

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ A. MIRA DE BEJAÏA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master II

Filière: Génie des Procédés

Option: polymères et composites

Thème

Étude et caractérisation de nanocomposites à base de deux polymères biodégradables (PHBV et PBS) et l'halloysite.

Réalisé par:

M^{lle} AMRICHE Siham

M^{lle} MENDIL Linda

Encadré par :

M^{me} REMILI Cherifa

M^{lle} KENNOUCHE Salima

Promotion 2015/2016

REMERCIEMENTS

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

Nous tenons à faire part de nos sincères remerciements au directeur de Laboratoire matériaux polymères Avancés (LMPA) Mr Kasi Mustapha

À Mm Remili Cherifa, et Melle Kennouche Salima qui ont encadré et suivi notre travail, leurs précieux conseils et leurs

disponibilités nous ont été d'une grande utilité.

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

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du Laboratoire des matériaux polymères Avancés LMPA pour leurs aides.

Nous adressons nos remerciements aux techniciens de Laboratoires d'analyse, en particulière Katia pour sa gentillesse qui n'a pas d'égale.

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

Dédicaces

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

Je dédie ce travail :

À Vous, ma chère maman et cher papa, qui m'avez soutenue pendant quelques décennies, qui m'ont toujours laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée. C'est grâce à vous que j'ai le plaisir de rédiger cette page aujourd'hui, et c'est vers vous que je me tourne tout d'abord pour vous dire simplement "merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui".

À Mes chères sœurs et chers frères : Lamine, Hénou et son mari Amar, Kani et son mari fawzi, fizouche, chafaa, youyou pour leurs aide, disponibilité et précieux conseils ;

À mes petite anges : Nysia et Akrame ;

À tous mes oncles et tantes ;

À tous mes cousines ;

À tous mes amis(es) en particulière Akila, Nassima, Hakima;

À tous mes copines de chambre D 314 que j'ai passée des moments incublissable ;

À ma chère binôme et ainsi qu'à sa famille.

Linda

Dédicaces

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

À MES CHERS PARENTS

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma
considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et
mon bien être.*

*A Mes chères sœurs et chers frères : FAROUK, HICHAM, SOUFIAN, SAMIR,
SAMIA, LILIA.*

A mes petites anges : AYA, ASMA, EMILY MELAK.

A mes belles sœurs : CHAHRAZED et MELISSA.

A tous mes oncles et tantes ;

A tous mes cousines et cousins ;

*A tous mes amis(es) qui ont toujours été présents afin de m'apporte tout leur
support et leur soutien tout au long de mon parcours.*

A ma chère binôme et ainsi qu'à sa famille.

Sans oublier tous mes camarades de promotion.

SIHAM

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- PHA. Poly (hydroxyalcanoate)
- PHB. Polyhydroxybutyrate
- PHV. Polyhydroxyvalérate
- HA. Hydroxyalcanoates
- PHBV. Poly (hydroxybutyrate co-hydroxyvalerate)
- P (3HB-co-3HV). Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)
- PLA. Poly (acide lactiques)
- PLLA. Poly-L-lactide
- PCL. Polycaprolactones
- PEA. Polysteramide
- PBAT. Poly (adipate de butylène-co-téréphtalate)
- PVC. Polychlorure de vinyle
- PET. poly(éthylène téréphtalate)
- PBS. Poly (butylène succinate)
- PGA. Polyglycolides
- PVOH. Polyvinyl Alcohol
- PP. Polypropylene
- PE. Polyéthylène
- PHP. Polyhydroxypropionte
- PHC. Polyhydroxycaproate
- PHH. Polyhydroxyhékanoate
- PHO. Polyhydroxyoctanoate
- PHN. Polyhydroxynonanoate

- PHD. Polyhydroxydécanoate
- PHUD. Polyhydroxyundécanoate
- PHDD. Poly-3-hydroxydodécanoate
- BDO. Butanediol
- OMMT. Montmorillonite
- C30B. Cloisite 30B
- HNT. Halloysite
- KBr. Bromure de potassium
- PBT. Poly (butylène téréphtalate)
- ICI. La société Impérial Chemical Industries
- T_f. Température de fusion
- T_g. Température de la transition vitreuse
- E. Module d'Young
- ϵ_{\max} . Allongement à la rupture maximum
- σ_{\max} . Contrainte maximum
- A. Absorbant
- C. Concentration de l'espèce absorbante
- L. Longueur du trajet optique
- ξ . Coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée
- X_c. Taux de cristallinité
- ΔH_f° . Enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie
- ΔH_f . Enthalpie de fusion de l'échantillon
- Φ . La fraction massique de la charge dans le composite
- λ . Longueur d'onde caractéristique des rayons X

d. Distance inter-foliaire entre les lamelles d'argile

θ . Angle d'incidence des rayons X (rad)

DRX. Diffraction des Rayons X

IRTF. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

DSC. Calorimétrie différentielle à balayage

MEB. Microscopie électronique à balayage

ATG. Analyse thermogravimétrique

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères.

Tableau I.2. Applications médicales des biopolymères.

Tableau I.3. La structure générale des PHA (homopolymères).

Tableau II.1. Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques.

Tableau IV.1. Principales caractéristiques physico-chimique du PHBV.

Tableau IV.2. Principales caractéristiques physico-chimiques du PBS.

Tableau IV.3. Principales caractéristiques du chloroforme.

Tableau V.1. Valeurs du T_c , T_g , T_f et X_c obtenus par analyse DSC du PHBV et du PHBV/HNT.

Tableau V. 2. Valeurs du T_c , T_g , T_{f1} , T_{f2} et X_c obtenus par analyse DSC du PBS et du PBS/HNT.

Tableau V.3. Résultats ATG du PHBV et de nanobiocomposite PHBV/HNT.

Tableau V.4. Résultats ATG du PBS et de nanobiocomposite PBS/HNT.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Classement des polymères biodégradables.

Figure I.2. Unité monomérique (HA) des polyhydroxyalcanoates (PHA).

Figure I.3. Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, PHBV.

Figure I.4. Formule développée de (Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).

Figure I.5. Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.

Figure I.6. Formule chimique du PBS.

Figure I.7. Produits issus de l'acide succinique.

Figure I.8. Formule de l'acide succinique.

Figure I.9. Formule du 1,4 butanediol.

Figure I.10. Synthèse du PBS par polycondensation de l'acide succinique et du 1,4-butanediol.

En deux étapes a) Etape d'estérification b) Etape de polycondensation.

Figure II.1. Les trois catégories de nanocharges :(a) une dimension, (b) deux dimensions (c) trois dimensions.

Figure II.2. Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.

Figure II.3. Représente les structures des différents types des minéraux argileux.

Figure II.4. Structures cristalline de l'halloysite 10Å.

Figure II.5. Elaboration de composites polymère/argile par polymérisation in situ.

Figure II.6. Elaboration de composites polymère/argile par voie solvant.

Figure II.7. Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu.

Figure II.8. Schéma et description des principales morphologies des nanocomposite, (a) microcomposite, (b) intercalée, (c) exfolié.

Figure II.9. Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film de nanocomposite.

Figure IV.1. Photo d'un spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.

Figure IV.2. Photo d'un appareil MEB environnemental FEI Quanta 200 FEG.

Figure IV.3. Spectromètre X Pert Pro Panalytical.

Figure V.1. Diffractogramme DRX d'halloysite Algérienne.

Figure V. 2. Diffractogrammes DRX du PHBV vierge.

Figure V. 3. Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/HNT.

Figure V.4. Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/HNT dans la région 5-13°.

Figure V.5. Diffractogrammes DRX du PBS et PBS/HNT.

Figure V.6. Diffractogrammes DRX du PBS et PBS/HNT dans la région 5-150.

Figure V.7. Spectre IRTF de l'halloysite Algérienne.

Figure V.8. Spectres IRTF du PHBV et PHBV/HNT.

Figure V.9. Spectres IRTF du PBS vierge.

Figure V.10. Spectres IRTF du PBS vierge et de nanobiocomposites PBS/HNT.

Figure V.11. Images MEB d'halloysite.

Figure V.12 (a, b, c). Images MEB du PHBV et PHBV/HNT.

Figure V.13 (a, b, c). Les images MEB du PBS et PBS/HNT.

Figure V. 14. (a). Thermogrammes DSC du PHBV et PHBV/HNT.

Figure V. 14. (b). Thermogrammes DSC du PHBV et PHBV/HNT.

Figure V. 15. (a). Thermogrammes DSC du PBS et du PBS/HNT.

Figure V. 15. (b). Thermogrammes DSC du PBS et du PBS/HNT.

Figure V. 16. Thermogrammes de perte de masse du PHBV et PHBV/HNT.

Figure V. 17. Thermogramme DTG du PHBV et PHBV/HNT.

Figure V. 18. Thermogrammes de perte de masse du PBS et PBS/HNT.

Figure V. 19. Thermogramme DTG du PBS et PBS/HNT

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE THEORIQUE**CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES BIODÉGRADABLES**

I.1. Généralités.....	3
I.2. Polymères biodégradables.....	3
I.3. Origine et classification des polymères biodégradables.....	3
I.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....	4
I.3.2. Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable.....	5
I.3.2.1. Polymères naturels ou biopolymères.....	5
I.3.2.2. Polymères d'origine bactérienne.....	5
I.3.2.3. polymères biodégradables synthétiques.....	6
I.4. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères.....	6
I.5. Propriétés des polymères biodégradables.....	8
I.5.1 La biodégradabilité des polymères biodégradables.....	8
I.5.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau.....	9
I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	9
I.5.4. Propriétés chimiques.....	10
I.6. Avantages et inconvénient des polymères biodégradables.....	10
I.6.1. Avantages des polymères biodégradables	10
I.6.2. Inconvénients des polymères biodégradables.....	11
I.7. Domaines d'applications des polymères biodégradables.....	11
I.8. Polyhydroxyalcanoates (PHA).....	14
I.8.1 Présentation du PHBV.....	16

I.8.2 Biosynthèse des PHA.....	17
I.9. Le poly (butylène succinate) (PBS).....	19
I.9.1. Les monomères du poly (butylène succinate).....	20
I.9.2. Principales voies de synthèses du PBS.....	22
I.9.3. Propriétés du PBS.....	24
I.9.2. Principales voies de synthèses du PBS.....	22
I.9.3. Propriétés du PBS.....	24
CHAPITRE II : LES NANOCOMPOSITES	
II.1. Les composites.....	26
II.1.1. Définition des composites.....	26
II.1.2. Constituant d'un composite.....	26
II.1.2.1. Phase continue.....	26
II.1.2.2. Phase discontinue.....	26
a – Charge.....	26
b - Additifs ou adjuvants.....	27
II.2. Les nanocomposites.....	27
II.2.1. Définition des nanocomposites.....	27
II.2.2. Constituant d'un nanocomposite.....	27
II.2.2.1. Matrice.....	27
II.2.2.2. Nanocharge.....	28
a. Les argiles.....	29
a.1. Structure cristallographique des argiles lamellaire.....	30
b. Cas spécifique de l'halloysite.....	31
b.1. Caractéristiques d'halloysite.....	32

b.1.1.Caractéristiques physiques.....	32
b.1.2.Composition chimique.....	32
II.3.Elaboration des nanocomposites.....	33
1 -Polymérisation in-situ.....	33
2 -Voie solvant.....	34
3-Mélange à l'état fondu.....	34
II.4. Morphologie des nanocomposite.....	35
II.4. Propriétés des nanocomposites.....	36
II.4.1. Propriétés mécanique.....	36
II.4.2. Propriétés thermique.....	36
II.4.3. Propriétés barrière au gaz.....	37
II.5. Application des nanocomposites.....	37

CHAPITRE III : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOBIOCOMPOSITES A BASE DE PHBV ET PBS

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

IV.1.Matériaux utilisés.....	43
IV.1.1.Polymères utilisés.....	43
❖ Poly (hydroxybutyrate-co-3-) (PHBV).....	43
❖ poly (butylène succinate) (PBS).....	44
IV. 1.2. Charge Halloysite (HNTAlg).....	44
IV.1.3. Solvant.....	45
IV.2.Mise en œuvre des matériaux par voie fondue.....	45
IV.2.1.Extrusion.....	45

IV.2.2. Mise en forme par injection.....	46
IV.2.3. Préparation des films.....	46
IV.2.3. Préparation de pastille.....	46
IV.3. Techniques de Caractérisation.....	46
IV.3.1.Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF).....	46
IV.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	47
IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
IV.3.4. Diffraction des Rayons X.....	49
IV.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V. 1. Caractérisation de la structure morphologique par DRX.....	52
V.1.1. Caractérisation de l'halloysite.....	52
V.1.2. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT.....	53
V.1.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	55
V.2. Caractérisation par IRTF.....	57
V.2.1. Caractérisation de l'halloysite.....	57
V.2.2. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT.....	58
V.2.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	60
V.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
V.3.1. Caractérisation d'halloysite.....	62
V.3.2. Caractérisation du PHBV et PHBV/HNT.....	63
V.3.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	64
V.4. Caractérisation des propriétés thermique par DSC.....	65
V.4.1. Caractérisation de PHBV et PHBV/HNT par la DSC.....	65

V.4.2. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	67
V.5. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique ATG.....	69
V.5.1. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT.....	70
V.5.1. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	74

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES BIODÉGRADABLES

I. 1. Généralités.....	3
I.2. Polymères biodégradables.....	3
I.3. Origine et classification des polymères biodégradables.....	3
I.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques).....	4
I.3.2. Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable.....	5
I.3.2.1. Polymères naturels ou biopolymères.....	5
I.3.2.2. Polymères d'origine bactérienne.....	5
I.3.2.3. polymères biodégradables synthétiques.....	6
I.4. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères.....	6
I.5. Propriétés des polymères biodégradables.....	8
I.5.1 La biodégradabilité des polymères biodégradables.....	8
I.5.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau.....	9
I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	9
I.5.4. Propriétés chimiques.....	11
I.6. Avantages et inconvénient des polymères biodégradables.....	10
I.6.1. Avantages des polymères biodégradables	10
I.6.2. Inconvénients des polymères biodégradables.....	11
I.7. Domaines d'applications des polymères biodégradables.....	11

SOMMAIRE

I.8. Polyhydroxyalcanoates (PHA).....	14
I.8.1 Présentation du PHBV.....	16
I.8.2 Biosynthèse des PHA.....	17
I.9. Le poly (butylène succinate) (PBS).....	19
I.9.1. Les monomères du poly (butylène succinate).....	20
a. Acide succinique.....	20
b.1 ,4-butanediol	22
I.9.2. Principales voies de synthèses du PBS.....	22
I.9.3. Propriétés du PBS.....	24

CHAPITRE II : LES NANOCOMPOSITES

II.1. Les composites.....	26
II.1.1. Définition des composites.....	26
II.1.2. Constituant d'un composite.....	26
II.1.2.1. Phase continue.....	26
II.1.2.2. Phase discontinue.....	26
a – Charge.....	26
b - Additifs ou adjuvants.....	27
II.2. Les nanocomposites.....	27
II.2.1. Définition des nanocomposites.....	27
II.2.2. Constituant d'un nanocomposite.....	27
II.2.2.1. Matrice.....	27
II.2.2.2. Nanocharge.....	27
a. Les argiles.....	29
a.1. Structure cristallographique des argiles lamellaire.....	30
b. Cas spécifique de l'halloysite.....	31

SOMMAIRE

b.1.Caractéristiques d'halloysite.....	32
b.1.1.Caractéristiques physiques.....	32
b.1.2.Composition chimique.....	32
II.3.Elaboration des nanocomposites.....	33
1 -Polymérisation in-situ.....	33
2 -Voie solvant.....	33
3-Mélange à l'état fondu.....	34
II.4. Morphologie des nanocomposite.....	35
II.4. Propriétés des nanocomposites.....	36
II.4.1. Propriétés mécanique.....	36
II.4.2. Propriétés thermique.....	36
II.4.3. Propriétés barrière au gaz.....	37
II.5. Application des nanocomposites.....	37

CHAPITRE III : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOBIOCOMPOSITES A BASE DE PHBV ET PBS.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

IV.1.Matériaux utilisés.....	43
IV.1.1.Polymères utilisés.....	43
❖ Poly (hydroxybutyrate-co-3-) (PHBV).....	43
❖ poly (butylène succinate) (PBS).....	44

SOMMAIRE

IV. 1.2. Charge Halloysite (HNT _{Alg}).....	44
IV.1.3. Solvant.....	45
IV.2.Mise en œuvre des matériaux par voie fondue.....	45
IV.2.1.Extrusion.....	45
IV.2.2. Mise en forme par injection.....	46
IV.2.3. Préparation des films.....	46
IV.2.3. Préparation de pastille.....	46
IV.3. Techniques de Caractérisation.....	46
IV.3.1.Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF).....	46
IV.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	47
IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
IV.3.4. Diffraction des Rayons X.....	49
IV.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION	
V. 1. Caractérisation de la structure morphologique par DRX.....	52
V.1.1. Caractérisation de l'halloysite.....	52
V.1.2. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT.....	53
V.1.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	55
V.2. Caractérisation par IRTF.....	57
V.2.1. Caractérisation de l'halloysite.....	57
V.2.2. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT.....	58
V.2.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	60

SOMMAIRE

V.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
V.3.1. Caractérisation d'halloysite.....	62
V.3.2. Caractérisation du PHBV et PHBV/HNT.....	63
V.3.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	63
V.4. Caractérisation des propriétés thermique par DSC.....	64
V.4.1. Caractérisation de PHBV et PHBV/HNT par la DSC.....	65
V.4.2. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	67
V.5. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique ATG.....	69
V.5.1. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT.....	70
V.5.1. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT.....	71
Conclusion générale.....	74

INTRODUCTION GENERALE

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20^{ème} siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications.

Les polymères sont utilisés dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique [1].

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive pour des usages courants se sont traduites par l'accumulation de plastique dans notre environnement, source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. La prise de conscience par nos sociétés industrialisées de cette pollution à long terme, la durée de vie d'un sac plastique abandonné en sol étant estimée à 200 ans, et des coûts que pourraient représenter à terme le retraitement de tous les déchets plastiques, ont conduit à la mise en place de cadres législatifs contraignants et d'initiatives de réduction de l'utilisation des plastiques. Dans ces dernières années la recherche et la plasturgie se sont de plus en plus tournés vers la production de polymères biodégradables [2.3].

Parmi la classe des polymères biodégradables synthétiques issus de ressources renouvelables, les polyesters sont sans doute ceux qui ont l'avenir le plus prometteur pour le remplacement des polyoléfinés. Parmi eux, on peut notamment citer, les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Les polyhydroxyalcanoates forment une famille de polymères naturels à laquelle appartient le poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) ou PHBV, produits par une grande variété de bactéries qui les stockent comme réserve énergétique intracellulaire. Les PHBV peuvent être totalement dégradés par des microbes. Leur caractère biodégradable et biocompatible permet d'envisager des applications dans de nombreux domaines. Cependant, pour certaine application, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes [4].

Le poly (butylène succinate) (PBS) est également un polyester très intéressant puisque nombre de ses propriétés sont proches de celles du polyéthylène. Ce polymère est principalement produit sur le marché asiatique par des sociétés comme Showa Denko (Japon), Mitsubishi Chemical (Japon) ou encore Hexing Chemical (Chine). Bien que le PBS soit en majorité issu de la pétrochimie, de nombreux moyens sont développés pour obtenir un PBS en partie ou totalement biosourcé [5].

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charge de taille nanométriques, telles que les argiles. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et du renfort sont appelés «nanobiocomposites »et ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [6].

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire de master consiste à caractériser des nanobiocomposites PHBV /HNT_{Alg} et PBS/ HNT_{Alg} préparés par voie fondue par différentes techniques :

- ❖ Diffraction des Rayons X (DRX).
- ❖ Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).
- ❖ Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).
- ❖ Microscopie électronique à balayage (MEB).
- ❖ Thermogravimétrie (ATG).

Le présent mémoire est divisé en chapitres.

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

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

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES BIODÉGRADABLES

I. 1. Généralités

Depuis quelques années, la prise de conscience de l'impact négatif des déchets plastiques sur l'environnement a conduit à développer de nouveaux types de plastiques biodégradables. Les matières plastiques biodégradables apportent leurs propriétés spécifiques dans les applications sélectionnées et peuvent présenter des avantages supplémentaires lors de leur utilisation et/ou de la gestion de leurs déchets. La qualité et la fonctionnalité techniques des produits en plastique sont essentielles pour satisfaire aux exigences de ces produits lors de chaque utilisation.

L'utilisation croissante de ces polymères biodégradables permettra à long terme de réduire la consommation de polymères d'origine pétrochimique [7].

I.2. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont des polymères qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, des composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un polymère se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO_2 , H_2O et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse [2].

I.3. Origine et classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [8].

Il existe plusieurs types de polymères revendiquant la propriété de biodégradabilité que l'on peut classer selon leurs origines, (la figure I.1) montre le Classement des différentes sources de polymères biodégradables :

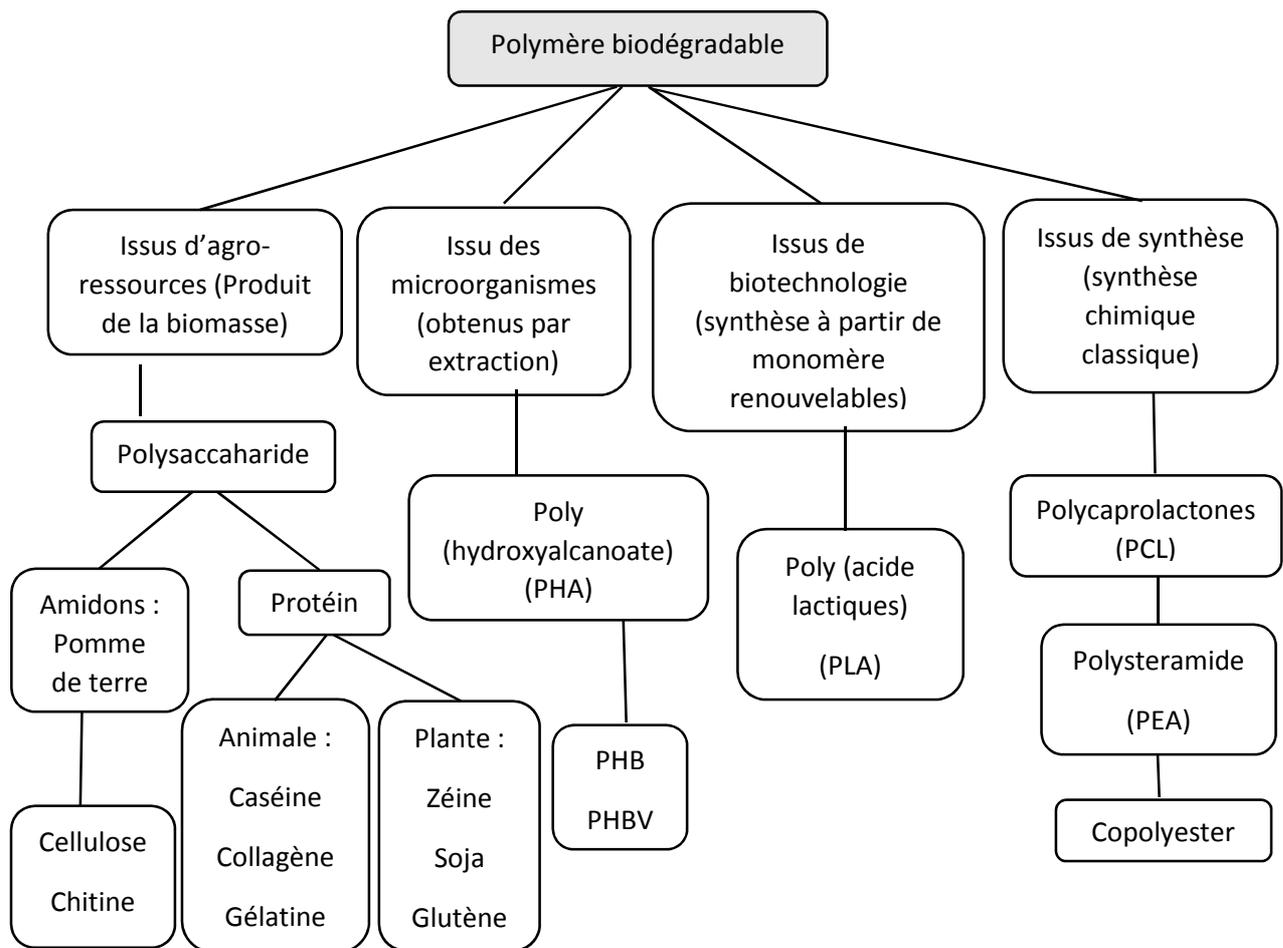


Figure I.1. Classement des polymères biodégradables [9].

I.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés des matériaux polymères conventionnels (ex : PVC, PET...) et la propriété d'être dégradés par les microorganismes. Parmi une large gamme de ces produits, on cite le PCL et le PBS qui va être utilisé dans cette étude [10].

Ainsi, dans cette catégorie, sont placés les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose. Le polyéthylène constitue alors la matrice de l'ensemble et l'amidon est dispersé au sein de la

structure. Les micro-organismes consomment l'amidon et laissent le polymère bio-fragmenté [2].

I.3.2. Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci.

On distingue généralement trois grandes familles de composés : des polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques (en général non issus de la pétrochimie) [11].

I.3.2.1. Polymères naturels ou biopolymères

Sont ceux synthétisés par les êtres vivants animaux, végétaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon, la cellulose, la lignine. On retrouve ces polymères dans le bois, le papier, la viscose, le cellophane et toutes les fibres textiles (coton, lin, chanvre, sisal ...). Une autre famille sujette à de nombreux travaux actuellement est celle des protéines (gluten, caséine, collagène, gélatine ...).

Enfin, la dernière famille est celle des lipides. Les huiles de colza, soja, tournesol ... ont un avenir certain pour la fabrication de lubrifiants ou de graisses biodégradables, de biocombustibles et même de produits rigides. A cette famille, on pourrait rattacher les élastomères carbonés comme le caoutchouc naturel [2].

I.3.2.2. Polymères d'origine bactérienne

Plusieurs polyesters aliphatiques ayant des propriétés comparables aux plastiques conventionnels ont été développés ces dernières années. Ces polymères sont obtenus principalement par fermentation bactérienne. Il s'agit d'une synthèse « *in situ* » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries mises en culture. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le PHB (PolyHydroxyButyrate), le PHV (PolyHydroxyValérate), et le PHBV (3-PolyHydroxyButyrate 3-HydroxyValérate) [12].

I.3.2.3. polymères biodégradables synthétiques

Les polymères synthétiques fabriqués par polycondensation de monomères naturels obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. (polyesters comme le poly acide lactique) [10].

Les matériaux d'origine artificielle sont obtenus par des procédés industriels de synthèse. Appelés par certains auteurs matériaux synthétiques, ces matériaux n'existent pas dans la nature. Les plus connus sont le PGA, le PLA, les PCL, les PVOH Certains polyesteramides sont aussi biodégradables [13].

Les biopolymères peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. C'est le cas, par exemple, du produit RESOMER, commercialisé par la firme Boehringer Ingelheim, qui est un copolymère des dimères lactide (issu du PLA) et Glycoside (issu de l'Acide Glycolique) [2].

I.4. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères

On peut résumer dans le tableau I.1 ci-dessous, en les comparants, les principales caractéristiques des polymères biodégradables et celles des polymères synthétiques.

Tableau I.1. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères [2].

Composition	Polymères synthétiques	Polymères biodégradables (mélanges de polymères synthétiques et naturels)	Polymères biodégradables (polymères naturels)
Matière première	Non renouvelable	Seule une infime partie est renouvelable	Renouvelable
Exemples	Polyéthylène, polypropylène,	PE + Amidon PE + Cellulose, etc	Plastiques à base de Cellulose

Biodégradabilité	Pas du tout ou très mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par les microorganismes.	Excellente
Photo-dégradabilité	Addition de prodégradants favorisant une faible attaque chimique	Addition de prodégradants provoque la rupture chimique des chaînes permettant l'attaque des polymères naturels par les microorganismes.	Peut contribuer à la biodégradabilité ou l'accélérer
Prix	Très bon marché pour les produits courants	moyen	Très cher actuellement mais peut s'améliorer avec les futures capacités de production
Propriétés physiques et mécaniques	Très bonnes à très variables	variables	Bonnes et variables selon les applications
Pendant la combustion	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques ne devraient pas être produits
Compostabilité	Nulle	Faiblement compostable	Majoritairement compostables
Dans les décharges	Stable, Possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Moins stable. Possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Instable. Des polluants et des effluents toxiques ne devraient pas être produits

Recyclage	Bon	Mauvais	Plutôt mauvais, mais peut être amélioré
-----------	-----	---------	---

I.5. Propriétés des polymères biodégradables

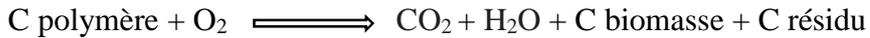
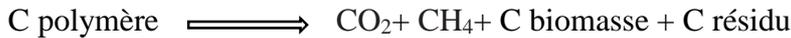
De par leur structure chimique, les polymères biodégradables présentent des propriétés particulières et Intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

I.5.1. La biodégradabilité des polymères biodégradables

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [14].

Les bactéries, les champignons et les algues sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des polymères. Grâce aux enzymes qu'ils excrètent, ces microorganismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse. À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels 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 [15].

La biodégradation peut être aérobie (en présence d'oxygène) ou anaérobie (en son absence) selon le mode de décomposition, la nature des composés obtenus après décomposition d'un polymère sont : [16].

Équation I-1 : Biodégradation aérobie**Équation I-2 : Biodégradation anaérobie****I.5.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau**

La plupart des biopolymères comme polyhydroxyalcanoates, polynucléotides, polylactides 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 leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [17].

I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

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

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 remplacées par des polymères d'origine naturelle.

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [17].

I.5.4. 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. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [18].

I.6. Avantages et inconvénient des polymères biodégradables

I.6.1. Avantages des polymères biodégradables

- La biodégradabilité des polymères utilisés dans les films de paillage agricole présente un intérêt environnemental, technique et économique. Ces films peuvent se dégrader dans le champ, dispensant l'utilisateur de leur ramassage et des coûts de collecte. Cette fin de vie nécessite toutefois un encadrement strict. Par ailleurs, l'effet sur le long terme de l'accumulation de nouvelle biomasse sur le sol n'est pas bien connu.
- Le plastique est biodégradable et donc il peut se dégrader très vite et ne s'accumule pas dans la nature. Ce qui ainsi ne pose pas de problème pour la gestion de ces déchets.
- Ils sont très utiles pour les utilisations de plastiques de courte durée.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles.
- Issus de ressources abondamment renouvelables.

- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).

I.6.2. Inconvénients des polymères biodégradables

- Prix de vente élevé (cout+faible production).
- Propriétés physique parfois limitées
- Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- L`inconvenient majeur de ces biopolymères est leur cout de revient élevé.
- Les polymères qui ne sont pas issus de ressources renouvelables peuvent quelque fois des polluants toxiques lors de leur combustion.
- Les plastiques issus de ressources renouvelables lorsqu'ils sont dégradés sont minéralises pour donner du CO₂ qu'ils ont empruntés à l`environnement. Par contre, les autres comme le PHA, PBAT produisent eux-mêmes du CO₂ ou Ch₄ lorsqu'ils se dégradent. Cela entraîne une augmentation de gaz à effet de serre dans l`air et donc une contribution au réchauffement climatique.

I.7. Domaines d'applications des polymères biodégradables

Les plastiques biodégradables ou compostables confèrent des propriétés particulières à certaines applications et peuvent présenter des avantages spécifiques en termes d'utilisation ou de gestion des déchets. Ils sont déjà utilisés dans certaines applications, notamment dans les secteurs du médical, de l'emballage et de l'agriculture pour lesquels la dégradabilité peut être une qualité souhaitée [14].

❖ En médecine et pharmacie

En médecine et pharmacie, les applications actuelles des polymères biodégradables comprennent notamment les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structure poreuse en ingénierie tissulaire, car ils ont généralement une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable. Les polymères biodégradables sont également utilisés comme matrices implantables pour la libération contrôlée de médicaments dans le corps ou en tant que fils résorbables. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires [19]. Le Tableau I.2 présent les différentes applications médicales des biopolymères.

Tableau I.2. Applications médicales des biopolymères [20].

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse.
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif.
Poly lactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel.
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse.
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricides

❖ En agriculture

Dans ce domaine, les films de paillage à base de polymères biodégradables présentent un intérêt technique et économique évident face aux difficultés de ramasser les films chargés de terre et de les transporter vers les usines de recyclage. Ils sont réglés dans le but de se dégrader *in situ* après une durée de vie suffisante en fonction des caractéristiques des différents sols, climats et cultures. En horticulture, on peut citer quelques applications des polymères biodégradables :

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

- les plateaux à semences ;
- cordes et supports pour les cultures marines ; [14].

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 [8].

❖ **EN emballage**

Le secteur de l'emballage est le plus attrayant pour les matériaux biodégradables [20]. Les polymères biodégradables apportent une possibilité de valorisation des déchets complémentaire au recyclage mécanique et chimique, et à l'incinération avec récupération énergétique. Cette option nécessite toutefois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produits. L'organisation d'une filière de compostage est particulièrement judicieuse lorsque le contenu de l'emballage est lui-même biodégradable [14].

Les applications des biopolymères dans l'emballage sont :

➤ **Emballages alimentaire**

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. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages [8].

Par ailleurs, Le poly (hydroxybutyrate co-hydroxyvalérate) ou PHBV, comme emballage extérieur, à une bonne flexibilité est une barrière à l'humidité [20].

➤ **Emballages industriels**

Dominés par les produits de calage qui constituent également un des débouchés importants des polymères biodégradables notamment aux Etats Unis et en Allemagne. Le produit réalisé essentiellement avec de l'amidon extrudé ou formé, se présente sous forme

de chips et autres blocs destinés à l'absorption des chocs. En France, la société AGRIPACK est un des leaders, avec un produit 100% amidon de maïs. On trouve aussi dans ce segment de marché, les films pour le suremballage [2].

❖ Autres applications

Les polymères biodégradables sont également utilisés pour des applications dans les secteurs du sport et des loisirs, du jouet, de l'industrie automobile, de l'électronique. [14].

I.8. Polyhydroxyalcanoates (PHA)

Les polyhydroxyalcanoates ou PHA sont des polyesters linéaires d'hydroxyalcanoates (HA) (figure I.2). Les PHA sont synthétisés par les micro-organismes à partir de glucides. Ils forment des matériaux de stockage d'énergie et de carbone chez les bactéries [7].

Les polyhydroxyalcanoates de haute masse molaire sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules, sous la forme d'inclusions insolubles, par une grande variété de bactéries. Les bactéries fabriquent et stockent le PHA lorsqu'elles sont privées de tous les éléments nutritifs nécessaires à la division de la cellule et sont mises en présence d'une importante source de carbone (acides gras, alcanes, carbohydrates simples, déchets issus de mélasses de betterave et de canne...). La polymérisation est assurée par une enzyme, nommée « PHA synthase », dont il existe différents types. Une autre enzyme, nommée « PHA dépolymérise », permet de dépolymériser les inclusions de PHA et ainsi de rendre à nouveau disponible l'excès de carbone pour la bactérie. Différentes voies métaboliques de biosynthèse de PHA existent, mettant en jeu différentes enzymes et des sources de carbone variées [21].

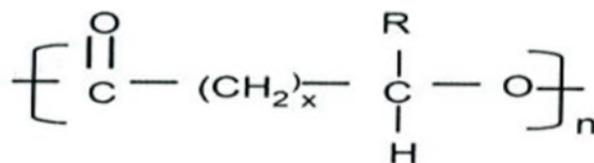


Figure I.2. Unité monomérique (HA) des polyhydroxyalcanoates (PHA) [15].

La longueur des groupes alkyles R peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaînes courtes (scl) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues pour plus de 14 atomes de carbone. Les valeurs pour x varient de 1 à 4 selon les PHA et le degré de polymérisation n peut être compris entre 100 et 30 000 [21].

Les PHA peuvent être homopolymères (tous les motifs de répétition (monomères) sont de même nature chimique) ou copolymères (formés de plusieurs types de monomères). En général, les copolymères contiennent une unité de répétition majoritaire, mais ils contiennent aussi d'autres en proportion variable, selon le substrat, la bactérie utilisée et/ou les conditions de culture. Ils ont vu le jour dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des homopolymères et de permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels. Parmi eux se retrouve le poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) noté (P (3HB-co-3HV)) ou PHBV. La figure I.3 illustre les homopolymères, PHB ou PH3B et PHV et leur copolymère, PHBV [15].

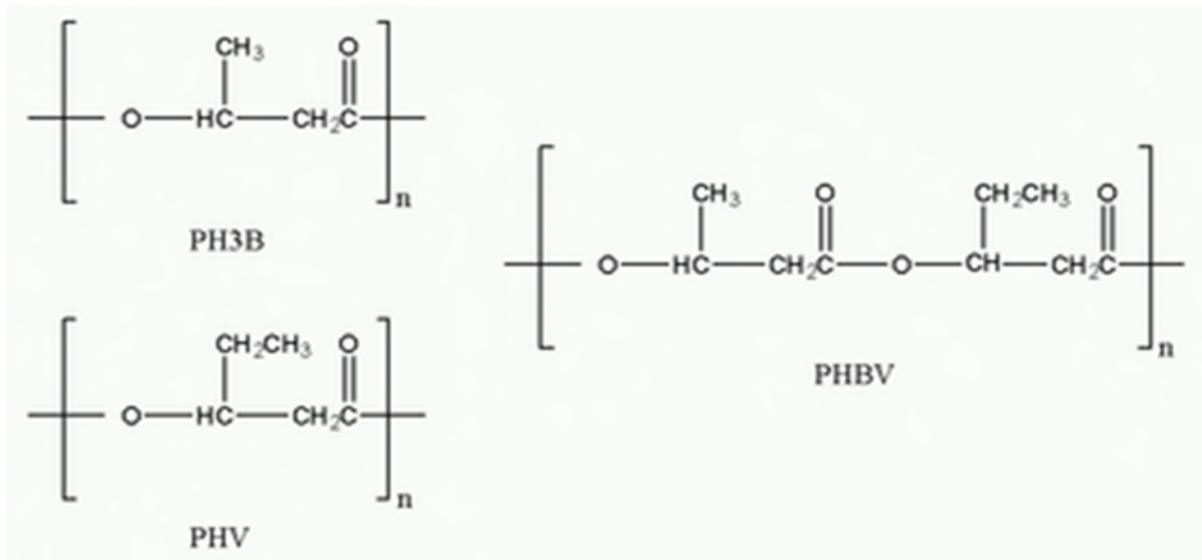


Figure I.3. Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, PHBV [15].

Les principaux membres de la famille d'homopolymères de PHA sont présents dans le tableau I.3.

Tableau I.3. La structure générale des PHA (homopolymères) [15].

X	R	Homopolymère	Acronyme
1	hydrogène	Poly-3-hydroxypropionate (3HP)	PHP
1	méthyle	Poly-3-hydroxybutyrate (3HB)	PHB
1	éthyle	Poly-3-hydroxyvalérate (3HV)	PHV
1	propyle	Poly-3-hydroxycaproate (3HC)	PHC
1	butyle	Poly-3-hydroxyhékanoate (3HH)	PHH
1	pentyle	Poly-3-hydroxyoctanoate (3HO)	PHO
1	hexyle	Poly-3-hydroxynonanoate (3HN)	PHN
1	heptyle	Poly-3-hydroxydécanoate (3HD)	PHD
1	octyle	Poly-3-hydroxyundécanoate (3HUD)	PHUD
1	nonyle	Poly-3-hydroxydodécanoate (HDD)	PHDD
2	hydrogène	Poly-4-hydroxybutyrate (4HB)	P4HD
3	hydrogène	Poly-3-hydroxyvalérate (5HV)	P5HV

I.8.1. Présentation du PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Impérial Chemical Industries (ICI), il a été commercialisé sous le nom commerciale Biopol.

Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque, sont reliés par des esters ; l'épine dorsale du polymère est constituée d'atomes de carbone et d'oxygène [22].

Les propriétés du PHBV 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 la température de fusion (Tf), de la température de la transition vitreuse (Tg), de la cristallinité, de la perméabilité à l'eau et de la résistance à la traction [23].

Le P (3HP-co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que P (3HB), car il est plus souple, plus fort et plus facile à transformer [24].

La formule développée de (Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) est montrée sur la figure I.4.

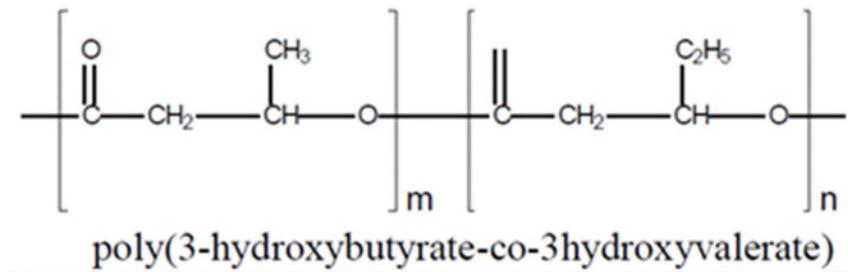


Figure I.4. Formule développée de (Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) [25].

I.8.2. Biosynthèse des PHA

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly3-hydroxybutyrate-3hydroxyvalérate (PHBV), illustrée dans (la figure I.5) débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotliolase (3-ketotliolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [26]. La figure I.5 montre le processus de biosynthèse de PHB et PHBV.

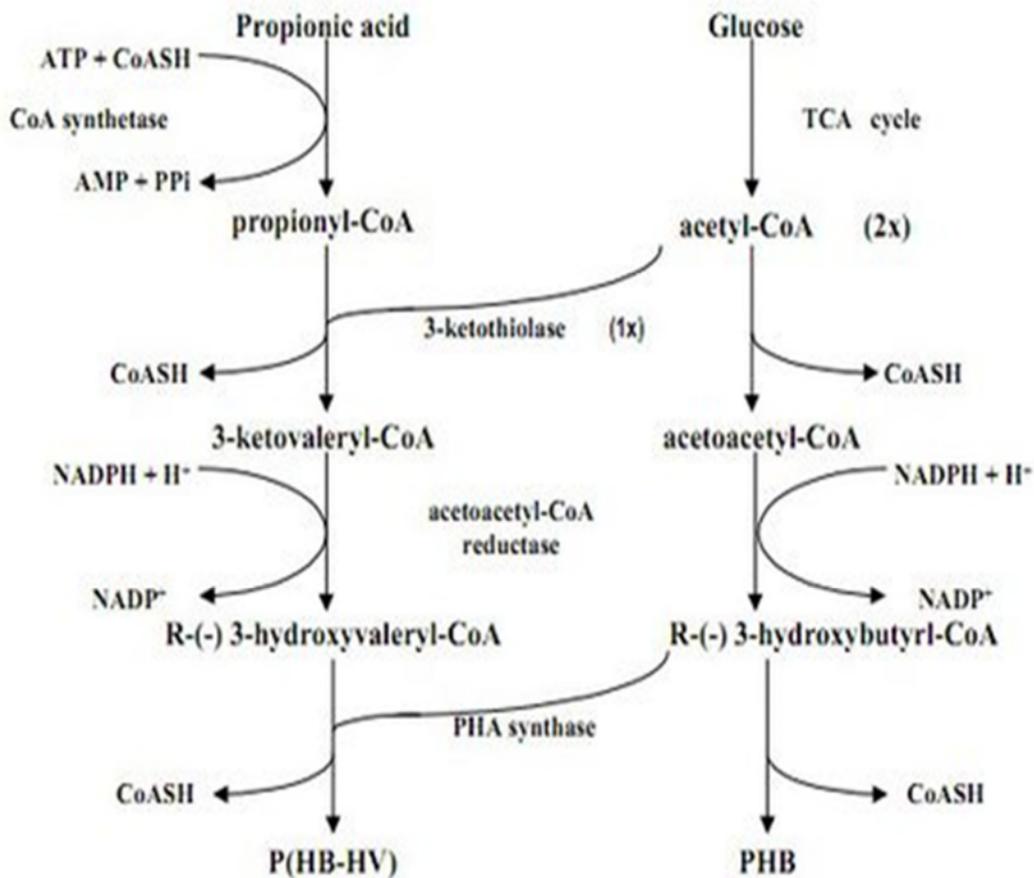


Figure I.5. Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus* [15].

Le PHBV est imperméable et résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV ont une couleur plaisante et une surface brillante [15].

Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage par exemple. Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [27].

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de

copolymère HV. la particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est-à-dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [27].

Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, une thermoplasticité (soit une résistance à la chaleur supérieure à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais avec un inconvénient majeur qui est son coût élevé [15].

I.9. Le poly (butylène succinate) (PBS)

Le polybutylène succinate et ses copolymères constituent une classe de polyesters très intéressante pour le remplacement de certaines polyoléfinés (PE, PP). En effet, le PBS est un thermoplastique semi-cristallin aux propriétés mécaniques assez proches de celle de PP ou PE. Il possède également de bonnes conditions de transformation.

Le PBS (Figure I.6) appartient à la famille des polyesters aliphatiques, il est obtenu par polycondensation du 1,4-butanediol avec le diméthyle succinate. La synthèse du PBS se fait en deux étapes : une estérification suivie d'une polycondensation. Le polybutylène succinate est un polymère cristallin de couleur blanche et sa température de fusion est comprise entre 112 et 116°C. Sa température de transition vitreuse varie de -45 à -10°C et sa masse moléculaire est d'environ 53000 Da. Il est principalement commercialisé sous le nom de Bionolle® par la société Showa High Polymère au Japon [10].

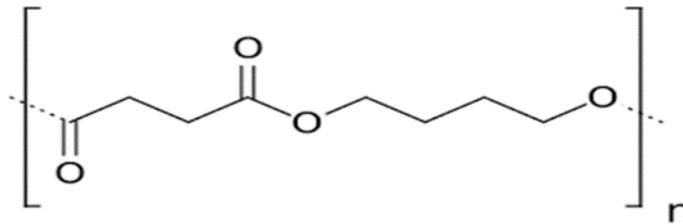


Figure I.6. Formule chimique du PBS.

I.9.1. Les monomères du poly (butylène succinate)

a. Acide succinique

L'acide succinique, connu également sous le nom d'acide butane-1,4-dioïque ou ambre jaune.

Apparaît comme une véritable plateforme chimique, permettant de synthétiser de nombreux monomères utilisés dans une grande variété de dérivés comme le montre la Figure I.7.

Les dérivés de l'acide succinique représentent un marché potentiel estimé à 270 kt/an et font de l'acide Succinique l'objet de nombreuses recherches [28].

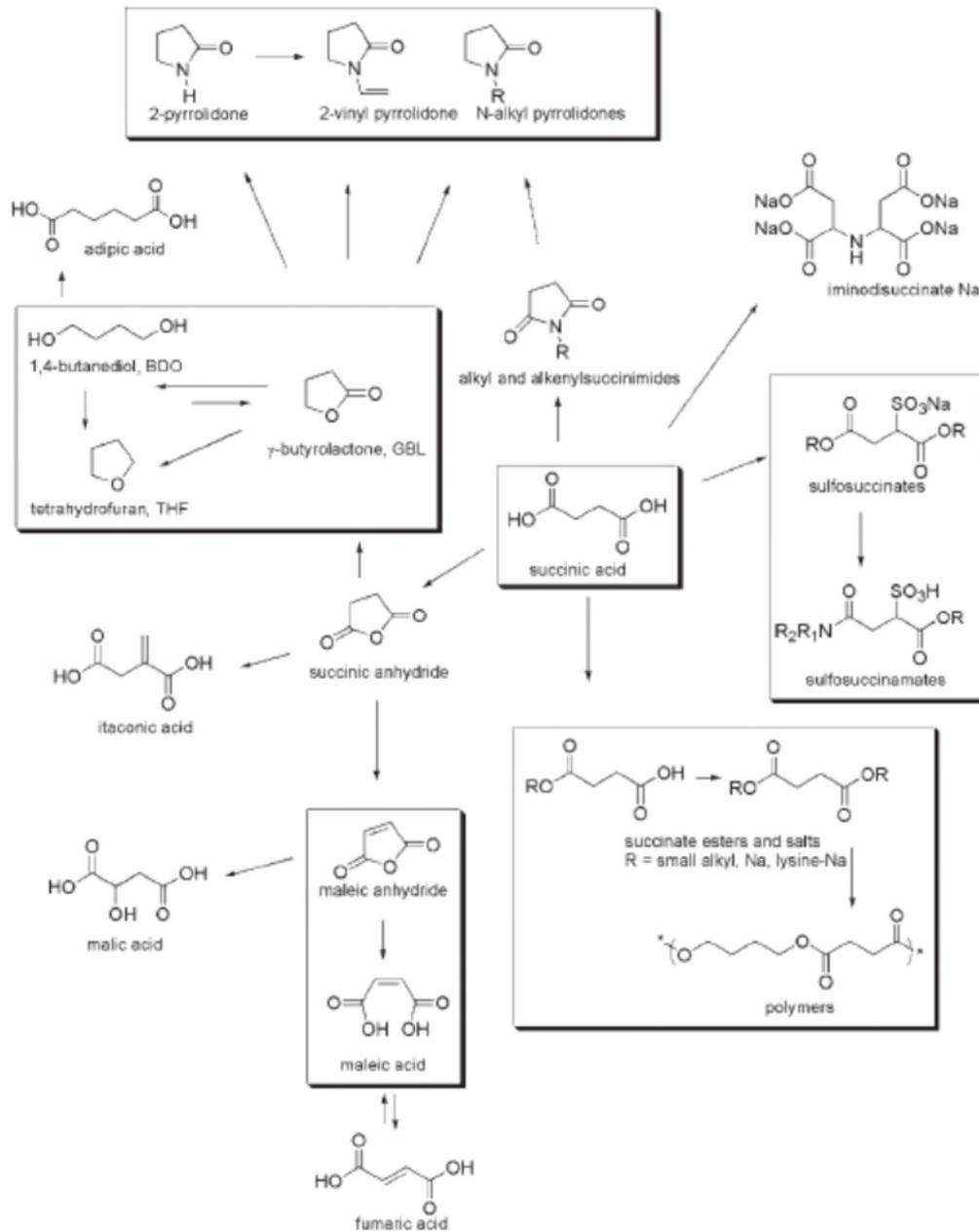


Figure I.7. Produits issus de l'acide succinique [29].

Récemment, plusieurs industriels (DSM et Roquette Frères) se sont intéressés à la production de cet acide en utilisant des matières premières renouvelables à faible coût. L'acide succinique bio-sourcé peut ainsi être obtenu par fermentation de la biomasse (canne, betterave à sucre, maïs, blé....) [10]. La figure I.8 présente la formule de l'acide succinique.

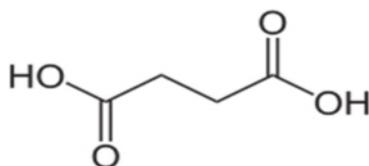


Figure I.8. Formule de l'acide succinique.

b.1, 4-butanediol

Le 1,4 butanediol (BDO) est constitué d'une chaîne de butane portant deux groupements hydroxyle à chaque extrémité (figure I.9). Il est obtenu par hydrogénation du but-2-yne-1,4 diol ou par hydrogénation en phase vapeur des esters et des anhydres des acides maléique et succinique [30].

Le (BDO) est un diol qui, à l'heure actuelle et à l'échelle industrielle, est exclusivement synthétisé à partir de ressources fossiles. C'est une molécule qui présente un grand intérêt puisqu'elle intervient en tant que monomère dans la production de matériaux polymères comme les polyuréthanes, les polyéthers et les polyesters parmi lesquels on peut bien sûr citer le poly (butylène téréphtalate) (PBT) et le PBS. Cependant, une grande partie du BDO est destiné à la synthèse du THF puisqu'à peu près 40 % du volume produit y est consacré [10].

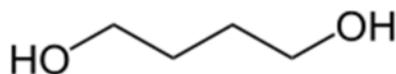


Figure I.9. Formule du 1,4 butanediol.

I.9.2. Principales voies de synthèses du PBS

Carothers fut le premier en 1930 à travailler sur la synthèse de polyesters aliphatiques à base d'acide succinique. En éliminant l'eau grâce à un procédé de distillation continu, les polymères obtenus possédaient des masses significativement plus élevées que ceux qui avaient pu être synthétisés auparavant. Cependant, les masses molaires n'excédant pas 5000

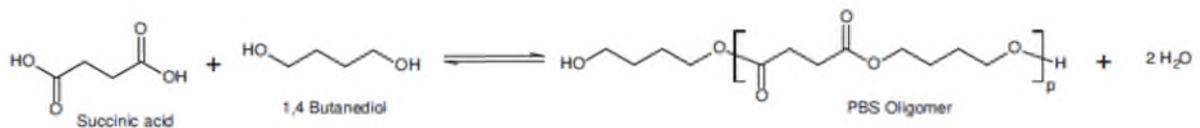
g/mol, les matériaux étaient cassants. En 1946, Flory a proposé une synthèse améliorée des polyesters aliphatiques à partir de chlorure de diacide [29]. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que Showa High Polymer, une société japonaise, a démarré la production du PBS sous le nom commercial de Bionolle [30].

Différentes voies de synthèse peuvent être envisagées pour produire du PBS.

❖ Polycondensation directe en voie fondue

La polymérisation directe en voie fondue est la méthode la plus répandue car elle est simple, conduisant à la formation de PBS à partir de l'acide succinique et du 1,4-butanediol et permettant d'obtenir des masses molaires élevées. La synthèse du PBS par cette méthode a lieu en deux étapes. La première étape correspond à une réaction d'estérification, à une température comprise entre 150 et 200°C à pression atmosphérique ou sous vide léger. Lors de la seconde étape, la polycondensation ou Trans-estérification a lieu en présence d'un catalyseur et sous un vide important, afin d'éliminer le 1,4-butanediol formé du mélange réactionnel, et à une température plus élevée que précédemment, de l'ordre de 220 à 240°C. Les deux étapes de cette synthèse sont réalisées sous azote de façon à éviter les réactions d'oxydation [28].

a)



b)

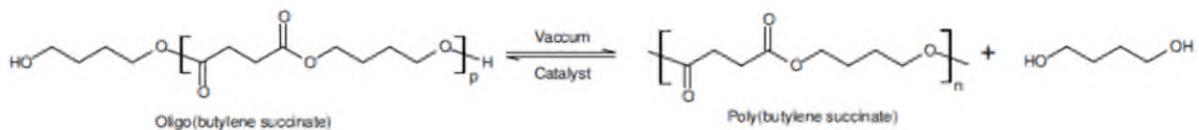


Figure I.10. Synthèse du PBS par polycondensation de l'acide succinique et du 1,4-butanediol en deux étapes a) Etape d'estérification b) Etape de polycondensation.

❖ Synthèse du PBS catalysée par une lipase

Le procédé de synthèse du PBS catalysé par une lipase est une méthode récente, permettant de Synthétiser le PBS dans des conditions douces et sans catalyseur métallique, qui pourrait permettre de nouvelles applications du PBS dans le domaine médical à la recherche de matériaux [28]. Azim et al [31] ont été les premiers à rapporter cette synthèse en 2006, à partir de quantités équimolaires de diéthyl succinate et de 1,4-butanediol en présence de candida antarctica Lipase B N435, la synthèse à partir de l'acide succinique et du 1,4-butanediol n'étant pas réalisable à cause de la séparation de phase des réactifs. Ces auteurs ont montré que la température de réaction jouait un rôle important sur les masses molaires finales. En effet, pour des températures modérées, de l'ordre de 60 à 80°C, la croissance des chaînes est limitée par la précipitation du polymère. L'augmentation de la température de 80 à 95°C permet de maintenir un mélange réactionnel monophasique et permet d'obtenir un PBS avec une masse molaire M_w de 38 000 g/mol et un indice de polydispersité de 1,39 après 21 h [28].

I.9.3. Propriétés du PBS

❖ Structures cristallines

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité. La température de cristallisation est un paramètre important jouant sur la taille et la morphologie des sphérolites formés lors de la cristallisation [28].

❖ Propriétés thermiques du PBS et de ses copolymères

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline est du type monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 0,523$ nm ; $b = 0,908$ nm ; $c = 1,079$ nm et $\beta = 123,87^\circ$ [31]. D'une manière générale, sa température de transition vitreuse T_g est située aux alentours de -35°C et sa température de fusion T_f peut-être comprise entre 112 et 116°C [32].

❖ Propriétés mécaniques du PBS et de ses copolymères

Le PBS possède une bonne résistance en traction ainsi qu'aux chocs et à température ambiante c'est un polymère assez rigide et souple à la fois. Les valeurs caractéristiques mécaniques en traction du PBS dépendent de plusieurs facteurs : la masse molaire, le taux de cristallinité, les conditions de l'essai ainsi que la géométrie de l'échantillon. Ainsi, son module d'Young E peut être compris entre 300 et 500 MPa, son allongement à la rupture ϵ_{\max} entre 150 et 700 % et entre 35 et 60 MPa [33,34].

❖ Propriétés barrières

Les propriétés barrières sont importantes pour les applications dans l'emballage alimentaire pour la conservation des aliments ou pour éviter la migration du contenu vers le milieu extérieur. Le PBS Bionolle de Showa Denko présente une faible perméabilité à l'oxygène mais une perméabilité importante à la vapeur d'eau, très largement supérieure à celle du PE et du PLA [28].

CHAPITRE II : LES NANOCOMPOSITES

Ce chapitre a pour objectif de rendre à l'intérêt grandissant qu'à suscité les nanocomposites chez les industriels et les chercheurs par les importants efforts scientifiques et échos médiatiques dont ils ont fait l'objet.

II.1. Les composites

II.1.1. Définition des composites

Un matériau composite est un assemblage de deux matériaux non miscibles, constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents, l'une continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort. On cherche généralement par cette association une complémentarité pour avoir une synergie de propriétés, conduisant à un matériau aux performances globales améliorées (propriétés mécaniques, la conductivité électrique ou la stabilité thermique) [35 -36].

II.1.2. Constituant d'un composite

II.1.2.1. Phase continue

Les matrices peuvent être des polymères thermoplastiques (polypropylène, polyéthylène, polyamide, PET, PBT ...) ou thermodurcissables (polyesters insaturés et résine époxydes) [37].

II.1.2.2. Phase discontinue

a – Charge

Les charges sont généralement des substances solides, inorganiques ou organiques, qui sont dispersées dans une matrice polymère sous forme de poudres ou fibres, destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface, et éventuellement, à diminuer le prix de revient du produit final [37].

La fraction de charges dans la matrice est un des paramètres déterminants des propriétés du matériau composite, car elle fait intervenir un volume de renfort et une surface de contact (interface charges-matrice). Pour une concentration donnée, la répartition des charges dans la matrice constitue également un paramètre aussi important [38].

b - Additifs ou adjuvants

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :

- Lubrifiants et agent de moulage,
- Pigments et colorants,
- Agents anti-retrait,
- Agent anti-ultraviolets [39].

II.2. Les nanocomposites

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite ". L'idée de départ consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final [40].

II.2.1. Définition des nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides, constitués d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique [36]. Le nanocomposite ainsi obtenu, présente des propriétés supérieures à savoir une plus grande imperméabilité, une meilleure stabilité à la chaleur et de bonnes propriétés mécaniques [41].

II.2.2. Constituant d'un nanocomposite

II.2.2.1. Matrice

La matrice des nanocomposites peut être métallique, céramique ou polymère.

II.2.2.2. Nanocharge

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100 nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction leur géométrie [42].

- Nanocharges à une dimension nanométrique :
(plaques/lamelles/feuilletés) comme la montmorillonite.
- Nanocharges à deux dimensions nanométriques :
(Nanotubes et nanofibres) comme nanotubes de carbone et d'halloysite ou des whiskers de cellulose.
- Nanocharges à trois dimensions nanométriques :
(Nanoparticules sphériques) comme nanoparticules sphériques de silice) [43].

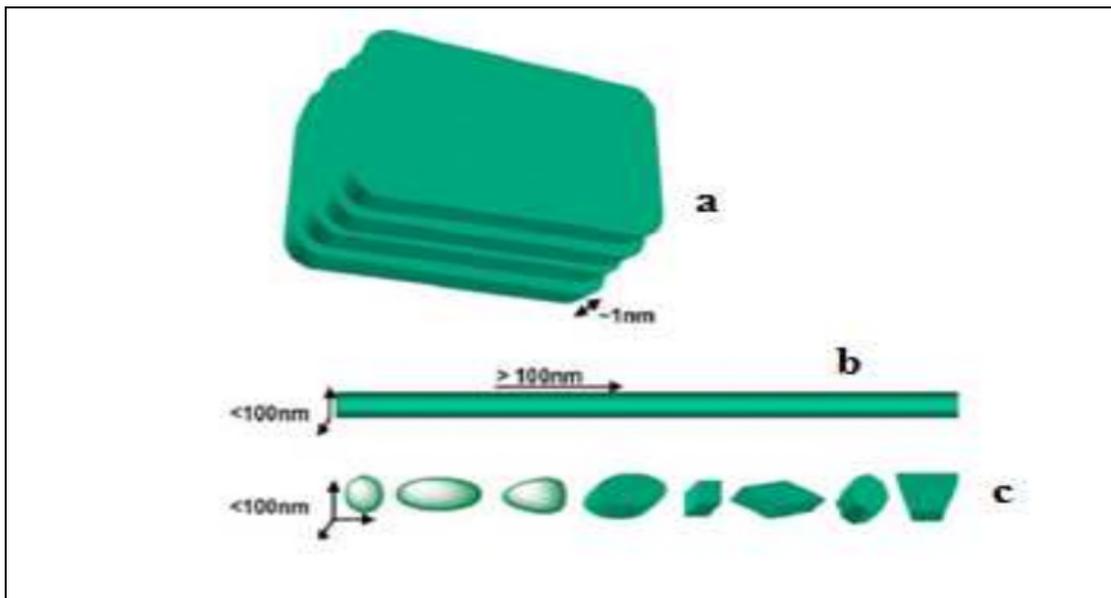


Figure II.1. Les trois catégories de nanocharges :(a) une dimension, (b) deux dimensions (c) trois dimensions.

Le tableau ci-dessous présente la comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques.

Tableau II.1. Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques [44].

Géométrie	Renfort	Dimensions caractéristiques	Facteur de forme	Surface spécifique
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7-12
Tubulaire	Nanotube de carbone	$\phi=1-50$ nm L=10-100 μ m	>1000	100-400
Lamellaire	Montmorillonite	L=0.6-1 μ m	600-1000	700-800

a. Les argiles

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micro mètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale. Pure) appelés minéraux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [43].

Les argiles proviennent de la transformation de roches.

Il existe 4 grands modes de formation des argiles.

- ✚ L'héritage mécanique : une roche, souvent d'origine volcanique, s'érode et les particules sédimentent.
- ✚ La néoformation : c'est une cristallisation en solution.

- ✚ La dégradation : des particules argileuses se transforment en un autre type (par exemple : une biotite, du groupe des micas, peut aboutir à une montmorillonite).
- ✚ L'agradation : c'est le processus inverse de la dégradation, le milieu fournit les conditions nécessaires pour évoluer d'une argile vers une autre plus élaborée [45].

a.1. Structure cristallographique des argiles lamellaire

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice SiO_4 et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$) illustrés sur la Figure II.2.

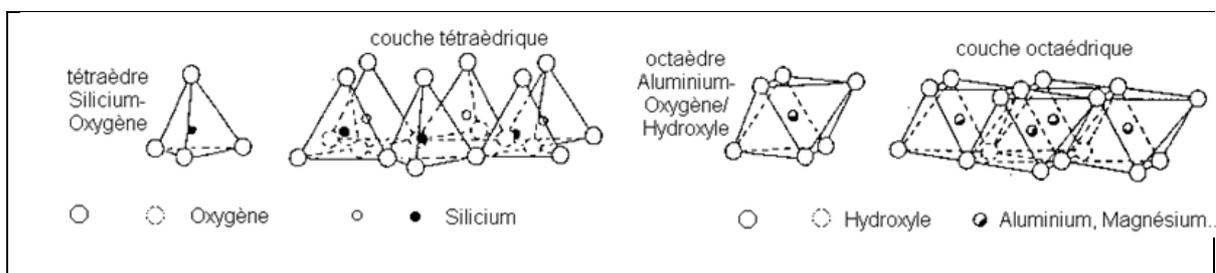


Figure II.2. Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types d'argile minéraux :

✓ Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)

Les minéraux de cette famille sont composés par l'alternance de couches tétraédriques et de couches octaédriques. Les deux tiers des atomes du plan commun entre la structure octaédrique et la structure tétraédrique sont des atomes d'oxygène, qui assurent la jonction entre les deux couches. Le tiers restant est composé d'ions hydroxyles. Cette famille de minéraux contient le groupe des halloysites.

L'épaisseur d'une couche de kaolinite est de 7,2 Å, tandis qu'une couche d'halloysite hydratée a une épaisseur de 10,1 Å. Des feuillets d'halloysite d'épaisseurs intermédiaires peuvent exister, correspondant à des structures partiellement hydratées [46].

✓ **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**

Une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du montmorionite, talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas [47].

✓ **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**

Une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å ; ce type correspond au groupe du chlorite [48].

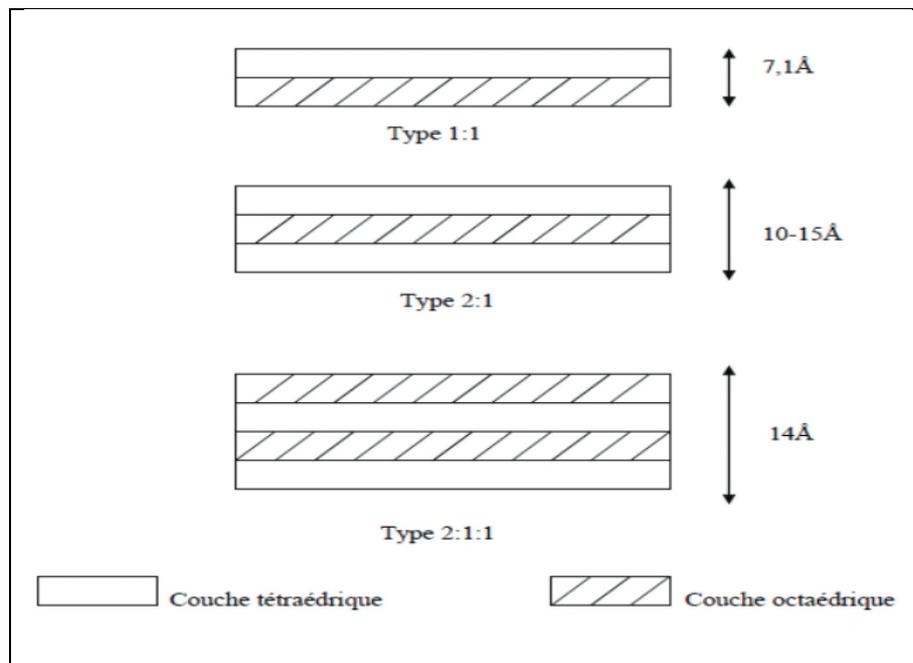


Figure II.3. Représente les structures des différents types des minéraux argileux.

Les argiles se reconnaissent et se différencient de par leur couleur (présence ou non de fer et d'autres éléments, leur granulométrie, leur forme, leur réactivité, leur capacité d'échange ionique... Hydratées, certaines peuvent présenter un caractère plastique, formant dans quelques cas des gels thixotropes responsables des glissements de terrain [49].

b. Cas spécifique de l'halloysite

L'halloysite est une argile minérale de type 1:1 ayant la formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot n(H_2O)$. Sa composition est similaire à celle de kaolinite et ses principaux constituants sont l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%). L'halloysite, comme la kaolinite, est formée typiquement par l'altération hydrothermale de minéraux silico-alumineux. Le minéral présente deux formes : une forme hydratée, où la distance interbasale est de 1 nm et une forme déshydratée (métahalloysite) avec un espacement de 0,7 nm (qui correspond à celui de la kaolinite) [50].

b.1.Caractéristiques d'halloysite

b.1.1.Caractéristiques physiques

L'halloysite se présente sous la forme de petits cylindres tubulaires ayant un diamètre moyen de 30 nm et une longueur comprise entre 0,5 et 10 micromètres.

La capacité d'échange cationique de l'halloysite dépend de son état d'hydratation. Par exemple, une halloysite non hydratée aura une capacité proche de la kaolinite (autour de 5-10 meq/100g) alors que sous forme hydratée sa capacité augmentera à 40-50 meq/100g. Il faut souligner que l'halloysite a la même structure que la kaolinite, mais dans le cas de l'halloysite les feuillets sont recourbés et s'enroulent pour former des cylindres (nanotubes) [51].

b.1.2.Composition chimique

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches à l'intérieur des nanotubes d'halloysite et les groupements externes qui se situent à la surface des nanotubes. En raison de la structure multi-couches, une majorité des groupes hydroxyles sont des groupes internes et une faible proportion des groupes hydroxyles sont situés à la surface. La surface de l'halloysite est principalement composée de liaisons Si-O-Si. Par conséquent, la densité des groupes hydroxyles est beaucoup plus faible que pour d'autres silicates tels que les kaolinites ou les montmorillonites [52].

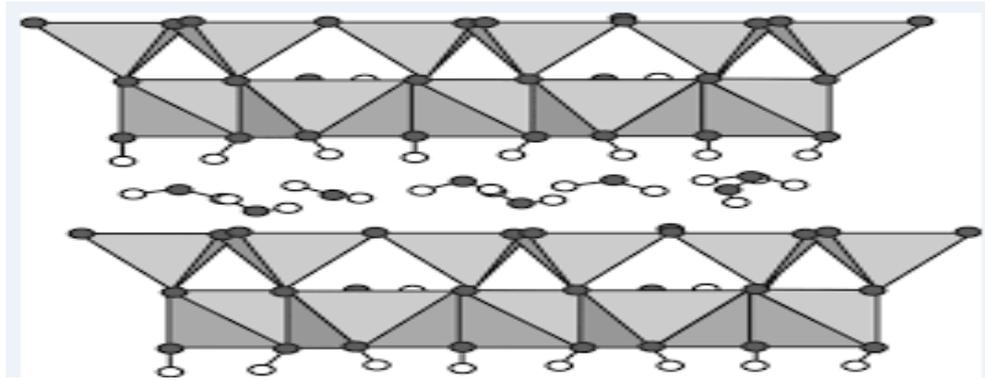


Figure II.4. Structures cristalline de l'halloysite 10Å.

II.3. Elaboration des nanocomposites

Plusieurs voies d'élaboration sont possibles pour réaliser des nanocomposites, notamment, la polymérisation in-situ, la voie solvant, Le mélange à l'état fondu.

1 -Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ est historiquement le premier procédé de synthèse des nanocomposites développé. Le procédé consiste à l'introduction de l'argile dans un monomère Liquide ou en solution .le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion [53].

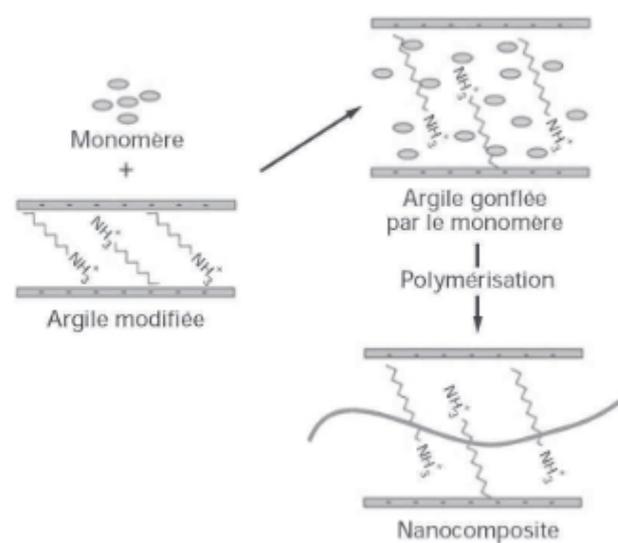


Figure II.5. Elaboration de composites polymère/argile par polymérisation in situ.

2 -Voie solvant

Dans ce procédé, l'argile et le polymère sont mis en solution dans un même solvant. Il faut donc choisir judicieusement le solvant pour qu'il puisse, d'une part pénétrer dans l'espace interlamellaire de l'argile, et d'autre part être un bon solvant du polymère (pouvoir de séparation des chaînes optimal) [54].

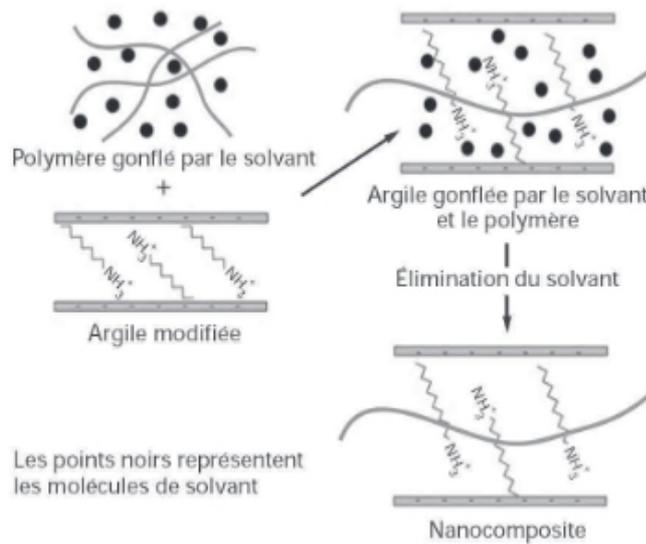


Figure II.6. Elaboration de composites polymère/argile par voie solvant.

3-Mélange à l'état fondu

Le mélange à l'état fondu consiste donc à mélanger le polymère à l'état fondu avec l'argile traitée c'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels. Cette technique ne nécessite pas de solvant et elle utilise des machines courantes de mise en œuvre (extrudeuses et mélangeurs) [55].

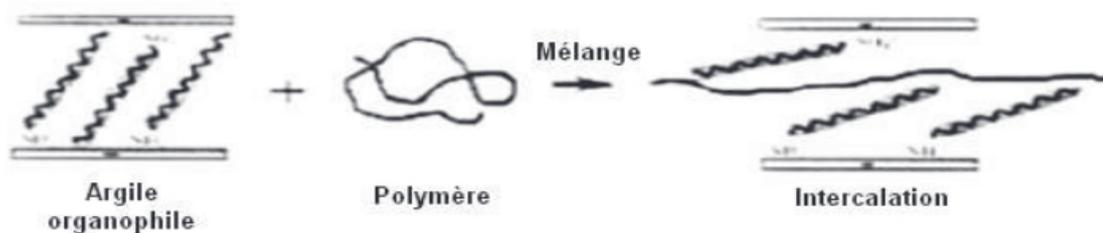


Figure II.7. Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu.

II.4. Morphologie des nanocomposite

❖ Microcomposites

Lorsque le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate (figure a), les propriétés du composite obtenu restent équivalentes à celles des microcomposites traditionnels [56].

❖ Nanocomposite intercalés

Un nanocomposite intercalé est un matériau dans lequel des molécules sont intercalées entre les feuillets de silicate (figure b), résultant en une morphologie multicouche bien ordonnée construite avec une alternance de couches de polymère et de couches d'argile [53].

❖ Nanocomposites exfoliés

Quand les couches de silicate sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère, une structure exfoliée est obtenue (figure c) [55].

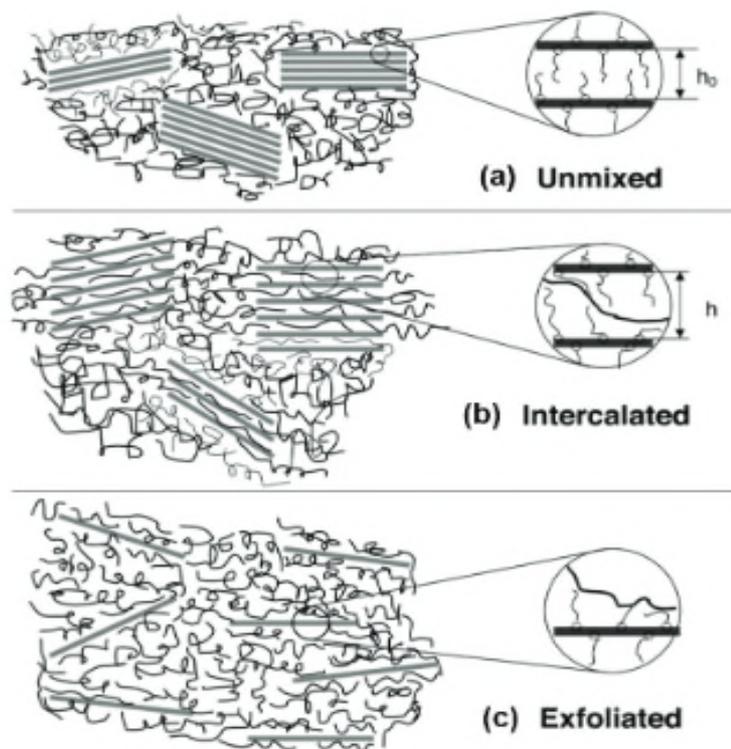


Figure II.8. Schéma et description des principales morphologies des nanocomposite, (a) microcomposite, (b) intercalée, (c) exfolié.

II.4. Propriétés des nanocomposites

II.4.1. Propriétés mécanique

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture [58]. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young [58].

II.4.2. Propriétés thermique

➤ Stabilité thermique

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [59].

➤ Propriétés au feu

L'addition de charges minérales dans les polymères peut changer de façon significative leur combustion. La présence de ces charges va jouer sur certaines propriétés comme la capacité calorifique et la conductivité thermique du matériau. De plus, l'interaction entre la charge et la matrice peut modifier les cinétiques et même dans certains cas les mécanismes de décomposition. Les propriétés d'écoulement du polymère à l'état fondu peuvent être également modifiées.

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO₂ dégagée. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [60].

II.4.3. Propriétés barrière au gaz

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile est due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère. Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière [61].

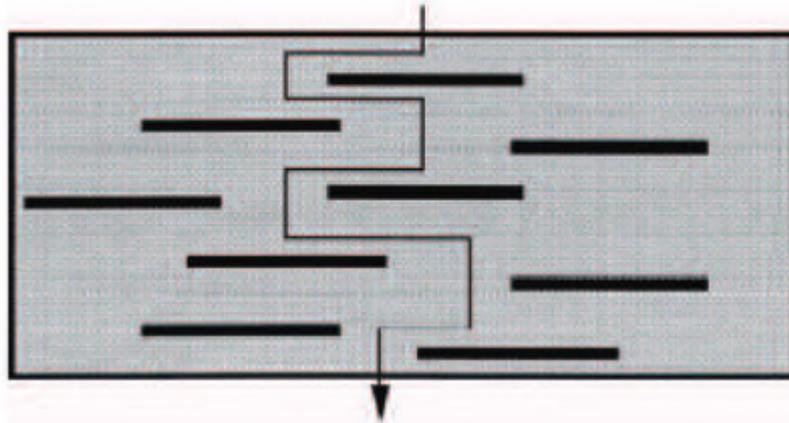


Figure II.9. Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film de nanocomposite [61].

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telles l'augmentation de la biodégradabilité, de la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs.

Dans les nanocomposites, plusieurs propriétés sont modifiées après l'incorporation des nanocharges de type montmorillonite. Ce gain global est obtenu par une dispersion parfaite des nanofeuillets dans la matrice polymérique et par l'obtention d'une surface interfaciale entre la matrice organique et les nanocharges inorganiques maximale [62].

II.5. Application des nanocomposites

Déférents secteurs industriels sont intéressés par le potentiel des matériaux nanocomposites à base d'argile lamellaire [41]. on peut citer les domaines suivant :

- Automobile : pare-chocs, les marche-pieds, protection des portières.

- Emballage alimentaire : contenant les pellicules.
- Electricité et électronique : composants électrique et cartes imprimées.
- Revêtement de surface organique : peinture automobile, vernis de parquet.
- Construction : section d'édifices et panneaux structuraux [41].

CHAPITRE III : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOBIOCOMPOSITES**A BASE DE PHBV ET PBS.**

Divers études ont été réalisées sur la synthèse de nanobiocomposites à base de PHBV : méthodes de dispersion, morphologie des nanobiocomposites obtenus, relation structure/propriétés. Par conséquent, de nombreuses tentatives ont été effectuées pour atteindre l'état d'exfoliation dans les nanobiocomposites à base de PHBV.

Une étude sur les nanobiocomposites PHBV /argiles a été menée par Lim et coll. [63] Néanmoins, ils ont utilisé la voie solution pour obtenir des nanobiocomposites PHB/Cloisite 15A à différents taux (3,6 et 9% en masse). L'analyse de DRX a révélé l'obtention d'une structure intercalée, atteignant une distance interfoliaire de 34,8 Å avec 9% en masse de C25A. L'analyse des propriétés thermique par (ATG) indiquent une augmentation de la température de début de décomposition qui a été attribuée à une bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice PHBV.

Zhang et coll. [64], ont étudié la structure et les propriétés de nanobiocomposites PHBV/OMMT. Ils ont synthétisé du PHBV à 3% et 6,6% molaire d'unités HV et ils ont préparé une OMMT par échange cationique à partir de bromure d'hexadécyltriméthylammonium. Les nanobiocomposites ont été élaborés par voie solution en ajoutant 1, 3,5 et 10% en masse d'OMMT au PHBV dissout dans du chloroforme et les solutions obtenues ont été exposées à un traitement par ultrason. La DRX montre que les nanobiocomposites ont une structure intercalée. Des agrégats d'argile ont été formés lors de l'augmentation du taux d'argile à savoir 10% en masse. L'étude de la cristallisation du PHBV/OMMT a montré que l'OMMT agit comme agent nucléant au sein de la matrice PHBV, et qu'une augmentation de la vitesse de cristallisation conduit à la formation de cristaux plus ordonnés [65].

Avec l'augmentation de la teneur en OMMT, la forme cristalline prédominante du PHBV a été déplacée de la forme cristallisée vers la forme cristalline nucléée.

Wan et coll. [66] ont postulé que les couches nanométriques d'OMMT affectent la cristallisation de deux façons opposées. D'une part, une petite quantité d'OMMT peut diminuer la forme cristalline nucléée avec une augmentation de la vitesse de cristallisation. D'autre part, en raison de l'interaction des couches d'OMMT entre les chaînes de PHBV, le mouvement de celle-ci se trouve restreint par l'OMMT. Par conséquent, le taux de

crystallisation a augmenté tandis que le degré relatif de cristallinité a diminué avec l'augmentation de la quantité d'argile dans les nanobiocomposites PHBV/OMMT. En outre, le comportement du PHBV lors de la transformation a été amélioré par l'incorporation d'OMMT et ceci en augmentant les plages de température de traitement et en diminuant la température de fusion. Les propriétés mécaniques du PHBV ont été améliorées par l'incorporation de 3% en masse d'argile [65]. Au-dessus de cette teneur, la résistance à la traction et la contrainte à la rupture diminue en raison de la formation d'agrégat.

Carli et al. [67] ont mené une étude comparative sur des nanobiocomposites préparés à base du PHBV et de deux nano-argiles de différentes morphologies. La cloisite 30B porte une longue chaîne d'alkyle et des groupements hydroxyles de morphologie lamellaire modifiée par le méthyle bis-2-hydroxyle éthyle ammonium quaternaire et l'halloysite (HNT) argile non modifiée de morphologie tubulaire. L'étude de la morphologie a révélé que la dispersion des nanoparticules conduit à différentes structures qui dépendent du type et du taux de la nanocharge. La distance interfoliaire de la cloisite 30B augmente de 1,9nm à 3,6nm pour les nanobiocomposite à 5% en masse suggérant l'obtention d'une structure intercalée. Dans le cas de l'halloysite (HNT), une dispersion homogène au sein de la matrice est observée et aucune intercalation n'est obtenue. En ce qui concerne la stabilité thermique et les propriétés mécaniques, celle-ci sont améliorée en présence de l'HNT.

Wei.w et al. [68] ont étudié l'influence de l'ajout des HNTS sur la morphologie et les propriétés mécaniques de PBS. Les auteurs, ont constaté une amélioration des propriétés mécaniques du PBS sans perte de ductilité. Le module de flexion, le module de traction et la résistance au choc des nanocomposites PBS / HNT sont augmentés de 13,4, 16,2 et 26,0%, respectivement, avec l'addition de 7% en masse de l'halloysite. Les études à l'intention de travailler sur l'amélioration des interactions interfaciales entre la nanocharge et le PBS, ainsi que l'étude de la biodégradation des mousses de nanocomposite PBS /HNT qui pourraient un jour être utilisées dans les applications d'ingénierie tissulaire.

Le PBS est un polyester thermoplastique synthétisé par la réaction de polycondensation du 1,4-butanediol avec l'acide succinique. Ce polymère présente une grande flexibilité, une excellente résistance aux chocs thermiques et une résistance chimique [69]. Ça peut être traité facilement et il est donc un bon candidat pour le mélange avec PHBV.

A cet égard, Qiu et al. [70] ont préparé des mélanges à base de PHBV et PBS en solution en utilisant du chloroforme. Ils ont rapporté que le PHBV et le PBS sont non miscibles et le taux de cristallisation dans le PHBV est diminué en ajoutant du PBS, bien que son mécanisme de cristallisation n'a pas changé de manière significative.

Ma et al. [71] ont étudié des mélanges de PHBV / PBS et PHB / PBS en présence de peroxyde de dicumyle (DCP). Pendant le traitement, le DCP initié une réaction radicalaire entre PHBV et PBS (et aussi le PHB et le PBS) formant des copolymères PHBV-g-PBS qui agit ensuite comme agent comptabilisant et les réseaux partiellement réticulés dans les mélanges. La taille des particules du PBS dans PHBV ou PHB diminué de manière significative accompagnée d'une amélioration de l'adhérence interfaciale. L'étude a montré que, les propriétés mécaniques du PHBV/PBS et PHB/PBS ont été significativement améliorés.

De nombreuses stratégies ont été développées pour comptabiliser les mélanges de polymères. Une des intéressantes stratégies, c'est l'utilisation de micro inorganique et nano-charges modifiés. Les effets de charges sur les propriétés morphologiques et structurales des mélanges varient en fonction de leur géométrie, leur composition et modification chimique qui influence d'une manière significative leur emplacement dans la microstructure de mélange [72].

Zembouai et al. [73] ont étudié l'effet de montmorillonite organomodifiés (OMMT) Cloisite 30B (C30B) avec et sans agent de comptabilisant, anhydride maléique greffé PHBV (PHBV-g-MA), sur la morphologie et les propriétés des mélanges PHBV / PLA préparés par voie fondu. Les résultats ont montré que la C30B améliore la stabilité thermique et les propriétés mécaniques en traction des mélanges tels que le module de Young. En outre, un effet synergique de l'agent de comptabilisant et la C30B a été mis en évidence, ce qui a conduit à une amélioration de la miscibilité des deux polymères dans le mélange.

Bittmann et al. [74] ont étudié les propriétés des mélange PHBV / PBAT, ainsi que l'ajout de la C30B sur la morphologie et le comportement thermique des mélanges. Les résultats montrent une bonne dispersion de la C30B dans le mélange polymère. Ils ont également montré que la C30B améliore la stabilité thermique, retarde la cristallisation du PHBV et accélère sa fusion et augmente la cristallinité du PHBV.

Mofokeng et al. [75] ont étudié la morphologie, la stabilité thermique et la cinétique de dégradation thermique des mélanges fondus de PHBV/PCL rempli de titane (IV) oxyde (TiO₂) nanoparticules. Ils ont montré une bonne dispersion de TiO₂, dans les deux polymères avec la présence de certains agrégats. Ils ont constaté que la présence de TiO₂ a amélioré la stabilité thermique du PHBV et du PCL.

CHAPITRE IV: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description du protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Dans un premier lieu on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations de nanobiocomposites à base de : poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et poly (butylène succinate) (PBS) chargé avec d'halloysite Algérienne naturelle (HNT) non modifiée incorporée à un taux massique de 5%.

Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des échantillons, Ainsi que les diverses techniques de caractérisations utilisés, ces dernières permettent de caractériser l'état de dispersion de la nano-charge HNT dans les matrices PHBV et PBS et son effet sur leurs propriétés.

IV.1. Matériaux utilisés

IV.1.1. Polymères utilisés

❖ Poly (3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV est aussi fournis par la société Nature Plast (France). Il se présente sous forme de granulés de couleur brune : il s'agit d'un grade commercial (PHI 002) mélangé avec des stabilisants (dont la nature n'a pas été révélée par le fabricant) et des agents nucléants, dédié à l'injection. Selon le fournisseur ce grade contient entre 5 et 8 % mol de groupes hydroxyvalérate (HV). Les principales propriétés du grade PHI 002 de PHBV stabilisé sont données dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Principales caractéristiques physico-chimique du PHBV [76].

Propriétés	Valeur
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	145-155 $^{\circ}\text{C}$
Température de transition vitreuse (Tg)	-5 – 5 $^{\circ}\text{C}$
Température de dégradation	200 $^{\circ}\text{C}$
Densité	1,25 g/cm 3
Solubilité dans l'eau à 20 $^{\circ}\text{C}$	insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane

Limite d'élasticité	39MPa
Module d'Young	2.8-3.5MPa
Allongement á la rupture	2%
Biodégradabilité (%)	100
Perméabilité vapeur d'eau WVTR (g/m ² / jour)	21

❖ Le poly (butylène succinate) (PBS)

La matrice utilisée est le PBS de grade bionolle 1001 MD, dont les principales Caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2. Principales caractéristiques physico-chimiques du PBS [77]

Propriétés	Unités	PBS
Densité	g/l	1260
Taux de cristallinité	%	35 - 45
Température de transition vitreuse	°C	-32
Grade	/	1001MD
Contrainte de traction à la rupture	MPa	62
Module de Young	MPa	470
Résistance au déchirement	N / mm	3,6
Résistance aux chocs	kJ / m	24
Module de flexion	MPa	656
Température de cristallisation	°C	75
Résistance à la traction	MPa	32
Résistance à la rupture à la traction	MPa	57
Structure	/	Linéaire

IV. 1.2. Charge Halloysite (HNTAlg)

L'halloysite Algérienne est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbag (Guelma) localisé dans le nord-est de l'Algérie. Il est à noter que l'halloysite algérienne récupérée sous forme de bloc argileux à subir une préparation à savoir un broyage et un

tamissage manuels. Cette halloysite contient un taux important d'oxyde de magnésium qui lui confère sa couleur grise [44].

IV.1.3. Solvant

Pour avoir des films de petite épaisseur, les extrudats ont été dissous dans le chloroforme, dont les principales Caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.3. Principales caractéristiques du chloroforme.

Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité
CHCl ₃	119,38	61,2	1,478

IV.2. Mise en œuvre des matériaux par voie fondue

La préparation des matériaux nanobiocomposites est une étape importante. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail, il s'agit de l'extrusion en voie fondue pour obtenir des extrudats et la solubilisation de ces derniers dans le chloroforme pour préparer des films de faibles épaisseurs.

Avant utilisation, les polymères et la charge sont étuvés à 60 et 100°C respectivement pendant 16h pour minimiser l'effet de l'humidité et de la dégradation hydrolytique du polymère lors de l'extrusion.

IV.2.1. Extrusion

La Préparation des échantillons nanobiocomposites a été réalisée par voie fondue en utilisant un Microcompounder double vis (DSM Xplore, Pays-Bas, 15 cm³ baril volume) à 175 °C pendant 5 min et 40 tours par minute.

Pour préparer les extrudats de PHBV et de PBS vierges, des granulés de ce polymère sont introduits dans l'extrudeuse qui a été préalablement programmée avec les paramètres mentionnée avant. Les nanobiocomposites sont réalisés dans les mêmes conditions que le PHBV et le PBS vierges. Après granulation, tous les échantillons ont été moulés par injection.

IV.2.2. Mise en forme par injection

La mise en forme d'éprouvettes normalisées de plaques carrées de dimensions 10x10x 0,4 cm ont été injectées dans une presse à injection KM50-CX 180 de marque Krauss Maffei. La température d'injection est de 170 °C et la température de refroidissement du moule est maintenue 60°C.

IV.2.3. Préparation des films

Les films sont préparés en solution où les extrudats sont coupés et introduits dans le chloroforme. Cette étape de solubilisation est difficile, même avec des masses réduites. Cela nécessite de travailler à chaud.

Pour préparer le film de PBS pur, 3g de PBS sont dissout dans 60ml de chloroforme. Ensuite la solution est versée dans un erlenmeyer et maintenue sous chauffage à 60°C sous agitation continue pendant 3h pour assurer la bonne dissolution du PBS. La solution obtenue est versée dans 3 boîtes à pétrie identiques, et laissée à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. Une fois les films formés, ils sont rangés dans des sachets érémitiques afin de les caractériser avec la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF).

Le même procédé est suivi pour les autres échantillons de PHBV, PHBV/HNT et PBS/HNT.

IV.2.3. Préparation de pastille

La charge sous forme de poudre est préparée sous une pression de l'ordre de 90 KN d'un mélange constitué de 50 mg de KBr et de 2 mg de l'échantillon à caractériser.

IV.3. Techniques de Caractérisation

IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (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 [42].

L'analyse quantitative par spectrométrie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge repose sur la loi de Beer-Lambert, l'équation (1) est la forme mathématique sous laquelle est Présentée cette loi.

$$A = \xi \cdot L \cdot C \quad (1)$$

Avec

C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) : concentration de l'espèce absorbante.

L (m) : longueur du trajet optique.

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

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S (voir la figure IV.1), 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 de films et la charge sous forme de pastille.

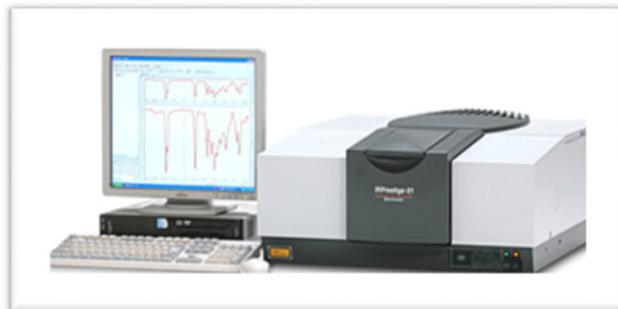


Figure IV.4. Photo d'un spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.

IV.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

DSC est une technique d'analyse thermique qui se base sur les échanges d'énergie lors d'une transformation physique, lié au transition de phase dans le matériel. On mesure ces transitions en fonction de temps et température dans une atmosphère contrôlée. Si on chauffe ou refroidit un matériel, il peut se passer une réaction chimique et/ou physique. Un

calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours de cette réaction.

La DSC permet de déterminer :

- Températures de transitions vitreuses.
- Températures de fusion et de cristallisation.
- Stabilité thermique et oxydative.
- Taux de réticulation.
- Impuretés cristallines.
- Comparaison des matériaux [78].

Les températures de transition vitreuse et de fusion sont déterminées à partir des thermogrammes au maximum des pics endothermiques. Le taux de cristallinité X_c est déterminé par l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ(1-\Phi)} * 100 \quad (2)$$

ΔH_f° : Enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie pour un PHBV 100% cristallin (146 J/g) et pour un PBS complètement cristallin (200 J/g)

ΔH_f : Enthalpie de fusion de l'échantillon.

Φ : La fraction massique de la charge dans le composite.

Les thermogrammes sont enregistrés à l'aide d'un équipement Perkin Elmer (DIAMANT de PYRIS) sous une atmosphère inerte d'azote, l'analyse est faite sur des échantillons de 15-20 mg qui ont été chauffés jusqu'à 200°C (avec un taux de chauffage de 10°C min⁻¹) et maintenus pendant 3 minutes à cette température. Les échantillons ont été refroidis jusqu'à la température ambiante et immédiatement réchauffés à 200°C, ce balayage a été fait à un taux de chauffage 10°C. min⁻¹.

IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons, est une technique basée sur le principe des interactions électrons matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différents types d'émissions. Chaque type d'électron est recueilli sélectivement puis analysé par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface[79]

L'analyse d'images a permis de qualifier la microstructure des matériaux composites. En particulier elle permet de préciser l'état d'agglomération dans la matrice et, sous certaines hypothèses, la qualité de la dispersion [80].

Dans le cadre de cette étude, les observations ont été réalisées sur un appareil MEB environnemental FEI Quanta 200 FEG (voir la figure IV.2). Pour chaque observation, deux modes de préparation de l'échantillon ont été réalisés, selon l'objectif :

- Fracture sous azote des plaques de différents types des échantillons,
- Dépôt de poudre directement sur un support en cuivre pour observation de la forme de particules de l'halloysite.



Figure IV.5. Photo d'un appareil MEB environnemental FEI Quanta 200 FEG.

IV.3.4. Diffraction des Rayons X

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines et particulièrement les polymères semi cristallins. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la

conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains [81].

La méthode consiste à envoyer le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé.

Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté, Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches d'argile donnée par la formule de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

d : distance inter-foliaire entre les lamelles d'argile.

θ : angle d'incidence des rayons X (rad).

λ : longueur d'onde caractéristique des rayons X.

UN système ordonné comme les lamelles d'argile est caractérisé par un pic correspondant à un angle de diffraction θ donné. Connaissant λ et θ , on détermine alors la distance d entre les lamelles à l'aide de l'équation (3). Lorsque la distance d atteint plusieurs nanomètres, dans le cas d'un système exfolié, le pic de diffraction disparaît. [82.83].

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type X pert Pro Panalytical (voir la Figure IV.3), en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598$ Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 0° et 70° .



Figure IV.6. Spectromètre X Pert Pro Panalytical.

IV.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants [84].

La décomposition thermique des formulations étudiées a été enregistrée dans un intervalle de température 25-700 °C à 10°C/mn et sous flux d'azote à l'aide d'un appareil SETARAM SETSYS.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce dernier chapitre est consacré à la caractérisation de la nanocharge et des nanobiocomposites PHBV/HNT, PBS/HNT à 5% en masse de nanocharge d'HNT élaborés par voie fondue. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour évaluer l'état d'intercalation des macromolécules entre les feuillets de la nanocharge.

L'étude de la morphologie des nanobiocomposites a été suivie par microscopie électronique à balayage. Cette technique est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence d'agrégats de la nanocharge qui peut être due à la mauvaise interaction entre la nanocharge et la matrice.

L'effet de l'ajout de la nanocharge sur la structure du PHBV et du PBS a été évalué par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF). Enfin, les propriétés thermiques des nanobiocomposites (PHBV/HNT) et (PBS/HNT) sont déterminées en utilisant l'analyse colorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

V. 1. Caractérisation de la structure morphologique par DRX

La diffraction des rayons X est une technique essentielle pour l'étude des matériaux à très petite échelle. Elle est généralement très utilisée pour étudier la structure des bionanocomposites, connaître l'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère et déterminer la distance interfoliaire.

Les argiles présentent toujours un pic entre 0 et 10^0 , c'est l'apparition ou non de ce pic dans les spectres des nanobiocomposites, ainsi que son emplacement qui vont nous renseigner sur la dispersion de la nanocharge dans la matrice d'où la morphologie du nanobiocomposite obtenu.

V.1.1. Caractérisation de l'halloysite

La technique de DRX a été mise en œuvre pour identifier l'halloysite utilisée dans le cadre de ce travail. La figure V.1 montre le spectre DRX de l'halloysite algérienne.

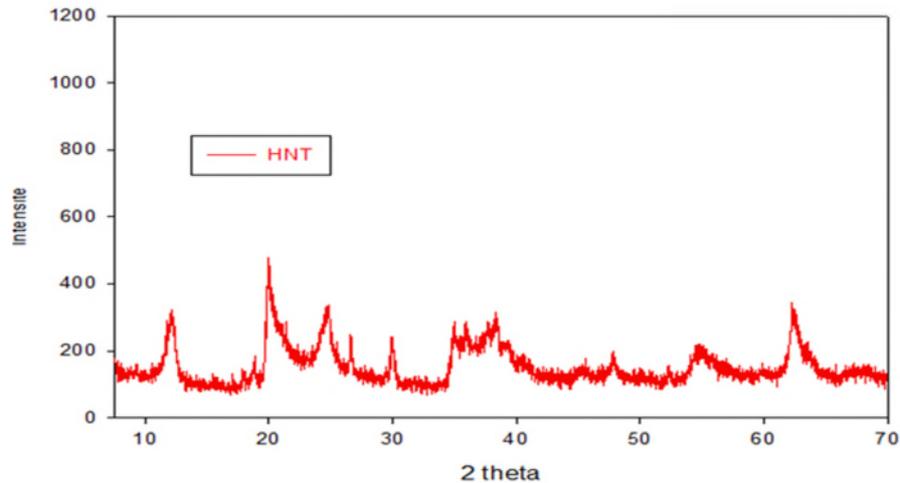


Figure V.1. Diffractogramme DRX de l'halloysite Algérienne.

Ce diagramme montre une réflexion basale d'espacement indiquant une crête pointue à $2\theta=12.14^\circ$, qui traduit à un espacement basal 001 de 7.28 Å [85]. Cette forme déshydratée est confirmée par la présence du pic à $2\theta=24.68^\circ$ qui traduit la réflexion 002 qui est équivalent à 3,60 Å [86]. La présence de pic à 4,42 Å ($2\theta=20.06^\circ$) explique la morphologie tubulaire de cette argile. La présence des pics situés au alentour de $2\theta=18^\circ$ et $2\theta=30^\circ$ correspondant à la présence d'alunites et de la calcite dans l'halloysite Algérienne [87].

V.1.2. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT

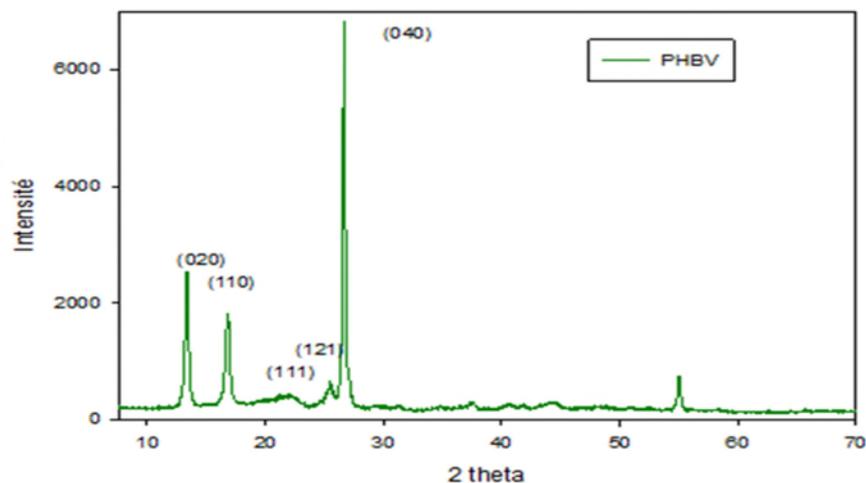


Figure V. 2. Diffractogrammes DRX du PHBV vierge

Le diagramme DRX du PHBV est porté en (figure V.2) Ce spectre montre la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles $2\theta = 13.26^\circ$, 16.84° , 22.25° , 25.42° et 26.6° correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (111), (121), (040) de la phase cristalline du PHBV [88].

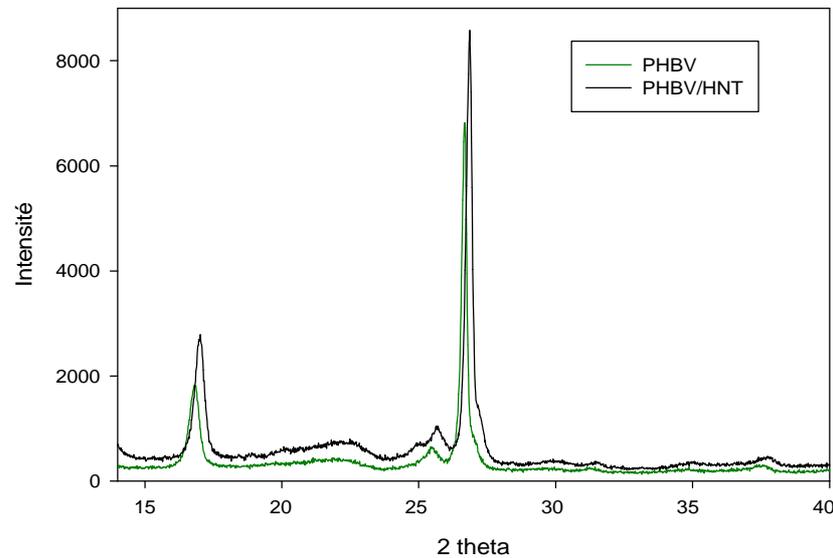


Figure V. 3. Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/HNT.

Dans le cas de nanobiocomposite PHBV/HNT (Figure V.4), on remarque que les diffractogrammes obtenus pour la matrice PHBV et le nanobiocomposite PHBV/HNT sont presque identiques après l'ajout de l'HNT avec l'apparition du pic de HNT $2\theta = 12.14^\circ$ dans le PHBV/HNT, ce qui signifie que cette dernière influe sur la matrice, on remarque aussi une augmentation de l'intensité des spectres DRX du nanobiocomposite. Par conséquent une augmentation du taux de cristallinité.

Par voie de conséquence, la présence de l'HNT a d'effet de nucléation et affecte la cristallinité de la matrice. Autrement dit, le réseau cristallin change. Ce qui suggère que l'ajout de l'HNT influe sur la nature de la phase cristalline du PHBV.

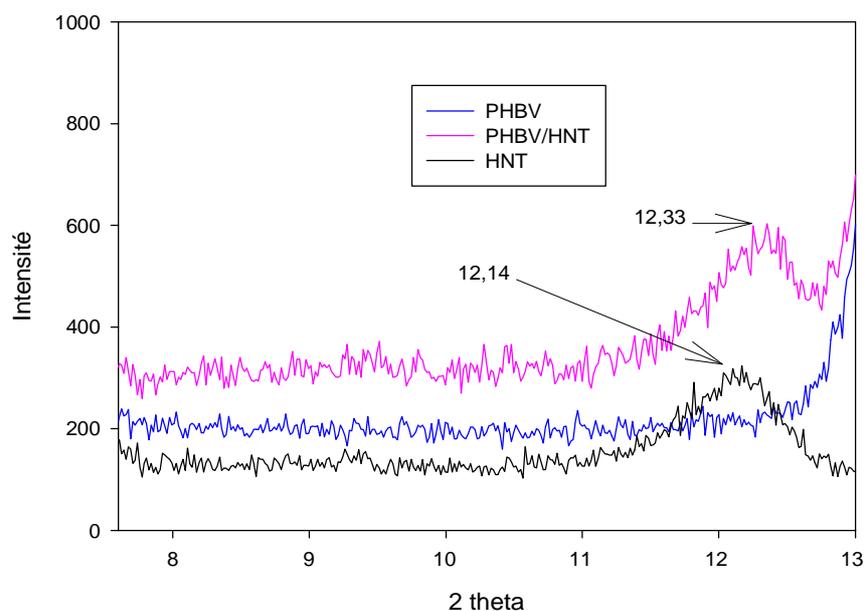


Figure V.4. Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/HNT dans la région 5-13°.

On constate vers les bas angles de diffraction (Figure V.4) que le diagramme DRX du PHBV est dépourvu de pic, contrairement à celui du nanobiocomposite PHBV/HNT le pic de diffraction de l'argile apparaît décalé légèrement vers les grands angles au environ de $2\theta=12.33^\circ$, suggérant que la dispersion de la nanocharge dans la matrice n'est pas homogène et l'existence d'agrégats.

❖ **Calcul de taux de cristallinité :**

PHBV	64,77
PHBV/HNT	70,34

V.1.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT

La figure V.5 présente les diffractogrammes DRX des échantillons de PBS et PBS/HNT.

Le spectre DRX du PBS vierge, montre la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles $2\theta = 19.6^\circ$, 22.51° correspondant respectivement aux plans de diffraction (020) et (110) de la phase cristalline de la forme α du PBS [89]

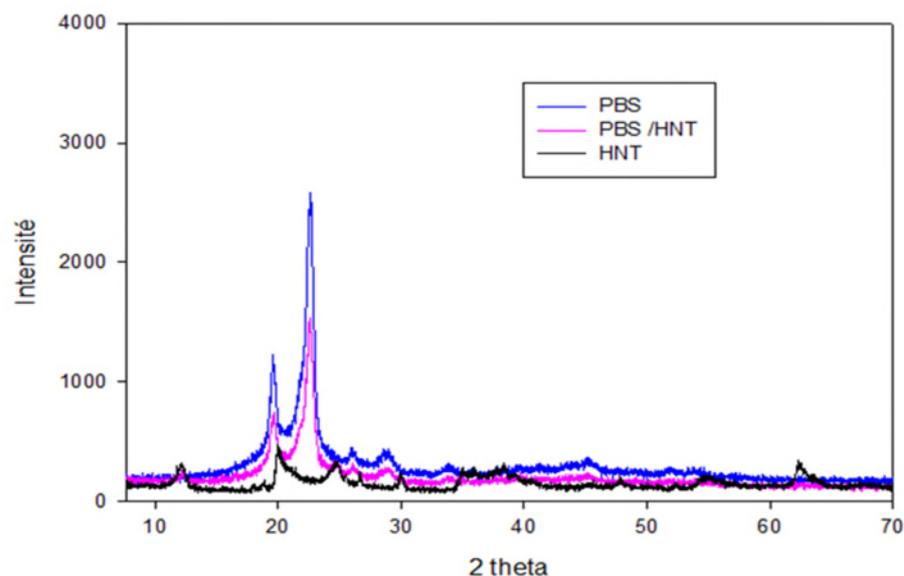


Figure V.5. Diffractogrammes DRX du PBS et PBS/HNT.

L'observation des différents spectres obtenus par la DRX du PBS vierge, PBS/HNT nous permet de dire que les diffractogrammes obtenus pour la matrice PBS présente les mêmes pics de diffraction que le nanobiocomposite PBS/HNT. On remarque aussi une diminution de l'intensité des pics caractéristique de la phase cristalline du PBS après ajout de l'halloysite. La diminution de l'intensité suggère une diminution du taux de cristallinité du PBS chargé à 5% en masse d'halloysite.

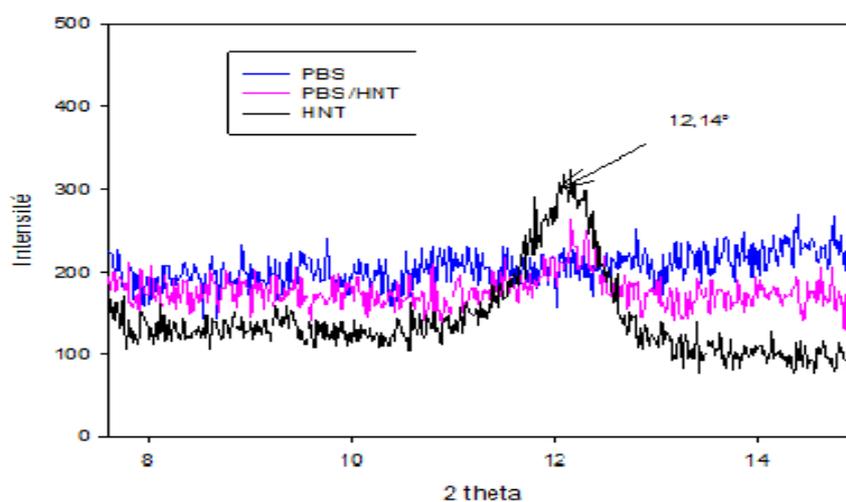


Figure V.6. Diffractogrammes DRX du PBS et PBS/HNT dans la région 5-15°.

On constate vers les bas angles de diffraction (Figure V.6) que le diagramme DRX de la matrice PBS est dépourvu de pic, contrairement à celui du nanobiocomposite PBS/HNT ou le pic de diffraction caractéristique de l'HNT apparaît au même angle de diffraction au environ de $2\theta=12.14^\circ$. On constate également une légère diminution de l'intensité du pic. Ces résultats suggèrent que l'argile n'est pas bien dispersée dans la matrice et l'existence d'agrégats micrométriques et des nanotubes individuels.

Calcul de taux de cristallinité :

PBS	53,83
PBS/HNT	50,56

V.2. Caractérisation par IRTF

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

Avant de discuter les changements de structure, on présente les spectres de l'HNT, du PHBV, PBS vierges et de ses nanobiocomposites (PHBV/HNT), (PBS/HNT) afin de mettre en avant les groupements fonctionnels qui les composent.

L'analyse spectrale infrarouge à transformé de fourier (IRTF) effectuée sur des films de PHBV, PBS et des nanobiocomposites (PHBV/HNT) et (PBS/HNT) et la nanocharge HNT a pour objectif d'étudier les interactions entre la charge et la matrice.

V.2.1. Caractérisation de l'halloysite

La figure V.7 présente le spectre IRTF de l'halloysite Algérienne.

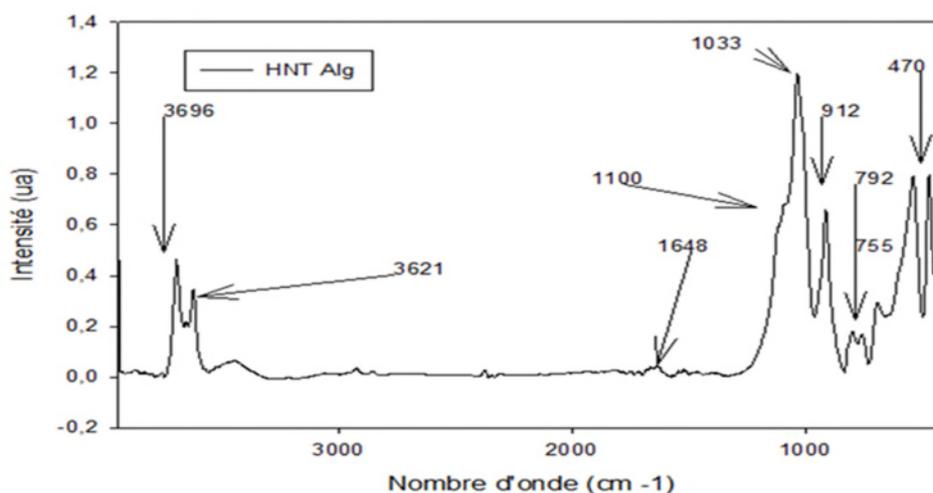


Figure V.7. Spectre IRTF de l'halloysite Algérienne.

La figure V.7 montre le spectre IRTF de HNTAlg. La bande d'absorption à 3621 cm^{-1} correspond aux groupements hydroxyles (OH) situés sur l'interface commune de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique (les OH internes). La bande située à 3696 cm^{-1} est caractéristique des groupements OH liés aux octaèdres aluminiques et forment des liaisons hydrogènes avec les oxygènes de la couche tétraédrique (les OH externes). [90].

Les bandes d'absorption situées à 1033 et 1100 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O. La bande d'absorption caractéristique située à 912 cm^{-1} est due aux vibrations des groupements Al-OH. Les résultats confirment la coexistence des groupes hydroxyle et des liaisons Si-O sur les surfaces de l'HNTAlg. L'eau de couche intercalaire est mise en évidence par la présence de la bande d'absorption à 1648 cm^{-1} [90], [91].

La bande observée à 537 cm^{-1} est due aux vibrations des groupements Al-O-Si. La bande située à 470 cm^{-1} confirme la vibration du groupement hydroxyle Si-O-Si de la surface interne. Les autres bandes à 792 et 755 cm^{-1} correspondant aux vibrations transitionnelles OH, sont également des bandes typiques d'halloysite.

V.2.2. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT

La figure V.8 montre les spectres IRTF de la matrice de PHBV pur et de nanobiocomposite (PHBV/HNT) enregistré dans la région de 4000-400 cm^{-1} .

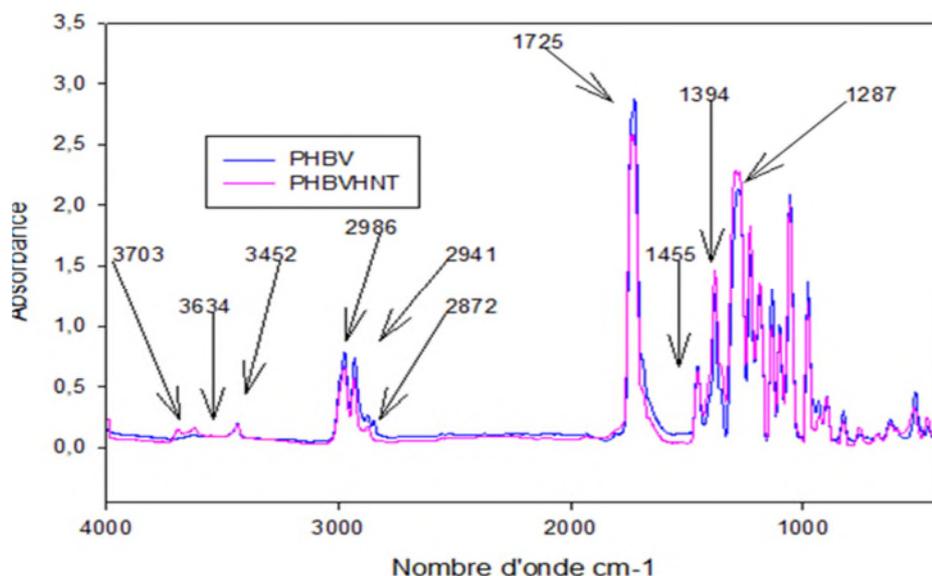


Figure V.8. Spectres IRTF du PHBV et PHBV/HNT.

Le spectre du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment :

- La région autour de 3452 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison OH.
- Une série de bandes avec des pics centrés à 2986 , 2941 et 2872 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation symétrique du groupement CH_2 et de d'élongation symétrique du groupement CH_3 .
- Une bande très intense centrée à 1725 cm^{-1} attribuée à d'élongation du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxylique.
- Les bandes d'absorption situées à avec à 1455 , 1394 , 1287 cm^{-1} correspondent dans l'ordre aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement $\text{C}=\text{O}$ des esters, à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.
- Une série des pics entre 800 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons $\text{C}-\text{C}$.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par la littérature [92, 93, 94].

L'influence de l'ajout de la nanocharge dans la matrice de PHBV a été étudiée par spectroscopie IRTF afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire.

L'analyse des spectres IRTF montre une grande similitude entre les spectres relatifs au nanobiocomposite et au PHBV vierge. En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorptions comme la montre en figure V.8.

On constate également deux bandes d'absorption de faibles intensité après l'ajout de la nanocharge d'halloysite, située au environ de 3703 et 3634 cm^{-1} attribuées aux vibrations des groupements hydroxyle de la surface interne des nanotubes d'halloysite.

V.2.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT

La figure V.9 montre les spectres IRTF de PBS vierge enregistré dans la région de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

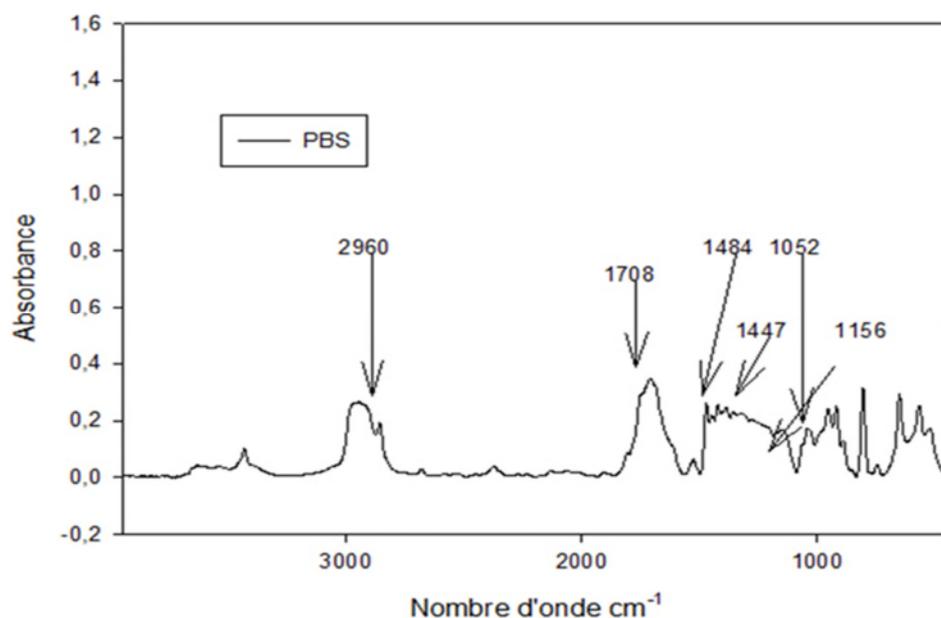


Figure V.9. Spectres IRTF du PBS vierge.

Le spectre du PBS vierge révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment :

- La bande située à 2960 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison -CH.
- Une bande intense centrée à 1708 cm^{-1} attribuée à d'élongation du groupement carbonyle C=O.
- Une série de bandes avec des pics centrés à $1484, 1447\text{ cm}^{-1}$, attribuées respectivement aux vibrations de déformation du groupement O-CH₂, l'élongation du groupement CH₂.
- La bande d'absorption à 1052 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de -O-C-C-.
- Le pic à 1156 cm^{-1} est relatif à l'étirement du groupement -C-O-C- dans les liaisons ester du PBS.

Les mêmes bandes d'absorption ont été rapportées par Kennouche et al [95, 30].

L'analyse par IRTF a été utilisée pour identifier les interactions physico-chimiques entre la matrice de PBS vierge et la nanocharge d'halloysite.

La figure V.10 présente les spectres IRTF du PBS et PBS/ HNT enregistré dans la région $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. On constate l'apparition de certaines bandes d'absorption à $1342, 1170$ et 1033 cm^{-1} dans le PBS/HNT et la disparition de la bande à 3442 cm^{-1} .

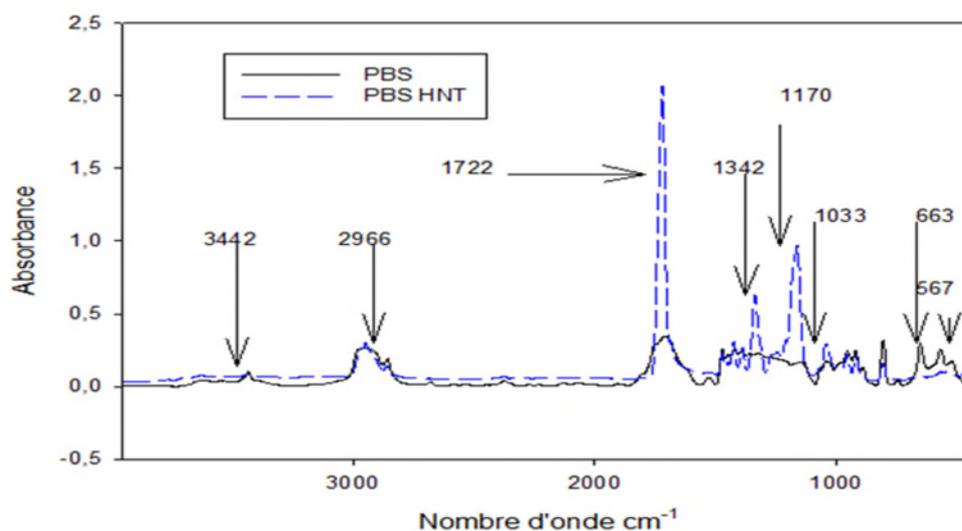


Figure V.10. Spectres IRTF du PBS vierge et de nanobiocomposites PBS/HNT.

On constate sur (la figure V.10) que le spectre IRTF de nanobiocomposite révèle la présence de la bande d'absorption aux alentours de 1033 cm^{-1} relative aux groupements Si-O de la nanocharge d'halloysite dans le nanobiocomposite.

On remarque l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption située à 1722 cm^{-1} après l'ajout de 5% de nanocharge dans la matrice de PBS qui est attribuée à l'élongation des groupements carbonyle C=O. cette augmentation de l'intense des groupements carbonyle est probablement due que les épaisseurs des films de PBS et PBS/HNT sont différentes [96].

V.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique très pointue de visualisation des surfaces des échantillons solides permettant à la fois de voir la forme des grains et leur taille individuelle et la dispersion de la nanocharge dans la matrice. Cette technique utilise le rayonnement électromagnétique X de désexcitation de la matière après irradiation par un faisceau électronique [97].

La morphologie des nanobiocomposites PHBV/HNT et PBS/HNT à 5% de nanocharge a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB) et comparée à celle du PHBV et PBS vierges, elle est présentée en figures V.12 et V.13.

V.3.1. Caractérisation d'halloysite

L'étude par la microscopie électronique à balayage, nous a permis de confirmer la forme des particules constituant la phase argileuse à partir de leur morphologie et leur dimension. La figure V.11 illustre les images MEB de l'HNT.

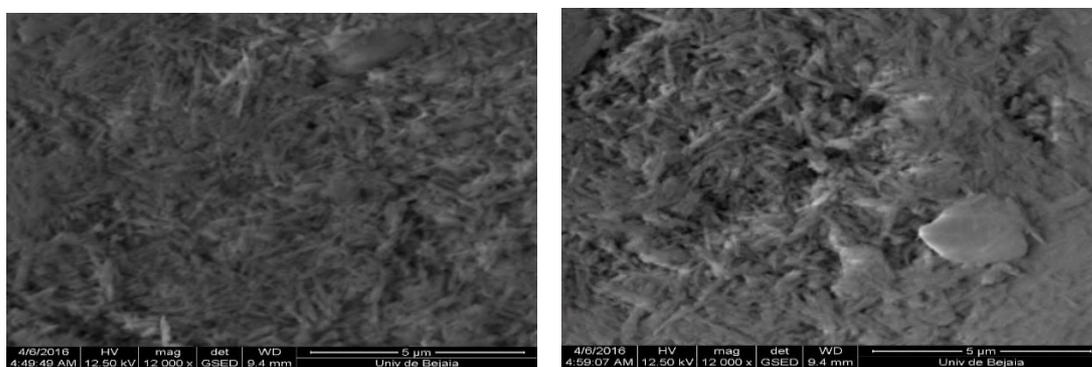


Figure V.11. Images MEB d'halloysite.

Les images MEB montrent que l'halloysite est présente dans la gamme de taille nanométrique avec la présence d'agrégats, les particules de halloysite ont une forme cylindrique. La littérature rapporte aussi que les cylindres de l'HNT contiennent une zone centrale transparente qui tourne longitudinalement le long du cylindre, ce qui indique que les particules nanotubulaires sont creuses et ouvertes [94]. Les échantillons contiennent des agglomérats de nanotubes avec une certaine irrégularité dans le diamètre [98].

V.3.2. Caractérisation du PHBV et PHBV/HNT

La figure V.8 illustre les images MEB de la surface fracturée du PHBV(a) et PHBV/HNT (b, c).

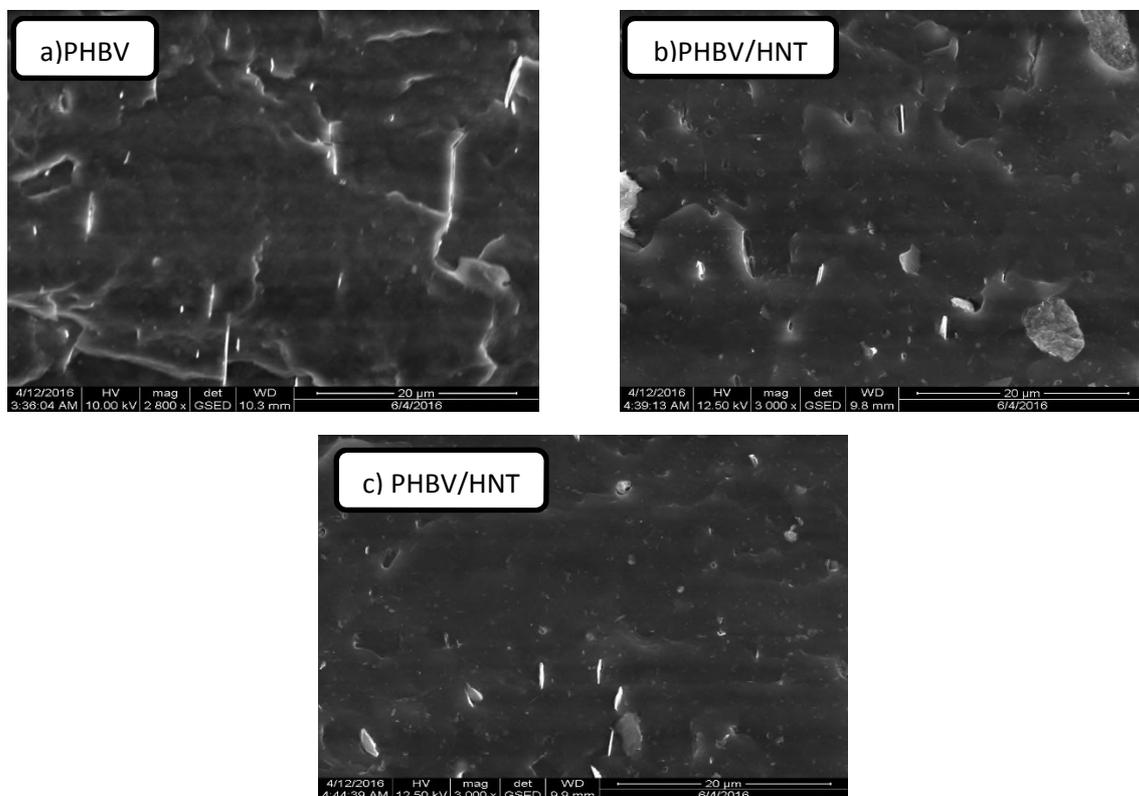


Figure V.12 Images MEB du PHBV (a) et PHBV/HNT (b, c).

D'après la figure V.12 (a) le PHBV présente une surface homogène et irrégulière en raison de sa structure cristalline. On observe la présence de quelques particules blanches probablement des agents nucléants et des stabilisants introduits par le fournisseur dans la matrice PHBV durant la fabrication. Cette irrégularité de la surface fracturée du PHBV est due à sa dégradation sous l'effet de la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon [99].

Les images de la surface fracturée de nanobiocomposite (PHBV/HNT) observées en figure V.12 (b, c) montrent une morphologie de surface qui se caractérise par la présence en même temps de particules individuelles et d'agrégats de différentes tailles impliquant une faible adhésion interrassiale entre la matrice PHBV et l'HNT. On peut donc conclure qu'il existe une faible compatibilité entre la nanocharge et la matrice.

V .3.3. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT

La figure V.13 (a, b, c) illustre les images MEB de la surface fracturée du PBS et PBS/HNT.

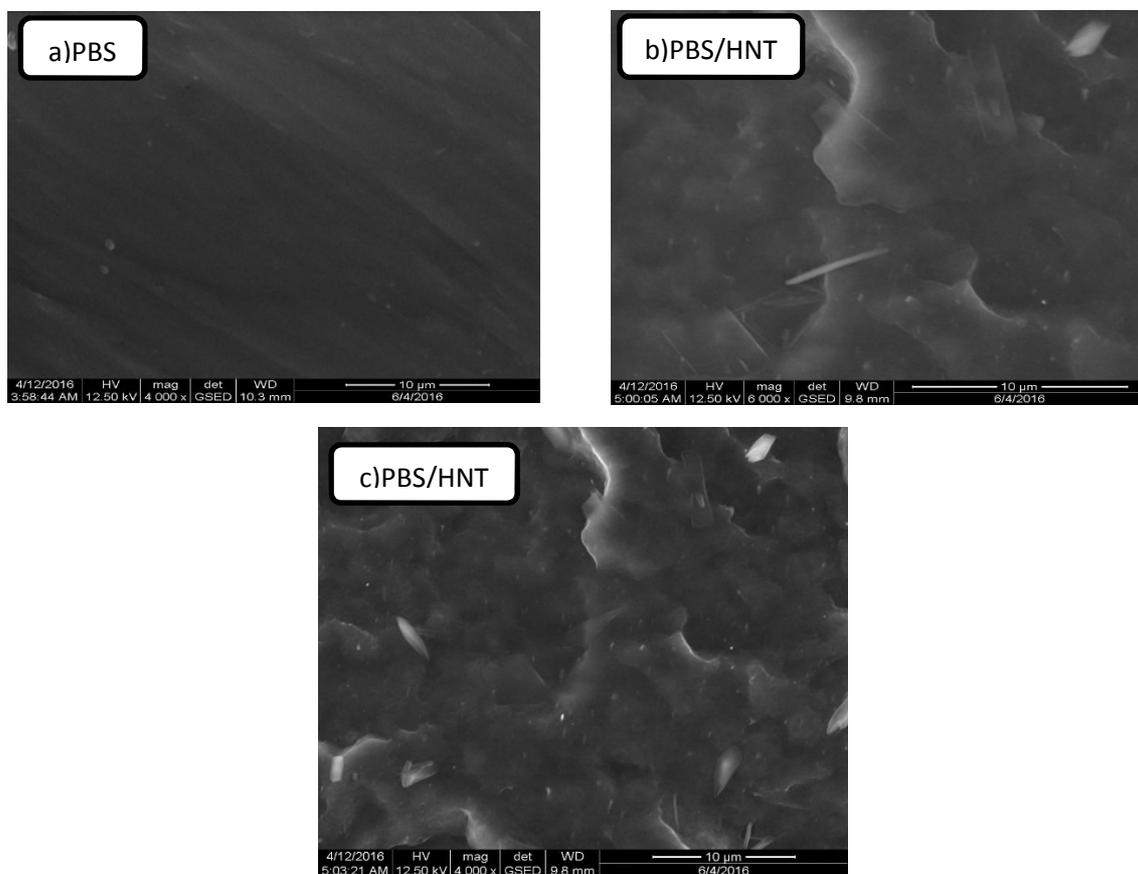


Figure V.13. Les images MEB du PBS (a) et PBS/HNT (b, c).

D'après La figure V.13 (a) le PBS présente une surface lisse et homogène. Les images correspondant au nanobiocomposite (PBS/HNT) observées en figure V.9 (b, c) montrent une bonne dispersion des nanotubes d'halloysite dans la matrice polymère ce résultat suggèrent une meilleur adhésion interfaciale entre la nanocharge et le PBS par rapport à la matrice de PHBV [100].

V.4. Caractérisation des propriétés thermique par DSC

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de mettre en évidence les changements endothermiques (fusion), exothermiques (cristallisation) et les variations de capacité calorifique (transition vitreuse). La première montée en température élimine l'historique thermique du polymère. Les températures de cristallisation sont relevées sur la première descente en température, tandis que les températures de transition vitreuse et de fusion ont été mesurées sur la seconde montée en température. Les figures V.10 et V.11 représente les thermogrammes DSC de nanobiocomposites PHBV /HNT, PBS /HNT et les matrices PHBV et PBS.

V.4.1. Caractérisation de PHBV et PHBV/HNT par la DSC

Les figures V.14.(a,b) présentent les courbes DSC enregistrées durant le refroidissement et le deuxième chauffage du PHBV et du bionanocomposite PHBV/HNT. Les thermogrammes DSC (figure V.14. (a)) révèlent la présence d'un pic exothermique correspondant à la température de cristallisation (T_c) et les thermogrammes DSC (figures V.14.(b)) révèlent la présence de deux pics endothermiques correspondant à la température de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) des cristaux dans la structure du polymère.

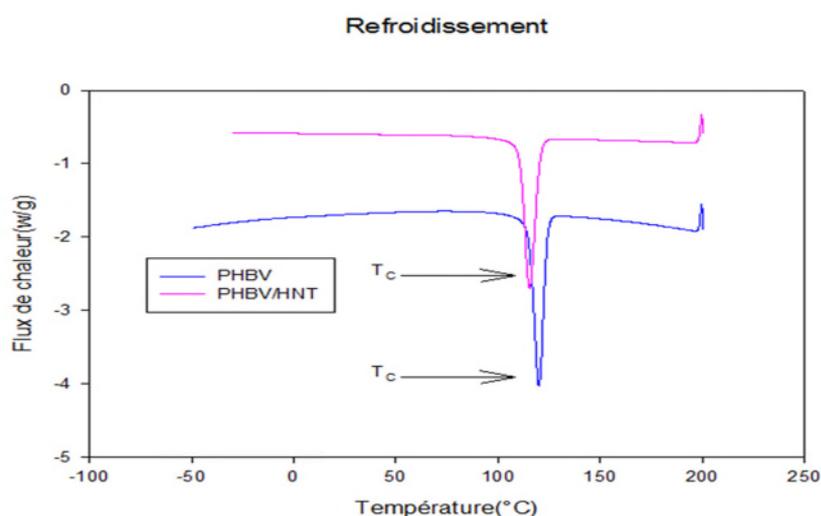


Figure V. 14 (a). Thermogrammes DSC du PHBV et PHBV/HNT.

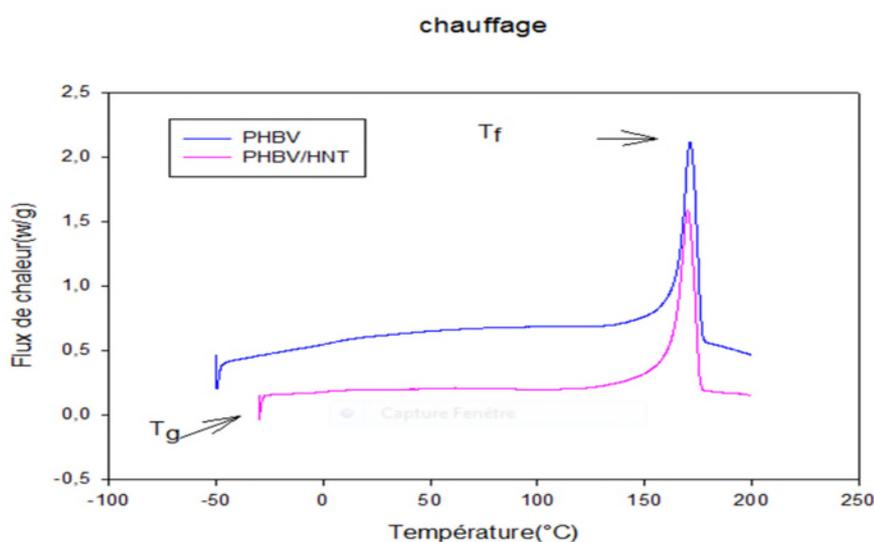


Figure V. 14. (b). Thermogrammes DSC du PHBV et PHBV/HNT.

Le tableau V.1 rapporte les valeurs des températures de cristallisation (T_c), de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c) du PHBV et de bionanocomposite PHBV/HNT à 5% en masse de nanocharge.

Tableau V.1. Valeurs du T_c , T_g , T_f et X_c obtenus par analyse DSC du PHBV et du PHBV/HNT.

Formulation	T_c (°C)	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PHBV	114.6	170.5	-49.57	83.1	57.3
PHBV/HNT	115.5	169.9	-29,58	83.2	60.0

Les résultats du tableau V.1 indiquent que la présence de l'HNT ne semble pas modifier la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_f par contre, on enregistre une augmentation de la température de transition vitreuse T_g de 20°C pour le nanobiocomposite par rapport à la matrice seule. L'introduction de la nanocharge peut, par sa grande surface spécifique, il y a création d'interactions, modifier les mouvements des chaînes macromoléculaires de la matrice, et par conséquent affecter la température de transition vitreuse T_g . La plupart des auteurs [101, 102, 103] attribue l'augmentation du T_g des nanobiocomposites au confinement des chaînes macromoléculaires dans les galeries du minéral et l'existence de fortes interactions entre les nanotubes d'halloysites et la matrice

polymère. Il en résulte une diminution des mouvements des chaînes polymères aux interfaces. Ceci conduit à une augmentation de la rigidité des nanobiocomposites [104].

Le taux de cristallinité X_c du nanobiocomposite est plus élevé que celui du PHBV vierge, l'explication pourrait être une augmentation de la coupure et de l'arrangement des chaînes de PHBV. Une étude complète concernant la cristallisation de chacun des matériaux a été menée par Krikorian et coll [105, 106], en se focalisant sur le rôle des nanocharges individualisées sur la nucléation, le développement de sphérolite et la cristallinité. Les résultats ont montré que L'addition d'argile extrêmement dispersée conduit à la forte nucléation de sphérolites, d'où une forte cristallisation à conduisant un taux de cristallinité élevé comparé à la matrice seule.

L'augmentation du taux de cristallinité obtenue par DSC est en accord avec le résultat obtenu par la DRX.

V.4.2. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT

Les figures V.15.(a,b) représente les courbes DSC enregistrées durant le refroidissement et le deuxième chauffage du PBS et du nanobiocomposite PBS/HNT. Les thermogrammes DSC (figure V.15.(a)) révèlent la présence d'un pic ex*othermique correspondant à la température de cristallisation (T_c) et les thermogrammes DSC (figures V.15.(b)) révèlent la présence de trois pics endothermiques correspondant à la température de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_{f1}), (T_{f2}).

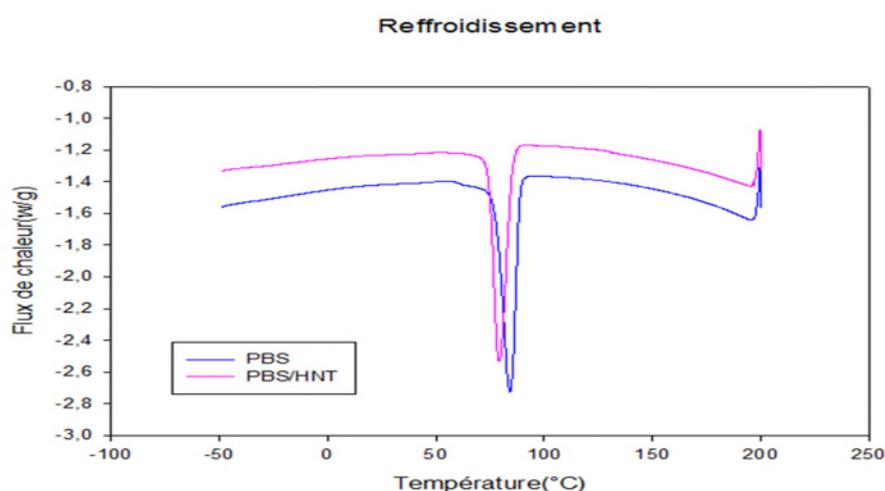


Figure V. 15.(a). Thermogrammes DSC du PBS et du PBS/HNT.

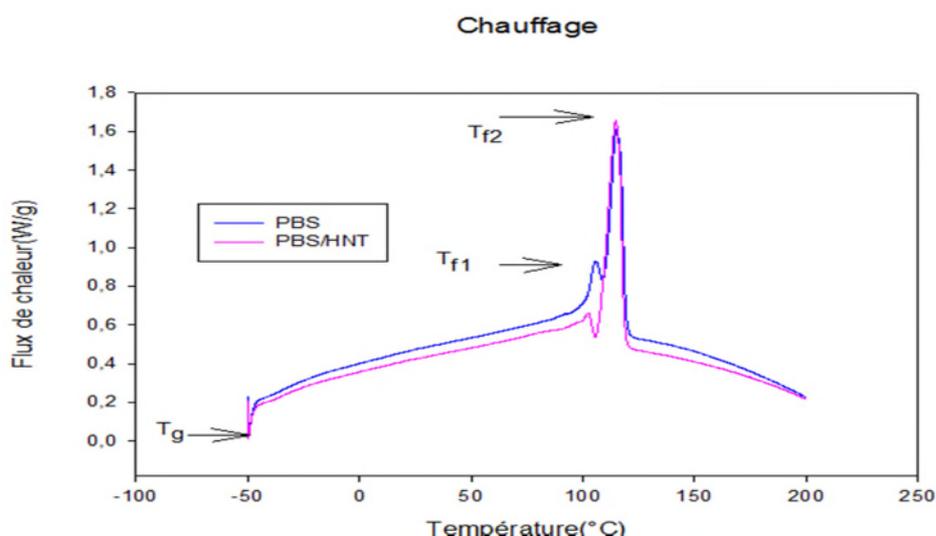


Figure V. 15.(b). Thermogrammes DSC du PBS et du PBS/HNT.

Les tracés de DSC de deux échantillons (Figure V.15.(b)) montrent un double pic de fusion, avec un premier pic $T_{f1} = 104,3^{\circ}\text{C}$ et le second $T_{f2} = 113,8^{\circ}\text{C}$ environ. Le premier endotherme a été attribué à la fusion de lamelles instables formées lors de la cristallisation à partir du fondu, tandis que le second serait lié à la fusion de cristaux formés lors de la montée en température, Ils ont été attribués à un processus de fusion-recristallisation ceci signifie qu'une réorganisation ou une formation de cristaux plus stables a eu lieu lors du chauffage de l'échantillon [30, 108]

Le tableau V.2 rapporte les valeurs des températures de cristallinité (T_c), de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c) du PBS et de nanobiocomposite PBS/HNT à 5% en masse de nanocharge.

Tableau V. 2. Valeurs du T_c , T_g , T_{f1} , T_{f2} et X_c obtenus par analyse DSC du PBS et du PBS/HNT.

Formulation	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PBS	84.5	104.3	113.8	-29,58	57.6	28.8
PBS/HNT	79.3	101	113.2	-29,58	58.0	30.5

Les résultats du tableau V.2 indiquent que la présence de l'HNT ne semble pas modifier la température de transition vitreuse et de fusion du PBS. En revanche, différents comportements de fusion sont observés pour le nanobiocomposite PBS/HNT, ils sont

souvent dus à la fusion des cristaux avec différentes épaisseurs. La température de fusion du PBS/HNT est légèrement inférieure à celle de la matrice PBS, ceci peut être associé à la réduction de la taille des cristaux [107]. Par contre, on constate une diminution de la température de cristallisation (T_c) et une légère augmentation du taux de cristallinité (X_c) avec l'introduction de la nanocharge.

V.5. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique ATG

V.5.1. Caractérisation du PHBV et du PHBV/HNT

Les valeurs de température relatives aux différentes étapes de décomposition, soit 10 et 50% de perte de masse et le (%) de résidu à 600 °C sont rapportées dans le tableau V.3 de plus les thermogrammes ATG-DTG du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/HNT à 5 % en masse de nanocharge sont présentés en figures (V.16),(V.17).

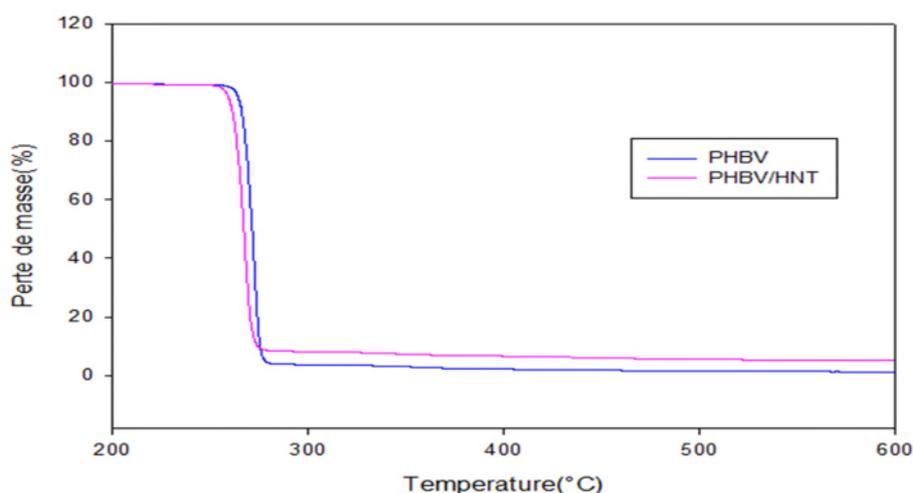


Figure V. 16. Thermogrammes de perte de masse du PHBV et PHBV/HNT.

Le thermogramme ATG du PHBV et PHBV/HNT (Figure V.16) présente une seule étape de dégradation qui se produit principalement par un mécanisme de scission de chaînes aléatoire. Pour les nanobiocomposites PHBV/HNT, on constate que le processus de dégradation thermique se produit également en une seule étape [109].

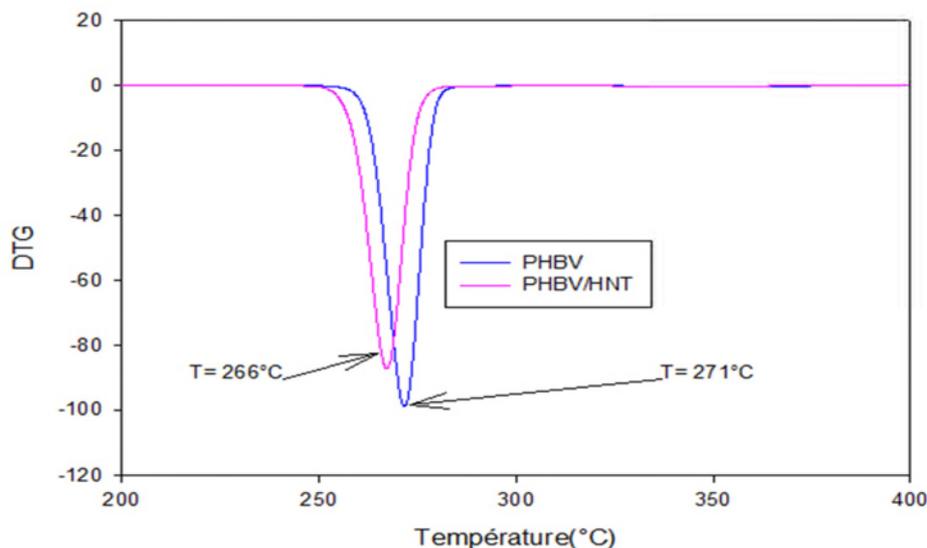


Figure V. 17. Thermogramme DTG du PHBV et PHBV/HNT.

Tableau V.3. Résultats ATG du PHBV et de nanobiocomposite PHBV/HNT.

Formulation	T _{10%}	T _{50%}	Résidu (% en masse) à 600 ⁰ C
PHBV vierge	266	271	2,17
PHBV/HNT	258	266	5,408

D'après les résultats du tableau V.3 une diminution de la stabilité thermique est enregistrée pour les échantillons de nanobiocomposites comparaison au PHBV vierge. En effet, les températures de dégradation à 10% et 50% de perte de masse sont plus élevées (266 et 271 °C respectivement) pour le PHBV vierge et pour le PHBV/HNT (258 et 266 °C respectivement).

En présence de la nanocharge HNT, les thermogrammes DTG (Figure V. 17) sont décalés légèrement vers les basse températures de 270 °C à 267 °C indiquant qu'il n'y a pas de changements significatifs dans les propriétés thermiques de PHBV avec l'addition de 5% en poids de l'HNT. La température de début de dégradation (T_{10%}) passe de 266 °C pour le PHBV à 258 °C pour le nanobiocomposite cette légère diminution peut être attribuée à une mauvaise répartition de la nanocharge dans la matrice de PHBV [110] [111].

Le poids résiduel à 600°C après décomposition complète du nanobiocomposite est 2,176 % et 5,408 % pour le PHBV et le PHBV/HNT respectivement. Ces résidus sont dus à la présence de la matière inorganique dans le matériau bionanocomposite qui n'est pas dégradée [112].

V.5.1. Caractérisation du PBS et du PBS/HNT

Les valeurs de température relatives aux différentes étapes de décomposition, soit 10 et 50% de perte de masse et le (%) de résidu à 600 °C sont rapportées sur le tableau V.3. De plus les thermogrammes ATG-DTG du PBS et des nanobiocomposites PBS/HNT à 5% en masse de nanocharge sont présentés en figures (V.18), (V.19).

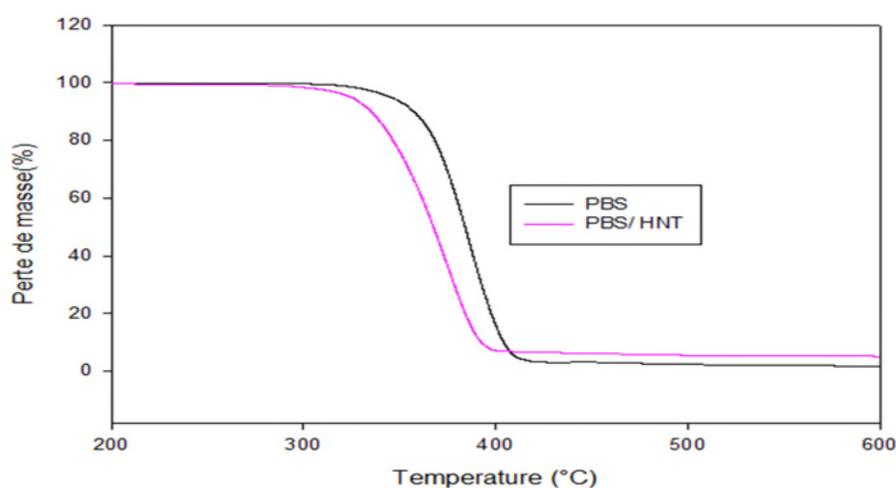


Figure V. 18. Thermogrammes de perte de masse du PBS et PBS/HNT.

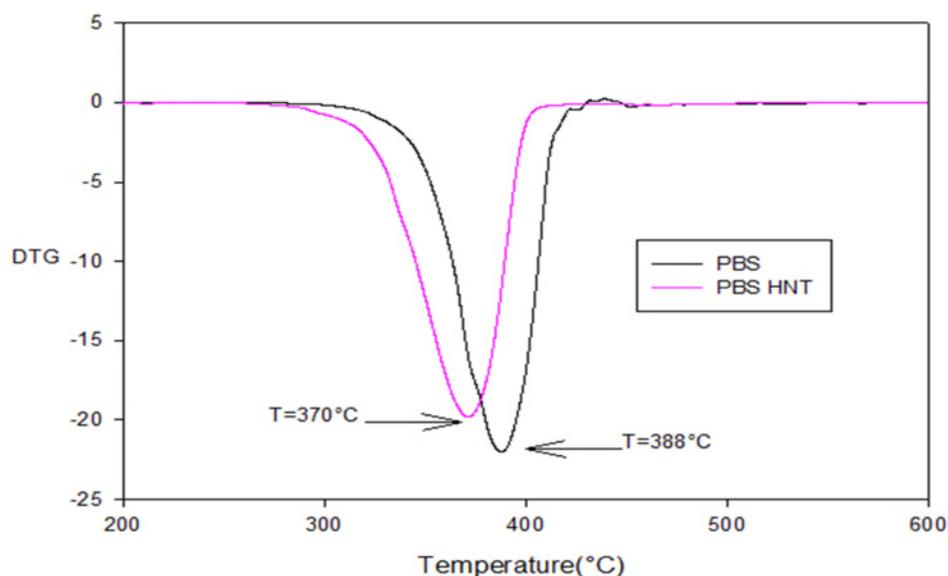


Figure V. 19. Thermogramme DTG du PBS et PBS/HNT

Tableau V.4. Résultats ATG du PBS et de nanobiocomposite PBS/HNT.

Formulation	T _{10%}	T _{50%}	Résidu (% en masse) à 600 ⁰ C
PBS vierge	357	384	1,98
PBS/HNT	335	367	6,07

On remarque sur la figure V.18 que le PBS vierge se dégrade en seul étape comme le PHBV. Toutefois la température de début de dégradation (T_{10%}) est plus importante et se situe au environ de 357 °C.

La température à 10% de perte de masse passe de 357 °C pour le PBS vierge 335 °C pour le nanobiocomposite (PBS/HNT). On constate également une diminution de la température T_{50%} de PBS après ajout de 5% de nanotubes et passe de 384 °C à 367 °C.

La littérature rapporte généralement une augmentation de la stabilité thermique de polymères chargés avec les nanotubes d'halloysites [113, 114].

L'amélioration de la stabilité thermique a été expliquée par l'effet barrière que jouent les nanoparticules d'argile vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène et des produits volatils issus de la dégradation du polymère. Cependant, les mesures ATG dans le cadre de ce travail (nanobiocomposite PBS/HNT), on constate une diminution de la stabilité

thermique par rapport à la matrice, par conséquent il n'y a pas d'effet barrière des nanotubes d'halloysite comme le montre les résultats portés sur le tableau V.4.

Des résultats similaires ont été rapportés en littérature [89]

En présence de la nanocharge HNT, les thermogrammes DTG sont décalés vers des températures inférieures de 388 °C vers 370 °C indiquant qu'il y a une légère diminution de la stabilité thermique du PBS après ajout de 5% de la nanocharge d'halloysite due à probablement à une dispersion non homogène des nanotubes d'halloysites.

CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé traite de la caractérisation de nanobiocomposites à matrices PHBV et PBS chargé e nanotubes d'halloysite (HNT) à 5% de charge préparés par mélange à l'état fondu. Au terme de ce travail et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

- Les résultats obtenus MEB montrent que les particules d'halloysite ont une forme cylindrique de taille nanométrique.
- L'étude de la morphologie indique que l'argile n'est pas bien dispersée dans les deux matrices PHBV et PBS avec la présence de quelques nanotubes individuels dans la matrice de PBS. Les nanobiocomposites obtenus sont de structure microcomposite, mise en évidence par les résultats de DRX et du MEB.
- La présence de l'HNT dans la matrice de PHBV ne modifie pas la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_f contrairement à une augmentation de la température de transition vitreuse T_g et du taux de cristallinité du nanobiocomposite par rapport à la matrice seule. Dans le cas du PBS, les résultats indiquent que la température de transition vitreuse et de fusion ne sont pas influencées par l'ajout de l'HNT, alors qu'une diminution de la température de cristallinité (T_c) et une augmentation du taux de cristallinité (X_c) avec l'introduction de la nanocharge sont obtenues.
- La diminution de la stabilité thermique des deux matrice PHBV et PBS après ajout de 5% de nanotubes d'halloysie avec le décalage des températures $T_{10\%}$ et $T_{50\%}$ vers les basses températures. Toutefois cette diminution est plus prononcée dans le cas du PBS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. RUTOT, P.DUBOIS, « Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain », Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materai Nova, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20, 7000 Mons. Chimie nouvelle - N ° 86, (2004).
- [2] ADEME, « Matériaux polymères biodégradables et applications », Note de Synthèse II, (2006).
- [3] ADEME « Plastique biodégradable», fiches techniques, (2012).
- [4] A.O.BETANCOURT, « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse doctorat, Université du Québec à Montréal, 135, (2008).
- [5] M.GARIN, « Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate) linéaire et branché», thèse doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2012).
- [6] H.ATTAYEBI, « Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie », thèse doctorat, Université du Laval Québec, (2011).
- [7] S.LEFAUX, « Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives », thèse doctorat, Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques, (2005).
- [8] S.CHAOUI, « Elaboration et caractérisation de nano-composite à matrice polymère : Approche expérimentale », thèse doctorat, université Ferhat ABBAS- Sétif.
- [9] E.Schwach, L.Avérous, J. Macromol « Starch-based biodegradable blends: morphology and Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch », Sci. Part C, Polym. Rev., 4 231 274, (2004).
- [10] F.JBILOU, « Elaboration des matériaux à base de farine de maïs : évaluation et compréhension des relations entre Structure et cinétique de biodégradation » thèse doctorat, Ecole doctorale interdisciplinaire sciences-santé, (2011).
- [11] EL HADJI Babacar LY, « nouveaux matériaux composites thermoformables á base de fibres de cellulose », thèse doctorat, institut national Polytechnique de Grenoble, (2008).
- [12] ADEME, « Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables», Note de synthèse I, (2005).

- [13] H.N.RABETAFIKA, M.PAQUOT, P.DUBOIS, « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 10 185-196, (2006).
- [14] G.BOUCHOUX, « Polymères biodégradables », *Article techniques de l'ingénieur*, (2015).
- [15] A .O.BETANCOURT, « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse doctorat, Université du Québec à Montréal, (2008).
- [16] El Hadji Babacar LY, « Nouveaux matériaux composites thermo formables À base de fibres de cellulose », thèse doctorat, Ecole Doctorale : Matériaux et Génie des Procédés, (2008).
- [17] N. QUELENIS, « les bioplastiques : caractéristiques et réglementation », *fiche technique*, (2008).
- [18] S.CAILLER, S.HENNIN, « Minéralogie des argiles (classification et nomenclature) », *Technique et documentation*, (1982).
- [19] L. DUCLAUX, « Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non », thèse doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [20] N.JARROUX, « Les bio-polymères différentes familles, propriétés et applications », *Article techniques de l'ingénieur*, (2012).
- [21] T.GERARD, « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », thèse doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de paris, spécialité : sciences et génie des matériaux, (2013).
- [22] C.Vasile, G.zaikov, « Environmentaly dégradable matériaux based on multicomponent polmeric système », (2012).
- [23] L. AVÉROUS, «les polymères biodégradables et biosourcés, des matériaux pour un futur durable », *Actualité chimique*, 375-376, (2013).
- [24] S. Chanprateep, « current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates», *journal of bioscience and bioengineering*», (2010).
- [25] T.Keshavarz, I.Roy, « polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda », *journal of current opinion in microbiology*, (2010).
- [26] N.MEDJEBER, B.ABBOUNI, « production de bio-polymères de type polyhydroxyalkanoates par bcillus megaterium», *journal de la Société Algérienne de Chimie*.

- [27] M.DEROIN, « Étude de vieillissement de bio-polymères en milieu marin », thèse doctorat, (2014).
- [28] F.FREYERMOUTH, « Etude et modification des propriétés du poly (butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable », thèse doctorat, l'Ecole Supérieure de Chimie, Physique et Electronique de Lyon, (2014).
- [29] Y. ICHIKAWA, T. MIZUKOSHI, « *Bionolle (Polybutylenesuccinate)*, in *Synthetic Biodegradable Polymers* », Rieger, B., et al, Editors, Springer Berlin Heidelberg, (2012).
- [30] M.GARIN, « Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate) linéaire et branché », thèse doctorat, Université De Reims Champagne-Ardenne, (2012).
- [31] H.AZIM, A.DEKHTERMAN, Z.JIANG, R.A.GROSS, « Candida antarctica lipase B-catalyzed synthesis of poly (butylene succinate): Shorter chain building blocks also work. *Biomacromolecules* », 11 3093-3097, (2006).
- [32] T. MIYATA, T. MASUKO, « Crystallization behaviour of poly (tetramethylene succinate). *Polymer* », 39 1399-1404, (1998).
- [33] J. XU, B.H. GUO, « Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly (butylene succinate), and Applications », In: Chen GG-Q, éditeur. *Plastics from Bacteria*, vol. 14, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, (2010).
- [34] G.WANG, B.GUO, R.LI, « Synthesis, characterization, and properties of long-chain branched poly (butylene succinate) », *J Appl Polym*; 124 1271-1280, (2011).
- [35] F.MIRJALILI, « Effect of filler on flexural properties and scanning electron microscopic analysis of fractured surfaces of nanocomposites ». In: "International conference on innovations in chemical engineering and medical science ", 26-27 pp 6-10, (2012).
- [36] L.MERHARI, « Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications », (2009).
- [37] C.A.NAUDIN CLOZZA, « les charges » technique de l'ingénieur paris vol A3220, (1996).
- [38] J.S. DUPUY, « Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire », (2009).
- [39] J.M.BERTHELAT, « Matériaux composite », (2005).

- [40] F.Rouabah, M.Fois, L.Ibos, A.Boudenne, C.Picard, D.Dadache and N.Haddaoui, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II: Influence of titanium dioxide content and free quenching on pigmented Polycarbonate », *Journal of Applied Polymer Science*, 106 2710- 2717, (2007).
- [41]: W.Y.PUCH G. HAND BOOK OF chem. TEC, publishing, edition 2nd, Toronto, (1999).
- [42] S.LASMI, « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice » université setif-1, (2014).
- [43] N.CHOUFA, « Epuraton des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans l'eau usées par un matériau argileux », thèse doctorat,
- [44] D.KERSANI, H.KENNOUCHE « Etude de l'influence du vieillissement naturel sur la structure chimique et les propriétés physique de nanocomposites PHBV/HNT » mémoire master, université A. Mira Bejaia, (2013).
- [45] G.MILLOT, « Géologie des argiles », Masson et ci, (1964).
- [46] C.A.JOENNE, « traité de céramiques et matériaux minéraux », Ed.septima, (1990).
- [47] G.LAGALY F. GONZALEZ .M WEISSA, « problem in layered charge », (1976).
- [48] T.D.FORMES, DR PAUL, « modeling proprieties of nylon 6/clay nanocomposite theories », (2003).
- [49] R.MOREL « Les sols cultivés », ED. Lavoisier .Paris, (1996).
- [50] W.O.YAH, A.TAKAHARA, and Y.M.Lvov. « Selective modification of halloysite lumenwith octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle », *Journal of the American Chemical Society*, 134(3) 18539, (2012).
- [51] R.KAMBLE, M.GHAG, S.GAIKAWAD, B.K.PANDA « Halloysite nanotube and application: A review», *scient Res*, ().
- [52] E.JOOSSEIN, S.PETIT, J.CHURCHMAN, B.THENG, B. Delvaux, « Halloysite clay mineral - a review », *clay minerals* 40 383-426, (2005).
- [53] V.Mittal, « Polymer Nanotube Nanocomposites, Synthesis, Properties, and Applications », (2010).

- [54] R.WACHE « formulation et caractérisation de polyéthylène chargés avec des argiles mélange à l'état fondu Propriétés barrière des nanocomposite obtenus », (2004).
- [55] J.H.KOO, « Polymer nanocomposite processing, caractérisation, and application », (2006).
- [56] M.ALEXANDRE, P.DUBOIS, «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials», (2000).
- [57] S.SOLARSKI, « Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites. Thèse de doctorat », Université des sciences et technologies de Lille, 92-94. (2006)
- [58] S.BOUDJEMAA, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites Polymère (PEBD) montmorillonite de maghnia modifiée organiquement », mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf- Msila, P 29, (2006).
- [59] M.UNAL, « Preparation and characterization of sebs-clay nanocomposites », thèse doctorat, Université de Sabanci, P 32, (2004).
- [60] R.ROTHON, M.HANCKOCK, « General principles guiding selection and use of particulate materials », In Longman Scientific and Technical, editor, Particulate-Filled Polymer Composites, 1-46, (1995).
- [61] M.LAETITIA, M.SYLVIE, « renforcement des polymères par des nanocharges », (2007).
- [62] F.BLAKE, « Les nanocomposites à matrice polymère », Agence Rhone-Alpes pour la Maitrise des Matériaux, (2001).
- [63] S.LIM, T.HYUN, Y.H.LEE, C.H.CHOI, « Preparation and characterization of microbial biodegradable poly (3-hydroxybutyrate)/organoclay nanocomposite », journal of Materials science Letters, (2003).
- [64] G.X.CHEN, G.J.HAO, T.Y.GUO, M.D.SONG, B.H.ZHANG, « Structur and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/claynano-composite »journal of Material science Letters,(2002).

- [65] G.X.CHEN, G.J.HAO, T.Y.GUO, M.D.SONG, B.H.ZHANG, « cristallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposite », journal of material Science Letters, (2004).
- [66] S.WANG, C.SONG, G.CHEN, T.GUO, J.LIU, B.ZANG, S.TAKEUCHI, « Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite(PHBV/OMMT)nanocomposite », Polymer Degradation and stability,(2005).
- [67] L.N.CARLI, J.S.CRESPO, R.S.MAULER, « PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties », Composites: Part A 42 1601-1608, (2011).
- [68] W.WU, X.CAO, J.LUO, G.HE, Y.ZHANG, « Poly (butylène succinate)/ halloysite nanotube nanocomposites », 10.2417/spepro.005249.
- [69] A. BHATIA, R. GUPTA, « Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for pack aging application », Kor.–Aust. Rheol. J.19 125–131, (2007).
- [70] Z.QIU, T.IKEHARA, T.NISHI, « Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters.Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylene succinate) blends », polymer 44 7519-7527(2003), .
- [71] P.MA, D.G.HRISTOVA-BOGAERDS, P.J.LEMSTRA, Y.ZHANG, S.WANG, « Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator Macromol », Mater. Eng. 297 402-410, (2012).
- [72] A.TAGUET, P.CASSAGNAU, J.M.LOPEZ-CUESTA, « Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (Nano) fillers in polymer blends », Prog .Polym. Sci. 39 1526-1563, (2014).
- [73] I.ZEMBOUAI, S.BRUZAUD, M.KACI, A.BENHAMIDA, Y.M.CORRE, Y.GROHENS, « Synergistic effect of compatibilizer and cloisite 30 on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends », Polym. Eng. Sci. 54 2239-2251, (2014).

- [74] B.BITTMANN, R.BOUZA, L.BARRAL, M.CASTRO-LOPEZ, S DOPICO-GARCIA, « Morphology and thermal behavior of poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate)/poly (butylene adipate- co-terephthalate)/claynano composites, Polym. Compos.36 2051–2058, (2015).
- [75] J.P. MOFOKENG, A.S. LUYT, « Morphology and thermal degradations studies of melt-mixed poly (hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV)/poly (Î-caprolactone)(PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler, J. Mater. Sci.50 3812–3824, (2015).
- [76] FICHE Technique NaturePlast PHI 002.
- [77] Showa Denko K.K. A chemical company with individualized products, 2015.
- [78] Flinders' PlasticVision | Vlaams Kunststoffencentrum | E.Sabbelaan 49 | 8500 Kortrijk | +32 5 6 28 18 28 | info_TC@plasticvision.be | www.plasticvision.be.
- [79] A.SEYNI, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage », thèse doctorat, université de Toulouse, (2008).
- [80] M.BATISTELLA, « Médication de kaolinites submicroniques en vue de leur incorporation dans des matrices polymères », thèse doctorat, Université Montpellier II, (2013).
- [81] M.Abdelhak « Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène », mémoire mestre, Université Ferhat Abbas-Setif, (2014).
- [82] K.BOUBEKRI « Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène », thèse doctorat, Université Laval QUÉBEC, (2006).
- [83] Henry Tudor, catalogue des services.
- [84] Y.MAROIS, Z.ZHANG, M.VERT, et COLL, J.BIOMED. MATER. Res, (2000).
- [85] P.Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, Malcolm E. R.Green, James M. Hook, Sarah J. Antill, and Cameron J. Kepert, « Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with Aminopropyltriet », The Journal of Physical Chemistry C is published by the American Chemical Society, Vol. 112, No. 40, (2008).

- [86] M.SOHEILMOGHADDAM, M.UZIR WAHIT, S.MAHMOUDIAN, N.A.HANID, « Regenerated cellulose/halloysite nanotube nanocomposite films prepared with an ionic liquid », *Materials Chemistry and Physics* 141 936-943, (2013).
- [87] H.ISMAIL, P.PASBAKSH, M.N.AHMAD FAUZI, A.ABUBAKAR, « Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene dien monomer (EPDM) nanocomposites », *Polymer Testing* 27 841-850, (2008).
- [88] ANA M.DIEZ-PASCUAL, ANGEL L. DIEZ-VICENTE, « ZnO-Reinforced Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging », *ACS Applied. Materials. Interfaces* 6 9822–9834, (2014).
- [89] W.WU, X.CAO, J.LUO, G.HE, Y.ZHANG, « Morphology, Thermal, and mechanical properties of poly (butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube », *Poly; DOT* 10.102, 847-855 (2014).
- [90] Z.JIA, Y.LUO, B.GUO, B.YANG, M.DU, D.JIA, « Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE », *Department of Polymer Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China*, (2009).
- [91] S.KADI, S.LELLOU, K.MAROUF-KHELIFA, J.SCHOTT, I.GENER-BATONNEAU, A.KHELIFA, « preparation, characterization and application of thermally treated Algerian halloysite, Microporous and mesoporous », *Materials* doi:10.1016/j.micromeso, (2012).
- [92] Y.X.WANG, X.L.WANG, Y.Z.WANG, «Biodégradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting condition », *Polymer Testing*, 30 372-380, (2011).
- [93] Y.XUANWENG, YINGWANG, X.LIWANG, Y.ZHONGWANG, «Biodégradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition », 29 579-587, (2010).
- [94] Y.DENG, G.N.WHITE, J.B.DIXON, «Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite », *J.Colloid Interface Scie*, 250 379-393, (2002).

- [95] S.KENNOUCHE et al, « Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites », *European polymer journal*, 75 142-162, (2016).
- [96] P.BORDES, E.POLLET, L.AVÉROUS, « Nano-biocomposites:biodegradable polyester/nanoclay systems », *Prog. Polym. Sci.* 34 125–155, (2009).
- [97] N.CHOUFA, « Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux », mémoire de magister, Université Mohammed chérif messaadia souk ahras, (2013).
- [98] P.YUAN, P.D. SOUTHON, L.ZONGWEN, M.E. R.GREEN, J.M HOOK, S. J. ANTILL, C.J.KEPERT, « Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with aminopropyltriethoxysilane », *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 15742–15751, (2008).
- [99] X.WANG, Z.CHEN, X.CHEN, J.PAN, K.XU, « Miscibility, crystallization Kinetics, and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate-co-4- hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, 117 838–848, (2010).
- [100] W.WU, X.CAO, J.LUO, G.HE, Y.ZHANG, « Poly (butylene succinate) / halloysite nanotube nanocomposites », *Article plastics research online*, 10.2417/spepro.005249, (2014).
- [101] T.H.KIM, S.T.LIM, C.H.LEE, H.J.CHOI, M.S.JHON, *J.APPL, Polym.Sci*, 87 2016-2112, (2003).
- [102] H.LI, Y.YU, Y.YANG, *Eur.Polym.J*, 41 2016-2022, (2005).
- [103] M.ZANETTI, S.LOMAKINA, G.CAMINO, *Macromol.Mater.Eng*, 279, 1-9, (2000).
- [104] C.DING, B.GUO, H.HE, D.JIA, H.HONG, *Eur.Polym.J.*, 41 1781-1786, (2005).
- [105] V.KRIKORIAN, DJ.POCHAN, *Macromol.*, 37 6480, (2004).
- [106] V.KRIKORIAN, DJ.POCHAN, *Macromol.*, 38 6520, (2005).

- [107] A.BOTANA, M.MOLLO, P.EISENBERG, R.M.T.SANCHEZ, *Applied Clay Science*, 47 263-270, (2010).
- [108] M.GARIN, « Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate) linéaire et branché », thèse doctorat, Université De Reims Champagne-Ardenne, (2012).
- [109] P.BORDES, E.HABLOT, E.POOLLET, L.AVÉROUS, « Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates », *Polymer degradation and stability*, 94 789-796, (2009).
- [110] K.IGGUI, N.LEMOIGNE, M.KASSI, S.KAMBE.J.R.DEGORCE-DUMAS, A.BERGERET, « A biodegradation study of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ organoclay nanocomposite in various environmental conditions », 119 77-86, (2015).
- [111] D.WU, L.WU, L.WU, M.ZHANG, « Polymer degradation and stability », VOL.91 3149-3155, (2006).
- [112] B.BENOBEIDALLAH, « influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des nanobiocomposites polyacide lactique/montmorillonite », mémoire magister, université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [113] B.LECOUVET, J.G.DEGRGUTIERREZ, M.SCLAVONS, and C.BAILLY, *Polym. Degrad. Staabil.*, 96 226 (2009).
- [114] Z.X.JIA, Y.F.LUO, B.C.GUO, B.T.YANG, M.L.DU, and D.M.JIA, *Polym. Plast. Technol.*, 48 607,(2009).

CHAPITRE I
LES POLYMERES
BIODEGRADABLES

CHAPITRE II
LES NANOCOMPOSITES

CHAPITRE III
REVUE
BIBLIOGRAPHIQUES
SUR LES
NANOBIOCOMPOSITES

CHAPITRE IV
MATERIAUX ET
TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE V
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Résumé

Ce travail porte sur la caractérisation de nanobiocomposites à matrices PHBV et PBS chargée de nanotubes d'halloysite (HNT) à 5% de charge préparés par mélange à l'état fondu ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : DRX, MEB, IRTF, DSC et ATG. Au terme de ce travail et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

- ❖ Les résultats obtenus MEB montrent que les particules d'halloysite ont une forme cylindrique de taille nanométrique.
- ❖ L'étude de la morphologie indique que l'argile n'est pas bien dispersée dans les deux matrices PHBV et PBS avec la présence de quelques nanotubes individuels dans la matrice de PBS. Les nanobiocomposites obtenus sont de structure microcomposite, mise en évidence par les résultats de DRX et du MEB.
- ❖ La diminution de la stabilité thermique des deux matrices PHBV et PBS après ajout de 5% de nanotubes d'halloysite avec le décalage des températures $T_{10\%}$ et $T_{50\%}$ vers les basses températures. Toutefois cette diminution est plus prononcée dans le cas du PBS.