBS-g-MA et le silane augmente l'adhérence de surface et de la dispersion sans agglomération.

II.5. Propriétés des mélanges PLA/TiO₂

Aujourd'hui le bio-nanocomposite de biopolymères est d'un intérêt majeur du point de vue des préoccupations écologiques [53]. Parmi tous les types de nanocomposites de PLA, ceux comprenant des oxydes de matériaux semi-conducteurs tels que TiO₂ ont attiré l'attention de nombreux centres de recherche et industries en raison de leurs propriétés photocatalytiques et antibactériennes [54]. Bien qu'il semble y avoir un grand intérêt pour la production de nanocomposites de PLA et de nanoparticules TiO₂, l'agrégation de nanoparticules TiO₂ dans une matrice organique comme PLA, rend difficile d'atteindre un film homogène avec de bonnes propriétés [55].

Par conséquent, l'utilisation d'une méthode pour modifier la surface des nanoparticules TiO₂ avant de les introduire dans la matrice PLA semble nécessaire. **Kamand et Ali**. Ont étudiée les films nanocomposites de PLA-g-TiO₂/PLA, les chaînes de PLA ont été greffées sur la surface des nanoparticules de TiO₂ par mélange réactif à la fonte en utilisant une nouvelle approche en présence de SnCl₂ comme catalyseur. Dans cette étape, les chaînes greffées de PLA ont été caractérisées sur les nanoparticules de TiO₂ en utilisant l'analyse FTIR. Ensuite, les films nanocomposites PLA-TiO₂/PLA greffés avec différentes quantités de nanoparticules TiO₂ modifiées qui ont été produits à l'aide d'une extrudeuse à double vis. La microstructure des films de nanocomposites a été caractérisée en utilisant la technique MEB, et de cette façon, ont été observés que l'état de dispersion des nanoparticules de TiO₂ a été grandement amélioré après avoir modifié la surface de TiO₂ [56]. Enfin, les nanocomposites PLA-greffés TiO₂/PLA ont été soumis à l'irradiation UV, de l'ordre de 360-420 nm, pendant 2 mois et la perte de poids des films a été suivie pendant cette période. Les nanocomposites contiennent des nanoparticules de TiO₂ modifiées. Les films nanocomposites TiO₂/PLA greffés au PLA ont également été utilisés pour étudier les propriétés antibactériennes des bactéries gram négatif et gram positif, irradiées pendant 5 heures, en utilisant une méthode combinée de JIS Z2801:2000 et ASTM 2180-07. Les films nanocomposites ont montré des propriétés antibactériennes élevées contre les bactéries E-coli gram négatives, bien que cette quantité était plus faible dans le cas des

bactéries *St.aureus* gram négatives, en raison des différences structurelles naturelles entre la membrane cellulaire des bactéries gram négatif et gram positif. [56]

Shiyi Feng et all. Ont étudiée les matériaux composites PLA/TiO₂ qui ont été préparés au moyen de procédés de filage et de coulée de solutions. En testant les propriétés mécaniques, l'angle de contact de l'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau et la solubilité des nanofibres composites et des films, les performances complètes des deux types de nanocomposites ont été analysées. Les résultats montrent que des forces de traction maximales de $2,71 \pm 0,11$ MPa et $14,49 \pm 0,13$ MPa ont été obtenues pour les nanofibres et les films à une teneur en TiO₂ de 0,75% en poids. De plus, l'ajout de TiO₂ réduit considérablement le taux de transmission de la vapeur d'eau des nanofibres et des films tout en améliorant considérablement la solubilité de l'eau. De plus, l'activité antibactérienne a augmenté sous irradiation UV-A pour une teneur en nanoparticules TiO₂ de 0,75% en poids, la nanofibre et les films présentaient des zones d'inhibition de $4,86 \pm 0,50$ et $3,69 \pm 0,40$ mm pour *E. coli*, et de $5,98 \pm 0,77$ et $4,63 \pm 0,45$ mm pour *S. aureus*, respectivement. Dans l'ensemble, la performance de la nanofibre était meilleure que celle du film. Néanmoins, les deux membranes nanocomposites répondaient aux exigences des matériaux d'emballage alimentaire. [57]

Carmen Fonseca et all. Ont étudié les composites de poly(acide lactique) (PLA) avec des nanoparticules dioxyde de titane (TiO₂) d'environ 10 nm ont été produits par le processus de fusion et leurs principales propriétés ont été évaluées. Les nanoparticules sont dispersées de façon homogène dans la matrice avec un faible degré d'agglomération, comme le montre la microscopie électronique à transmission (MET). La température de cristallinité a augmenté d'environ 12 % lorsque 5 % de TiO₂ ont été ajoutés, montrant que les nanoparticules ont agi comme des agents nucléants cette tendance a été confirmée par des images optiques. Le module d'élasticité a augmenté d'environ 54 % par rapport au PLA pur à 5 % en poids de nanoparticules. Malgré ces améliorations, les nanocomposites de PLA/TiO₂ ont montré une viscosité de cisaillement inférieure à celle du PLA pur, ce qui pourrait refléter la dégradation du polymère due aux particules. En ce qui concerne les propriétés biocides, après 2 h de contact, les composites de PLA/TiO₂ avec 8% en poids de TiO₂ ont montré une réduction des colonies d'*Escherichia coli* d'environ 82 % sans irradiation aux UVA par rapport au PLA pur. Cette caractéristique biocide peut être augmentée sous irradiation UVA, avec des nanocomposites contenant 8% en poids de TiO₂ tuant 94% des bactéries. Les nanocomposites PLA/TiO₂ à 8 % en poids étaient également efficaces à 99,99 % contre *Aspergillus fumigatus* sous irradiation UVA [58].

N. Norio et al. ont étudié les films nanocomposites TiO₂ de nanoparticules de poly (acide L-lactique) qui ont été préparés en incorporant des nanoparticules TiO₂ modifiées en surface dans des matrices de polymères. Dans le processus de préparation des films nanocomposites, l'agrégation sévère des nanoparticules de TiO₂ pourrait être réduite par modification de surface en utilisant de l'acide carboxylique et de l'alkyl-amine à longue chaîne. En conséquence, les films nanocomposites à haute transparence, similaires aux films PLA purs, ont été obtenus sans dépendre de la quantité de nanoparticules TiO₂ ajoutées. La micrographie ATEM des films nanocomposites suggère que les nanoparticules TiO₂ de diamètre 3-6 nm étaient uniformément dispersées dans les matrices de polymères. La photodégradation des films nanocomposites de nanoparticules PLA/TiO₂ a également été étudiée. Les résultats ont montré que les films nanocomposites pouvaient être photodégradés efficacement par irradiation UV par rapport au PLA pur [59].

II.6. Techniques de caractérisations

Dans cette partie on s'intéressera à la description des différentes méthodes de caractérisation des échantillons à savoir :

- ❖ Propriété thermique : L'Analyse thermogravimétrie (ATG) et Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).
- ❖ Structures morphologiques : Microscopie électronique à balayage (MEB).
- ❖ L'analyse spectrale Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- ❖ Propriété mécaniques : Test de traction.

II.6.1. Analyse thermogravimétrie (ATG/DTG)

Les études thermiques des polymères ; et particulièrement la dégradation thermique est l'une des importantes propriétés qui relie le processus et les applications (elle peut donner les différents changements que possède un polymère à températures élevées). Il y a différentes méthodes d'analyse peuvent être utilisées pour l'étude de la dégradation thermique des polymères, à savoir la thermogravimétrie (TG/DTG) qui est une méthode directe par mesure de perte de masse [60]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la détermination de la perte de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Ces pertes de masses sont enregistrées en fonction de la température dans un intervalle approprié [60].

Les températures de la dégradation des différents composites dues au changement de masse ont été contrôlées par l'analyse thermogravimétrie (ATG) sur un appareil (Perkin Elmer,

modèle TGA7) associé à un logiciel de traitement de données (programme pyris). Des échantillons de 30mg environ ont été analysés sur un balayage de température allant de 20 à 600°C sous une atmosphère inerte afin d'éviter les réactions secondaires. (Voir le **schéma 2**)

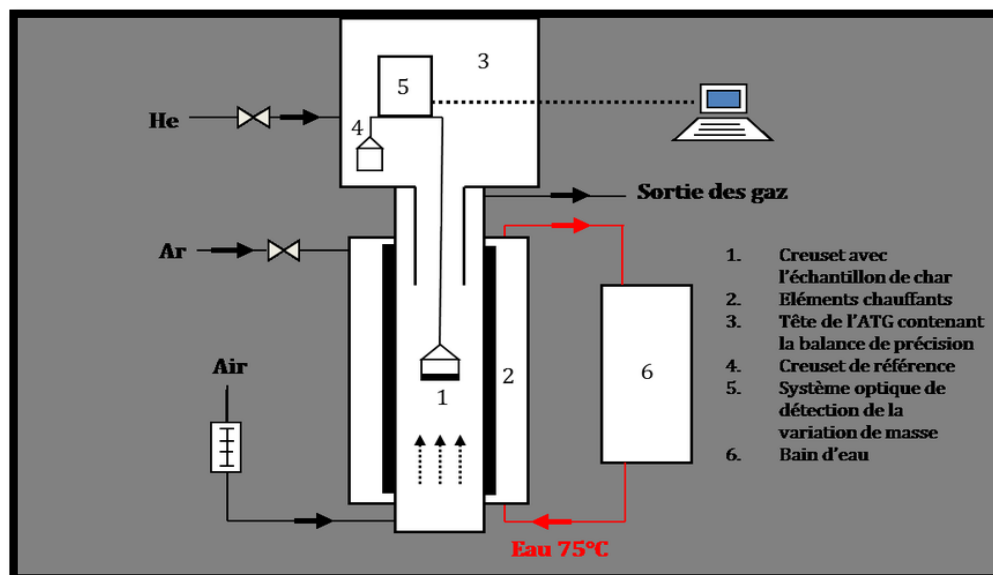


Schéma 2 : Principe d'analyse thermogravimétrique (ATG).

II.6.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endos- ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique [60].

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence [61]. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes et semi cristallins ; la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion, la température de dégradation, ainsi que les variations de chaleur spécifique (ΔC_p) associées à ces changements [61, 62]. (Voir le **schéma 3**)

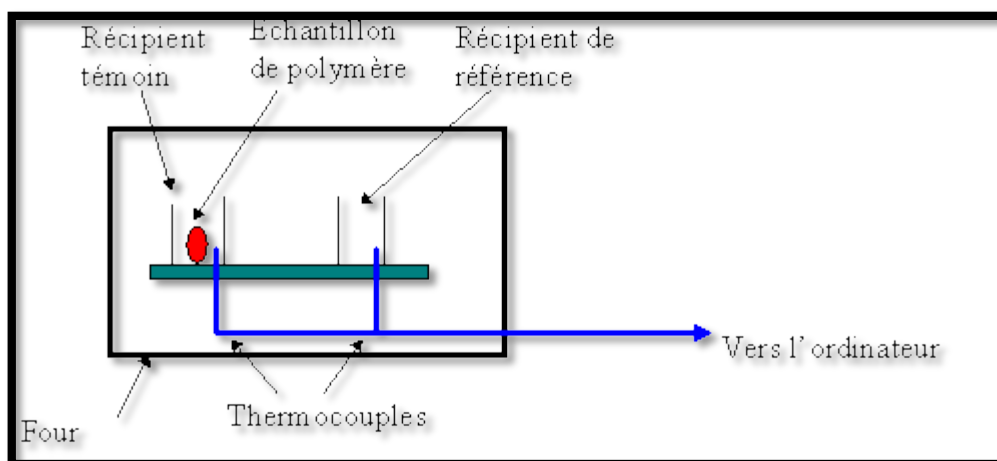


Schéma 3 : Principe de la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

II.6.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit : lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S (voir le schéma 3), piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹ et dans la région 4000 à 400 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films [63]. (Voir le schéma 4)

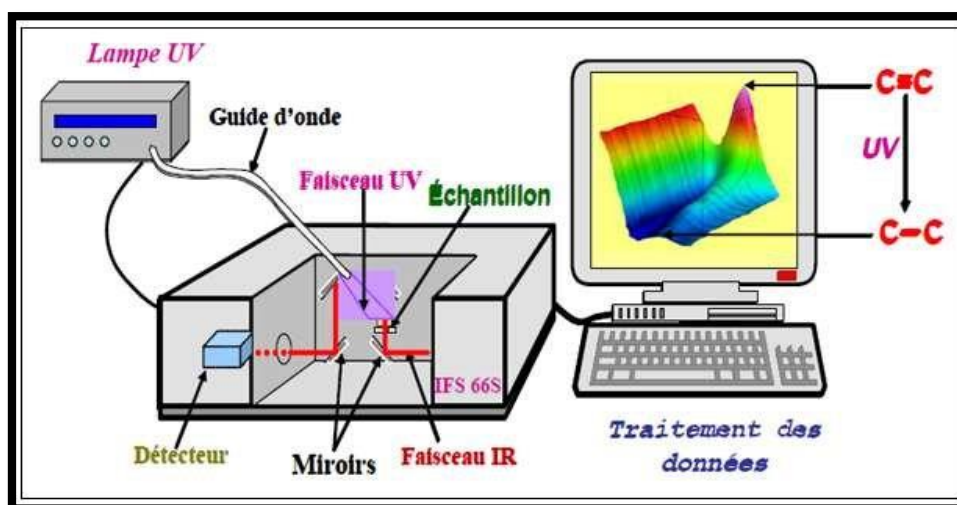


Schéma 4 : Principe d'un spectromètre FTIR.

II.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de visualiser des structures par bombardement d'électrons. Les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon et donneront naissance à des zones lumineuses alors que les creux apparaîtront plus sombres.

Les mesures ont été réalisées sur des faciès de rupture par un microscope électronique à balayage de marque (SEM, TM3030 ; HITACHI Ltd., Japon). Les échantillons sont plongés dans l'azote liquide puis on procède à leur fracturation.



Figure 5 : Photo de l'appareil (MEB).

II.6.5. Test de traction

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement ΔL .

L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante :

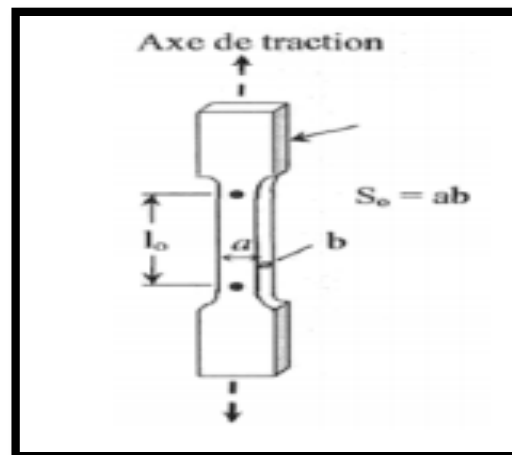


Figure 6 : Éprouvette de traction.

Les propriétés de traction des échantillons ont été mesurées à la température ambiante à l'aide d'une machine d'essai de matériel de servocommande par ordinateur (HT-2402; HungTa Instrument, Taïwan) conformément à la norme ASTM D882. La distance entre les jauges était de 20 mm. La vitesse de la traverse et le dynamomètre étaient de 10 mm/min et de 5 KN, respectivement.

La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La **figure 7** représente la courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères en général.

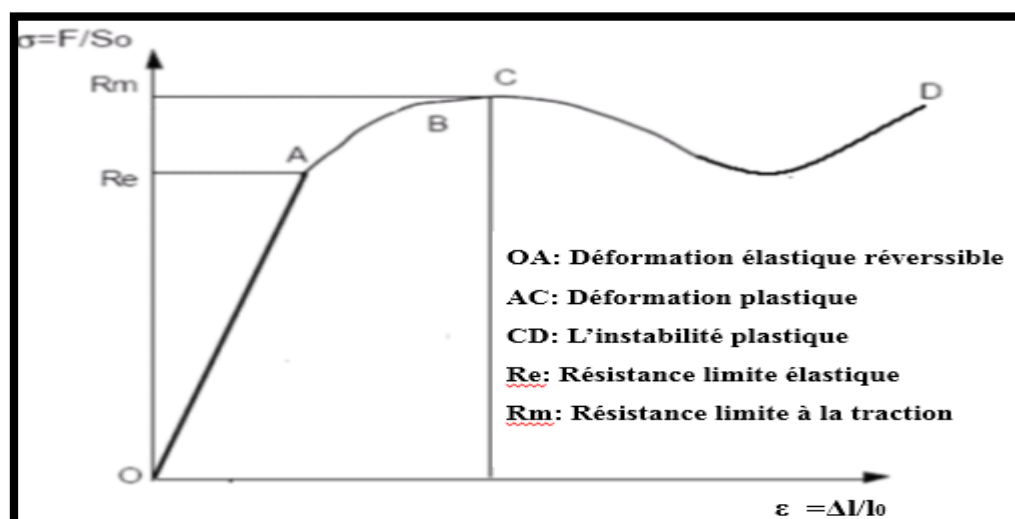


Figure 7 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.

La pente de la partie linéaire OA représente le **module d'Young (E)** exprimé en MPa ou en GPa, appelé aussi module d'élasticité. On appelle **loi de Hooke** la relation

$$\sigma_{\text{élastique}} = E * \varepsilon_{\text{élastique}}$$

La contrainte à laquelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

$$\delta = \frac{F}{S}$$

Avec : - δ : Contrainte à la rupture.

- S : Section de l'éprouvette.

- F : La force d'étirement.

L'allongement à la rupture correspondant est exprimé en %, selon la formule suivante :

$$\varepsilon \% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Avec : - ε : Allongement à la rupture.

- L : Longueur finale de l'éprouvette.

- L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette.

La photo de la machine de traction utilisée est illustrée sur la **Figure 8**.

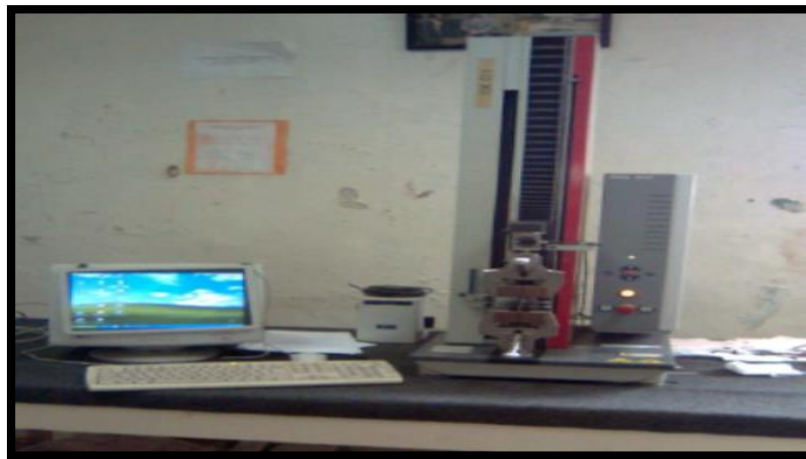


Figure 8 : Photo de la machine de traction utilisée.

II.6.6. Préparation des mélanges par extrusion

Cinq formulations à base de Poly acide lactique, de polypropylène, et de MAH, ont été préparées. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une mini-extrudeuse bis-vis co-rotative connectée à une presse à injection, la température est de 180 °C. Tous les échantillons sont produits avec une même vitesse de rotation (50 tr/min) et le temps de séjour est de 8 min. par la suite, nano-TiO₂ est ajouté aux mélanges, et mélangé pendant 3 min supplémentaire. Nous Obtenons ainsi des extrudats PP/PLA, PP/PLA/MAH et PP/PLA/MAH/TiO₂. Mais on pas préparé les films désirer à cause de cette pandémie (COVID-19).

Les compositions massiques de différentes formulations sont présentées dans le tableau3 :

Formulation	PP/PLA	PP/PLA/MAH/TiO ₂				
Ingrédients	F0 (g)	F1(g)	F2 (g)	F3(g)	F4(g)	F5(g)
PP	8	7,92	7,87	7,82	7,77	7,72
PLA	2	2	2	2	2	2
MAH	-	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
TiO ₂	-	0	0,05	0,1	0,15	0,2

Tableau3 : Les compositions massiques de différentes formulations.

F0 = Formulation avec 20% de PLA et 80% de PP.

F1 = Formulation avec 20% de PLA ; 79,2% de PP et 0,8% de MAH.

F2 = Formulation avec 20% de PLA ; 78,7% de PP ; 0,8% de MAH et 0,5% de TiO₂.

F3 = Formulation avec 20% de PLA ; 78,2% de PP ; 0,8% de MAH et 1% de TiO₂.

F4= Formulation avec 20% de PLA ; 77,7% de PP ; 0,8% de MAH et 1,5% de TiO₂.

F5= Formulation avec 20% de PLA ; 77,2% de PP ; 0,8% de MAH et 2% de TiO₂.



Figure 9 : Photos de la mini extrudeuse.

Références de chapitre II

Références bibliographiques**Chapitre II**

- [1]: C. Koning, *Prog. Polym. Sci.* 23, 707–723. (1998).
- [2]: D. R. PAUL, J. W. BARLOW, *Expos Confer, Chicago*, 1979.
- [3]: W. J. WORK, K. HORIE. « Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials, *Pure Appl. chem.* Vol. 76, 2004.
- [4]: M. Nobelen. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine*, 2006.
- [5]: M. Fontanille, J.P. Vairon, *Tech. Ing.*, A 3040-4, 1996.
- [6]: D. Ramiro, G. Gabriel, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozzi, *Polym*, 0 42, 7831, 2001.
- [7]: M. Fontanille, Y. Gnanou. « Techniques de l'Ingénieur ». A 3042, 2002.
- [8]: R. Shanks, J. Li, L. Yu, *J. Polym*, 41, 2133-2139, 2000.
- [9]: R. Greco, G. Mucciarielloand, G.Ragosta, *J. Material Sci*, 15, 845-853, 1980.
- [10]: X. Zhou and J. Hay, *J. Polym*, 34, 4710-4716, 1993.
- [11]: S. Daroudrani, C. Park and M. Kortschot, *J. Polym. Eng. Sci*, 38, 1205-1215, 1998.
- [12]: M. Grigorova and M. Milhailov, *J. App. Polym. Sci*, 62, 721-726, 1996.
- [13]: T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, *J. Colloid. Interface. Sci*, 259(1): p. 43-52. 2003.
- [14]: Y. Combres. « Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages ». Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition, 1997.
- [15]: T. Goudjil. « Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque ». Mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [16]: Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, *J. Europ Ceramic Society*, 24, 1389, (2004).
- [17]: H. Zhang, J.F. Banfield. « Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles ». *Geochemical Transactions* 4, 20, (2003).
- [18]: M. Ch. Benachour. « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs ». Mémoire magister, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [19]: M. Landmann, E. Rauls, and W.G. Schmidt, *J. Phys: Condensed Matter*. 24(19): p. 195-503, 2012.

- [20]: H. Bensouyad. « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructures d'oxyde de titane (TiO₂) dopées et non dopées avec le ZrO₂ et le ZnO₂, obtenus par voie sol-gel. Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2011).
- [21]: R. AZOUANI. « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible». Thèse de doctorat, université Paris, (2009).
- [22]: H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukhedaden. « Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel». *Afrique Science*, 10(1), 10 (2014).
- [23]: Dianlu Jiang. « Studies of photocatalytic processer at nanoporous TiO₂ film electrodes by photoelectrochemical techniques and development of a novel methodology for rapid determination of chemical oxygen demand». Thèse de doctorat, université Griffith, (2004).
- [24]: M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environ Appl of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev*, 95, 69, (1995).
- [25]: K. Rajeshwar. « *Photoelectrochemistry and the environment*». *Applied Electrochemistry*, 25, 1067 (1995).
- [26]: U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel. « Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies». *Nature*, 395, 583, (1998).
- [27]: A. Weir, et al, *Environ Sci. Technol*, 46(4): p. 2242-2250, 2012.
- [28]: G. Pfaff, and P. Reynders, *Chem. Rev.* 99(7): p. 1963-1982, 1999.
- [29]: J.H. Braun, A. Baidins, and R.E. Marganski, *Rev.Progr. Org Coatings*, 20(2): p. 105-138, 1992.
- [30]: Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, *Nano Energy*. 2(5): p. 1031-1045, 2013.
- [31]: M.D. Newman, M. Stotland, and J.I. Ellis, *J. Amer. Acad. Dermatol*, 61(4): p. 685-692, 2009.
- [32]: J. Labille, et al, *Environ Pollut.* 158: p. 3482 - 3489, 2010.
- [33]: H.F. Krug, and P. Wick, *Nanotoxicology: An Interdisciplinary Challenge, Angew. Chem., Int. 50(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.)*: p. 1260-1278. Ed., 2011.
- [34]: V. Brezova, et al, Photoinduced electron transfer between C70 fullerene and 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine studied by electron paramagnetic resonance 165, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 56: p. 2729 - 2739, 2000.
- [35]: L. Miao, Z. Qiu, W. Yang, T. Ikehara, *React Funct Polym*; 68:446-57, 2008.

- [36]: X. Wang, Z. Chen, X. Chen, J. Pan, K. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*; 117:838–48, **2010**.
- [37]: A. Bianco, M. Calderone, I. Cacciotti, *Mater. Sci. Eng. C*; 33:1067–77, **2013**.
- [38]: R. Pietro, B. Vetrano, D. Acierno, M. Mauro, *Polym. Compos*; 34:1460–70, **2012**.
- [39]: P. Scarfato, A. Dominico, R. Pietro, *Polym. Compos*; 16, **2015**.
- [40]: B. Bittmann, R. Bouza, L. Barral, M. Castro-Lopez, S. Dopico-Garcia, *Polym Compos*; 36:2051–8, **2015**.
- [41]: S. K. Esthappan, S. K. Kuttappan, R. Joseph, *Materials and Design*, Vol.37, p 537–542, **2012**.
- [42]: Md. F. Mina, S. Seema, R. Matin, Md. J. Rahaman, *Polym. Degrad. Stab*, Vol.94, p 183–188, **2009**.
- [43]: A. H. Bhuiyan, M. F. Mina, S. Seema, M. M. Khan, *J. Polym. Res*, Vol. 18, p 1073-1079, **2011**.
- [44]: S. K. Esthappan, S. K. Kuttappan, R. Joseph, *Polym. Degrad. Stab*, Vol.97, p615–620, **2012**.
- [45]: S. Wacharawichanant, S. Thongyai, T. Siripattanasak, T. Tipsri, *J. Polym. Iranian*, Vol 18, p607-616, **2009**.
- [46]: T. P. Selvin, J. Kuruvilla, T. Sabu, *Materials. Lett*, Vol.58, p 281–289, **2004**.
- [47] : C. Serrano, J. A. Ressoa, E. M. Vallés, *Polym. Inter*, Vol.61, p 1655–1665, **2012**.
- [48] : M. Altan, H. Yildirim, A. Uysal, *J. Online. Sci Technol*, Vol.1, p 25-30, **2011**.
- [49]: C. K. Huang, F. S. Cheng, *Internat Polym Proces*, Vol. 24, p15-25, **2009**.
- [50]: D. Li, Y. You, R. Li, X Deng, *J. Reinforc Plast. Compos*, Vol.32, p 1807-1820, **2013**.
- [51]: M. Altan, H. Yildirim, *J. Material. Sci. Technol*, Vol.28, p 686–692, **2012**.
- [52]: M. Altan, H. Yildirim, *World Academy of Sci. Eng. Technol*, Vol.4, p252-257, **2010**.
- [53]: V. Siracusa, P. Rocculi, *Catania, Italy, Trends in Food Sci & Technol*, pp. 634-643, **2008**.
- [54]: J.M. Raquez, Y. Habibi, *Mons, Belgium, Progress in Plumer Sci*, pp. 1504-1542, **2013**.
- [55]: N. Nakayama, T. Hahashi, *Polym. Degrad. Stab. Japan*, pp.1255-1264, **2007**.
- [56]: R. T. Kamand, A. K. Ali. Article: « Preparation of modified-TiO₂/PLA nanocomposite films: Micromorphology, photo-degradability and antibacterial studies». Published Online: 15 December 2017, Cite as: AIP Conference Proceedings 1914, 070009 (**2017**).
- [57]: F. Shiyi, Z. Feng, A. Saeed, L. Yaowen. Article: Physico-Mechanical and Antibacterial Properties of PLA/TiO₂ Composite Materials Synthesized via Electrospinning and Solution Casting Processes, *Coatings*, 9, 525; 2019, p-17, **2019**.

[58]: F. Carmen, O. Almudena, T.U. Maria, A. Eduardo, C. Daniel, A. Z. Paula, *Art. Materials sci. Eng: C* v.57. P.314-320. (2015).

[59]: N. Norio, H. Toyoharu, *Art. Polym. Degrad. Stab*, V 92. P, 1255-1264. (2007).

[60]: D. A. REECE. « Development Of Conducting Polymers For Separations ». Thèse de Doctorat, Université de Wollongong - New South Wales, Australie, 2010.

[61]: N. A. SANTOS, M. L. A. TAVARES, R. ROSENHAIM, F. C. SILVA, V. J. Jr. FERNANDES, I. M. G. SANTOS et A. G. SOUZA, *J. Thermal Analy. Calorim*, Vol. 87, 2007.

[62]: S. CARAYON. « Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI ». Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, France, 2005.

[63]: S. LASMI. « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silic». Université setif-1, 2014.

CHAPTER I

**Elaborations des échantillons et les
techniques de caractérisations**

**Chapitre III : Elaborations des échantillons et les techniques de
caractérisations.**

**Résistance aux UV et propriétés de barrière à l'eau des films
biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ pour
l'emballage**

Qian Jiang ^[1, 2] | Xin Pei ^[1] | Liwei Wu ^[1, 2, 3] | Ting-Ting Li ^[1, 2, 3] | Jia-Horng Lin ^[3, 4, 5, 6, 7]

Open Project Program of Fujian Key Laboratory of Novel Functional Fibers and
Materials, Natural Science Foundation of Tianjin City, National Natural Science
Foundation of China, Tianjin Municipal Education Committee

Article type:

Research article

Article history:

Received 13 October 2017

Accepted 3 March 2018

Keywords:

Hybrid biocomposite

Melt-blending process,

Nano-TiO₂,

UV resistance,

Water barrier property

INTRODUCTION

Les films plastiques utilisés comme matériaux d'ingénierie d'emballage sont généralement composés de polymères synthétiques en raison du fait que les polymères synthétiques ont un faible coût de production, une grande endurance et une formation efficace. Les déchets plastiques ne peuvent pas être décomposés et causer des pollutions, par conséquent, une prise de conscience croissante sur la protection de l'environnement restreint le développement des plastiques synthétiques. En raison de leur variété limitée et de leur coût élevé, les plastiques biodégradables disponibles sur le marché ne peuvent remplacer les polymères synthétiques. En raison des propriétés mécaniques, physiques, optiques et rhéologiques uniques, les biocomposites hybridés mènent à une tendance de recherche populaire et à une solution aux déchets plastiques qui ne peuvent pas se décomposer [1, 5].

Les biocomposites hybridés sont composés de plastiques synthétiques traditionnels, de plastiques biodégradables et de nanocharges utilisant un procédé de fusion. Ce procédé rend les mélanges avec une propriété dégradable et rend également les avantages des polymères complémentaires. De plus, l'utilisation de remplisseurs de qualité nano fournit aux matrices de polymères de nouvelles fonctions, formant ainsi des biocomposites fonctionnels, ce qui souligne l'importance du développement [6, 8].

L'acide polylactique (PLA) est un polymère biodégradable qui a été largement utilisé dans le domaine du génie tissulaire, du système d'administration des médicaments et des dispositifs orthopédiques. Par rapport aux polymères synthétiques, le PLA a une plus grande rigidité et une plus grande résistance à la traction, mais une plus grande fragilité, une plus faible performance de barrière et une plus faible résistance à la chaleur.

En outre, le polypropylène (PP) a une faible densité, et les caractéristiques d'un léger, avirulence, étant sans odeur, bonne propriété mécanique, haute résistance à la friction, bonne résistance chimique, et une grande résistance à l'humidité. Le PP a des sources abondantes, un prix bas et des propriétés adaptatives, ce qui en fait un excellent candidat pour les membranes et les films composites. Cependant, le PP est classé dans les plastiques non biodégradables et ses déchets ont une influence négative sur l'environnement.

Le polypropylène et le PLA sont mélangés afin d'améliorer la biodégradabilité du mélange de polymères et d'obtenir les avantages des deux matériaux [4,5]. Par contre, la majorité des mélanges de polymères présentent un inconvénient à être non miscibles, et les

mélanges de PP/PLA sont des exemples typiques. Il existe une différence de polarité particulièrement importante entre le PP et le PLA, qui est illustrée par l'expérience menée par Hamad et coll [6]. Ils ont élaboré des composites PP/PLA sans l'ajout d'un compatibilisant, les résultats obtenus sont basés sur les propriétés mécaniques et rhéologiques.

Kim et al. Ont utilisé du méthacrylate de glycidyle (GMA) comme compatibilisant pour les mélanges de PLA/LDPE. Les résultats des tests ont montré que l'ajout de GMA diminuait la taille de la phase dispersée. En particulier, un rapport PLA/LDPE de 20/80 a augmenté la résistance maximale à la traction des composites de 18 % [9].

De plus, **Yoo et al.** Ont utilisé l'anhydride polypropylène-g-maléique (PP-g-MAH) et l'anhydride styrène-éthylène-butylène-styrène-g-maléique (SEBS-g-MAH) séparément comme compatibilisant avec une tentative d'améliorer la compatibilité interfaciale d'un mélange 80/20 PP/PLA. Les résultats des essais ont indiqué que l'utilisation de PP-g-MAH améliore la résistance à la traction des composites, tandis que l'utilisation de SEBS-g-MAH augmente la résistance aux chocs [10]. Dans les littératures, les chercheurs ont utilisé l'anhydride maléique (MAH) comme compatibilisant. Le monomère d'anhydride maléique est plus polaire que les autres monomères et le compatibilisant greffe d'anhydride maléique donne au matériau une polarité et une réactivité élevées en incorporant un groupe réactif fortement polaire [6, 9, 10].

En outre, une augmentation drastique des émissions de CO₂ a affaibli la sphère de l'ozone, permettant aux rayons UV d'atteindre la terre dans une plus grande mesure. Les ondes moyennes d'UVB (280-320 nm) représentent 1,5 % du rayonnement solaire et sont une cause majeure de la présence de cancer de la peau, de cataracte et d'une détérioration du système immunitaire du corps humain [11]. Le dioxyde de titane rutile sans toxine et sans odeur a une bonne efficacité de protection contre les UVB, et il ne se décompose pas et ne décolore pas après avoir absorbé les rayons UV, ce qui présente un effet de coupe UV durable [12].

Yang et al. Ont ajouté du TiO₂ aux films et aux tissus en plastique comme additif bloquant les UV, examinant le mécanisme de blindage UV. Indépendamment de la taille des particules, toutes les particules de TiO₂ pourraient fonctionner comme un additif bloquant les UV fonctionnant principalement par absorption UV [13].

Man et al. Ont produit des films composites épais poly (acide lactique)/anatase-dioxyde de titane (PLA/A-TiO₂) et des films composites minces PLA/rutile-TiO₂ (PLA/R-TiO₂). Pour les pellicules minces, R-TiO₂ avait un effet de protection UV. Pour les pellicules épaisses, les particules R-TiO₂ et A-TiO₂ avaient une efficacité de coupe UV [14]. **Erdem et al.** Ont étudié les effets des particules de nano-TiO₂ sur les propriétés structurales et anti-UV des filaments textiles en PP. Les résultats des tests ont montré que la structure et les propriétés mécaniques des filaments nanocomposites ont été légèrement affectées par l'ajout de nano-TiO₂, et les filaments nanocomposites ont montré une excellente protection UV après la mise en œuvre du traitement nano-TiO₂ [15].

En résumé, aucune étude n'a été réalisée sur la production de films biocomposites hybridés fonctionnels utilisant des mélanges PP/PLA et des particules de TiO₂ découpées aux UV. Par conséquent, dans cette étude, les poudres de dioxyde de titane rutile ayant un diamètre de 100 nm, PP et PLA sont utilisées pour produire des films biocomposites hybridés non toxiques et inoffensifs avec une résistance aux UV. Le rapport PP/PLA optimal de 80/20 est utilisé pour avoir une meilleure formation de film dans cette étude basée sur les résultats d'études précédentes [7, 10, 16, 17]. De plus, le MAH est utilisé comme compatibilisant et le paramètre optimal de 0,8 % en poids est basé sur notre étude précédente [18].

Enfin, la nano-TiO₂ de type rutile est ajoutée afin d'avoir les films biocomposites hybridés résistants aux UV, dont les propriétés mécaniques, propriétés de barrière à l'eau, propriétés thermique et la transmission des UV sont ensuite étudiées. Les films biocomposites hybrides fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ élaborés sont donc un excellent matériau pour l'utilisation dans le domaine d'emballage.

III.1. EXPÉRIMENTAL**III.1.1. Matériaux**

Le polypropylène, Youngsox 1080, produit par Formosa Plastics Corporation, à Taiwan. C'est un homopolymère avec un indice de fusion de 10 g/10 min et la température de transition est de 10°C, il a été utilisé comme matrice. L'acide polylactique (grade 4032D) d'une densité de 1,24 g/cm³ produit par Nature Works, aux États-Unis. La température de transition vitreuse est de 57,8 °C, elle a été utilisée comme phase de dispersion. L'anhydride maléique (MAH ; AR, >99,0 % [GC]) a été utilisé comme compatibilisant, fourni par Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd, Chine. Le dioxyde de titane (nano-TiO₂ ; Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd) a une taille de particule de 100 nm, base de métal de 99,8 %, utilisé comme additif anti-UV. Avant le mélange à chaud, tous les matériaux ont été séchés pendant 12 heures à 80 °C dans un four à vide.

III.1.2. Préparation des échantillons

Le polypropylène, le PLA et le MAH (0,8 % en poids) sont mélangés. Les mélanges sont infusés dans un mélangeur continu à deux vis à 200 °C, mélangés pendant 5 minutes à une vitesse de rotation de 130 tr/min. Par la suite, nano-TiO₂ (0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 % en poids) est ajouté aux mélanges. Après 03 minutes, les mélanges sont retirés et placés dans un moule placé horizontalement dans une machine à presse chaude pendant 5 minutes sous une pression de 20 MPa à 160 °C. Le moule est retiré et refroidi à la température ambiante. Les films ainsi obtenus d'une épaisseur de 15030 µm.

III.1.3. Caractérisation**III.1.3.1. Test de traction**

Il s'agit probablement de l'essai mécanique le plus courant et le plus élémentaire permettant d'obtenir les caractéristiques de base du matériau étudié.

Ces essais sont réalisés sur une presse de traction de marque (HT-2402 ; HungTa Instrument, Taïwanet) en accord avec la norme ASTM D882. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 10 mm.min⁻¹. Une quantité minimale de 08 échantillons par matériau.

III.1.3.2. La morphologie

La microscopie électronique à balayage est une méthode exploitant les interactions électrons/matière et permettant d'obtenir des clichés de très haute résolution. La technique consiste à projeter un faisceau d'électrons avec un canon et d'en balayer la surface de l'échantillon. Des détecteurs sont placés à proximité de la surface et analysent les électrons émis par l'échantillon.

Le microscope électronique utilisé est Quanta 200 FEG de la marque FEI™ Company.

Les faciès de rupture ont été obtenus en cryofracture et leur surface a été métallisée avec un fil de carbone par un métaliseur Balzers CED030. Les conditions d'observation sont précisées sur les clichés mais présentent en commun une tension du canon de 12,5 kV et une distance d'observation d'environ 10 mm.

III.1.3.3. Analyses thermiques

➤ Analyse thermique ATG/DTG

Les échantillons analysés sont placés dans des nacelles dans un appareillage de type (NETZSCH TG209F3, Allemagne). Ces nacelles sont ensuite introduites dans un four permettant de soumettre les échantillons à des cycles de température (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de ces masses. Les échantillons ont été soumis à une rampe en température de 30°C à 600°C, réalisée sous un flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

➤ Analyse calorimétrique à balayage (DSC)

L'appareillage utilisé est constitué de deux fours dont chacun contient une capsule. L'une vide sert de référence et l'autre renferme le matériau à analyser. La température de consigne est en permanence identique dans les deux fours. La grandeur mesurée est la différence des flux de chaleur délivrés à chaque capsule pour maintenir la température de consigne. Généralement cette dernière est une fonction linéaire du temps, on parle alors de rampe en température. Afin d'éviter toute réaction parasite, les essais sont presque toujours réalisés sous un flux de gaz inerte (azote ou argon).

Cette technique, particulièrement adaptée pour l'étude des polymères, permet d'analyser les différentes transitions de phase telles que les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c , de fusion T_f mais aussi les enthalpies de réaction (ΔH_f fusion, ΔH_c cristallisation) et d'autres phénomènes plus complexes.

Le matériel utilisé est un calorimètre Diamond DSC de marque NETZSCH DSC200F3, Allemagne. La masse des échantillons introduits dans les capsules est comprise entre 5 et 10 mg, et les rampes de température sont effectuées à une vitesse de 20 °C.min⁻¹.

III.1.3.4. Résistance aux UV

Les angles de contact de l'eau des films biocomposites hybridés ont été mesurés à l'aide d'un dispositif de mesure d'angle de contact JC2000DM (Shanghai Zhongchen Digital Technology Apparatus Co., Ltd). La valeur moyenne de cinq positions différentes sur les surfaces a été prise comme angle de contact avec l'eau.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. L'analyse morphologique

Les **figures 1a, 1b** représentent les films composites PP/PLA et les films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH, respectivement. En comparant les deux figures, la **figure 1a** montre une répartition inégale des particules de PLA. De plus, il y a une plus grande zone où les particules ne sont pas dispersées dans la matrice PP, ce qui indique une mauvaise adhésion interfaciale

Les images MEB ont été élucidées à l'aide du logiciel d'analyse d'images, et les distributions de diamètre ont été calculées et présentées à la **figure 2**. D'après la **figure 2a**, sans l'ajout de MAH, la taille des particules de PLA se situe entre 1 et 9 µm, avec une taille moyenne de 4,47 µm. Tend dit que la **figure 2b** montre que l'ajout du MAH entraîne une réaction entre les molécules de PP et le carbone du groupe carbonyle du MAH, ce qui entraîne la présence du PP-g-MAH. PP est compatible avec le PP-g-MAH. [19–23] La liaison chimique causée par les réactions améliore encore la compatibilité interfaciale, renforçant ainsi la force interfaciale entre le PP et le PLA.

La **figure 1b** montre une bonne dispersion des particules de PLA et une plus grande zone où le PLA est dispersé dans le PP. Cela explique la plus grande viscosité du PP par rapport à celle du PLA, ce qui entraîne une plus grande diminution de la taille des gouttelettes de PLA dans les mélanges. En effet, un rapport des viscosités supérieures à 1 ($\eta_{PP}/\eta_{PLA} > 1$) conduit à une morphologie fine des gouttelettes [3]. De même, la **figure 2b** présente une distribution de diamètre de particules plus uniforme que la **figure 2a**. La distribution des particules se situe entre 1,5 et 6 µm et la taille moyenne des particules est de 3,72 µm, ce qui est beaucoup plus

petite que la taille des particules de PLA sans l'ajout d'un compatibilisant. Comme indiqué, la diminution de la taille de la phase dispersée et la valeur la plus élevée de la polydispersité de la taille des gouttelettes dans les mélanges compatibilisés correspondent à l'effet de compatibilisant MAH sur l'interaction entre les phases, ce qui a pour l'effet de réduction de la taille des gouttelettes et d'accroître leur polydispersion. [3].

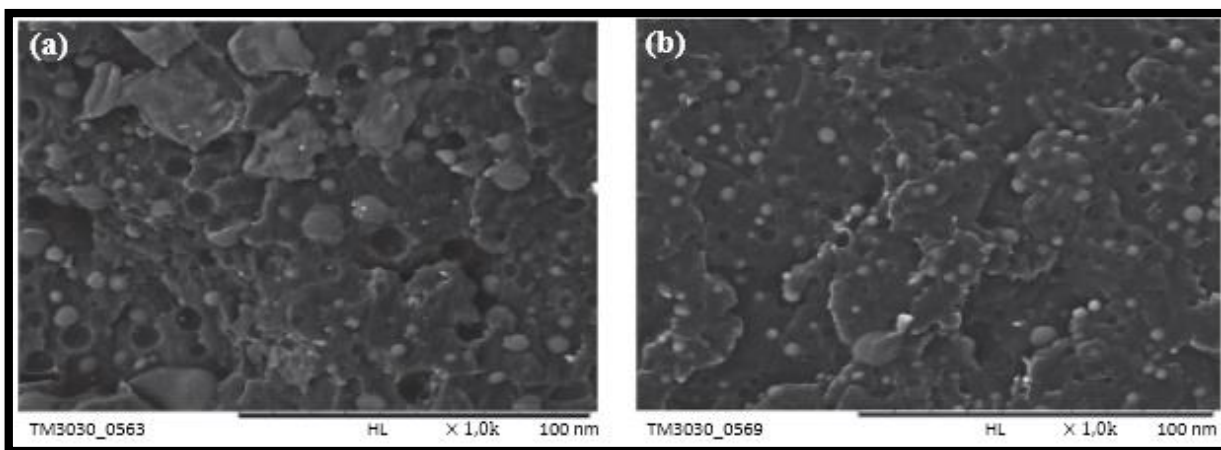


Figure 1 : Images par microscopie électronique à balayage (1000) de surfaces fracturées de (a) films composites PP/PLA et (b) films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH.

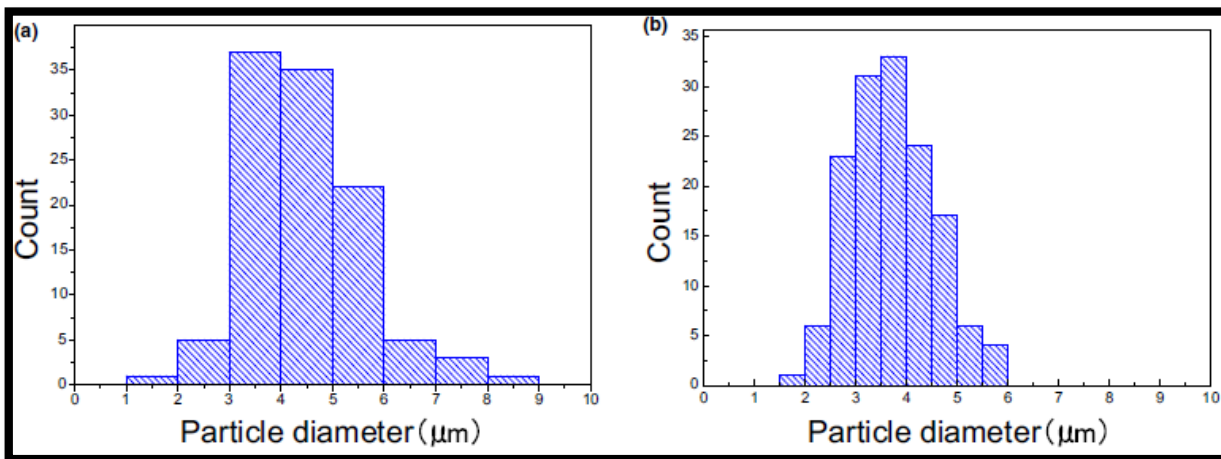


Figure 2 : Distribution du diamètre des particules de PLA dans : (a) les films composites PP/PLA et (b) les films biocomposites hybrides PP/PLA/MAH.

III.2.2. Test de traction

Les figures 3 et 4 représentent les diagrammes de contrainte-déformation et les graphiques à colonnes pour les films composites PP/PLA et les films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH. Les données détaillées sont résumées dans le tableau 1. La résistance à la

traction et le module d'élasticité des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH sont plus élevés à 100 % - 140 % comparant à ceux des films composites PP/PLA.

La figure 4 montre qu'il existe un coefficient de variation plus important de la résistance à la traction des films composites PP/PLA, ce qui indique une faible compatibilité entre le PP et le PLA, ce qui entraîne une fragilité. Inversement, l'ajout du MAH (compatibilisant) améliore la compatibilité interfaciale entre le PP et le PLA, ainsi les films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH, leurs propriétés mécaniques ont amélioré.

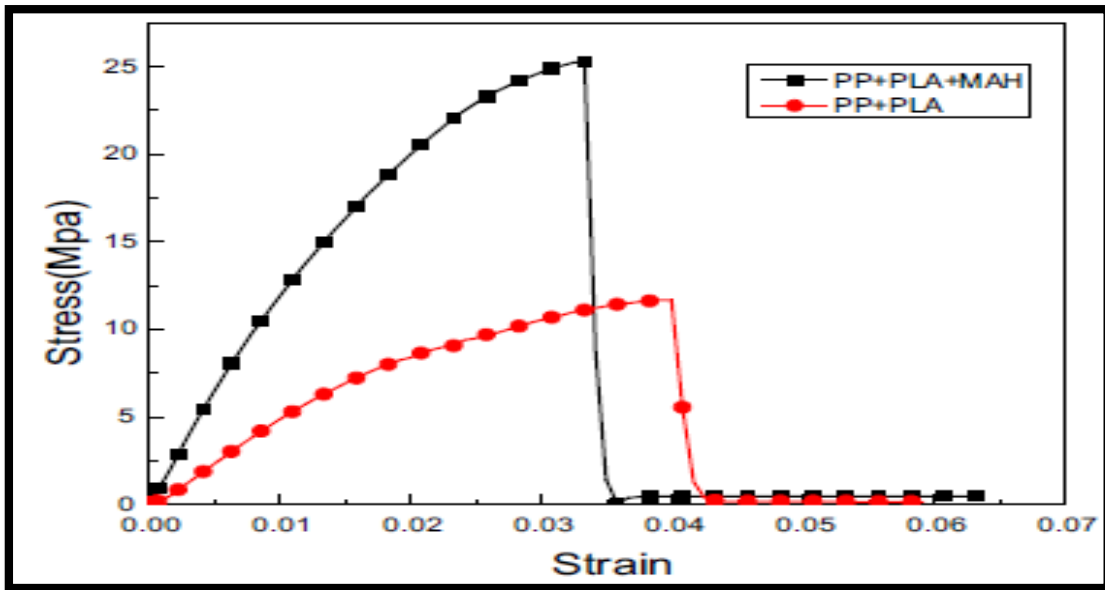


Figure 3 : Courbes de déformation sous contrainte des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH et PP/PLA.

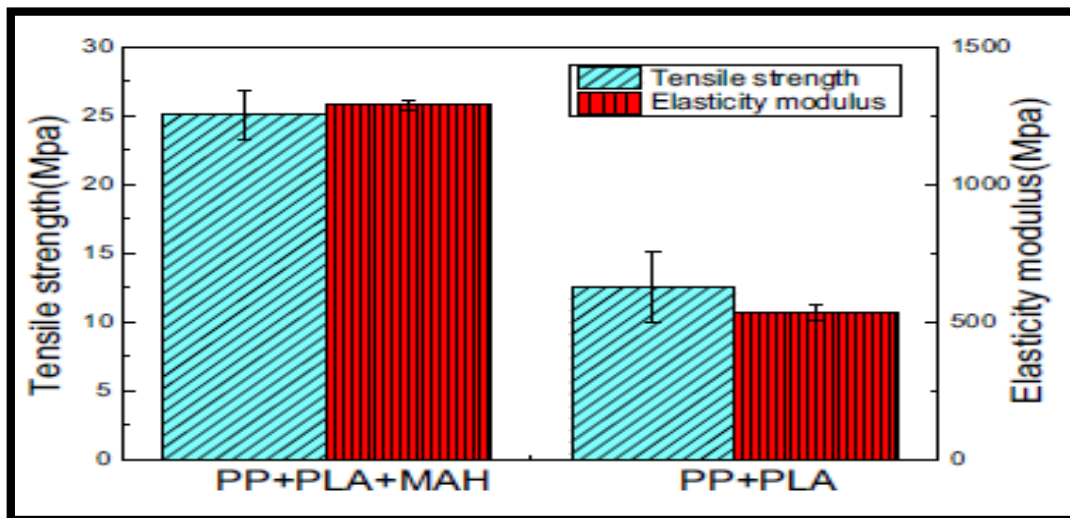


Figure 4 : Diagrammes à colonnes de la résistance à la traction et du module élastique des films composites PP/PLA et des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (MPa)
PP/PLA	12.54	535.95
PP/PLA/MAH/0 wt%TiO ₂	25.07	1 288.73
PP/PLA/MAH/0.5 wt%TiO ₂	28.16	1 383.21
PP/PLA/MAH/1 wt%TiO ₂	30.6	1 689.35
PP/PLA/MAH/1.5 wt%TiO ₂	26.52	1 373.10
PP/PLA/MAH/2 wt%TiO ₂	26.42	1 403.26

Tableau 1 : Propriétés de traction des mélanges PP/PLA et des mélanges PP/PLA/MAH/TiO₂.

Les **figures 5** et **6** sont des tracés en boîtes et des diagrammes de contrainte-déformation des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ liés à la quantité de nano-TiO₂. L'ajout de nano-TiO₂ a une influence positive sur la résistance à la traction et le module élasticité. Plus la quantité de nano-TiO₂ est grande, plus la résistance à la traction et le module élasticité sont élevés. En particulier, la résistance maximale à la traction de 30,62 MPa et le module élasticité maximal de 1 689,01 MPa sont présentés lorsque la quantité de nano-TiO₂ est de 1 % en poids. L'ajout de nano-TiO₂ augmente la résistance à la traction de 22% et le module élasticité de 31%, ce qui est attribué à la taille des particules de nano-TiO₂. Les nanoparticules ont une plus grande surface spécifique. Les atomes de la surface des particules non saturées de nano-TiO₂ peuvent facilement réagir avec les chaînes moléculaires des polymères physiquement ou chimiquement, suggérant une bonne liaison entre les charges et la matrice de polymère quand une quantité appropriée de nano-TiO₂ est ajoutée.

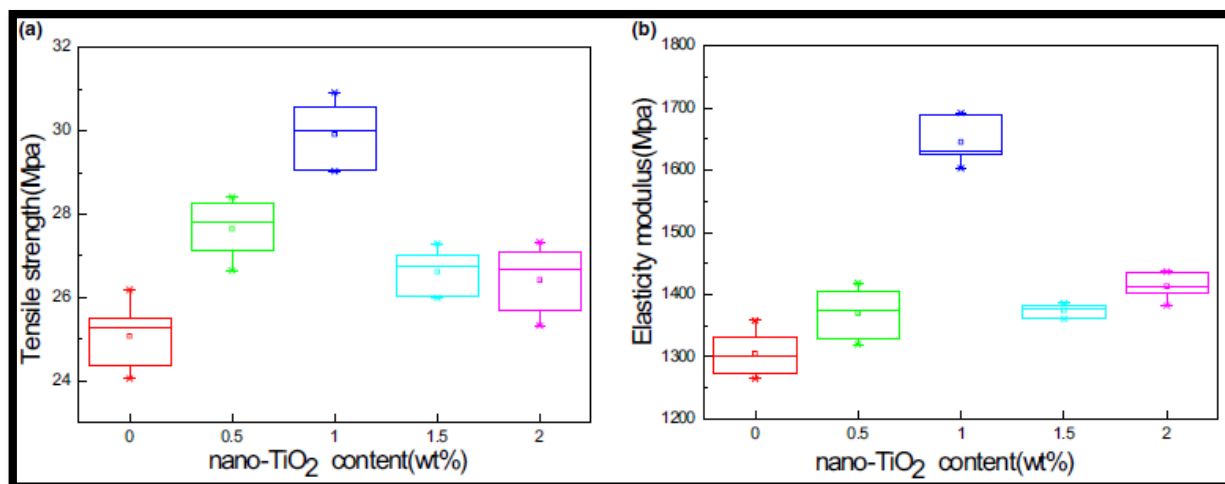


Figure 5 : Diagrammes en boîte de (a) la résistance à la traction et (b) module élasticité des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ en fonction de la quantité de nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids).

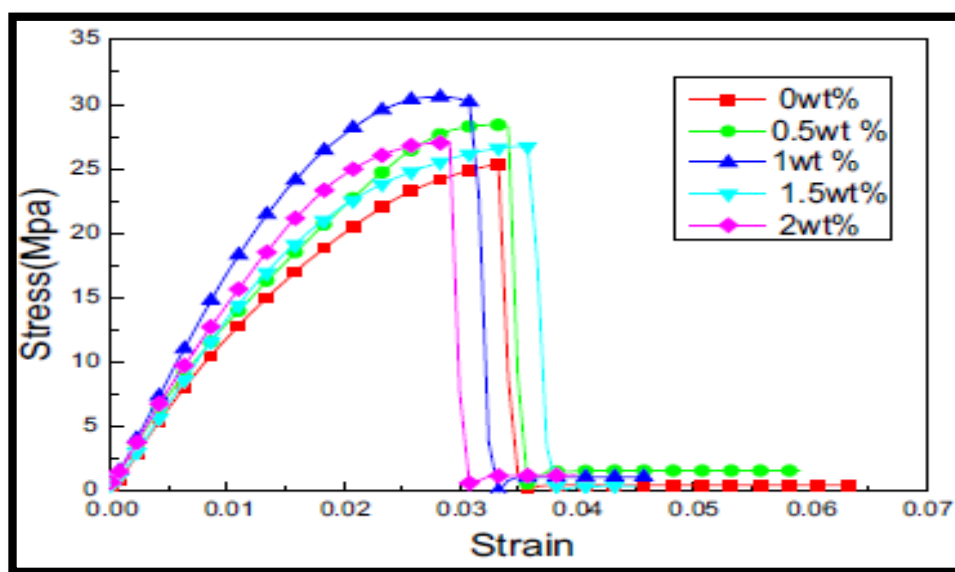


Figure 6 : Courbes de contrainte-déformation typiques des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH/TiO₂ en fonction de la quantité de nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids).

Lorsque les films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH/TiO₂ exercent une contrainte externe, les nanoparticules sont liées à la matrice polymère, causé des déformations locales des films biocomposites hybridés, qui absorbent un niveau d'énergie remarquable et renforcent la résistance à la traction. Néanmoins, une quantité de nano-TiO₂ supérieure à 1 % en poids a une influence négative sur la résistance à la traction et le module élasticité des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂. Une concentration excessive de nano-TiO₂

provoque une agglomération, ce qui diminue la zone de contact entre les nanoparticules et les composites [24, 27].

III.2.3. Analyse thermique

Le comportement de cristallisation des mélanges de biocomposites est évalué en fonction de l'ajout de compatibilisant (MAH) ainsi que de la quantité de la charge (nano-TiO₂). La **figure 7a, b**, respectivement, montre les courbes DSC du deuxième processus de chauffage et du premier processus de refroidissement, dont les données sont résumées dans le **tableau 2**. Le degré de cristallinité (X_c) des échantillons est calculé à l'aide de l'équation [28] suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0 \cdot [1 - (\text{masse \% charge} / 100)]} \times 100 \quad (1)$$

Où $\Delta H = \Delta H_c$ pour les courbes de refroidissement, c'est-à-dire l'enthalpie de cristallisation de l'échantillon, et ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion de la matrice de polymères cristallins à 100 % (201,1 J/g pour PP [29] et 93,0 J/g pour PLA [30] et le taux de remplissage de la masse est le pourcentage de masse totale de MAH et de nano-TiO₂ [29, 31].

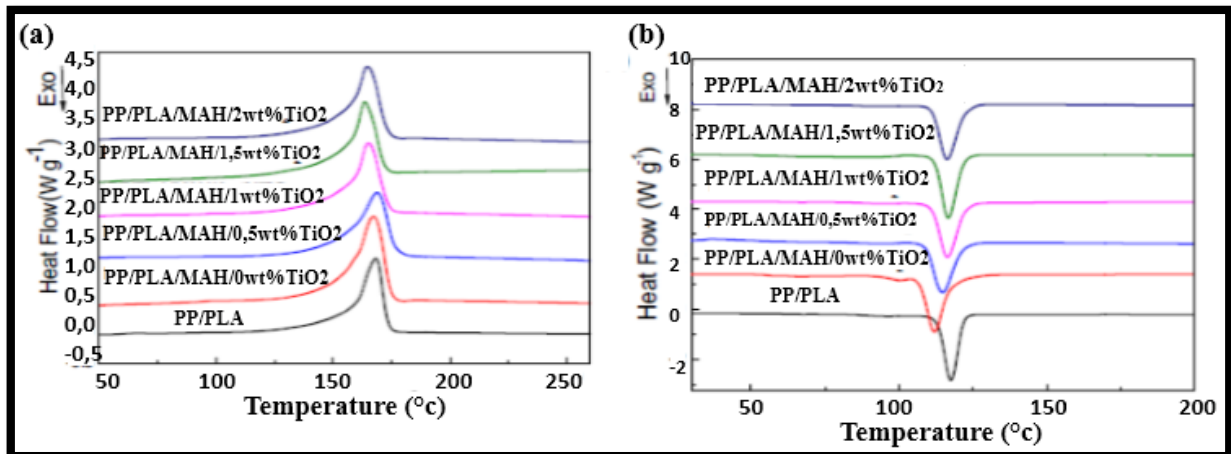


Figure 7 : Thermogrammes DSC de films biocomposites hybrides en termes de (a) deuxième chauffage et (b) premier refroidissement.

Sample	T_g (°C)	T_{mc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP/PLA	97.0	117.3	163.1	99.4	99.1	55.21
PP/PLA/MAH/0 wt%TiO ₂	96.7	111.7	165.3	110.8	111.5	61.62
PP/PLA/MAH/0.5 wt%TiO ₂	97.2	113.9	163.5	102.7	101.3	55.70
PP/PLA/MAH/1 wt%TiO ₂	97.5	114.2	163.4	96.1	94.4	51.65
PP/PLA/MAH/1.5 wt%TiO ₂	97.8	115.4	162.3	99.9	98.2	53.46
PP/PLA/MAH/2 wt%TiO ₂	98.8	115.1	162.7	104.4	103.6	56.11

Tableau 2 : Analyse DSC des mélanges PP/PLA et des mélanges PP/PLA/MAH/TiO₂.

Après l'ajout de MAH et de nano-TiO₂, la température de transition vitreuse (T_g) des films biocomposites fonctionnels hybrides se situe entre 97 et 98 °C, ce qui indique que la T_g ne dépend pas de ces deux facteurs. De plus, leur température de cristallisation se déplace vers la gauche lorsque le MAH est ajouté, ce qui suggère que le MAH améliore le taux de cristallisation et la compatibilité entre le PP et le PLA. Par rapport aux films composites PP/PLA. Cela explique que la recristallisation se produit à l'interface du PP et du PLA avec l'ajout du MAH. En outre, l'augmentation de ΔH_m correspondant reflète que les films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH ont une plus grande résistance à la chaleur.

Cependant, l'ajout de différente composition de nano-TiO₂, a une influence négative sur le degré de cristallinité des films biocomposites fonctionnels hybrides PP/PLA/MAH/nano-TiO₂.

Le TiO₂ de qualité nano peut être facilement dispersé entre les chaînes moléculaires, endommageant et empêchant la formation de la structure régulière des chaînes moléculaires. De plus, la surface de la nano-TiO₂ est constituée d'un grand nombre d'hydroxyle, qui peut réagir avec le carbonyle du PLA pour former une liaison interfaciale forte Ti–O–C. Cela renforce les chaînes moléculaires et entrave leur mobilité, ce qui à son tour empêche la cristallisation [32, 34]. La nano-TiO₂ a un effet limité sur les comportements thermiques du système composite de polymère intégral. Par conséquent, il n'y a pas de différence significative dans la cristallinité lorsque la quantité de nano-TiO₂ augmente de 0 à 2 % en poids.

Les courbes ATG des films biocomposites hybridés sont présentées en **figure 8**. La température de décomposition à 5 % en poids et à 50 % de perte de poids et la température de décomposition maximale (T_{max}) sont résumés dans le **tableau 3**.

D'après la **figure 8**, les courbes de perte de poids de tous les échantillons montrent deux stades de décomposition thermique, soit à une gamme de températures de 340–380 et 380–470 °C, respectivement. En raison de la mauvaise stabilité thermique du PLA, la première plage de température indique le début de la décomposition du PLA. La forte diminution par rapport à 350 °C reflète la décomposition du PP lorsqu'il atteint la température de fusion de la résine PP [35]. Une seconde décomposition rapide a été observée allant de 380 à 470 °C, cela est dû à la décomposition de la phase dispersée du PLA dans la matrice PP causant des vides, ce qui détruit l'intégrité du biocomposite.

D'après les résultats du **tableau 3**, on observe une augmentation de la température de décomposition thermique pour les biocomposites compatibles, ce qui indique que l'ajout du MAH améliore la stabilité du PLA.

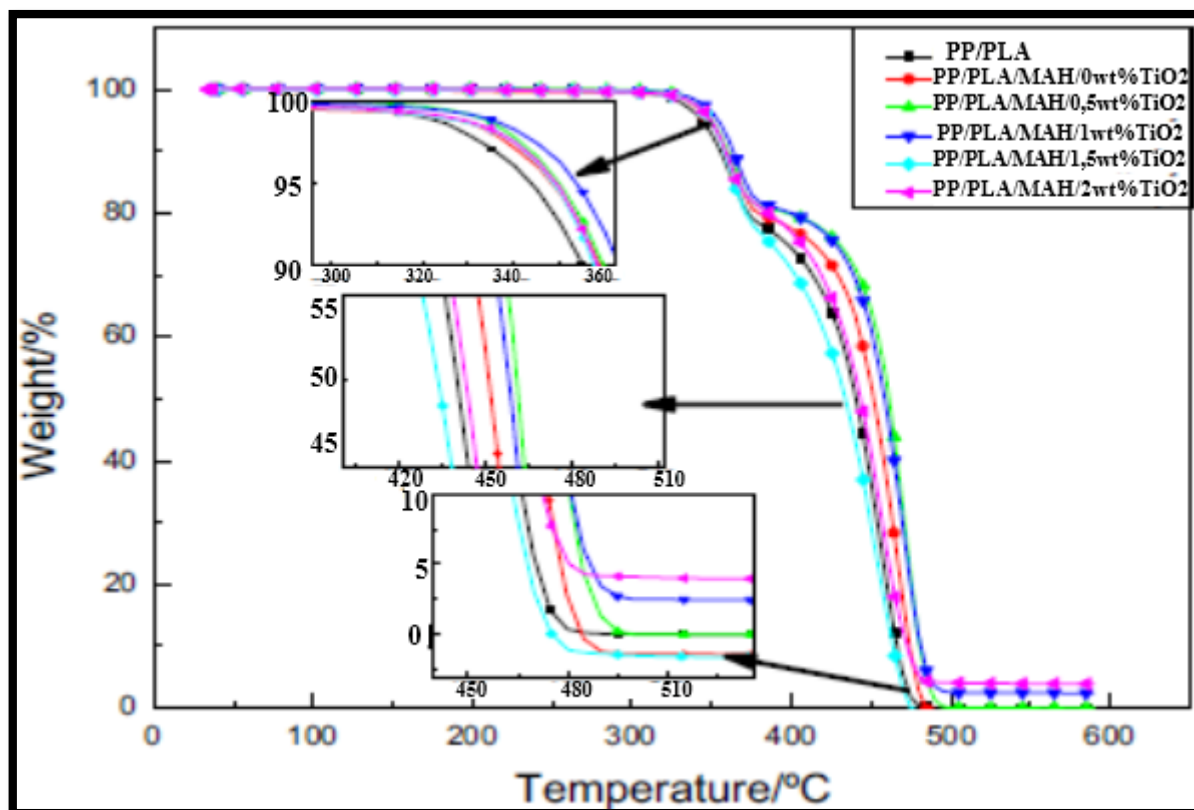


FIGURE 8 : Courbes ATG des films biocomposites hybridés.

Sample	$T_{0.05}$ (°C)	$T_{0.50}$ (°C)	T_{max} (°C)
PP/PLA	344.0	440.5	456.5
PP/PLA/MAH/0 wt%TiO ₂	348.6	451.6	466.6
PP/PLA/MAH/0.5 wt%TiO ₂	350.2	461.0	472.5
PP/PLA/MAH/1 wt%TiO ₂	354.0	458.5	471.0
PP/PLA/MAH/1.5 wt%TiO ₂	349.0	433.9	440.8
PP/PLA/MAH/2 wt%TiO ₂	349.6	443.4	456.3

TABLEAU 3 : Résultats d'analyse TGA des mélanges PP/PLA et des mélanges PP/PLA/MAH/TiO₂.

De plus, la température de décomposition thermique des films augmente avec l'ajout de nano-TiO₂, quelle que soit sa teneur. Cela indique que les particules de TiO₂ ont agi comme une barrière thermique dans les premiers stades de la décomposition thermique [35].

La température de décomposition thermique est relativement plus élevée lorsque la teneur en nano-TiO₂ est de 1 % en poids. Elle coïncide avec le résultat des propriétés mécaniques en **figure 6**, indiquant que la quantité appropriée de nano-TiO₂ limite le mouvement des macromolécules dans le polymère et améliore la stabilité thermique du film [36, 37].

On peut conclure que les films biocomposites présentent une bonne résistance thermique en dessous de 400°C et sont applicables dans le domaine de l'emballage.

III.2.4 .Résistance aux UV

La **figure 9** montre la tendance de la transmission des UVB des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ en fonction de la quantité de nano-TiO₂ et de la hauteur (H) de la source de rayonnement. Lorsque H est petit, la transmission UVB est plus élevée lorsque l'échantillon est exposé à une source de rayonnement à une courte distance. L'augmentation de la quantité de nano-TiO₂ diminue efficacement la transmission UVB. En particulier, lorsque la quantité de nano-TiO₂ dépasse 1 % en poids, la transmission UVB se referme à zéro, ce qui est de loin supérieur à 5 %, une norme requise par les tissus coupés aux UV [38].

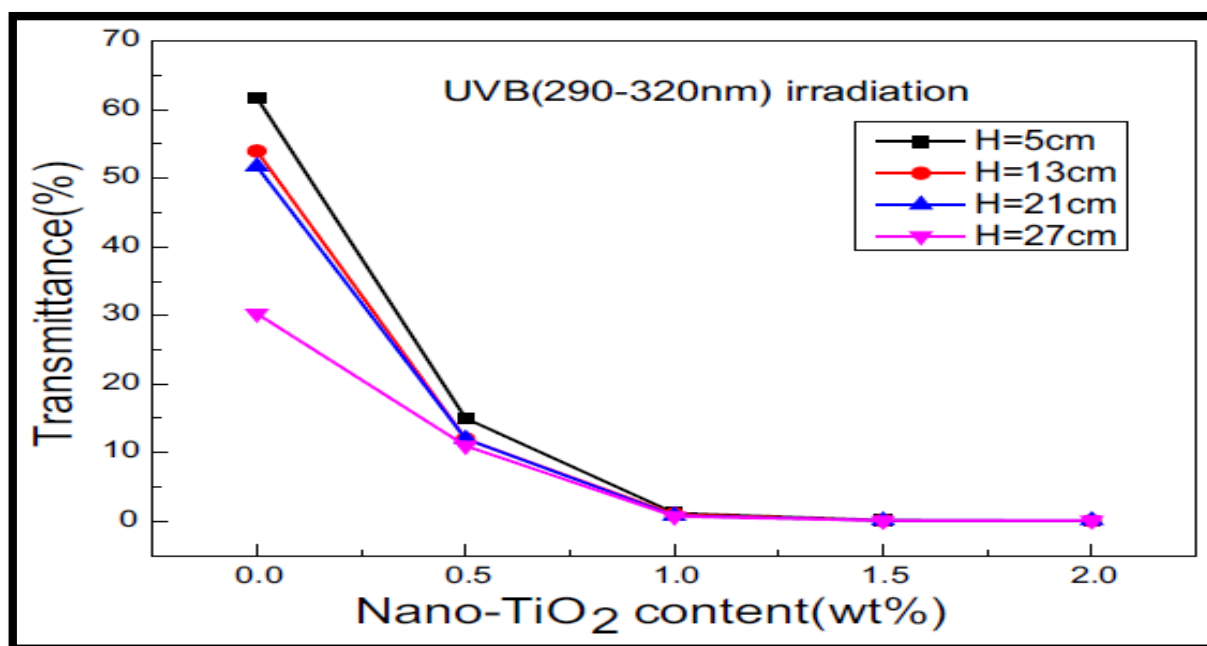


Figure 9 : Facteur de transmission UVB des films biocomposites hybridés

PP/PLA/MAH/TiO₂ par rapport aux teneurs en nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids) et à la hauteur de la source de rayonnement (5, 13, 21 et 27 cm).

Ce résultat suggère que l'utilisation d'une petite quantité de nano-TiO₂ comme additif bloquant les rayons ultraviolets a un effet significatif contre les UVB, ce qui est conforme aux résultats des études précédentes [14, 39, 41]. Les propriétés de traction maximales et la transmission UV de 0 % se produisent lorsque la quantité optimale de nano-TiO₂ est de 1 % en poids. Ensuite, les films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ composés de 1 % en poids de nano-TiO₂ sont exposés à une source de rayonnement UVB pendant 144 heures, puis testés pour leur résistance à la traction. La rétention de la résistance à la traction obtenue est de 84,61%, ce qui est supérieur à une rétention de la résistance à la traction supérieure à 50%, une exigence par un sac tressé en plastique coupe UV après l'exposition aux UV [42]. Cela indique que l'ajout de nano-TiO₂ profite au vieillissement anti-UV.

III.2.5. Propriété de barrière d'eau

La figure 10 montre la tendance de la propriété de barrière d'eau des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH/TiO₂ par rapport à la quantité de nano-TiO₂ (0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 % en poids). L'angle de contact de l'eau correspondant est de 111,3°, 120,3°, 112,7°, 102,8° et 94,5°. Selon la littérature, l'angle de contact du film composite est lié aux propriétés

physico-chimiques du film composite et à la dispersion des nanoparticules [43]. Une quantité appropriée de nano-TiO₂ distribuée uniformément dans la matrice peut augmenter la rugosité de surface des films biocomposite hybridés, qui bloque la pénétration de l'eau et contribue à la résistance à l'eau [44,45]. Ce phénomène est illustré par les films biocomposites hybridés fonctionnels contenant 0 - 0,5 % en poids de nano-TiO₂. 0,5 % en poids de nano-TiO₂ peut être réparti uniformément dans le film biocomposite, augmentant l'angle de contact de l'eau de 10°.

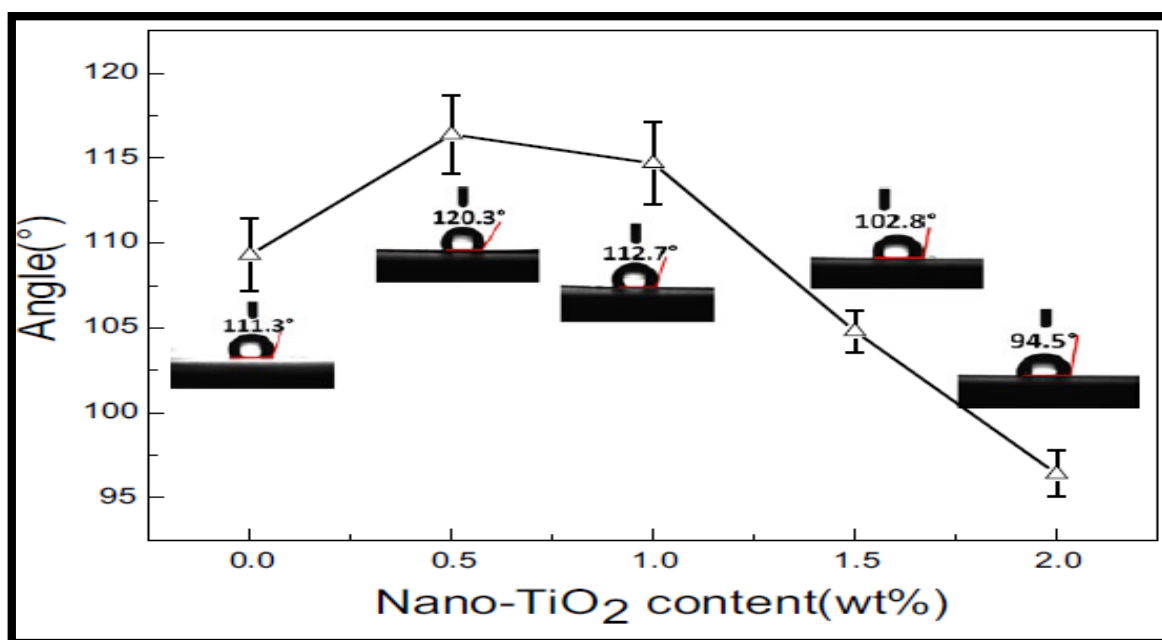


Figure 10 : Variation de l'angle de contact de l'eau dans le film biocomposite hybridé PP/PLA/MAH/TiO₂ par rapport à la teneur en nano-TiO₂ de 0,0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids.

Par la suite, l'augmentation continue en ajoutant la nano-TiO₂ conduisant une agglomération qui diminue l'uniformité des films biocomposites [35]. En plus, l'hydrophilie des matériaux a également une influence sur la propriété la barrière d'eau des films biocomposites [43]. Dans cette étude, les particules de nano-TiO₂ sont hydrophiles, contiennent des groupes hydroxyle et carboxylique, peuvent réagir efficacement avec l'eau, conduisant à une hydrophilie plus élevée. Lorsque la quantité de nano-TiO₂ augmente de 1 à 2 % en poids, l'angle de contact de l'eau diminue continuellement, ce qui fournit aux films biocomposites fonctionnels hybrides une propriété hydrophile. De plus, un ajout de nano-TiO₂ entre 0 et 2 % en poids conduit à un angle de contact avec l'eau qui est toujours supérieur à 90°, ce qui répond à la norme des **films hydrophobe**.

CONCLUSIONS

Cette étude se base sur l'étude des films biocomposite fonctionnels hybrides. PP/PLA (80/20) est utilisé comme matrice et MAH (0,8% en poids) est utilisé comme compatibilisant, et les films de biocomposites hybridés PP/PLA/MAH sont caractérisés par différentes techniques de caractérisation à savoir : la morphologie, test de traction et l'analyse thermique. Les résultats des tests montrent que le MAH améliore la compatibilité interfaciale entre le PP et le PLA, rendant le PP uniformément réparti dans les matrices de PLA et améliorant la cristallinité et la thermostabilité par rapport aux films composites PP/PLA purs, les films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH ont une résistance à la traction et un module élasticité supérieur.

La nano-TiO₂ (0, 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids) est ajoutée comme charge, et les films biocomposites fonctionnels hybrides PP/PLA/MAH/TiO₂ sont caractérisés par différentes analyses tel que test de traction, résistance aux UV, analyse thermique et une analyse de propriété de barrière à l'eau. La quantité optimale de nano-TiO₂ est de 1% en poids, ce qui conduit à une résistance maximale à la traction et au module élasticité des films biocomposites fonctionnels hybrides PP/PLA/TiO₂, qui sont plus grands que ceux des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH.

L'ajout de nano-TiO₂ diminue légèrement la température de cristallisation des mélanges et augmente la température de décomposition thermique. D'après les résultats l'utilisation de nano-TiO₂ améliorer la stabilité thermique du film biocomposite. En comparaison avec les films composites PP/PLA.

De plus, les films biocomposites fonctionnels hybrides de teneur de 1% en poids de nano-TiO₂ présentent une bonne résistance à l'UV et une bonne propriété de barrière à l'eau. On peut conclure que ces biocomposites peuvent être utilisés dans le domaine de l'emballage, protégeant les dommages causés par les rayons UV et l'eau.

Références de chapitre III

Références de l'article

Chapitre III

- [1]: M. Okamoto, B. John, *Prog. Polym. Sci* 38, 1487, **2013**.
- [2]: H. Tian, Z. Tang, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, *Prog. Polym. Sci.* 37(2), 237, **2012**.
- [3]: H. Ebadi-Dehaghani, H. A. Khonakdar, M. Barikani, S. H. Jafari, *Compos. Part B Eng.* 69, 133, **2015**.
- [4]: A. H. Setiawan, *Procedia Chem.* 16, 489, **2015**.
- [5]: N. Ployetchara, P. Suppakul, D. Atong, C. Pechyen, *Energy Procedia*, 56, 201, **2014**.
- [6]: K. Hamad, M. Kaseem, Y. G. Ko, F. Deri, *Polym. Sci. Ser. A*, 56, 812, **2014**.
- [7]: D. H. Park, M. S. Kim, J. H. Yang, D. J. Lee, K. N. Kim, B. K. Hong, W. N. Kim, *Macromol. Res.* 19, 105, **2011**.
- [8]: J. Zeng, K. Li, A. Du, *RSC Adv.* 5, 32546, **2015**.
- [9]: Y. F. Kim, C. N. Choi, Y. D. Kim, K. Y. Lee, M. S. Lee, *Fibers Polym.* 5, 270, **2004**.
- [10]: T. W. Yoo, H. G. Yoon, S. J. Choi, M. S. Kim, Y. H. Kim, W. N. Kim, *Macromol. Res.* 18(6), 583, **2010**.
- [11]: F. R. de Gruijl, H. J. Sterenborg, P. D. Forbes, R. E. Davies, C. Cole, G. Kelfkens, H. van Weelden, H. Slaper, J. C. van der Leun, *Cancer Res.* 53(1), 53, **1993**.
- [12]: F. Grant, *Rev. Mod. Phys.* 31, 646, **1959**.
- [13]: H. Yang, S. Zhu, N. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 3201, **2004**.
- [14]: C. Man, C. Zhang, Y. Liu, W. Wang, W. Ren, L. Jiang, F. Reisdorffer, T. P. Nguyen, Y. Dan, *Polym. Degrad. Stabil.* 97, 856, **2012**.
- [15]: Y. C. Zhang, Z. F. Zhu, H. Y. Wu, Y. P. Qiu, in *Materials Science Forum* (Ed.: F. H. Wohlbiel), Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 467–470, **2010**.
- [16]: N. Reddy, D. Nama, Y. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 233, **2008**.
- [17]: A. H. Setiawan, F. Aulia, Development of more friendly food packaging materials base on polypropylene through blending with polylacticacid, AIP Conf. Proc., AIP Publishing **2017**.
- [18]: Q. Jiang, X. Pei, L. Wu, J.-H. Lin, T. Li, H. Peng, *Mater. Rev.* in press, **2018**.
- [19]: Q. Li, C. Wu, P. Zhu, *J. Vinyl Addit. Technol.* 17, 260, **2011**.
- [20]: P. Choudhary, S. Mohanty, S. K. Nayak, L. Unnikrishnan, *J. Appl. Polym. Sci.* 121, 3223, **2011**.
- [21]: Z. M. Ishak, W. Chow, T. Takeichi, *Eur. Polym. J.* 44, 1023, **2008**.

- [22]: Y. Phua, W. Chow, Z. Mohd Ishak, *Exp. Polym. Lett.* 7, 340, **2013**.
- [23]: F. Harnnecker, D. dos Santos Rosa, D. M. Lenz, *J. Polym. Environ.* 20, 237, **2012**.
- [24] : D. Harandi, H. Ahmadi, M. M. Achachluei, *Int. Biodeter. Biodegr.* 108, 142, **2016**.
- [25] : B. K. Deka, T. K. Maji, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42, 2117, **2011**.
- [26] : R. R. Devi, K. Gogoi, B. K. Konwar, T. K. Maji, *Polym. Bull.* 70, 1397, **2013**.
- [27]: R. R. Devi, T. K. Maji, *Wood Sci. Technol.* 47, 1135, **2013**.
- [28]: L. As'habi, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, L. Häussler, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Thermochim. Acta*, 565, 102, **2013**.
- [29]: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, Vol. 7, Wiley, New York, NY **1989**.
- [30]: J. A. Rodrigues, D. F. Parra, A. Lugaõ, *J. Therm. Anal. Calorim.* 79, 379, **2005**.
- [31]: D. Battezzore, S. Bocchini, A. Frache, *Expr. Polym. Lett.* 5, 849, **2011**.
- [32] : N. Najafi, M. Heuzey, P. Carreau, *Polym. Eng. Sci.* 53, 1053, **2013**.
- [33]: D. Wu, Y. Cheng, S. Feng, Z. Yao, M. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 6731, **2013**.
- [34]: T.-W. Lee, Y. G. Jeong, *Compos. Sci. Technol.* 103, 78, **2014**.
- [35]: H. Zhang, J. Huang, L. Yang, R. Chen, W. Zou, X. Lin, J. Qu, *RSC Adv.* 5, 4639, **2015**.
- [36]: B. Yu, M. Wang, H. Sun, F. Zhu, J. Han, G. Bhat, *RSC Adv.* 7, 41929, **2017**.
- [37]: H.-S. Kim, H.-J. Kim, *Fibers Polym.* 14, 793, **2013**.
- [38]: EN13758-1, Solar UV Protective Properties Part 1: Method of Test for Apparel Fabrics **2001**.
- [39]: T. Gambichler, A. Avermaete, A. Bader, P. Altmeyer, K. Hoffmann, *J. Dermatol.* 144, 484, **2001**.
- [40]: H. Mehranpour, M. Askari, M. S. Ghamsari, H. Farzalibeik, *J. Nanomater.* 2010, 31, **2010**.
- [41]: J. Huang, X. Lu, N. Zhang, L. Yang, M. Yan, H. Liu, G. Zhang, J. Qu, *Polym. Compos.* 35(1), 53, **2014**.
- [42]: ISO23560, Woven polypropylene sacks for bulk packaging of food stuffs **2008**.
- [43]: M. Parvinzadeh, S. Moradian, A. Rashidi, M.-E. Yazdanshenas, *Polym.-Plast. Technol.* 49(9), 874, **2010**.
- [44]: X. Xu, X. Chen, A. Liu, Z. Hong, X. Jing, *Eur. Polym. J.* 43, 3187, **2007**.
- [45]: N. Lin, J. Huang, P. R. Chang, J. Feng, J. Yu, *Carbohydr. Polym.* 83, 1834, **2011**.

CONCLUSION

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressées à l'élaboration et à la caractérisation de la biodégradation des mélanges à base d'un matériau issu de microorganismes qui est le de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), d'un polymère thermoplastique qui est le polypropylène (PP), et d'une charge nanométrique qui est le dioxyde de titane (TiO₂). Mais à cause de cette pandémie (COVID-19), nous nous sommes tourné vers l'étude de : « la résistance aux UV et propriétés de barrière à l'eau des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ pour l'emballage ».

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le MAH améliore la compatibilité interfaciale entre le PP et le PLA, rendant le PP uniformément réparti dans les matrices de PLA et améliorant la cristallinité et la thermostabilité.
- La résistance à la traction des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH est 100% supérieure par rapport aux films composites PP/PLA purs,
- Le module élasticité des films biocomposites hybridés PP/PLA/MAH est 140% supérieur par rapport aux films composites PP/PLA purs.
- L'utilisation de nano-TiO₂ diminue légèrement la température de cristallisation des mélanges et augmente la résistance thermique des films biocomposites.
- L'utilisation de 1 % en poids de nano-TiO₂ facilite le taux de cristallisation des films biocomposites hybridés fonctionnels, produisant des cristaux sphériques fins et augmentant la température de décomposition thermique pour améliorer la stabilité thermique du film.
- La propriété de résistance UV est extraordinaire lors de la présence de 1% en poids de nano-TiO₂ dans les films biocomposites hybridés.
- Nano-TiO₂ fournit les films biocomposites hybridés fonctionnels avec une bonne propriété de barrière à l'eau.
- L'ajout de PP conserve les caractéristiques économiques.

Résumé

Durant ces dernières années, une attention considérable des chercheurs est portée sur l'utilisation des polymères biodégradables telle que PHBV et le PLA. C'était prévu que notre travail se réalisera sur l'élaboration d'un blend à base du PHBV/PP/TiO₂, mais vue que la situation misérable de la diffusion de cette pandémie (COVID-19) qui a touchée et changée le monde dans différents secteurs, nous n'avons pas appliqué notre expérience de fin d'étude, c'est ce qui nous a poussé d'appuyer sur l'article qui s'intitule "Résistance aux UV et propriétés de barrière à l'eau des films biocomposites hybridés fonctionnels PP/PLA/MAH/TiO₂ pour l'emballage" fait par **Qian Jiang et all.**

Qian Jiang et all. Ont montré que l'ajout de 1 % en poids de nano-TiO₂ aux films biocomposites hybridés fonctionnels a amélioré : la résistance à la traction, le module élasticité, la résistance thermique qui est supérieure à 400 °C, la propriété de résistance aux UV (bloquant les rayons ultraviolets a un effet significatif contre les UVB), la propriété de barrière à l'eau. De plus l'ajout de MAH a amélioré la compatibilité interfaciale entre le PP et le PLA, rendant le PP uniformément réparti dans les matrices de PLA, améliorant la cristallinité et la thermostabilité.

Mots clés : Biopolymères, PHBV, PLA, nano-TiO₂, mélange des polymères, MHA.