

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ A. MIRA DE BEJAIA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDES



## *Mémoire de fin de cycle*

Pour l'obtention du diplôme de Master II

Filière: Génie des Procédés

Option: polymères et composites

**Thème :**

Vieillessement des biopolymères à base de PHA et PLA  
en milieu marin

**Réalisé par :**

Mr. OUARTI Abdelmadjid

Mr. NAIT MOHAND Abdelamine

**Encadré par :**

Mr. ZEMBOUAI Idris

M<sup>me</sup>. ZAIDI Lynda

*Promotion 2014/2015*

# Remerciements

*Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Matériaux Polymères Avancés (LMPA), du département de Génie des Procédés, à la Faculté de Technologie, Université A. MIRA de Bejaia.*

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

*Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre gratitude envers tous ceux qui ont rendu possible ce travail.*

*Nos vifs, chaleureux et sincères remerciements vont à notre promoteur Mr. ZEMBOUAI IDRIS et notre co-promotrice M. ZAIDI LINDA qui nous ont orientés afin de voir ce travail aller à sa fin.*

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

*Nos remerciements vont également à tous les techniciens des laboratoires d'analyses, ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



*Je dédie ce travail :*

*A ma très chère mère que dieu la protège*

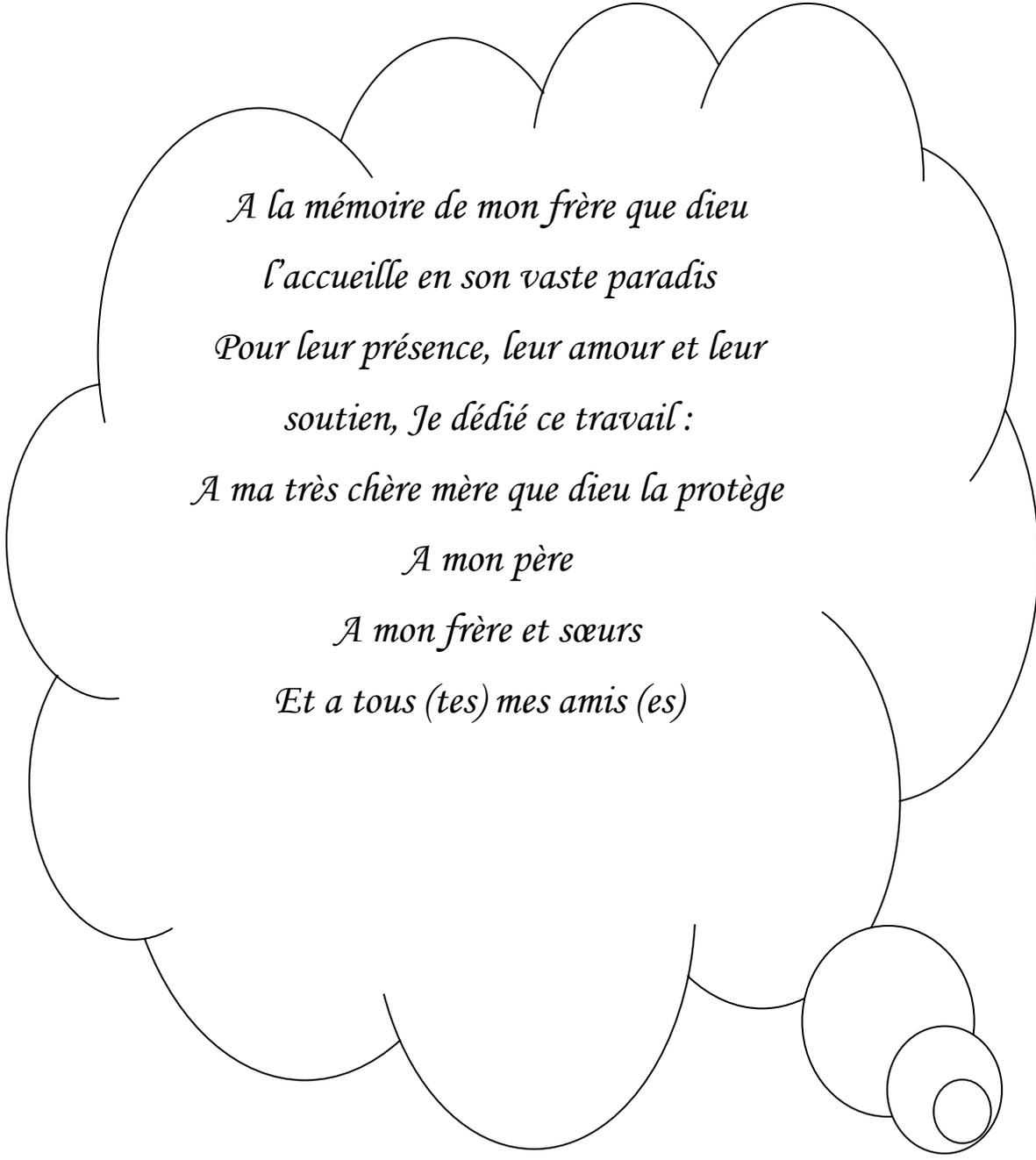
*A mon père*

*A mon frère et ma sœur*

*A tout mes amis*

*AMAME NAQT MOHAND*

## *Dédicaces*



*A la mémoire de mon frère que dieu  
l'accueille en son vaste paradis  
Pour leur présence, leur amour et leur  
soutien, Je dédie ce travail :  
A ma très chère mère que dieu la protège  
A mon père  
A mon frère et sœurs  
Et a tous (tes) mes amis (es)*

*ABDELMADJID OUARTY*

# Abréviations

PHA : Polyhydroxyalcanoate

P(3HB-co-3HV) : Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

PHB: Poly(3-hydroxybutyrate)

PLA : Polylactide (ou acide polylactique)

C30B: Cloisite 30B

IRTF : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX: Diffraction des rayons X

DSC : Differential scanning calorimetry = calorimétrie différentielle à balayage

MEB : Microscope électronique à balayage

$\Phi$  (%) : Fraction massique

$\lambda$  (nm) : Longueur d'onde

$2\theta$  (°) : Angle de diffraction

$M_n$  : Masse molaire moyenne en poids

$M_w$  : Masse molaire moyenne en nombre

$\chi_c$  (%) : Taux de cristallinité

OTR : Taux de transmission d'oxygène ( $\text{mL m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$e$  (m) : Epaisseur du film.

$\omega$  (Hz) : Fréquence angulaire

$\eta$  : Viscosité intrinsèque

$\eta_r$  : Viscosité relative

$\eta_{sp}$  : Viscosité spécifique

$\eta_{red}$  : Viscosité réduite

$\eta_{inh}$  : Viscosité inhérente

$M_v$  : Masse molaire moyenne viscosimétrique

C : Concentration locale en solvant

X : Abscisse dans l'épaisseur (en m)

D : Coefficient de diffusion (ou diffusivité) ( $\text{en m}^2.\text{s}^{-1}$ )

## Liste des tableaux

**Tableau I.1 :** Propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels

**Tableau I.2 :** Différents types des PHA

**Tableau I.3 :** Comparaison des propriétés des PHA avec les propriétés des polyoléfines

**Tableau II.1.** Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P

**Tableau II.2.** Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D

**Tableau II.3.**Caractéristiques principales de la Cloisite 30B

**Tableau II.4.** Paramètres d'extrusion et de calandrage utilisés

**Tableau II.5:** Codes et compositions des formulations préparées.

**Tableau II.6:** Caractéristiques de l'eau de mer utilisée.

**Tableau III.1** Résultats de mesure de la viscosité du PHBV avant l'hydrolyse.

**Tableau III.2.** Résultats de mesure de la viscosité du PHBV après immersion en eau de mer à 40°C pendant 60 jours.

**Tableau III.3.** Résultats de mesure de la viscosité du PHBV après immersion en eau de mer à température ambiante pendant 60 jours.

**Tableau III.4.** Coefficients de diffusion en eau de mer et en eau distillé.

## La listes des figures

**Figure I.1** : Classement des plastiques biodégradables

**Figure. I.2** : Evolution des capacités mondiale de production des bioplastique

**Figure I.3** : Cycle de vie du PLA

**Figure I.4** : structure chimique du PLA

**Figure I.5** :les différentes formes isomères du lactide

**Figure I.6** :Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours.

**Figure I.7** : Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates.

**Figure I.8** : Structure moléculaire du PHBV

**Figure I.9** : clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule

**Figure I.10** : Aspect des PHA après purification

**Figure I. 11** : Structure de la ; a) butyrolactone et b) valerolactone

**Figure I.12** : Évolution de la température de fusion en fonction du taux de HV

**Figure I.13** : Propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA : (a) résistance à la traction et module d'Young ; (b) résistance à l'impact Izod entaillé et allongement à la rupture.

**Figure I.14** : Cinétique de diffusion de l'eau dans un polymère suivant la loi de Fick (courbe noire) et représentation des modes de diffusion non fickienne (autres courbes)

**Figure I. 15** : Effet de plastification dans une macromolécule

**Figure I.16** : Exemple de la plastification d'un PLA vieilli à 20°C pendant 15 jours en eau de mer

**Figure I.17** : mécanismes généraux d'hydrolyse des polyesters.

**Figure. I. 18** : mode d'action d'une enzyme.

**Figure II.1** : Structure de l'ion quaternaire utilisé pour avoir la Cloisite 30B

**Figure II.2** : Dispositif expérimental

**Figure II.3 :** Principe de la loi de Bragg

**Figure II.4** Schéma d'un viscosimètre capillaire.

**Figure II.5 :** Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$

**Figure III.1 :** Spectre IRTF du PHBV et du PLA

**Figure III.2 :** Spectres IR-TF du PHBV, du PLA et des mélanges PHBV/PLA dans les régions a)1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$

**Figure III. 3 :** Diagrammes de DRX de PHBV, de PLA et des mélanges PHBV/PLA.

**Figure III.4 :** Spectre UV-visible du PHBV, PLA, et des mélange .

**Figure III.5 :** Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

**Figure III.6:** Spectres IR-TF des mélanges : PHBV/PLA et PHBV/PLA + 3% C30B dans les régions a)1850-1600  $\text{cm}^{-1}$ b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$

**Figure III.7.** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles de la cloisite 30B

**Figure III.8.** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des échantillons mélange nanobiocomposites PHBV/PLA + C30B à 0 et 3% en masse.

**Figure III.9** Les spectres UV- visible des mélanges PHBV/PLA 50/50 avec et sans C30B.

**Figure III.10:** Spectres IR-TF des mélanges : PHBV/PLA et PHBV/PLA + 5% PHBV-g-AM dans les régions a)1850-1600  $\text{cm}^{-1}$ b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$

**Figure III.11 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des échantillons mélange nanobiocomposites PHBV/PLA +PHBV-g-MA à 0 et 5% en masse.

**Figure III.12 :** Spectre UV-visible du PHBV/ PLA à 0 et 5% du PHBV-g-MA.

**Figure III.13 :** variation de la viscosité de PHBV en fonction de la concentration.

**Figure III.14 :** variation de la viscosité de PHBV en fonction de la concentration

**Figure III.15 :** La variation de la viscosité de PHBV en fonction de la concentration

**Figure III.16 :** Spectre IRTF avant et après 60 jours d'hydrolyse à 40°C dans les régions [4000-2600] et [2000.1500]

**Figure III.17 :** Spectre IRTF avant et après 60 jours d'hydrolyse à température ambiante dans les régions [4000-2600] et [2000-1500]

**Figure III.18 :** Évolution de l'absorption d'eau du PHBV en fonction de la racine carrée du temps (en  $h^{1/2}$ )

## SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>II. Les polymères biosourcés et/ou biodégradables .....</b>	<b>3</b>
II.1. Généralités sur les biopolymères.....	3
II.2. Classification des polymères biodégradable .....	4
II.3. Production mondial des bioplastique.....	5
II.4. Applications des polymères biodégradables.....	6
II.4.1. En médecine et pharmacie.....	6
II.4.2. En agriculture.....	7
II.4.3. En emballage.....	7
II.5. Le Polylactide .....	7
II.5.1. Synthèse du PLA.....	8
II.5.1.2. Polymérisation par ouverture de cycle .....	8
II.5.1.3. Structure moléculaire et stéréochimie .....	9
II.5.2. Propriétés du PLA .....	9
II.5.2.1. Propriétés mécaniques.....	10
II.5.2.2. Propriétés thermiques.....	10
II.5.2.3. Biodégradabilité.....	11
II.6. Les polyhydroxyalcanoates .....	12
II.6.1. Structure moléculaire et copolymères.....	12
II.6.2. Synthèse des PHA.....	14
II.6.2.1. Synthèse par les bactéries.....	14
II.6.2.2. Synthèse chimique .....	16
II.6.3. Propriétés des PHA.....	16
II.6.3.1. Propriétés mécaniques.....	16

II.6.3.2. Propriétés thermiques et physico-chimiques.....	17
II.7. Les mélange des polymères.....	18
II.7.1. Les mélanges miscibles.....	18
II.7.2. Les mélanges non miscibles.....	19
II.7.3. Les mélanges compatibles.....	19
II.7.4. Compatibilisation d'un mélange polymères.....	19
II.7.5. Compatibilisation par l'ajout de la nanocharge.....	19
II.7.6. Mélanges PLA/PHA.....	19
II.7.6.1. Mélanges réalisés par voie « solvant casting ».....	20
II.7.6.2. Mélanges réalisés par voie fondue .....	21
III. Généralités sur le vieillissement des polymères.....	22
III.1. Dégradation hydrolytique des polymères.....	23
III.1.1. Aspects généraux.....	23
a. Vieillissement physique.....	23
b. Vieillissement chimique.....	23
III.1.2. Absorption et diffusion de l'eau dans un biopolymère.....	24
III.1.3. Vieillissement physique des biopolymères.....	27
1- Processus de relaxation structurale.....	27
2- Plastification .....	28
3- Gonflement .....	29
III.1.4. Vieillissement chimique des biopolymères.....	30
III.1.4.1. Mécanisme.....	30
III.1.4.2. Paramètres influents.....	30
III.1.5. Vieillissement en milieu marin.....	31
III.2. Les facteurs influençant la cinétique de biodégradation .....	33
III.2.1. Microbiologie du milieu .....	33
1. Les micro-organismes .....	33
2. Les enzymes.....	34

II.2.2. L'environnement (température, pH...)	35
II.2.3. Le substrat (structure du polymère...)	35
1. Effet de la composition chimique	35
2. Effet de la morphologie	35
3. Effet sur la masse molaire	36

## **Chapitre II : Matériaux et Méthodes expérimentales**

II.1. Présentation des matériaux	44
II.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	44
II.1.2. Le polylactide (PLA)	45
II.1.3. Cloisite 30B	45
II.1.4. Le PHBV-g-MA	46
II.1.4. Chloroforme	46
II.2. Procédés de mise en œuvre	46
II.2.1. Préparation des films par extrusion/calendrage	47
III.2.2. Préparation des films par voie solvant casting	47
II.3. Hydrolyse du PHBV dans l'eau de mer	48
II.4. Caractéristique de l'eau de mer	49
II.5. Techniques de caractérisation	49
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)	49
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	51
II.5.3. Spectroscopie UV-visible	51
II.5.4. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique	52
II.5.4.1. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$	53
II.5.4.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique	54

## Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Caractérisations des mélanges PHBV/PLA.....	58
III.1.1. Analyse des mélanges PHBV/PLA par spectroscopie IRTF.....	58
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	61
III.1.3. Analyse par UV-visible .....	62
III.2. Effet de l'ajout de la Cloisite 30B et de PHBV-g-MA sur la structure chimique et la cristallinité des mélanges PHBV/PLA.....	63
III.2.1 : Effet de la Cloisite 30B.....	63
III.2.1.1. L'effet de l'ajout de la Cloisite 30B sur la structure chimique de mélange PHBV/PLA suivi par IR-TF.....	63
III.2.1.2. Caractérisation les nanocomposites PHBV/PLA/C30B par DRX.....	65
III.2.1.3. Caractérisation par UV-visible.....	67
III.2.2. Effet du comptabilisant PHBV-g-MA.....	68
III.2.2.1. L'effet de l'ajout de PHBV-g-MA sur la structure chimique de mélange PHBV/PLA suivi par IR-TF.....	68
III.2.2.2. Caractérisation des mélanges par DRX .....	69
III.2.2.3. Analyse par UV-visible .....	70
III.3. Vieillissement hydrothermique.....	71
III.3.1. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.....	71
III.3.2. Analyse de la structure chimique par IRTF.....	73
III.3.3. Evolution de la structure cristalline avant et après l'hydrolyse.....	77
III.3.4. Analyse par UV-visible.....	79
III.3.5. Test d'absorption d'eau.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	81



## Introduction générale

Les scientifiques ont pointé du doigt les problèmes liés au réchauffement climatique, à la pollution et à la disponibilité des ressources fossiles (pétrole, gaz...) auxquels nous sommes déjà confrontés et qui vont s'accroître dans les années à venir. Mais à plus long terme et à plus grande échelle, elles visent à promouvoir et à mettre en place de véritables solutions écologiques pérennes, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou des matériaux. Une alternative serait de remplacer partiellement les polymères synthétiques par des polymères biosourcés. C'est dans ce contexte que le PHBV et PLA ont vu le jour. L'utilisation de ces biopolymères constitue une nouvelle filière économique dans le domaine de la production de plastiques avec un impact positif sur l'environnement et une grande disponibilité de matières premières pour un faible coût de revient. L'utilisation croissante de ces polymères biodégradables permettrait à long terme de réduire la consommation de polymères d'origine pétrochimique non renouvelable.

Les mélanges de polymères ont tout d'abord été développés pour répondre à des exigences techniques auxquelles les polymères purs n'étaient pas adaptés. La réalisation de mélanges à partir de polymères existants est moins coûteuse que la mise au point d'un nouveau polymère. De plus, les procédés sont en général assez simples (extrusion, mélangeur interne, injection,...). Les mélanges de polymères sont intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères parents, propriétés que l'on peut donc faire varier avec la composition du mélange.

Afin de préserver l'environnement, une bonne connaissance de la dégradation des matières plastiques est indispensable. L'identification des micro-organismes capables de dégrader les plastiques sur les sites pollués et les effets positifs possibles résultant de cette élimination de plastiques biodégradables sont devenues deux problématiques de recherches importantes. En effet, comme il semble possible de laisser les plastiques se dégrader dans l'environnement, les études portant sur la dégradation de polymères par les micro-organismes sont devenues essentielles dans la mise au point et la synthèse de nouveaux plastiques biodégradables.

Les dernières campagnes menées en Méditerranée ont estimé à près de 300 milliards de particules de micro-plastiques flottant sur le bassin nord-occidental. Dans un premier temps, le plastique, de par sa composition, fut considéré comme non assimilable par les organismes vivants. Des études récentes ont prouvé que des toxines industrielles, ménagères, ... rejetées

en mer avaient tendance à se fixer sur les échantillons de plastique, le rendant désormais particulièrement toxiques.

Selon certaines estimations, en 2010, plus de 8 milliards de sacs en plastique à poignées ont été jetés dans la nature. Ils échappent aux flux d'élimination des déchets et s'accumulent dans notre environnement, notamment sous la forme de déchets marins, de plus en plus reconnus comme un défi mondial majeur. Des documents probants attestent également une forte accumulation de débris dans les mers. La présence des déchets de sacs en plastique dans les écosystèmes aquatiques ne concerne pas seulement les pays côtiers étant donné que des quantités considérables provenant des terres atteignent la mer après avoir emprunté les rivières. Une fois mis au rebut, les sacs en plastique peuvent avoir une durée de vie de plusieurs siècles, le plus souvent sous forme fragmentée. Du point de vue de l'utilisation efficace des ressources, la consommation très élevée, et encore en augmentation, de ces sacs n'est pas satisfaisante. A cet effet, l'étude de la durabilité de PHBV et PLA en milieu marin est donc d'une première importance pour comprendre leur mécanisme de dégradation et évaluer ainsi leur durée de vie. Cependant, ce sujet a attiré jusque là, peu d'attention de la part des chercheurs. Ce qui donne un intérêt particulier à ce sujet.

C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail dont les principaux objectifs s'articulent autour de deux parties:

- 1- Une étude sur les relations structure/propriétés de mélanges PHBV/PLA préparés par voie solvant sur toute une gamme de composition.
- 2- Une étude sur la durabilité de ces biopolymères en milieu marin.

Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres, répartis comme suit :

L'étude bibliographique présentée dans le 1<sup>er</sup> chapitre de ce travail nous permet d'abord de définir, de recenser et de classer les différents types de polymères biodégradables en fonction de leur origine. Il sera décrit les principales caractéristiques et propriétés de ces biopolymères, puis une présentation plus détaillée des PHA et du PLA sera faite et une revue des travaux sur les mélanges réalisés à base de PHA/PLA. Enfin, le chapitre se terminera par un rappel bibliographique sur le vieillissement hydrolytique de ces biomatériaux.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Puis, les différents procédés de mélange, de mise en forme des polymères employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées seront présentées.

## Introduction générale -

Le 3<sup>ème</sup> chapitre est dédié à l'étude des mélanges PHBV/PLA préparés par voie solvant sur toute une gamme de composition et la mise en évidence des différentes relations structure-propriétés. La comptabilisation des mélanges par l'ajout d'un agent compatibilisant et à l'introduction d'une nanocharge lamellaire de type Cloisite 30B dans les mélanges PHBV/PLA. L'influence de ces 2 composants sera étudiée. Enfin, les effets de vieillissement hydrolytique sur les propriétés du PHBV immergé dans l'eau de mer pendant 60 jours à différentes températures seront abordés.

### Références bibliographiques

- [1] A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol Adv*, 26,246–265, 2008.
- [2] R. Mülhaupt. *Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality*. *Macromol Chem Phys*, 214,159–174, 2013.
- [3] [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org).
- [4] A. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur Polym J*, 43, 4053–4074, 2007.
- [5] T. Ojumu, J. Yu, B Solomon. Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. *Afr J Biotechnol*, 43,18–24,2004.
- [6] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J.M. Kenny, G. Camino. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 96, 2120–2129,2011.
- [7] H. Tsuji, K. Suzuyoshi Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. *Polym Degrad Stab*, 75 , 347–355,2002.
- [8] P. Ryan .Seabirds indicate changes in the composition of plastic litter in the Atlantic and south-western Indian oceans *Mar Pollut Bull*, 56 , 1406–1409,2008.
- [9] F. Galgani, S. Jaunet, A. Campillo, X. Guenegen, E. His .Distribution and abundance of debris on the continental shelf of the north-western Mediterranean Sea *Mar Pollut Bull*, 30 , 713–717,1995.
- [10] J. Lee, S. McCarthy. Biodegradable Poly(lactic acid) Blends with Chemically Modified Polyhydroxyoctanoate Through Chain Extension. *J Polym Environ* ,17,240–247,2009.
- [11] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842–851,2013.

# Chapitre I :

## Etude bibliographique

### I. Introduction

Au 20<sup>ème</sup> siècle, pour répondre à nos besoins en matériaux, une grande variété de polymères synthétiques ont été développés pour être utilisés comme fibres synthétiques ou comme plastiques à la place des matériaux jusqu'à alors issus des ressources naturelles : les fibres naturelles, le bois, etc... Ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... De nos jours, plus de 150 millions de tonnes de plastiques sont produits annuellement dans le monde entier et la production de ces derniers ainsi que leur consommation continue d'augmenter. Ces plastiques sont pour la plupart dérivés du pétrole et les anticipations concernant l'épuisement de cette matière première ne leur donnent pas beaucoup d'avenir. Les polymères dérivés du pétrole sont en particulier inappropriés pour des applications de courte durée car leur dégradabilité est insuffisante quand ils deviennent des déchets. Ce manque de dégradabilité est alors à l'origine des problèmes de pollutions. Les polymères et plus spécifiquement les matériaux plastiques se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'agriculture ou encore l'emballage où ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie. Leurs applications étant cependant majoritairement éphémères (pour les emballages notamment), ces plastiques se sont rapidement avérés être une source de pollution considérable tant au niveau visuel que de la préservation de nos milieux naturels, cela d'autant plus que leur production mondiale annuelle est en constante progression (258 millions de tonnes prévue en 2010) [1]. Cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux de l'environnement composés de matières premières renouvelables et à courte durée de vie-, les polymères biodégradables.

### II. Les polymères biosourcés et/ou biodégradables

#### II.1. Généralités sur les biopolymères

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes: l'origine biosourcée du matériau, (ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (biodégradable). Il regroupe 3 familles de polymères : les polymères biosourcés et

## Chapitre I-

biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradables et les polymères non-biosourcés mais biodégradables.

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. Les ressources considérées comme renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine. Les ressources minérales et les énergies fossiles sont considérées comme des ressources naturelles mais non renouvelables car elles ne peuvent se régénérer sur une période suffisamment courte pour l'homme (supérieure à cent ans), dès lors qu'elles ont été consommées [1]. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. Selon la norme NF EN 13432 [2], la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse.

### II.2. Classification des polymères biodégradable

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous (2004) [3] a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (Figure I.1) :

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

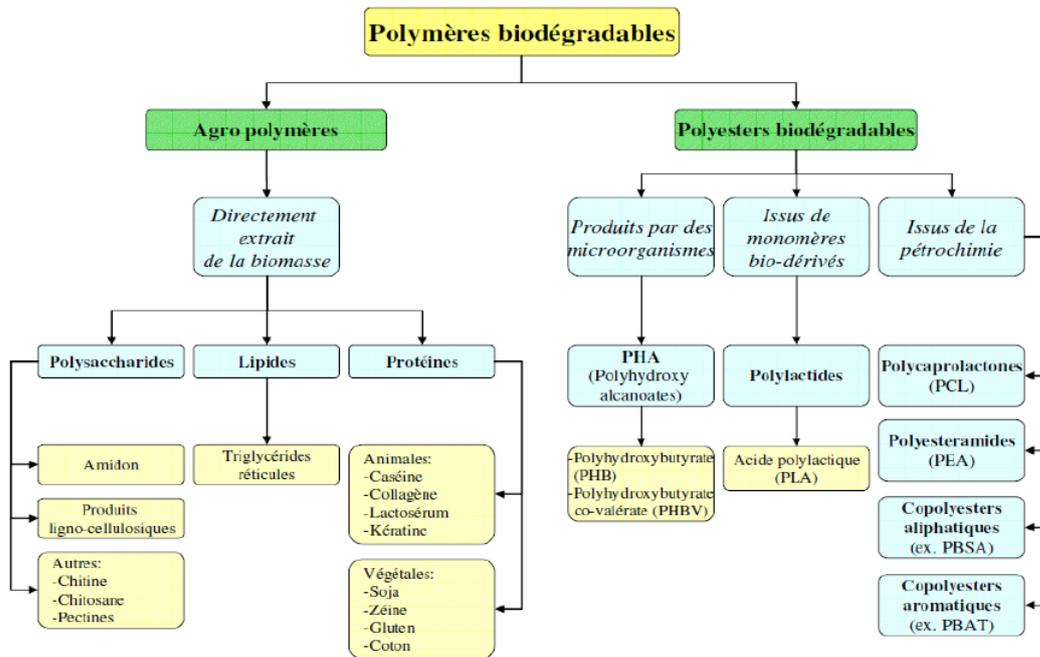
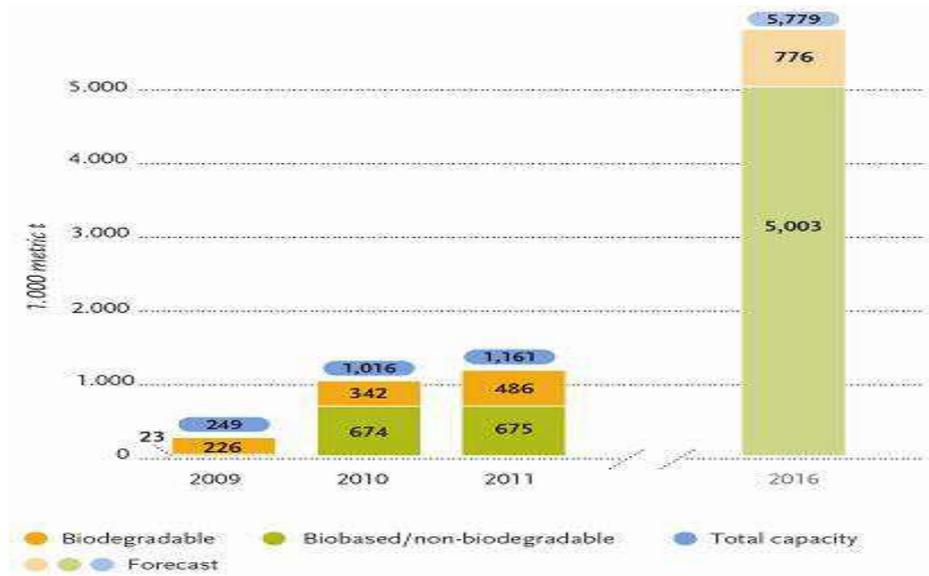


Figure I.1 : Classement des plastiques biodégradables (Avérous, 2004) [3]

### II.3. Production mondiale des bioplastique

D'après une étude réalisée en 2009 sur les prévisions de marché des polymères biosourcés, la capacité totale de production de ces polymères est estimée à 360 000 tonnes à la fin de l'année 2007, ce qui représente environ 0,2 % de la production mondiale de plastiques. Cependant, la croissance du marché est rapide (environ 40 % par an entre 2003 et 2007) [4]. Techniquement parlant, le potentiel de substitution des polymères pétrochimiques par des polymères biosourcés et des fibres est estimé à 240 millions de tonnes, soit 90 % des polymères (incluant les fibres) qui ont été consommés dans le monde en 2007 [5]. Cependant, il existe de nombreux verrous à lever avant de pouvoir exploiter pleinement ce potentiel : il s'agit de barrières économiques (en particulier les coûts de production trop élevés pour le moment), de défis techniques pour passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, de la disponibilité à court terme des matières premières biosourcées nécessaires à la fabrication des polymères ainsi que du besoin pour les transformateurs de s'adapter à ces nouveaux plastiques [4,5].

La Figure I.2 présente les prévisions de marché effectuées en 2012 par l'association « European Bioplastics », qui réunit environ 70 entreprises au sein de l'Union Européenne. Selon ces prévisions, la capacité mondiale de production de bioplastiques, qui est estimée à plus d'un million de tonnes pour l'année 2011, sera portée à plus de 5 millions de tonnes en 2016.



**Figure. I.1** : Evolution des capacités mondiale de production des bioplastique (European Bioplastics, 2012)

### II.4. Applications des polymères biodégradables

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages

#### II.4.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique [5] sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [6]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA), les PHA et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactide-co-glycolide (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [7,8].

D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent aussi pour les applications médicales [9].

## Chapitre I-

### II.4.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage agricole à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement de films fabriqués à l'aide de polymères conventionnels. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi, les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets. En effet, l'utilisation des polymères biodégradables offre la possibilité de maîtriser la fin de vie de ces matériaux et ainsi de réduire l'impact des déchets sur l'environnement. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et augmentant le coût de main d'œuvre [10]. Les biopolymères peuvent être employés pour confectionner des cordes et des filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [11].

### II.4.3. En emballage

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toute fois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produits. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [12]. 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 [13,14].

Trois types de biopolymères, le PLA, les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel important pour la fabrication des emballages.

## II.5. Le Polylactide

Le PLA a représenté environ 13,4 % des capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an [15]. Le marché du PLA est dominé par NatureWorks LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux États-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque NatureWorks® et Ingeo™. Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage

## Chapitre I-

alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité [16]. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, ou encore le bâtiment [4].

### II.5.1. Synthèse du PLA

Le poly (acide lactique) ou polylactide fait partie de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [16,17], est transformée en sucre par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour convertir ceux-ci en acide lactique (Figure I.3) Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite suivant deux schémas : par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique.

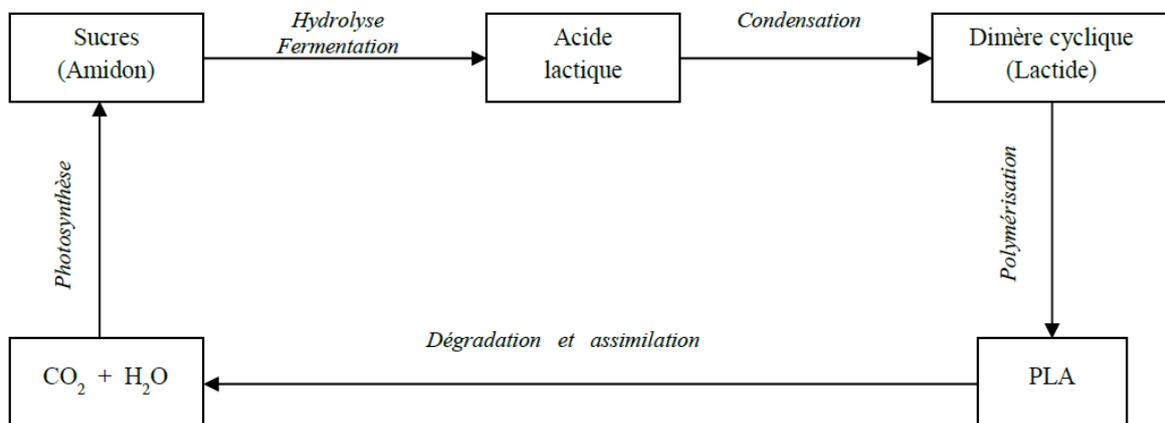


Figure I.3 : Cycle de vie du PLA

#### II.5.1.1. Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires. La première synthèse du PLA a été effectuée en

## Chapitre I-

1932 par Carothers et al.[19]. Comme cela est généralement le cas pour des polymères synthétisés par polycondensation, les masses molaires obtenues pour ceux-ci sont faibles.

Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA.

### II.5.1.2. Polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle à partir du lactide est la méthode utilisée par les grands producteurs de PLA tels que Cargill LLC (USA) ou Shimadzu (Japon). Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement, en présence d'un catalyseur métallique à base d'étain par exemple, du PLA de masses molaires élevées, de pureté très satisfaisante et à moindre coût [20,21].

### II.5.1.3. Structure moléculaire et stéréochimie

La structure chimique du PLA (Figure I. 4) dépend de la configuration initiale de l'acide lactique. L'acide lactique est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères, l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique, différenciables sous lumière polarisée. Le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut donc se présenter sous trois formes isomères (Figure I.5)

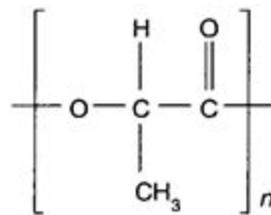


Figure I.4 : Structure chimique du PLA [22].



Figure I.5 : Les différentes formes isomères du lactide [22].

## Chapitre I-

La synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement de l'acide-L-lactique à 99,5 % et seulement 0,5 % de l'isomère acide-D-lactique. Généralement et comme pour tout acide lactique biologique, c'est la forme énantiomérique L qui est presque exclusivement obtenue. La méthode de synthèse par intermédiaires cycliques permet alors de maîtriser la stéréochimie du PLA [22]. En effet, la chaîne carbonée est facilement contrôlable par le choix du monomère (D-lactide, L-lactide, D,L-lactide) pour former des enchaînements stéréoréguliers [23].

### II.5.2. Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à  $1,25 \text{ g.cm}^3$  et est biodégradable en condition de compost industriel. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [24].

#### II.5.2.1. Propriétés mécaniques :

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée [25]. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu. Avec un module d'élasticité et une résistance à la traction élevés, ses propriétés peuvent être comparées à celles des thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le PP, le PS ou le PET (Tableau 1). Le PDLA, plutôt amorphe, est biocompatible et pourra être utilisé plutôt pour des applications médicales ou pharmaceutiques à haute valeur ajoutée (fil de suture, implants...). Les propriétés mécaniques en traction, flexion et choc du PLA sont résumées dans le tableau ci-dessous :

## Chapitre I-

**Tableau I.1** : Propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels [26,27].

		PLA		Polymères de commodité		
		P(L)LA	P(DL)LA	PET	PS	PP
Module d'élasticité	(MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture	(MPa)	59		57	45	38
Élongation à la rupture	(%)	4	8,5	300	3	400
Module en flexion	(MPa)	3600	1950	2800	3250	150
Choc Izod	(J/m)	29		59	28	80

Les propriétés du PLA ont néanmoins quelques limites avec une déformation à la rupture et une tenue au choc faibles.

### II.5.2.2. Propriétés thermiques :

Les formes cristallines adoptées par le PLA, dépendantes de la mise en œuvre, peuvent être contrôlées. La cinétique de cristallisation, largement étudiée, est relativement lente, mais augmente avec la diminution de la masse molaire. Ce paramètre peut être particulièrement contraignant pour les applications de moulage par injection par exemple.

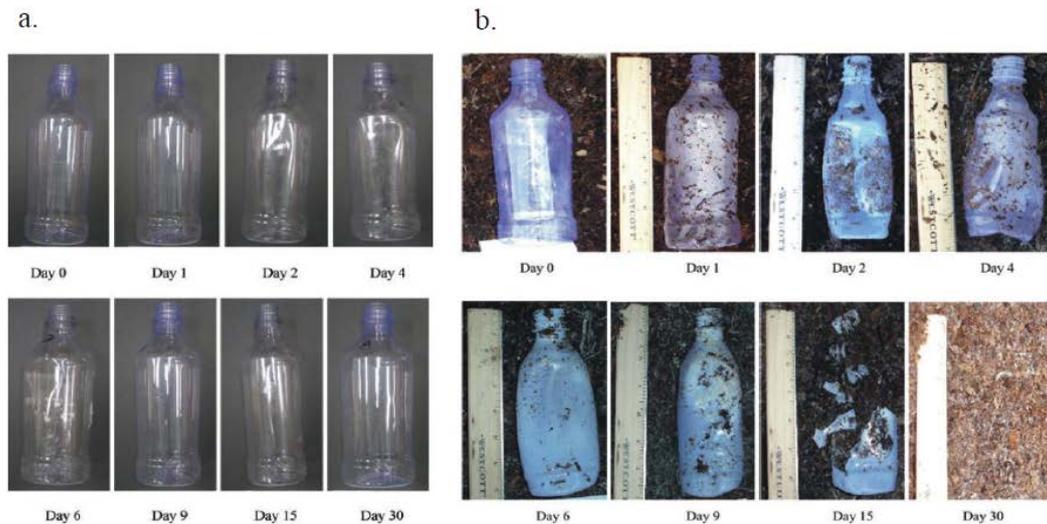
La température de transition vitreuse est située autour de 58°C comparable à la température d'un compost industriel ( $58 \pm 5^\circ\text{C}$  et 60% RH), ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications [28] et la température de fusion varie entre 150 et 180°C.

### II.5.2.3. Biodégradabilité

La biodégradabilité en conditions de compost industriel un des autres avantages du PLA avec son origine issue de ressources renouvelables, est bien sûr sa fin de vie qui ajoute une fonctionnalité particulière au polymère. Au sein d'un compost, le PLA est attaqué par la protéinase K sécrétée par les microorganismes qui l'utilisent comme source d'énergie. La biodégradation du PLA nécessite toutefois des conditions bien particulières telles qu'un environnement chaud et humide, de type composts industriels [29].

Kaleet al. [30,31] ont comparé la cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante et en conditions de compost industriel. La bouteille se dégrade très rapidement en compost après seulement 30 jours alors qu'elle reste intacte à température ambiante (Figure I.6).

## Chapitre I-



**Figure I.6 :** Cinétique de biodégradation d'une bouteille en PLA vieillie à température ambiante (a) et d'une bouteille vieillie dans les conditions d'un compost industriel (b) pendant 30 jours [30].

Le PLA est donc considéré comme un polymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel. Néanmoins, une fois que la taille des chaînes macromoléculaires est suffisamment petite, la biodégradation peut se dérouler à température ambiante [31].

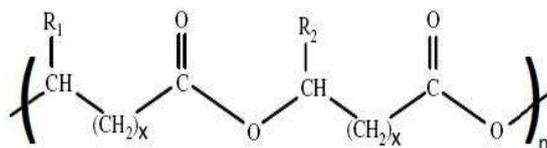
## II.6. Les polyhydroxyalcanoates

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) font partie, avec le polylactide (PLA), des polymères biosourcés et biodégradables les plus étudiés à l'heure actuelle et représentent 2,4 % de capacités mondiales de production de bioplastiques en 2012, soit un peu plus de 33 000 tonnes [32].

### II.6.1. Structure moléculaire et copolymères

La structure moléculaire des PHA obtenus est fortement dépendante des conditions de production. Leur structure chimique commune est représentée sur (la Figure I.7). Chaque chaîne est constituée d'un enchaînement plus ou moins long d'unités d'hydroxyalcanoates (R)-HA reliées entre elles par des liaisons esters et se différenciant par la nature de leur chaîne latérale et la position du groupe hydroxyle. La répétition des unités monomères détermine la longueur de la chaîne polymère et sa masse molaire. Celle-ci peut varier de 300 à 3000 kg. mol<sup>-1</sup>

## Chapitre I-



**Figure I.7 :** Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates.

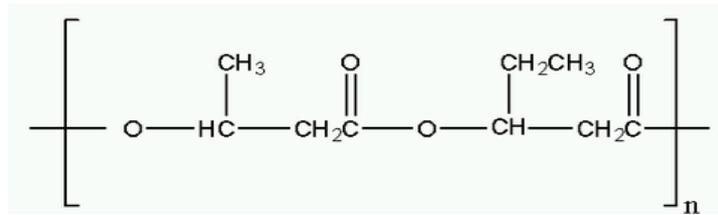
La longueur du groupement alkyle (R) peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaînes courtes (scl ou short chainlength- PHA) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl ou medium chainlength-PHA) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues (lcl ou long chainlength-PHA) pour plus de 14 atomes de carbone. Quelques exemples de PHA obtenus en fonction du groupement R sont exposés ci-dessous (Tableau I.2)

**Tableau I.2 :** Différents types des PHA

R	PHA
CH <sub>3</sub>	Polyhydroxybutyrate (PHB)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Polyhydroxyvalérate (PHV)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Polyhydroxyhexanoate (PHHx)
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Polyhydroxyoctanoate (PHO)
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Polyhydroxydecanoate(PHD)

L'un des plus connus est le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) mais, en dépit de ses bonnes caractéristiques (avec des propriétés mécaniques voisines du PP), il reste un matériau fragile très peu déformable du fait de sa cristallinité élevée [33 ,34]. C'est pourquoi, dans le but d'améliorer les propriétés du polymère final, des copolymères peuvent être obtenus. Ils sont aussi produits par des procédés enzymatiques et contiennent des co-monomères allant de 3 à 14 atomes de carbones. Parmi les plus étudiés se trouve le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). L'incorporation d'unités 3HV conduit à de fortes modifications au niveau des caractéristiques physiques par rapport à l'homopolymère PHB ce qui permet d'élargir la gamme des applications possibles. Sa structure chimique est représentée sur la Figure I.8 :

## Chapitre I-



**Figure I.8 :** Structure moléculaire du PHBV

Avec un pourcentage de HV de 8%, c'est sous cette forme, la plus disponible à l'heure actuelle. De plus, il est possible de faire varier la concentration de HV, qui influencera les propriétés finales du polymère. La méthode pour contrôler la concentration d'unité monomère HV dans le PHBV est délicate. Il s'agit de faire varier la concentration de la source de carbone qui contribue à la formation de HV. En effet, en changeant le substrat carboné, la structure du polyester change, ainsi des variations de 0 à 85% d'unité HV dans le PHBV ont pu être atteintes [35].

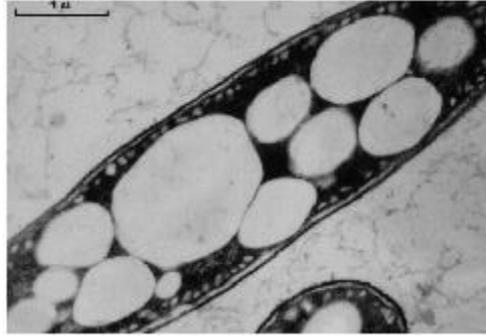
### II.6.2. Synthèse des PHA

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters aliphatiques biodégradables, d'origine bactérienne. Ils sont produits par une grande variété de bactéries (*Ralstonia*, *Pseudomonas*, ...) en tant que réserve énergétique intracellulaire. Actuellement, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capable de produire des PHA [36].

#### II.6.2.1. Synthèse par les bactéries

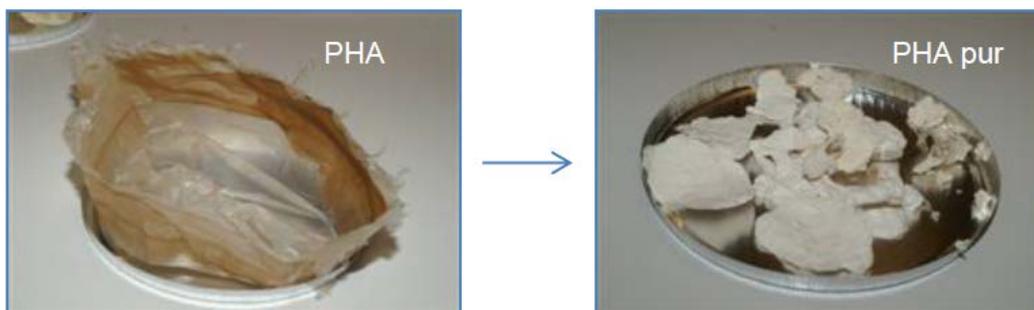
La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [36]. La fermentation bactérienne est la première étape. Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acide gras, déchets issus de mélasse de betterave et de canne à sucre [37] et/ou de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure 9). Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées.

## Chapitre I-



**Figure I.9** : Clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [38].

La deuxième étape concerne l'extraction des PHA du cytoplasme de la cellule. Cette phase a pour objectif de provoquer la lyse des parois cellulaires et de libérer les PHA. Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère et la plus conventionnelle est l'extraction chimique du PHA des cellules par des solvants organiques. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans des solvants polaires mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. L'élimination des débris cellulaires s'effectue par filtration et les PHA bruts sont obtenus par évaporation du solvant. Gumel et al [39] ont résumé les autres méthodes d'extraction par voie mécanique, enzymatique ou encore thermique. La dernière étape concerne la purification du polymère. En effet, une fois le polymère extrait, il est nécessaire de le purifier afin d'éliminer les différents résidus cellulaires. La principale méthode utilisée consiste à précipiter le polymère dans un solvant, tel que le méthanol [40]. Plusieurs cycles de solubilisation/précipitation sont souvent nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée [41].

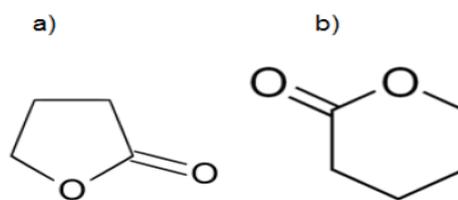


**Figure I.10** : Aspect des PHA après purification [41].

## Chapitre I-

### II.6.2.2. Synthèse chimique

La synthèse chimique classique, consiste à synthétiser le PHA par ouverture de cycle. Cette méthode n'utilise pas de bactéries, mais plutôt des lactones utilisées comme monomères. Des catalyseurs à base de zinc, d'aluminium ou d'enzymes sont utilisés. Tout comme les PHA produits par la première méthode, ces PHA démontrent une excellente biodégradabilité. Bien que les PHA synthétisés par cette méthode soient presque identiques à ceux produits par synthèse bactérienne, les coûts de production sont supérieurs. Cette deuxième méthode ne semble pas constituer une alternative viable pour l'instant [42].



**Figure I.11** : Structure de la ; a) butyrolactone et b) valerolactone.

### II.6.3. Propriétés des PHA

Une des caractéristiques principales des PHA est leur biodégradabilité dans de nombreuses conditions, aérobies et anaérobies. Tant que le PHA n'est pas placé dans les conditions propices à sa dégradation, il sera stable dans le temps malgré les phénomènes liés à la post-cristallisation [43]. Ce paradoxe est vraisemblablement un enjeu pour demain, car aux yeux du grand public et de certains industriels, un matériau biodégradable ne peut être durable dans le temps. 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 [44].

#### II.6.3.1. Propriétés mécaniques

Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile.

L'utilisation des PHBV à la place de l'homopolymère PHB est souvent justifiée par la relative amélioration des propriétés mécaniques due à l'incorporation d'unités 3HV. En effet,

## Chapitre I-

le PHB est un matériau qui possède un module de Young et une résistance mécanique à la rupture proche du PP, mais il reste peu déformable et cassant (Tableau I. 3). L'insertion d'unités 3HV conduit à un changement notable et global des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation de la ductilité et une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young [45].

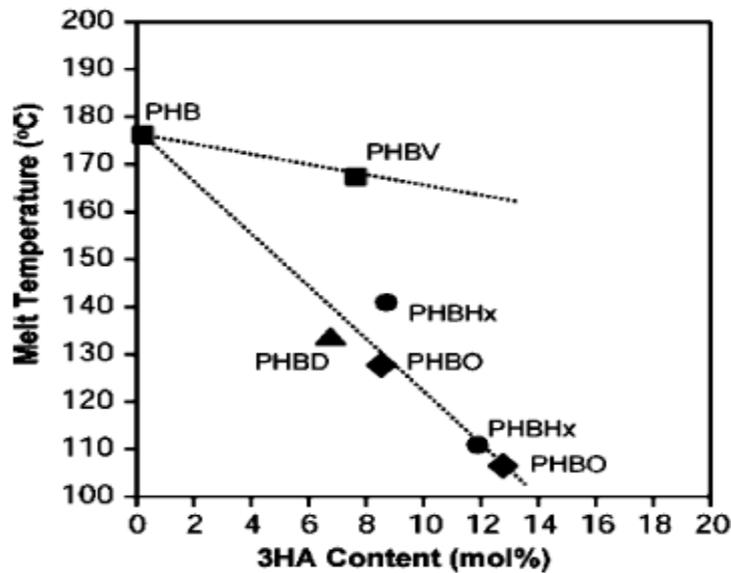
**Tableau I.3 :** Comparaison des propriétés des PHA avec les propriétés des polyoléfines [46].

Échantillon	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)	Choc Charpy (entaillé) (kJ/m <sup>2</sup> )
P(3HB)	3,5	40	5	-
P(3HB-co-20 mol% 3HV)	0,8	20	50	1,3
P(3HB-co-6 mol% 3HA) <sup>a</sup>	0,2	17	680	-
PP	1,7	38	400	4 - 20
PEBD	0,2	10	620	-

### II.6.3.2. Propriétés thermiques et physico-chimiques

En jouant sur la composition des PHA, suivant la nature des microorganismes et des conditions de croissance, il est possible de faire varier notablement leurs propriétés thermiques. En effet, plus la longueur de groupe R augmente, plus la mobilité des chaînes augmentent diminuant ainsi les températures de transition telles que la température de transition vitreuse ou la température de fusion (Figure I.12). Dans le cas du PHBV, sa température de fusion diminue en fonction du taux de HV [47].

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 [48].



**Figure I.12** : Évolution de la température de fusion en fonction du taux de HV

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

### II.7. Les mélange des polymères.

Le mélange de polymères est une méthode efficace permettant de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de modes de polymérisation [49]. Depuis le début des années 1980, de nombreux produits à base de mélanges de polymères ont été mis sur le marché alors que dans le même temps très peu de nouveaux polymères ont été développés [50].

Dans cette partie, nous nous intéresserons à plusieurs aspects des mélanges de polymères : la miscibilité, les différents types de morphologies et leur développement, la compatibilisation.

#### II.7.1. Les mélanges miscibles

Mélange de polymère se comportant comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la

## Chapitre I-

composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente.

### II.7.2. Les mélanges non miscibles

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

### II.7.3. Les mélanges compatibles

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

### II.7.4. Compatibilisation d'un mélange polymères

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

### II.7.5. Compatibilisation par l'ajout de la nanocharge

Dans les années 2000, les nanoparticules inorganiques ont également été utilisées comme des compatibilisants. Cependant, elles pourraient améliorer la miscibilité des mélanges polymères. Néanmoins, il a été rapporté que des nanoparticules qui jouent le rôle d'un compatibilisant, doit être au moins partiellement exfoliée et devrait avoir une interaction avec les composantes du mélange [51].

Wang et al. [52] ont utilisé une argile (montmorillonite modifiée) comme agent compatibilisant pour des mélanges polymères immiscibles à base de PP et de PS. Les auteurs ont remarqué que l'ajout de la montmorillonite a entraîné une amélioration significative de la miscibilité du mélange PP/PS.

### II.7.6. Mélanges PLA/PHA

Une grande partie des études sur les mélanges PLA/PHA a été réalisée avec l'homopolymère de PHA le plus simple, le poly-3-hydrox butyrate. Cependant, nous avons vu que les propriétés du PHB étaient relativement faibles et qu'elles pouvaient être améliorées par l'introduction de co-monomères hydroxyalcanoates de nature variée. Au fil du développement de ces nouveaux PHA, les auteurs se sont intéressés à leur mélange avec le polylactide. Nous verrons dans cette partie que le développement des mélanges de PLA avec des copolymères de PHA s'est accéléré au cours des dernières années.

### II.7.6.1. Mélanges réalisés par voie « solvant casting »

Le comportement de mélanges de PHBV et de PLLA réalisés par « solvant casting » à température ambiante a été étudiée par différents auteurs. Iannace et al. [53] ont détecté l'existence de deux températures de transition vitreuse quasiment constantes pour les mélanges de PHBV (comportant 20 % d'unités HV) et de PLLA pour différentes compositions, ce qui suggère la présence de deux phases distinctes. De même, Ferreira et al. (2002) ont montré que les mélanges de PHBV (comportant 12 % d'unités HV) et de PLLA ( $M_w = 100\,000$  g/mol) sont immiscibles.

Les valeurs des températures de cristallisation des différentes phases varient très peu par rapport aux températures de cristallisation des polymères purs, ce qui indique qu'il n'y a pas de cocrystallisation des deux polymères. Ferreira et al. [54] ont aussi constaté par analyse mécanique dynamique que les températures de transition vitreuse des deux polymères sont légèrement modifiées par la présence d'un autre polymère dans le mélange : il y a une interaction au niveau moléculaire entre les deux polymères, ce qui conduit à une réduction de la mobilité des chaînes amorphes.

On retrouve le résultat obtenu par Iannace et al. [53] qui ont montré précédemment que la mobilité moléculaire des chaînes de PHBV est affectée par la présence de PLLA, se traduisant par l'observation d'un élargissement de la plage de transition vitreuse visible par DMA. Iannace et al. [53] expliquent ce phénomène par la dispersion partielle de fragments de PLLA de faible masse molaire dans la phase PHBV, qui dans le même temps contribue à la formation d'une interphase entre les domaines composés de PHBV et de PLLA quasiment purs. Ceci explique aussi la réduction de la cristallinité de la phase PLLA observée, étant donné que la fraction de molécules de PLLA dispersées dans la phase PHBV est incapable de cristalliser [54].

Enfin, Richards et al. [55] ont étudié le moussage de mélanges de PLA et de PHBV en utilisant le  $\text{CO}_2$  comme agent d'expansion à différentes températures. Bien que les mélanges de PLA et de PHBV soient immiscibles, la présence de 25 % en masse de PHBV permet d'obtenir des mousses de faible densité avec des cellules plus fines et plus uniformes que pour le PLA pur.

### II.7.6.2. Mélanges réalisés par voie fondue

Dans cette partie, nous détaillons les principaux résultats ayant trait aux mélanges PLA/PHBV préparés à l'état fondue

Zembouai et al. [56] ont étudié les propriétés barrières aux gaz (l'oxygène et la vapeur d'eau) des mélanges à base de PHBV et PLA préparés par voie fondue. Les auteurs ont constaté que le PHBV possède des bonnes propriétés barrières par rapport au PLA ; et ils ont rapporté ça à la nature semi-cristalline de PHBV qui devrait être le principal facteur expliquant cette différence. Le PHBV est semi-cristallin et possède de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Ce comportement se répercute favorablement sur les propriétés barrières à l'oxygène des mélanges PHBV/PLA et semble dépendre du taux de PHBV incorporé. En effet, la valeur du coefficient de perméabilité à l'oxygène diminue d'environ de 35,3 ; 43,2 et 81,5% correspondant aux taux de PHBV de 25, 50 et 75% en masse, respectivement. Ceci indique clairement le rôle efficace joué par le PHBV dans l'amélioration des propriétés barrières des mélanges PHBV/PLA, même à faible teneur.

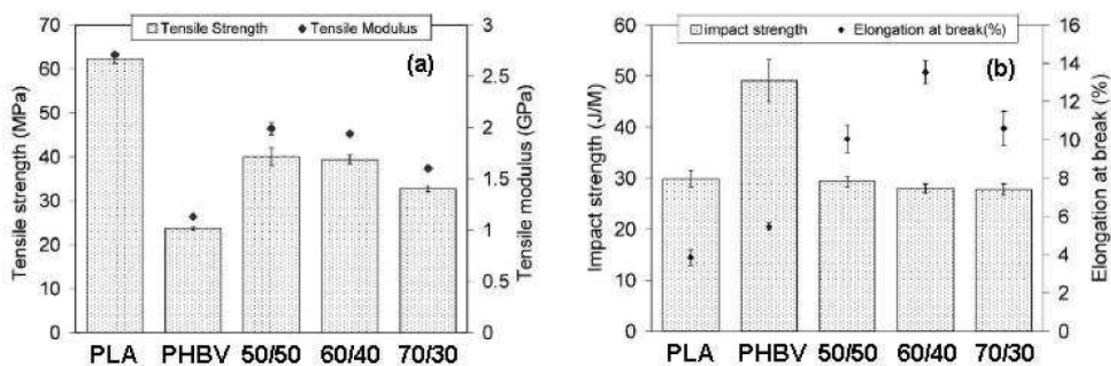
Ils ont constaté également [56] que les mélanges PHBV/PLA présentent des propriétés barrières à la vapeur d'eau intermédiaires entre le PHBV et le PLA. De plus, la valeur de WVP (taux de transmission de vapeur d'eau) des mélanges diminue d'environ 22,7 ; 36,6 et 58,9 % pour les taux de PHBV de 25, 50 et 75 % en masse, respectivement. Ces résultats montrent l'apport bénéfique du PHBV à améliorer les propriétés barrières des mélanges PHBV/PLA. La diminution de la perméabilité aux gaz avec la cristallinité est généralement expliquée par deux facteurs. Le premier facteur concerne la diminution de la fraction amorphe à travers laquelle les molécules de gaz peuvent traverser. Le deuxième est que les cristaux imperméables augmentent la tortuosité des chemins de diffusion.

Nanda et al. [57] ont réalisé des mélanges de PHBV et de PLA en utilisant une microextrudeuse bi-vis reliée à une mini-machine d'injection. Seules trois compositions (avec 30, 40 et 50% en masse de PLA) ont été étudiées, ainsi que les polymères purs de référence. L'analyse thermique a révélé que la température de transition vitreuse du PLA diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de PHBV dans le mélange. Cependant, ces observations se basent sur trois compositions relativement proches et devraient être complétées sur une gamme de composition plus étendue. Lors de la mise en forme des mélanges.

Nanda et al. [57] ont également évalué les propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA et les ont comparés avec celles des polymères purs (Figure I.13). Ils revendiquent

## Chapitre I-

une augmentation remarquable de l'allongement à la rupture, qui passe d'environ 4 % pour le PLA pur et 5,5 % pour le PHBV pur à environ 14 % pour la composition de mélange 60/40. Cependant, les auteurs ne proposent aucune piste permettant d'expliquer les résultats obtenus. Il apparaît important de relativiser l'amélioration de l'allongement à la rupture observée, d'autant plus que les autres propriétés mécaniques restent relativement faibles. L'analyse de la morphologie des échantillons par microscopie électronique à balayage n'a pas permis de distinguer les deux phases, bien que les mélanges soient immiscibles.



**Figure I.13** : Propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA : (a) résistance à la traction et module d'Young ; (b) résistance à l'impact Izod entaillé et allongement à la rupture (d'après Nanda et al. [57]).

### III. Généralités sur le vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent sa cohésion mécanique, de sa composition, ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique,...), ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide,...). On appelle aussi vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou alors de couplage [58].

## Chapitre I-

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

### III.1. Dégradation hydrolytique des polymères

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais pour ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années.

Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de la structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse).

La pollution des océans par les déchets plastiques et notamment les emballages est un véritable fléau pour la faune et la flore marine. En considérant l'utilisation de PLA ou de PHA en remplacement des polymères pétrochimiques, il est important de connaître les mécanismes régissant leur dégradation dans l'eau.

#### III.1.1. Aspects généraux

Les phénomènes de vieillissement peuvent entraîner une variation des propriétés d'utilisation, qui, au-delà d'un seuil acceptable (critère de fin d'usage), conduisent à la ruine du matériau. Un seul mécanisme de dégradation est facilement identifiable, mais dès lors que des couplages entrent en jeu, la compréhension des phénomènes est alors beaucoup plus complexe. Le vieillissement des polymères, est classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

##### a. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

##### b. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

## Chapitre I-

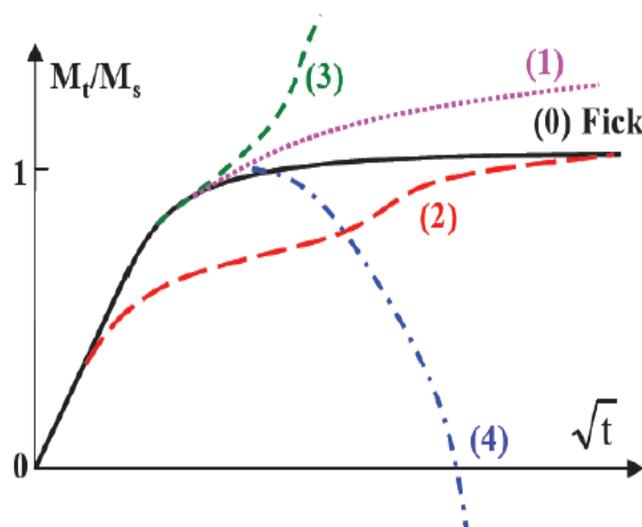
Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend :

- **Le vieillissement hydrolytique:** s'accompagnant d'une hydrolyse, qui entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.
- **Le vieillissement photochimique:** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire.
- **Le vieillissement thermochimique:** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse

### III.1.2. Absorption et diffusion de l'eau dans un biopolymère

Tout matériau placé en immersion absorbe de l'eau. Le processus habituel d'absorption d'eau dans les matériaux polymères est couramment décrit dans la littérature par la loi de Fick (Figure I.14).



**Figure I.14** : Cinétique de diffusion de l'eau dans un polymère suivant la loi de Fick (courbe noire) et représentation des modes de diffusion non Fickienne (autres courbes) [59].

## Chapitre I-

La première partie de la courbe est contrôlée par la diffusion de l'eau dans le polymère jusqu'à atteindre la stabilisation à  $t_{\infty}$  ou la pseudo-stabilisation. Dans certains cas, les modes de diffusion peuvent présenter une déviation au comportement Fickien. En effet, la prise de masse peut continuer à augmenter progressivement sans atteindre l'équilibre (courbe n°1), appelé comportement pseudo-Fickien. Elle peut aussi augmenter après un temps de latence (courbe n°2), représentant une cinétique de diffusion de type Langmuir [60]. La courbe n°3 correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, généralement accompagnée d'endommagements importants au sein du matériau [61]. La courbe n°4, qui montre une perte de masse consécutive après un temps d'immersion plutôt court, est souvent rencontrée après un vieillissement du matériau dans des conditions sévères. La perte de masse est causée par le lessivage de groupements chimiques dû à l'hydrolyse du polymère.

Le modèle de Fick décrit la diffusion/désorption d'une espèce dans le polymère sans qu'il y ait d'interaction entre ceux-ci, et peut être défini par deux grandeurs : la diffusivité, relative à la vitesse de pénétration du solvant dans le polymère et la solubilité, relative à la quantité maximale absorbée dans le cas d'une absorption sans endommagement (Figure I.20).

Modèle de diffusion de Fick est régi par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{I.1})$$

Avec

- C : Concentration locale en solvant
- X : Abscisse dans l'épaisseur (en m)
- D : Coefficient de diffusion (ou diffusivité) (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Le coefficient de diffusion dépend du couple matériau/solvant et de la température. Dans un état physique donné, il peut souvent être considéré que le coefficient de diffusion D suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (\text{I.2})$$

## Chapitre I-

Où R est la constante des gaz parfaits ( $R \approx 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$E_D$  : Energie d'activation de la diffusion

Si l'on considère que la diffusion s'opère dans un support homogène délimité par deux plans parallèles d'axe x et qu'elle s'effectue suivant x, alors la solution de l'équation différentielle précédente est déterminée par l'expression de la concentration c(x,t) dans l'espace au cours du temps t ci-dessous :

$$\frac{c(x,t)-c_0}{c_1-c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad (\text{I.3})$$

Où D est le coefficient de diffusion, C est la concentration à l'équilibre et e l'épaisseur de l'échantillon. La quantité totale de substance diffusée dans l'échantillon est alors régie par la relation suivante :

- $M_t$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'instant t.
- $M_{\infty}$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'équilibre.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \quad (\text{I.4})$$

Dans la partie linéaire de la courbe (Figure 16), lorsque  $M_t/M_{\infty} \leq 0.5$  (temps court), on peut alors écrire :

$$D = \frac{\pi e^2}{16 t} \left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)^2 \quad (\text{I.5})$$

Ce raisonnement est valable pour des géométries de type feuille mince (1D). Si la taille de l'échantillon ne correspond pas à la géométrie attendue, il convient d'appliquer un facteur de correction de bord pour déterminer correctement le coefficient de diffusion. Par exemple, s'il s'agit d'une éprouvette de type traction (dogbone) de longueur h, de largeur w et d'épaisseur e, le coefficient de diffusion se calcule selon l'équation 6 [62] :

$$D_c = D \left(1 + \frac{e}{h} + \frac{e}{w}\right)^{-2} \quad (\text{I.6})$$

## Chapitre I-

S'il s'agit d'un disque de rayon  $r$  et d'épaisseur  $e$ , le coefficient de diffusion se calcule selon l'équation suivante [63]:

$$D_c = D \left(1 + \frac{e}{r}\right)^{-2} \quad (I.7)$$

Pour un PHBV (contenant 12% de HV) immergé dans une eau déionisée à plusieurs températures, le comportement est aussi Fickien avec des valeurs de  $M_\infty$  de 0,6% à 20°C, 0,8% à 37°C et 1% à 60°C. Le PLA et le PHBV absorbent moins d'eau que certains polyamides mais plus d'eau que des polymères traditionnels tels que le PE ou le PP ( $\approx 0,2\%$  à température ambiante [64] qui sont plutôt apolaires. La faible prise de masse s'explique par leur structure chimique dotée de peu de groupements polaires.

Pour les deux polymères, l'augmentation de la température influence la valeur de plateau à saturation ( $M_\infty$ ). Cette observation peut être expliquée par une compétition entre deux phénomènes : la diffusion de l'eau et l'hydrolyse. En effet, la cinétique d'hydrolyse est dépendante de la température et peut favoriser la création de sites fonctionnels hydrophiles. Le calcul des coefficients de diffusion est alors faussé. Des analyses de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS) réalisées sur des échantillons plus fins permettent d'éviter cette compétition.

### II.1.3. Vieillessement physique des biopolymères

#### 1. Processus de relaxation structurale

Lorsqu'un matériau polymère est refroidi au terme de ses opérations de mise en forme, la mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur. Les changements de configuration du réseau macromoléculaire nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que cet équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Le matériau se fige alors dans un état métastable. À la température d'utilisation, le matériau se trouve donc hors de l'équilibre. Le vieillissement par relaxation structurale peut être décrit comme une évolution lente vers l'équilibre, dû à l'instabilité propre du matériau. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température  $T$ , contrainte  $\sigma$ ) ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée [58].

## Chapitre I-

### - La relaxation d'orientation

Lorsque le matériau a été figé à l'état orienté, il tend spontanément à se désorienter. Les conséquences principales sont de l'ordre dimensionnel (retrait anisotrope). La relaxation d'orientation se produira préférentiellement à  $T > T_g$  dans la phase amorphe

### - La post-cristallisation

Lorsque le matériau a été figé avant que sa cristallisation ne soit complète, les conséquences étant d'ordre dimensionnel (retrait) ou d'ordre mécanique (augmentation du module et de contrainte seuil). La post-cristallisation se produit seulement dans l'intervalle  $[T_g - T_m]$ ,  $T_m$  étant la température de fusion

### - La relaxation structurale isotrope dans les polymères amorphes à l'état vitreux :

Le vieillissement par relaxation structurale est donc un mode de vieillissement thermique qui peut se superposer à d'autres modes (oxydation, perte d'adjuvants, etc.). On peut le reconnaître aux caractéristiques suivantes : il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules (variation de la masse moléculaire absente). De plus, le vieillissement par relaxation structurale n'entraîne pas de variation de masse et est indépendant du milieu.

## 2- Plastification

La plastification est une répercussion directe de l'absorption par le polymère. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau et se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires (Figure I.15). Elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et conduisent à une augmentation de la mobilité moléculaire.

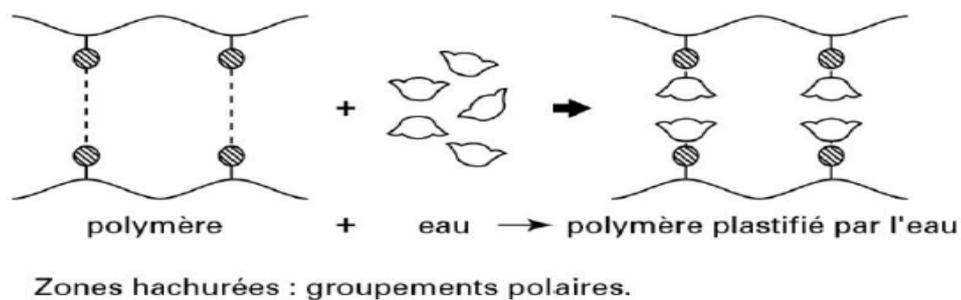
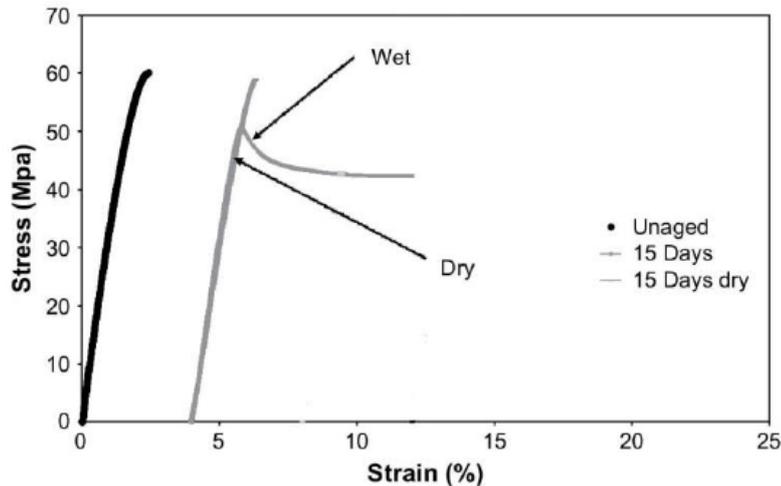


Figure I. 15 : Effet de plastification dans une macromolécule [58]

## Chapitre I-

Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau. En effet, les conséquences de la plastification sont la baisse notable de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'élasticité ainsi qu'une forte augmentation de l'énergie à la rupture. La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne également une diminution de la température de transition vitreuse.



**Figure I.16** : Exemple de la plastification d'un PLA vieilli à 20°C pendant 15 jours en eau de mer [65].

La plastification est théoriquement réversible, autrement dit les propriétés initiales du matériau sont restaurées après séchage (Figure I.16).

### 3- Gonflement

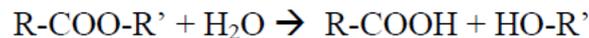
Le gonflement des polymères est consécutif à l'absorption du solvant et donc à une prise de masse. Lors de la diffusion, les molécules de solvant vont progressivement s'insérer entre les chaînes du polymère et ainsi remplir le volume libre. La polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles présents sur la chaîne moléculaire. Les liaisons hydrogène inter-chaînes (entre deux groupements hydroxyles du polymère) sont alors rompues. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes. Cette eau est dite liée et entraîne donc un gonflement du matériau. Dans la littérature, le gonflement d'un PLA 7000D, est de 0,6% dans le sens de l'épaisseur, pour une immersion à 20°C [66].

## Chapitre I-

### III.1.4. Vieillesissement chimique des biopolymères

#### III.1.4.1.Mécanisme

Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont les liaisons esters, amides ou encore imides. La réaction d'hydrolyse d'un groupement ester est schématisée comme suit (Figure I.17) :



**Figure I.17** : Mécanismes généraux d'hydrolyse des polyesters.

Le groupement hydrolysable se trouve généralement dans le squelette de la macromolécule. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement lents à température ambiante. En effet, sa vitesse est elle-même faible et ce processus est bien souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme, après plusieurs mois ou plusieurs années.

Les effets de l'hydrolyse se superposent souvent aux effets physiques de l'absorption d'eau et présentent un caractère irréversible.

L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire [67]. L'étape initiale est localisée dans les zones amorphes, donnant aux chaînes restantes plus d'espace et mobilité, ce qui conduit à un réarrangement des chaînes et ainsi à augmenter la cristallinité. De manière visuelle, ce phénomène est observé avec le blanchiment du PLA [68].

#### III.1.4.2.Paramètres influents

L'hydrolyse est une réaction activée par la température [69]. En effet, elle favorise la diffusion de l'eau au sein du polymère et cette variation peut être exprimée par l'énergie d'activation, lorsque la réaction suit une loi d'Arrhenius. La dessiccation des granules de biopolymères, avant la mise en œuvre, est donc nécessaire pour éviter une dégradation précoce.

L'hydrolyse est aussi une réaction susceptible d'être catalysée par les produits de la réaction comme les groupements carboxyliques. En effet, le phénomène d'hydrolyse peut être séparé en deux étapes. Dans les premiers instants, la réaction a lieu de manière homogène

## Chapitre I-

dans tout l'échantillon, c'est-à-dire que la masse molaire en nombre diminue sans qu'aucune perte de poids ne soit mesurable. À chaque liaison ester hydrolysée, une nouvelle extrémité de chaîne acide carboxylique est formée, et celle-ci accélère la réaction d'hydrolyse sur les liaisons esters restantes. On parle alors d'autocatalyse. Cependant, l'effet auto-catalytique est fonction de la géométrie des éprouvettes et a lieu bien souvent au cœur de l'échantillon. Pour des pièces massives en PLA ayant une épaisseur supérieure à 2 mm, la dégradation à cœur est plus importante que la dégradation en surface. À l'inverse pour des films fins, d'épaisseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ , il a été observé une dégradation depuis la surface. En effet, proches de la surface de l'échantillon, les bouts de chaînes acides carboxyliques sont rapidement neutralisés et perdent leur pouvoir catalytique. À l'inverse, les composés oligomériques formés plus à cœur restent à l'intérieur et diffusent peu. L'autocatalyse engendre donc une dégradation au cœur de l'échantillon [70].

Les cinétiques de dégradation hydrolytique du PLA et du PHBV ne seront pas les mêmes en fonction de la structure du polymère (stéréochimie), de sa morphologie (cristallinité), de sa masse molaire, ainsi que de la nature du milieu environnant. En effet, le rapport L/D a une influence sur la cinétique de dégradation. Tsuji et Ikada [71] ont montré qu'un copolymère P(L)LA-Co-P(D)LA se dégrade plus rapidement qu'un homopolymère (PLA ou P(D) LA) et beaucoup plus rapidement qu'un mélange racémique P(L)LA/P(D)LA 50/50. La faible tacticité des copolymères favorise l'hydrolyse des groupements esters.

La composition du PHBV (% d'hydroxyvalérate) a également une influence sur la cinétique de dégradation hydrolytique : des PHBV, avec une concentration de HV de 12% se dégradent plus lentement que des PHBV avec une concentration de HV de 5%.

Dans la littérature, la plupart des études indique une diminution de la vitesse d'hydrolyse en fonction du taux de cristallinité. En effet, l'hydrolyse se produit principalement dans la zone amorphe.

### III.1.5. Vieillessement en milieu marin

L'eau de mer est un système complexe composé de sels minéraux et d'une multitude de microorganismes, constituant la faune et la flore marine. Le comportement diffusif de l'eau dans l'échantillon diffèrera selon le type d'eau considérée (eau distillée, eau de mer...) [69].

Dans la littérature, certains auteurs ont étudié la tenue au vieillissement marin de biopolymères dans de l'eau de mer même si les temps d'exposition sont relativement courts.

## Chapitre I-

Tsujiet al. [71] ont comparé la dégradation de PHA et PLA dans deux types d'eau de mer et dans tous les cas, les PHA se dégradent avec plus de 60% de perte de masse en eau de mer naturelle après 5 semaines. La perte de masse du PLA étudié sous deux formes morphologiques différentes, amorphe et cristalline, est insignifiante, même après 10 semaines. Cependant, la déformation à la rupture du PLA amorphe a diminué de plus de 50% alors que celle du PLA cristallin est quasiment stable.

Le Duigou et al. [64] ont étudié le vieillissement accéléré du PLA en milieu marin et la température semble être le paramètre accélérant la dégradation hydrolytique. À température ambiante, le PLA est stable dans ces conditions.

Volova et al. [73] ont étudié l'influence de la géométrie de l'échantillon de PHBV sur sa dégradation en milieu marin et c'est le film, qui offre une surface de contact plus grande, qui s'est dégradé le plus rapidement, *i.e.* 54% de perte de masse après 160 jours d'immersion contre 13% pour les granulés.

Kasuya et al. [71] ont tenté une approche différente en comparant la vitesse de dégradation de plusieurs PHA immergés dans différents milieux (lac, rivière, eau de mer) pendant 28 jours. Les résultats montrent que dans tous les cas, les PHA subissent une perte de masse importante. D'autres chercheurs ont étudié la dégradation des PHA dans des zones tropicales (mangroves) en Malaisie ou encore à Porto Rico.

Sridewi et al. [74] ont étudié un PHB et des PHBV enterrés dans le sable ou placés à la surface dans trois zones spécifiques de la mangrove et ont montré que le taux de HV n'affecte pas la vitesse de dégradation mais que le milieu d'incubation semble avoir une influence. En effet, la dégradation est plus rapide pour les échantillons enterrés dans le sable et les auteurs mettent en avant le fait que la porosité initiale de l'échantillon peut influencer la cinétique de dégradation.

Imam et al. [72] ont également étudié un PHBV immergé dans 4 zones différentes pendant 1 an et ont montré que la population bactérienne du milieu peut également avoir une influence sur la cinétique de dégradation. Ce point sera traité dans la section « Dégradation biotique des polymères ». Dans la zone située le plus au large, les microorganismes sont moins présents ou plus clairsemés et la dégradation est beaucoup plus lente. Après un temps de latence où des bactéries colonisent la surface de l'échantillon, la perte de masse devient significative.

### III.2. Les facteurs influençant la cinétique de biodégradation

#### III.2.1. Microbiologie du milieu

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

##### 1. Les micro-organismes

Micro-organisme est un être vivant de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer deux groupes principaux : les procaryotes (bactéries, cyanophycées) et les eucaryotes, qui possèdent un noyau isolé du cytoplasme (algues, les champignons...).

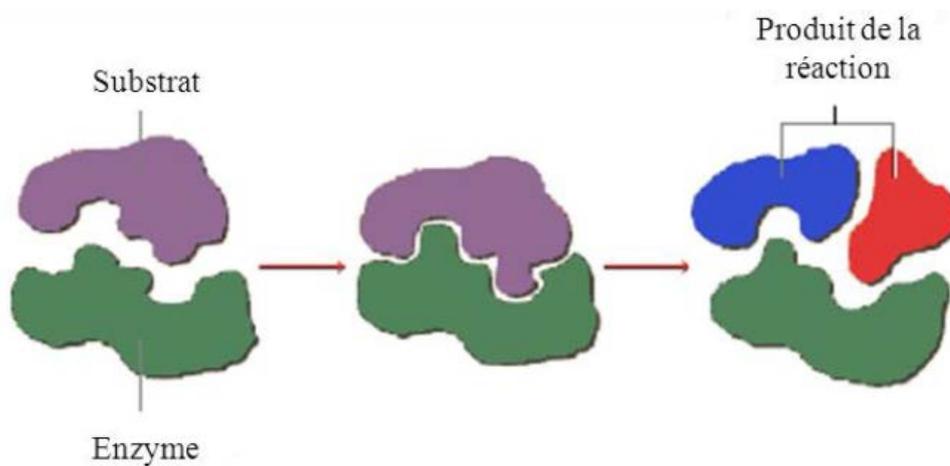
Les champignons sont non chlorophylliens, donc incapables de photosynthèse, et doivent trouver leur carbone dans les composés organiques. Les bactéries sont des êtres unicellulaires, aérobies ou anaérobies. Leur taille varie autant que leur forme, de 200 nm pour les diamètres les plus petits à 500 µm. Elles peuvent se développer à une température comprise entre -12 et +112°C, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant. Avec les champignons, les bactéries jouent un rôle important comme agents de décomposition et sont d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant.

Le PLA est plus résistant aux attaques microbiennes dans l'environnement que d'autres polymères microbiens tels que les PHA dans certaines conditions expérimentales. Les micro-organismes dégradant le PLA identifiés à ce jour, sont limités aux *actinomycètes* du genre *Amycolatopsis* et une bactérie, *Bacillus brevis* [75]. Les premiers travaux sur les champignons dégradant le PLA ont été effectués en 1996 par Torres *et al.* [76] qui ont démontré que, parmi 14 champignons testés, seulement deux, *Fusarium moniliforme* et *Penicillium roqueforti*, peuvent assimiler le DL-acide lactique et les oligomères racémiques partiellement solubles ( $M_w \approx 1\ 000\ \text{g/mol}$ ) dérivés du P(L) LA. À ce jour, un champignon, le *Tritirachium album* ATCC 22563, est identifié comme un champignon dégradant le P(L) LA.

## Chapitre I-

### 2. Les enzymes

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Une chaîne peptidique est formée et se replie pour donner un édifice tridimensionnel spécifique pour chaque enzyme, dans lequel se trouve le site actif. Le substrat vient s'insérer dans le site actif (Figure I.26) et est maintenu dans une certaine position par l'intermédiaire de liaisons non covalentes.



**Figure I. 18 :** mode d'action d'une enzyme.

Les PHA dépolymérisées extracellulaires sont divisées en deux groupes, scl-PHA dépolymérisées et mcl-PHA dépolymérisées suivant leurs substrats spécifiques. Jusqu'à maintenant, plus de 80 PHA dépolymérisées ont été isolées et caractérisées à partir de nombreux microorganismes mais la plupart de ces enzymes sont des scl-PHA dépolymérisées (attaquant les chaînes courtes). Même si plusieurs bactéries sont capables de décomposer des mcl-PHA, seul un nombre restreint de mcl-PHA dépolymérisées a été isolé.

Kim *et al.* [77] ont listé les espèces connues dégradant les mcl-PHA et ont conclu que les principaux microorganismes présents dans le sol et dans la mer capables de dégrader les mcl-PHA appartiennent au genre *Pseudomonas* ou *Stenotrophomonas*, ont travaillé également sur la dégradation enzymatique des PHA par des organismes marins et ont mis en avant la notion de seuil. En effet, l'augmentation brutale de la concentration d'enzymes à la surface du film de PHA inhibe la dégradation.

## Chapitre I-

### II.2.2. L'environnement (température, pH...)

Parmi les paramètres influents sur la biodégradation, nous pouvons citer : la température, l'humidité ou encore le pH [75].

### II.2.3. Le substrat (structure du polymère...)

Sachant que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader au-delà d'un certain seuil (taille de chaîne), les propriétés intrinsèques initiales du matériau influencent fortement sa biodégradabilité [78].

#### 1. Effet de la composition chimique

Lors de la dégradation du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la proportion d'unités HB favorise le taux de dégradation des copolymères PHBV en compost ou dans des conditions hydrolytiques. En effet, de par leur caractère légèrement plus hydrophile, ces groupements activent l'activité enzymatique comme par exemple par la formation de microorganismes sous forme de biofilms à la surface du polymère.

L'absorption d'eau dans les biopolymères, modulée par les groupements fonctionnels présents, augmente leur hydrophilie. C'est donc un processus important dans le mécanisme de bio-assimilation [79].

#### 2. Effet de la morphologie

Les polymères possèdent généralement des unités répétitives. Cette régularité permet d'augmenter le taux de cristallinité et de densifier le réseau macromoléculaire, rendant les groupes hydrolysables moins accessibles pour les enzymes. Cependant, il a été prouvé que les polymères avec de longues unités répétitives sont plus facilement hydrolysables par les enzymes car ils disposent davantage de phases amorphes. La dégradation chimio-sélective des polymères semi-cristallins présentent régulièrement une augmentation du taux de cristallinité dénotant de la dégradation privilégiée de la phase amorphe. De plus, la taille, la forme et le nombre de cristallites ont un effet accélérateur sur la mobilité des chaînes des régions amorphes et affectent donc la vitesse de dégradation [80].

## Chapitre I-

### 3. Effet sur la masse molaire

L'évolution de la masse molaire est fonction du type d'enzymes présents. En effet, la biodégradation du polymère par des exo-enzymes affecte plus la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. De plus, les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [64]. Il existe donc une notion de seuil régissant les cinétiques de dégradation et donc les durées de vie des biopolymères.

### Références bibliographiques

- [1] B. Briel and L. Vilain, Vers l'agriculture durable. Educagri Editions, 1999.
- [2] NF EN 13432 -Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages." Afnor, 2000.
- [3] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews, 44,231-274, 2004.
- [4] L. Shen, J. Haufe, M. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
- [5] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, Present and future development in plastics from biomass, Biofuels Bioproducts and Biorefining, 4,25-40,2010.
- [5] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoateblends. Eur Polym J , 48,1110–1117, 2012.
- [6] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends J Polym Environ , 22,449–459,2014
- [7] YM. Corre, S. Bruzaud, JL. Audic, Y Grohens, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study. Polymer Testing, 31,226–235, 2012.
- [8] L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. Polymer Degradation and Stability ,95, 1751–1758, 2010.
- [9] LT. Lim, R. Auras, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid).Prog Polym Sci ,33,820–852,2008.
- [10] K.Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. Prog Polym Sci, 25,1503–1555,2000.
- [11] I. Noda, PR. Green, MM. Satkowski, LA. Schechtman, Preparation and properties of a polyhydroxyalkanoate copolymers. Biomacromolecules, 6,580–586, 2005.
- [12] GQ Chen, Q Wu, The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. Biomaterials, 26,6565–6578,2005.
- [13] J. Lee, S. McCarthy, Biodegradable Poly(lactic acid) Blends with Chemically Modified PolyhydroxyoctanoateThrough Chain Extension. J Polym Environ, 17,240–247, 2009.

## Chapitre I-

- [14] Y-M. Corre, S. Bruzaud, J-L Audic, Y. Grohens, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study. *Polymer Testing*, 31,226–235,2012.
- [15] European-bioplastics, “Global production capacities of bioplastics,” 2014.
- [16] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, “Toughening Polylactide,” *Polymer Reviews*, 48, 85–108, 2008.
- [17] J. Lunt, “Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 145–152, 1998.
- [18] J. Lunt and A. L. Shafer, “Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry,” *Journal of Industrial Textiles*, 29, 3, 191–205, 2000.
- [19] W. H. Carothers, G. L. Dorrough, and F. J. van Natta, “Studies of polymerization and ring formation - The reversible polymerization of six-membered cyclic esters.,” *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2, 761–772, 1932.
- [20] F. Faure, V. Gagnaux, H. Baecher, V. Neuhaus, and L. De Alencastro, *Bulletin de l'ARPEA - Microplastiques sur les plages et la surfaces du Léman*, 49, 257, 15–18, 2013.
- [21] M. Zbyszewski, P. L. Corcoran, and A. Hockin, “Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America,” *Journal of Great Lakes Research*, 40,288–299, 2014.
- [22] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid),” *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [23] D. K. A. Barnes, A. Walters, and L. Gonçalves, “Macroplastics at sea around Antarctica,” *Marine Environmental Research*, 70, 250–252, 2010.
- [24] D. K. A. Barnes, “Biodiversity: Invasions by marine life on plastic debris,” *Nature*, 416, 808–809, 2002.
- [25] L. M. Rios, C. Moore, and P. R. Jones, “Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment,” *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1230–1237, 2007
- [26] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, “Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (Lactic Acid)s,” *Journal of Polymers and the Environment*, 8, 1–9, 2000.
- [27] A. P. Gupta and V. Kumar, “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique,” *European Polymer Journal*, 43, 4053–4074, 2007.
- [28] C.-C. Chen, J.-Y. Chueh, H. Tseng, H.-M. Huang, and S.-Y. Lee, “Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends,” *Biomaterials*, 24, 1167–1173, 2003
- [29] D. Wyart, “Les polymères biodégradables. ” *Techniques de l'Ingénieur*, AM3579, 2007

## Chapitre I-

- [30] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, "Comparison of the degradability of poly (lactide) packages in composting and ambient exposure conditions," *Packaging Technology and Science*, 20, 49–70, 2007.
- [31] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh, "Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview," *Macromolecular Bioscience*, 7, 255–277, 2007.
- [32] L. N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea, and W. V. Welshons, "Human exposure to bisphenol A (BPA)," *Reproductive Toxicology*, 24, 139–177, 2007.
- [33] H. M. Müller and D. Seebach, "Poly(hydroxyalkanoates): A Fifth Class of Physiologically Important Organic Biopolymers?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 477–502, 1993.
- [34] J. T. Gorke, K. Okrasa, A. Louwagie, R. J. Kazlauskas, and F. Srienc, "Enzymatic synthesis of poly (hydroxyalkanoates) in ionic liquids," *Journal of Biotechnology*, 132, 306–313, 2007.
- [35] A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 1471–1478, 2008.
- [36] M. Żenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska, T. Karasiewicz. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*, 28, 412–418, 2009.
- [37] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," *Polymer Degradation and Stability*, 80, 403–419, 2003.
- [38] I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, "Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?," *Polymer*, 47, 14676–4682, 2006.
- [39] S. Chardron, S. Bruzard, B. Lignot, A. Elain, and O. Sire, "Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by *Pseudomonas oleovorans*," *Polymer Testing*, 29, 966–971, 2010.
- [40] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters," *Progress in Polymer Science*, 25, 1503–1555, 2000.

## Chapitre I-

- [41] R. D. Ashby, D. K. Y. Solaiman, and T. A. Foglia, "The synthesis of short- and medium-chain-length poly(hydroxyalkanoate) mixtures from glucose- or alkanolic acid-grown *Pseudomonas oleovorans*," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol*, 28, 147–153, 2002
- [42] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, et al. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends. *Polym Eng Sci*; 54,2239- 2251, 2014.
- [43] C-Y. Loo ,W-H. Lee, T. Tsuge, Y. Doi, and K. Sudesh, "Biosynthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyhexanoate) from Palm Oil Products in a *Wautersia eutropha* Mutant," *Biotechnol Lett*, 27,1405–1410, 2005
- [44] Rutot Delphine and Dubois Philippe, *Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain*, 86, 10, 2004.
- [45] D. Z. Bucci, L. B. B. Tavares, and I. Sell, "PHB packaging for the storage of food products," *Polymer Testing*, 24, 564–571, 2005.
- [46] A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(L-lactide) composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 1471–1478, 2008.
- [47] E. L. Siew, N. F. Rajab, A. B. Osman, K. Sudesh, and S. H. Inayat-Hussain, "In vitro biocompatibility evaluation of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymer in fibroblast cells," *J. Biomed. Mater. Res.*, 81, 317–325, 2007.
- [48] I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman, "Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers†," *Biomacromolecules*, 6, 580–586, 2005.
- [49] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Strategies for compatibilization of polymer blends*, *Progress in Polymer Science*, 23, 707-757, 1998.
- [50] Y. Germain, M. Glotin, *Introduction à l'optimisation des alliages de polymères*, dans "Introduction à la mécanique des polymères", ed.: G'sell C, Haudin JM, Institut national polytechnique de Lorraine, 211-223, 1995.
- [51] S. Sinha Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L-A Utracki, *Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends*, *Polymer* ,45,8403-8413, 2004.
- [52] Y.Wang, Q. Zhang, Q. Fu. *Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay*. *Macromol Rapid Commun*, 24, 231-235, 2003.

## Chapitre I-

- [53] S. Iannace, L. Ambrosio, S.J. Huang, L. Nicolais, Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 54,1525-1535,1994.
- [54] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, A. Taguet, Lopez-Cuesta J.M. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-Mechanical Behavior. *J Polym Environ*, 22,131-139,2014.
- [55] E. Richards, R. Rizvi, A. Chow, H. Naguib, Biodegradable composite foams of PLA and PHBV using subcritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Polymers and the Environment*, 16, 258-266, 2008.
- [56] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842–851. 2013.
- [57] MR. Nanda, M. Misra, AK. Mohanty, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296 ,719-728,2011.
- [58] G. Q. Chen, “A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry,” *Chemical Society Reviews*, 38, 2434–2446, 2009.
- [59] B. Fayolle and J. Verdu, “Vieillessement physique des matériaux polymères | Techniques de l’Ingénieur,” AM 3150, 2005.
- [60] H. G. Carter and K. G. Kibler, “Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins,” *Journal of Composite Materials*, 12, 118–131, 1978.
- [61] V. Le Saux, “Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure,” Thèse de l’Université de Bretagne occidentale - Brest, 2010.
- [62] M. P. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, and A. Crespy, “Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites,” *Polymer Degradation and Stability*, 89, 461–470, 2005.
- [63] J. Verdu, “Action de l’eau sur les plastiques. ”*Techniques de l’Ingénieur*,” AM3165, 2000.
- [64] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, “Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites,” *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1151–1162, 2009.
- [65] A. Arbelaz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, “Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of

## Chapitre I-

matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling,” *Composites Science and Technology*, 65, 1582–1592, 2005.

[66] Y.-M. Corre, S. Bruzaud, J.-L. Audic, and Y. Grohens, “Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study,” *Polymer Testing*, 31, 226–235, 2012.

[67] A. Regazzi, “Contribution à l’étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin,” Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

[68] M. Hakkarainen, “Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products,” in *Degradable Aliphatic Polyesters*, Springer Berlin Heidelberg, 113–138, 2002.

[69] Y. B. Luo, X.-L. Wang, and Y.-Z. Wang, “Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA,” *Polymer Degradation and Stability*, 97, 721–728, 2012.

[70] S. Li, “Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids,” *J. Biomed. Mater. Res.*, 48, 342–353, 1999.

[71] H. Tsuji and K. Suzuyoshi, “Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone), poly [(R)-3-hydroxybutyrate], and poly (L-lactide) films in controlled static seawater,” *Polymer Degradation and Stability*, 75, 347–355, 2002.

[72] S. H. Imam, S. H. Gordon, R. L. Shogren, T. R. Tosteson, N. S. Govind, and R. V. Greene, “Degradation of Starch–Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-Co- $\beta$ -Hydroxyvalerate) Bioplastic in Tropical Coastal Waters,” *Appl. Environ. Microbiol*, 65, 431–437, 1999.

[73] T. G. Volova, A. N. Boyandin, A. D. Vasiliev, V. A. Karpov, S. V. Prudnikova, “Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria,” *Polymer Degradation and Stability*, 95, 12, 2350–2359, 2010.

[74] N. Sridewi, K. Bhubalan, and K. Sudesh, “Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem,” *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2931–2940, 2006.

[75] S. Li and S. McCarthy, “Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide),” *Biomaterials*, 20, 35–44, 1999.

[76] A. Jarerat and Y. Tokiwa, “Poly (L-lactide) degradation by *Saccharothrix w*[164] C. P.

[77] D. Y. Kim and Y. H. Rhee, “Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi,” *Appl Microbiol Biotechnol*, 61, 300–308, 2003.

[78] M. Itävaara, S. Karjoomaa, and J.-F. Selin, “Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions,” *Chemosphere*, 46, 879–885, 2002.

## Chapitre I-

[79] F. Jacquemin, S. Fréour, and R. Guillén, “Prediction of local hygroscopic stresses for composite structures – Analytical and numerical micro-mechanical approaches,” *Composites Science and Technology*, 69, 17–21, 2009.

[80] C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, “The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly( $\epsilon$ -caprolactone),” *Polymer*, 41, 1297–1304, 2000.

.

## Chapitre II

### Matériaux et Méthodes expérimentales

*Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes utilisés dans le cadre de notre travail, ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés sont fournies, suivies par la présentation des méthodes de mise en œuvre des échantillons à base de mélanges PHBV/PLA. En second lieu, les conditions de vieillissement hydrolytique du PHBV dans l'eau de mer sont aussi décrites. Enfin, les techniques de caractérisation des échantillons élaborés sont décrites.*

#### II.1. Présentation des matériaux

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

Le polymère se présente sous forme des granulés de couleur brune. Le PHBV utilisé est le grade Y1000P produit par Tianan BiologicMaterial (Chine) sous le nom commercial Enmat®. Ce grade est l'un des seuls produits disponible en grande quantité à renferme des additifs tels que des stabilisants thermiques et des agents nucléants [1-3]. Le PHBV Y1000P contient 8 % en mol d'unité hydroxyvalérate (HV).

**Tableau II.1.** Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [1].

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C, 2.16 kg]	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse (°C)	5
Taux de cristallinité (%)	60
Masse molaire moyenne en poids (g.mol <sup>-1</sup> )	340 000
Indice de polymolécularité	2,5

## Chapitre II-

### II.1.2. Le polylactide (PLA)

Le polylactide (PLA) utilisé est fabriqué par NatureWorks LLC (Etats-Unis) sous le grade PLA7001D Ingeo® et commercialisé par NaturePlast (France). Le grade employé dans cette étude est le PLA 7001D, Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau II.2.

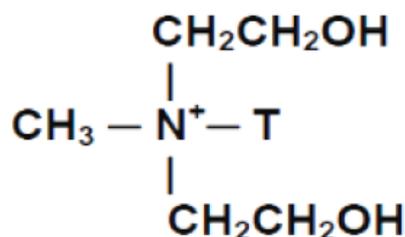
**Tableau II.2.** Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D [4,5].

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,24
Indice de fluidité (g/10 min) : [210°C, 2.16 kg]	6
Température de fusion (°C)	145-160
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Taux de cristallinité (%)	1,5
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol <sup>-1</sup> )	75 000

Ce grade contient une quantité d'énantiomère D d'environ 4,4% [5], d'où une faible cristallinité.

### II.1.3. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay (USA). Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel le PHBV. La structure de l'alkylammonium quaternaire utilisé dans l'échange cationique est schématisée dans la figure ci-dessous :



**Figure II.1:** Structure de l'ion quaternaire utilisé pour avoir la Cloisite 30B [6].

## Chapitre II-

T : Représente une chaîne hydrocarbonée. Sa composition en pourcentage en masse de chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.3.**Caractéristiques principales de la Cloisite 30B [6]

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (°A)	18,5
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ pour % de volume)	10% < $2\mu\text{m}$ , 50% < $6\mu\text{m}$ , 90% < $13\mu\text{m}$
Facteur de forme	600- 1000
Taux d'humidité	~2%
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	750

### II.1.4. Le PHBV-g-MA

Le PHBV-g-MA a été préparé au laboratoire des matériaux polymères avancés par voie fondue à  $180^\circ\text{C}$  dans un mélangeur interne par Zembouai et al.[2].

### II.1.4. Chloroforme

Le solvant utilisé pour préparer les mélanges PHBV/PLA est le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

- Formule générale :  $\text{CHCl}_3$ .
- Masse moléculaire : 119,38 g/mol.
- Température d'ébullition :  $61,2^\circ\text{C}$ .
- Densité :  $1,478 \text{ g/cm}^3$ .

## II.2. Procédés de mise en œuvre

Pour la préparation des échantillons, plusieurs étapes de transformations ont été menées tels que la réalisation des mélanges PHBV/PLA par voie « solvant casting » . Nous présentons dans cette partie les différents procédés de mélange et de mise en forme utilisés.

Dans cette étude, les échantillons étudiés se trouvent sous la forme des films obtenus par extrusion puis calandrage pour PHBV et par voie solvant pour les mélanges PHBV/PLA. Avant chaque mise en œuvre, les granulés sont placés à l'étuve pendant 24h à  $60^\circ\text{C}$ , pour éviter une dégradation précoce.

## Chapitre II-

### II.2.1. Préparation des films par extrusion/calendrage

Les paramètres utilisés pour l'élaboration des films par extrusion et calendrage sont rassemblés dans le tableau II.4.

**Tableau II.4.** Paramètres d'extrusion et de calendrage utilisés.

<b>Paramètres d'extrusion</b>	
Température fourreau (°C)	165 / 180 / 180 / 170
Température filière (°C)	170
Vitesse de la vis (tr/min)	40
<b>Paramètres de calendrage</b>	
Température rouleau (°C)	60
Vitesse rouleau (tr/min)	2,5

### III.2.2. Préparation des films par voie solvant

Les granulés de PHBV et PLA sont préalablement étuvés pendant 24 heures à 60°C afin de diminuer au maximum le taux d'humidité. Les mélanges PHBV/PLA à différentes compositions ont été préparés par la dissolution dans le chloroforme les différentes formulations PHBV/PLA à 50/50 et 27/75 w% en masse. Les deux polymères sont ensuite pesés préalablement selon les compositions massiques puis, mélangés manuellement avant d'être étuvés.

Les mélanges PHBV/PLA ont été préparés comme suit:

Le PHBV, le PLA et les mélanges PHBV/PLA 50/50 et 25/75 w % en masse sont dissous dans de chloroforme (2g/60 ml), la solution est maintenue sous agitation continu et chauffage à l'aide d'un bain marie à une température de 60°C pendant 3h. Ensuite, la solution obtenue est versée dans des boites à pétrie couverts et laissées à la température ambiante pendant 24h pour permettre l'évaporation totale du solvant.

## Chapitre II-

### Préparation des nanocomposites PHBV/PLA/Cloisite 30B

Le même protocole expérimental a été suivi pour la préparation des mélanges PHBV/PLA compatibilisés avec 5 % en masse de PHBV-g-MA et pour les nanocomposites PHBV/PLA/C30B avec 3% en masse de la Cloisite 30B.

La nanocharge minérale et les granulés de PHBV, PLA et PHBV-g-MA sont préalablement étuvés à 60°C pendant 24h avant toute transformation. Différentes formulations à base de PHBV/PLA sont mélangées manuellement. Ensuite la Cloisite 30B est ajoutée au mélange à une concentration de 3 % en masse. Les échantillons PHBV/PLA compatibilisés ont été préparés en ajoutant 5% en masse de PHBV-g-MA.

**Tableau II.5:** Codes et compositions des formulations préparées.

Composition	Code
PHBV: 100% en masse	PHBV
PLA: 100% en masse	PLA
PHBV: 50% et PLA: 50% en masse	PHBV/PLA 50/50
PHBV: 25% et PLA: 75% en masse	PHBV/PLA: 25/75
PHBV: 50% , PLA:50% et C30:3% en masse	PHBV/PLA/C30B: 50/50/3
PHBV:25%, PLA:75% et PHBV-g-MA:5% en masse	PHBV/PLA/PHBV-g-MA: 25/75/5

### II.3. Hydrolyse du PHBV dans l'eau de mer

Les expériences ont été menées sur des films de (6×6 cm<sup>2</sup>), immergés à des conditions contrôlées au laboratoire, dans un bain marie thermostaté remplis avec de l'eau de mer à une température de 40°C, pendant 60 jours. Pour étudier l'effet de la température, d'autres films similaires ont été immergés dans une autre cuve à la température ambiante. L'eau de mer a été prélevé de la plage de Tichy (Bejaia), le 28/03/2015.

## Chapitre II-



**Figure II.2:** Dispositif expérimental

### II.4. Caractéristique de l'eau de mer

L'eau de mer utilisée dans cette étude a été caractérisée par un PH-mètre et un conductimètre, et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6:** Caractéristiques de l'eau de mer utilisée.

Température	PH	Conductivité (ms)
25 °C	7,81	52,8

### II.5. Techniques de caractérisation

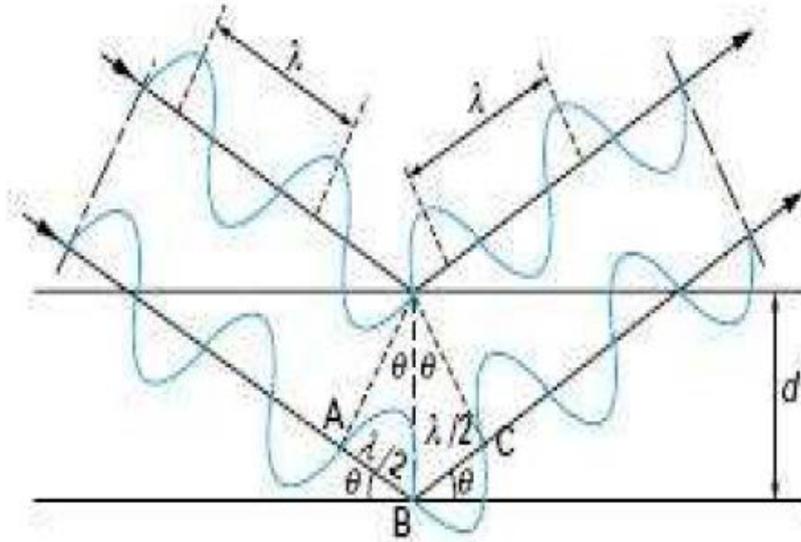
#### II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

##### Principe

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera

## Chapitre II-

réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg (Figure II.3) [7].



**Figure II.3:** Principe de la loi de Bragg

### Appareillage

Les mesures de diffraction des rayons X des différents échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Philips PW 1050 selon les conditions expérimentales suivantes : courant = 40 eV, intensité = 20 mA et en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,03 et la plage d'angle balayée ( $2\theta$ ) est comprise entre  $1^\circ$  et  $40^\circ$ .

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

## Chapitre II-

### II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

$$A = \varepsilon . L . C$$

Avec :

C (en mol. m<sup>-3</sup>) : concentration de l'espèce absorbante.

L (en m) : longueur du trajet optique.

$\varepsilon$  (en mol<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

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

Les spectres IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400cm<sup>-1</sup>. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films de PHBV. Avant et après le vieillissement. L'épaisseur des films analysés est de 80 à 100 μm.

### II.5.3.Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettant de produire des données de qualité reconnue et quantifié [10].

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce

## Chapitre II-

qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm). Certains spectrophotomètres Couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm [10].

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

Les résultats se traduiront par une loi d'absorption : la loi de beer-lambert [10].

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

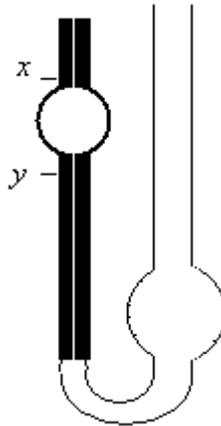
### II.5.4. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

Lorsqu'on soumet un liquide à un écoulement laminaire on peut introduire une grandeur dynamique appelée viscosité absolue. La viscosité d'un fluide se manifeste par sa résistance à la déformation ou bien au glissement relatif de ses couches au cours de l'écoulement d'un fluide visqueux dans un tube capillaire. Suivant l'hypothèse exprimée pour la première fois par Newton, les forces tangentielles, dans les fluides, dépendent de la nature du fluide considéré et du régime de son écoulement.

La détermination expérimentale de la viscosité constitue actuellement l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. Les données expérimentales sont, de plus, très rapidement exploitables. La mise en solution d'un échantillon de polymère s'accompagne, en effet, d'un accroissement très important de la viscosité du solvant, même lorsque le soluté se trouve en faible quantité. La viscosité ainsi obtenue permet de caractériser le polymère en solution par la détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.

D'après la loi de Poiseuille, on a une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume donné  $V$  à travers le capillaire. Le viscosimètre est placé dans un thermostat maintenu à température constante. On mesure le temps d'écoulement d'un volume constant  $V$  défini par deux traits de repères (x et y) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.

## Chapitre II-



**Figure II.4: Schéma d'un viscosimètre capillaire.**

La variation de la masse molaire du PHBV après la mise en œuvre et le traitement hydrothermique a été évaluée par le calcul de la viscosité intrinsèque des échantillons.

La détermination expérimentale de la viscosité constitue l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. En effet, la viscosité d'un polymère en solution varie proportionnellement en fonction de sa concentration.

Nous avons donc utilisé cette méthode d'analyse pour déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique de PHBV pur avant et après le traitement hydrothermique. Pour cela, on calcule la viscosité intrinsèque, en mesurant le temps d'écoulement «  $t_0$  » et «  $t$  », correspondent au solvant pur et aux différentes solutions polymère, respectivement, à travers un tube capillaire.

### II.5.4.1. Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$

D'après la loi de Poiseuille, le temps d'écoulement «  $t$  » d'une solution à travers le capillaire est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  de cette solution, ce qui permet alors de définir [11]:

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

$$\eta_r = t / t_0 \quad (\text{II.1})$$

- La viscosité relative est convertie en viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  par l'équation suivante.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (\text{II.2})$$

## Chapitre II-

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

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (II.3)$$

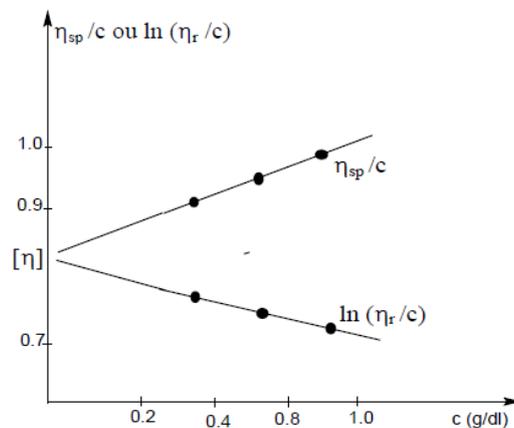
- La viscosité inhérente est donnée par l'équation suivante:

$$\eta_{inh} = \ln \eta_r / c \quad (II.4)$$

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

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad (II.5)$$

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  peut être déterminée graphiquement, en traçant les valeurs la viscosité réduite ( $\eta_{sp}/c$ ) et/ou la viscosité inhérente ( $\ln \eta_r/c$ ) en fonction de la concentration « c » du soluté, ensuite on extrapole à la concentration nulle. La figure II.5 représente les courbes permettant la détermination de la viscosité intrinsèque [12].



**Figure II.5:** Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  [12].

### II.5.4.2. Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique

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

$$[\eta] = k \cdot M_v^a \quad (II.6)$$

Avec  $k = 1,18 \times 10^{-4}$  dl/g et  $a = 0,78$  sont des constantes caractéristiques du couple « PHBV -

## Chapitre II-

Chloroforme » à une température de 30°C [13].

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

$$\ln [\eta] = \ln k + a \ln M_v \quad (\text{II.7})$$

Les mesures de la viscosité intrinsèque ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde d'une constante viscosimétrique de 0,0011 placé dans un bain marie, à une température de 30°C

(Voir figure II.6).

Les différentes concentrations des solutions du PHBV dissout utilisées varient de 0,30 à 0,45 g/dl, et ils ont été préparés à partir d'une solution mère de 1g/dl. La dissolution du PHBV et dans le chloroforme a été menée sous agitation pendant 24h dans une fiole. Les mesures ont été effectuées après filtration de la solution polymère. On mesure alors le temps d'écoulement d'un volume « V » de la solution polymère défini entre deux traits de repères situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.



**Figure II.6:** Montage utilisé pour la détermination de la viscosité.

### Références bibliographiques

- [1] C. Y Tang, D. Z Chen, T. M Yue, K. C Chan, C. P Tsui, and P. H. F Yu. “Water absorption and solubility of PHBHV/HA nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, 68, 7–8, 1927–1934, 2008.
- [2] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, et al. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends. *Polym Eng Sci*, 54,2239- 2251, 2014.
- [3] NatureWorks LLC, “Fiche technique biopolymère ingeo PLA 7001D.”
- [4] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842–851. 2013.
- [5] E.Richaud and J. Verdu. “Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation | Techniques de l’Ingénieur,” AM3152, 2011.
- [6] Cloisite R 30B Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc.
- [7] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng*, 279,1–9. 2000
- [8] M. Kaci, T. Sadoun, S. Cimmino. Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALS stabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering by FT-IR, DSC and WAXS Analyses. *Int J Polym Anal Charact*, 6,455–464,2001.
- [9] J. L Gardette. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [10] D. B Dominique, B Philippe. Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible. *Technique d’ingénieur*, 2007.
- [11] H. Togrul, N. Arslan, *Carbohydrate Polymers*, 54, 63-71,2003.
- [12] R. AL-ITRY, « Mélanges de polymères à base de Poly (acide lactique) : Relation Structure/ rhéologie/ procédés de mise en forme », Thèse de doctorat en science, Université De Lyon, 2012.

## Chapitre II-

[13] S. Luo<sup>1</sup>, A.N. Netravali, A study of physical and mechanical properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. *Polymer Degradation and Stability*, 80,59–66,2003.

## Chapitre III

### Résultats et Discussion

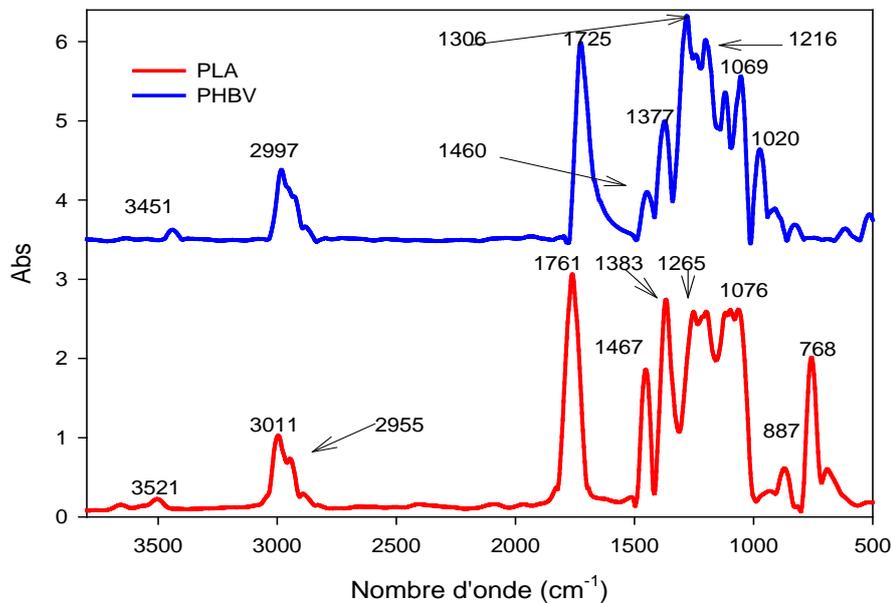
Ce chapitre est consacré d'une part, à l'étude des mélanges PHBV/PLA préparés par voie solvant sur toute une gamme de composition et la mise en évidence des différentes relations structure-propriétés. La comptabilisation des mélanges par ajout d'un agent compatibilisant et à l'introduction d'une nanocharge lamellaire de type Cloisite 30B dans les mélanges PHBV/PLA. L'influence de ces 2 composants sera étudiée. D'autre part, à l'étude des effets de vieillissement hydrolytique sur les propriétés du PHBV immergé dans l'eau de mer pendant 60 jours à différentes températures.

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Caractérisations des mélanges PHBV/PLA

##### III.1.1. Analyse des mélanges PHBV/PLA par spectroscopie IRTF

La Figure III.1 présente les spectres IRTF du PHBV et du PLA.



**Figure III.1:** Spectre IRTF du PHBV et du PLA vierges.

### Chapitre III-

D'après la figure III.1, le spectre IR-TF du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment:

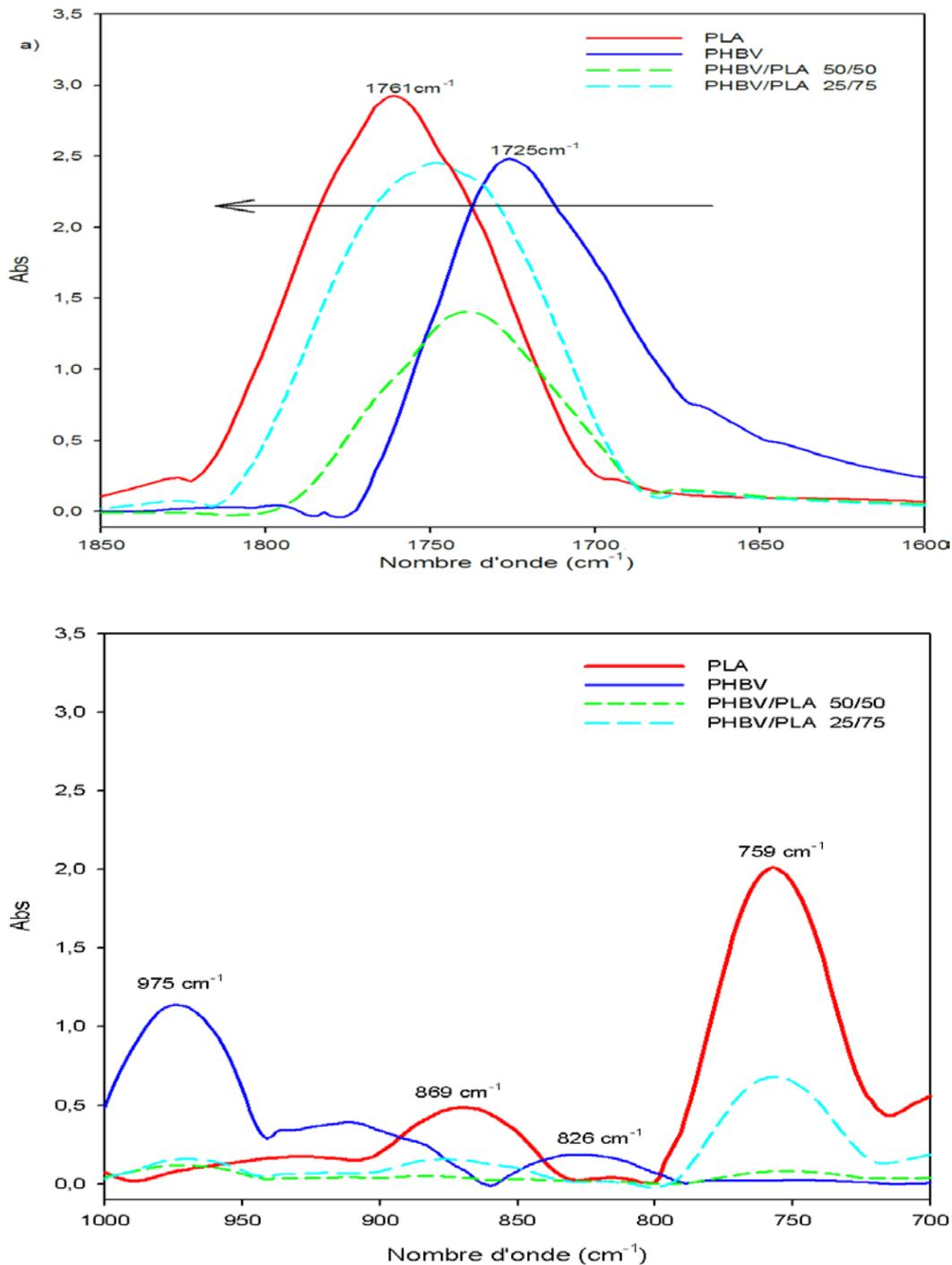
- Un pic assez étroit situé à  $3451\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison -OH.
- Une bande large avec un pic centré à  $2997\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_3$ ,
- Une large bande centrée à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'absorption des groupements carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) des esters présents dans le PHBV.
- Une très large bande avec des pics à  $1460$ ,  $1377$  et  $1306\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations de déformation du  $\text{CH}_3$ , à l'élongation du groupement C-O et à la vibration de la liaison C-O-H, respectivement.
- Une série de pics entre  $800$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C et C-H et la bande cristalline C-O-C [1-3].

Le spectre du PLA révèle aussi la présence de plusieurs bandes d'absorption on cite:

- Deux pics centrés à  $3011$  et à  $2951\text{ cm}^{-1}$  correspondants à la région des groupes hydroperoxydes, attribués aux vibrations d'élongation des groupements -CH.
- Une large bande centrée à  $1761\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'absorption des groupements carbonyles des esters présents dans le PLA.
- Une série des larges bandes d'absorption centrées à  $1467$  et  $1383\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des groupements -CH.
- Une série de bandes à  $1265$  et  $1076\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements C-O.
- Un pic à  $887\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-C [4,5].

### Chapitre III-

La figure III.2 présente les spectres IR-TF du PHBV, du PLA et leurs mélanges enregistrés respectivement dans les régions. a) 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$ .



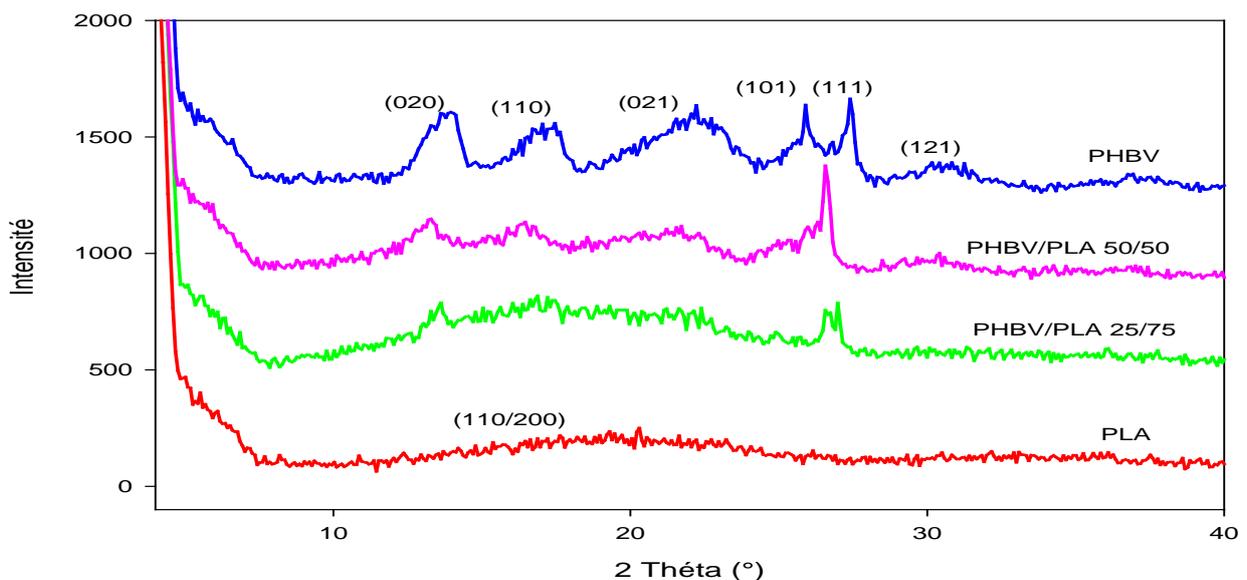
**Figure III.2 :** Spectres IR-TF du PHBV, du PLA et des mélanges PHBV/PLA dans les régions : a) 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$

## Chapitre III-

Les Figures III.2 (a) et (b) montrent les spectres IRTF des films du PHBV, du PLA et des mélanges PHBV/PLA à différentes compositions, enregistrés dans les régions  $1850 - 160 \text{ cm}^{-1}$  et  $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Selon la Figure III.2(a), on observe la présence de bandes d'absorption larges et de forte intensité caractéristiques des groupes esters de PLA et de PHBV qui sont centrées à  $1761$  et  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Le déplacement de la position de ces bandes caractéristiques dans les mélanges PHBV/PLA en fonction de la composition est dû aux interactions chimiques entre le PHBV et le PLA. En effet, on note que la bande d'absorption des esters se déplace de  $1725 \text{ cm}^{-1}$  pour le PHBV à  $1739$ ,  $1749 \text{ cm}^{-1}$  dans les mélanges PHBV/PLA 50/50 et 25/75, respectivement. En Figure III.2(b), le spectre IRTF du PHBV montre deux bandes d'absorption centrées à  $975 \text{ cm}^{-1}$  et  $826 \text{ cm}^{-1}$  de forte intensité, qui sont affectées aux bandes C-C et  $\text{CH}_3$  et la bande cristalline C-O-C, respectivement. Il est à noter cependant, que l'intensité de l'absorption des bandes diminue avec l'augmentation de la fraction massique du PLA dans le mélange. D'autre part, l'intensité de la bande amorphe à  $869 \text{ cm}^{-1}$  (C-O-C) et  $759 \text{ cm}^{-1}$  (C-H) augmente avec l'augmentation de la teneur en PLA. Par conséquent, l'addition du PLA au PHBV n'a pas changé la structure hélicoïdale de l'ensemble des mélanges PHBV/PLA. Toutefois, elle modifie la structure hélicoïdale conduisant à la diminution de la cristallinité.

### III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films PHBV, PLA et mélanges PHBV/PLA 50/50 et 25/75.



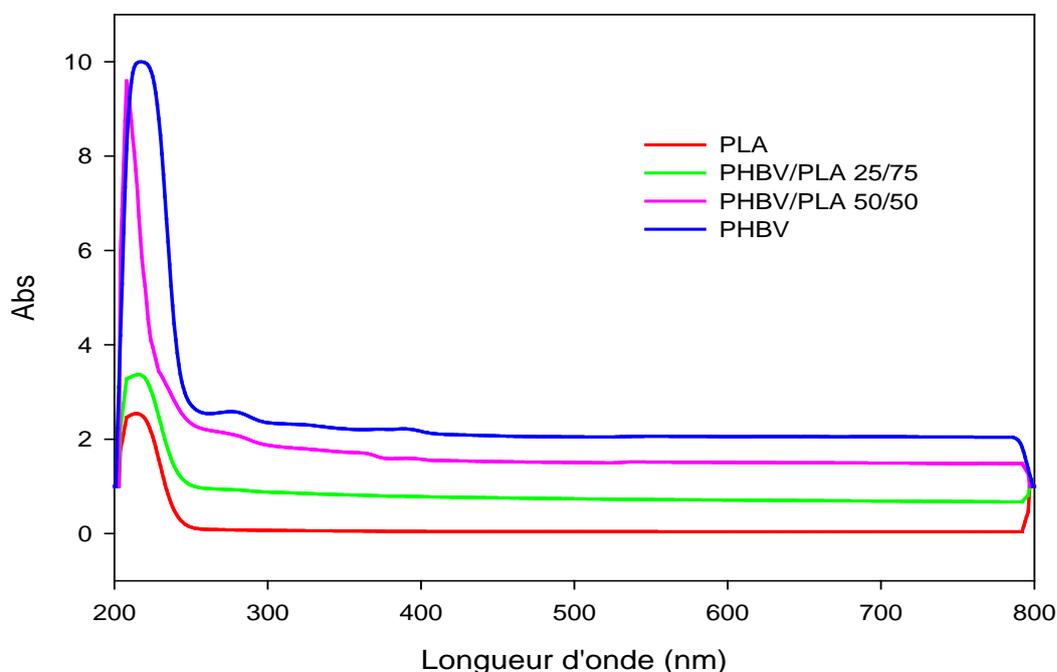
**Figure III.3 :** Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV, du PLA et mélanges PHBV/PLA 50/50 et 25/75.

## Chapitre III-

La figure III.3 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films du PHBV, du PLA et de leurs mélanges. On observe l'apparition de deux pics intenses pour le PHBV, situés à  $2\theta = 13,5^\circ$  et  $17^\circ$ , qui correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique [6,7]. D'autres pics de faible intensité sont également observés aux angles  $2\theta = 20^\circ, 25,7^\circ, 27,3^\circ$  et  $30,5^\circ$  correspondant aux plans (021), (101), (111) et (121), respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [8]. Pour le PLA, celui-ci ne dispose que d'un épaulement à  $2\theta \sim 18^\circ$  attribué au plan (110/200). Ceci indique que le PLA est un polymère amorphe [9]. La présence de PLA réduit de façon significative la cristallinité des mélanges PHBV/PLA. Ce résultat est expliqué par la rupture des liaisons hydrogène dans les chaînes de PHBV. En effet, le calcul de l'indice de cristallinité par DRX conduit aux résultats suivants: 58% pour le PHBV et 42, 34 et 21% pour les mélanges PHBV/PLA : 50/50, 25/75 et 0/100, respectivement.

### III.1.3. Analyse par UV-visible

La figure III.4 présente les spectres UV-visible des films du PHBV, PLA et leurs mélanges à différentes compositions.



**Figure III.4 :** Spectre UV-visible du PHBV, PLA et mélanges PHBV/PLA à différentes compositions.

## Chapitre III-

L'une des propriétés du PLA est sa transparence. Afin d'étudier l'influence de l'incorporation du PHBV sur cette propriété, des analyses UV-visible ont été réalisées. La figure III.4 montre les spectres UV-visible du PHBV, du PLA et de leurs mélanges dans la région (200-700 nm). Comme l'absorbance enregistrée dans le cas des mélanges PHBV/PLA est plus élevée par rapport à celle du PLA, on peut dire que les mélanges sont moins transparents que le PLA. Le PLA est pratiquement transparent et cette transparence diminue avec l'augmentation du taux de PHBV dans le mélange. Le PHBV a une structure dense et ne permet pas à la lumière de passer à travers. En conséquence, la présence du PHBV rend les mélanges moins transparents, par contre le PLA à un effet positif sur la transparence.

Le PLA présente une bande d'absorption autour de 212 nm, attribuée aux groupements carbonyles (C=O) des esters. Dans le cas du PHBV, nous observons la présence de deux maxima d'absorptions centrées à 216 et 278 nm, probablement dues aux différents états vibrationnels de la molécule.

### III.2. Effet de l'ajout de la Cloisite 30B et de PHBV-g-MA sur la structure chimique et la cristallinité des mélanges PHBV/PLA

#### III.2.1 : Effet de la Cloisite 30B

III.2.1.1. L'effet de l'ajout de la Cloisite 30B sur la structure chimique de mélange PHBV/PLA suivi par IR-TF

La figure III.5 présente le spectre IRTF de la cloisite 30B.

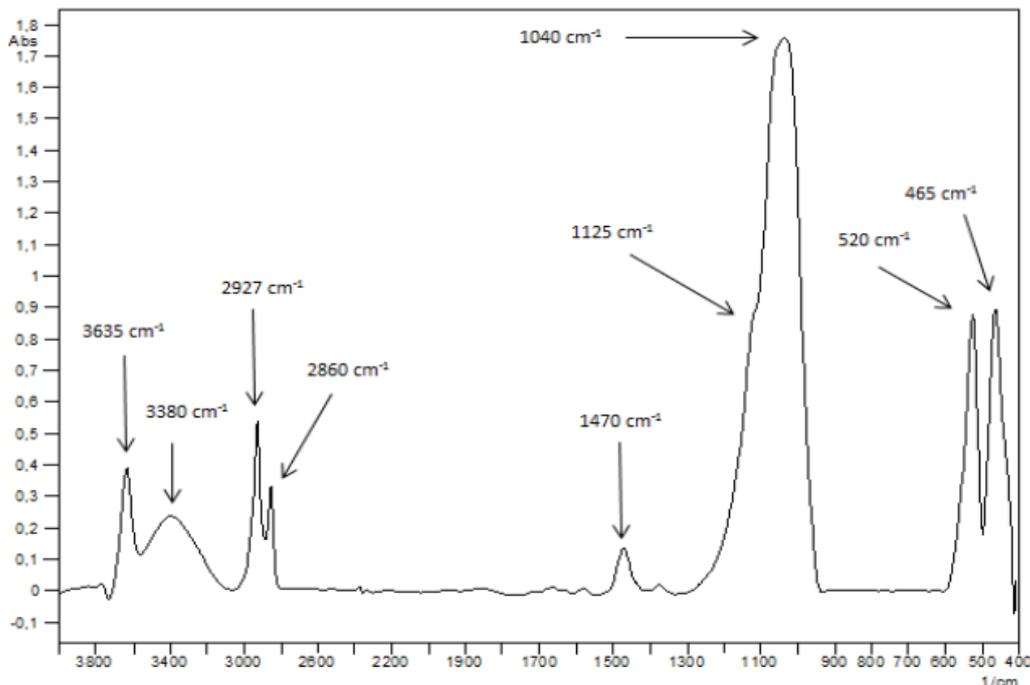


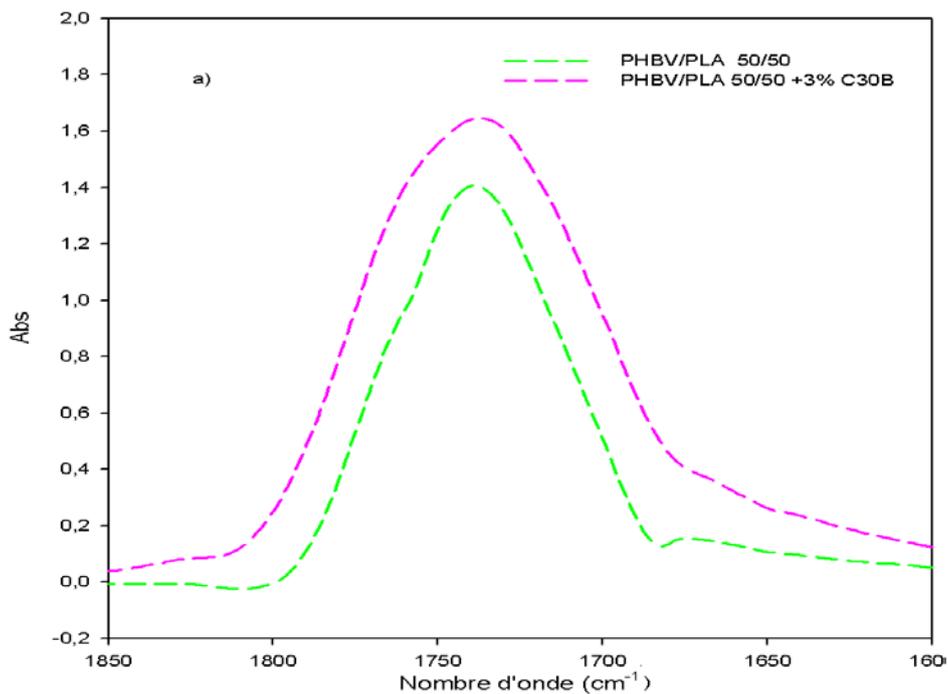
Figure III.5 : Spectre IRTF de la Cloisite 30B.

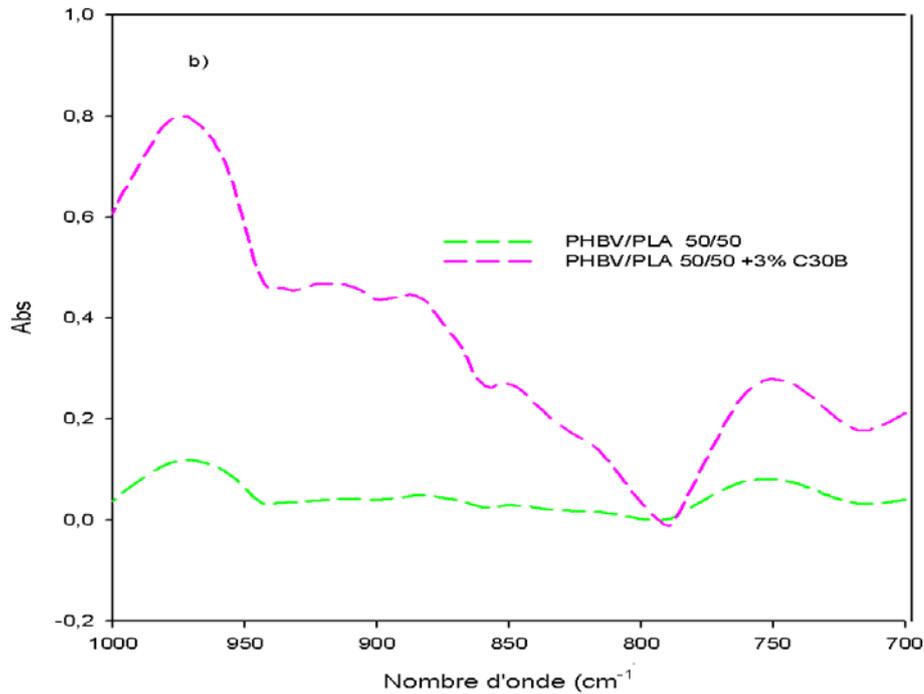
### Chapitre III-

La lecture du spectre IR-TF de la Cloisite 30B illustrée en figure III.5, montre les bandes d'absorptions suivantes:

- Un pic à  $3635\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation du groupement Si-OH.
- Une bande centrée à  $3380\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupement OH de l'eau intercouche.
- Deux pics d'absorption, localisés à  $2927$  et  $2860\text{ cm}^{-1}$  attribués respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupement  $\text{CH}_2$ .
- Une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de  $1470\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation du groupement  $\text{CH}_2$ .
- Un pic très peu marqué situé à  $1125\text{ cm}^{-1}$  et un autre intense à  $1040\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation des groupements Si-O.
- Deux bandes étroites situées à  $520$  et  $465\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O-Al et O-Mg [10].

La figure III.6 présente les spectres IR-TF du mélange PHBV/PLA 50/50 avec et sans Cloisite 30B.





**Figure III.6:** Spectres IR-TF des mélanges : PHBV/PLA et PHBV/PLA / C30B dans les régions : a) 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$

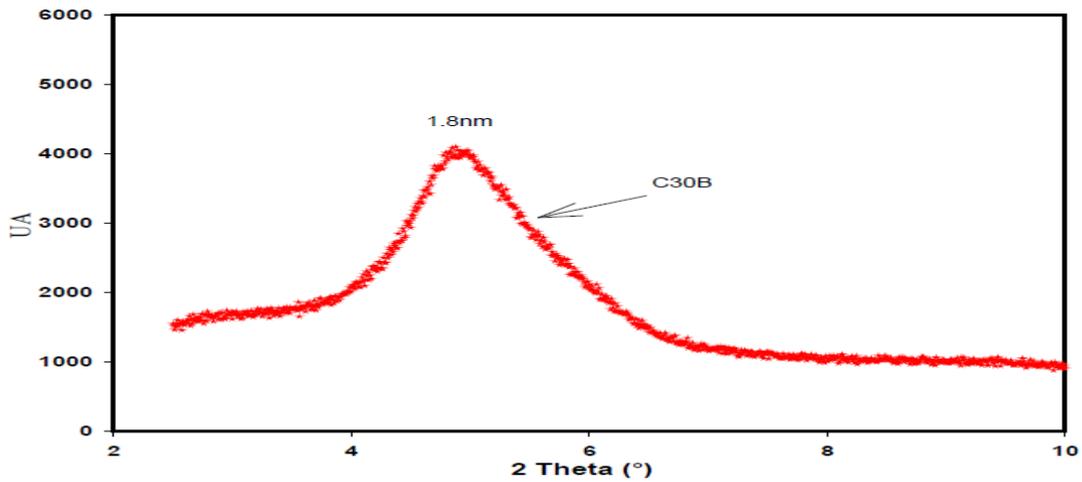
La figure III.6 montre les spectres IR-TF du mélange PHBV/PLA 50/50 et du nanocomposite PHBV/PLA/C30B 50/50/3 dans deux régions à savoir : a) : 1850-1600 $\text{cm}^{-1}$  et b) 1000-700 $\text{cm}^{-1}$

Le spectre IR-TF de la nanocomposites PHBV/PLA/C30B 50/50/3 dans les deux régions, montre une grande similitude avec celui du mélange PHBV/PLA 50/50, cependant on note que l'intensité des pics du PHBV/PLA/C30B est plus élevée en présence de la C30B. Cette comparaison révèle que la structure chimique du mélange PHBV/PLA 50/50 n'a pas été affectée par la C30B.

### III.2.1.2. Caractérisation de nanocomposite PHBV/PLA/C30B par DRX.

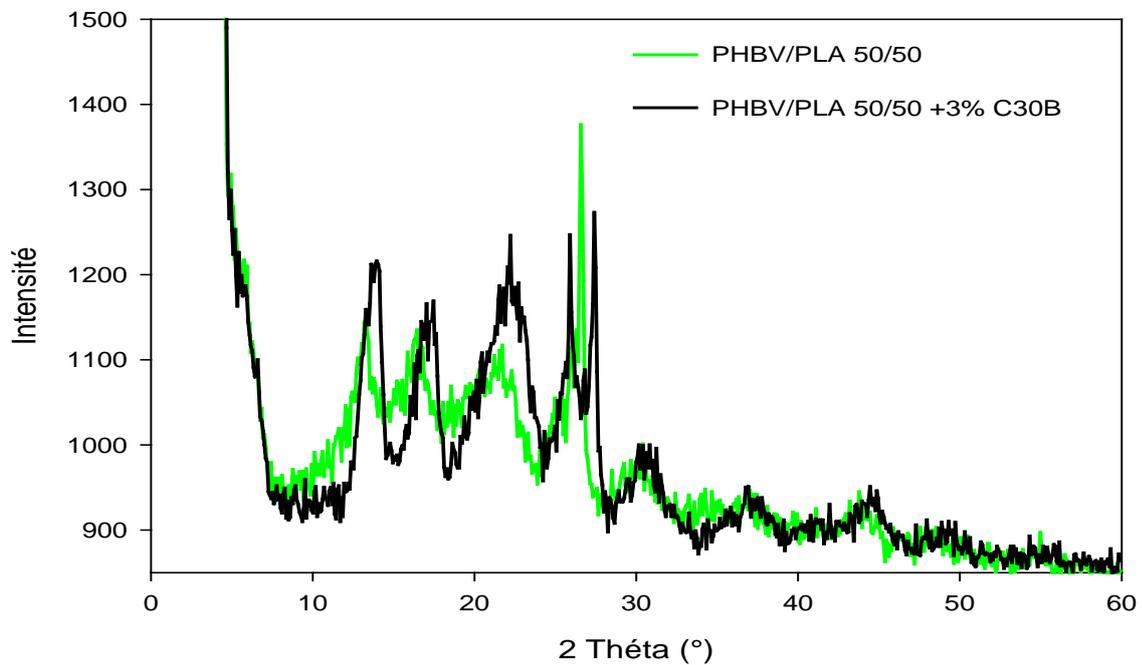
Les diagrammes DRX de la C30B et des mélanges PHBV/PLA/C30B avec et sans la nanocharge sont présentés dans la figure III.7 et III.8, respectivement.

### Chapitre III-



**Figure III.7 :** Diagrammes de diffraction des rayons X de la cloisite 30B [12]

Le diagramme DRX de la C30B (figure III.7) montre un pic large et intense à 4,8°. La distance interfoliaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg ( $\lambda = 2.d.\sin\theta$ ) qui correspond à une distance inter-lamellaire de 1,8 nm.



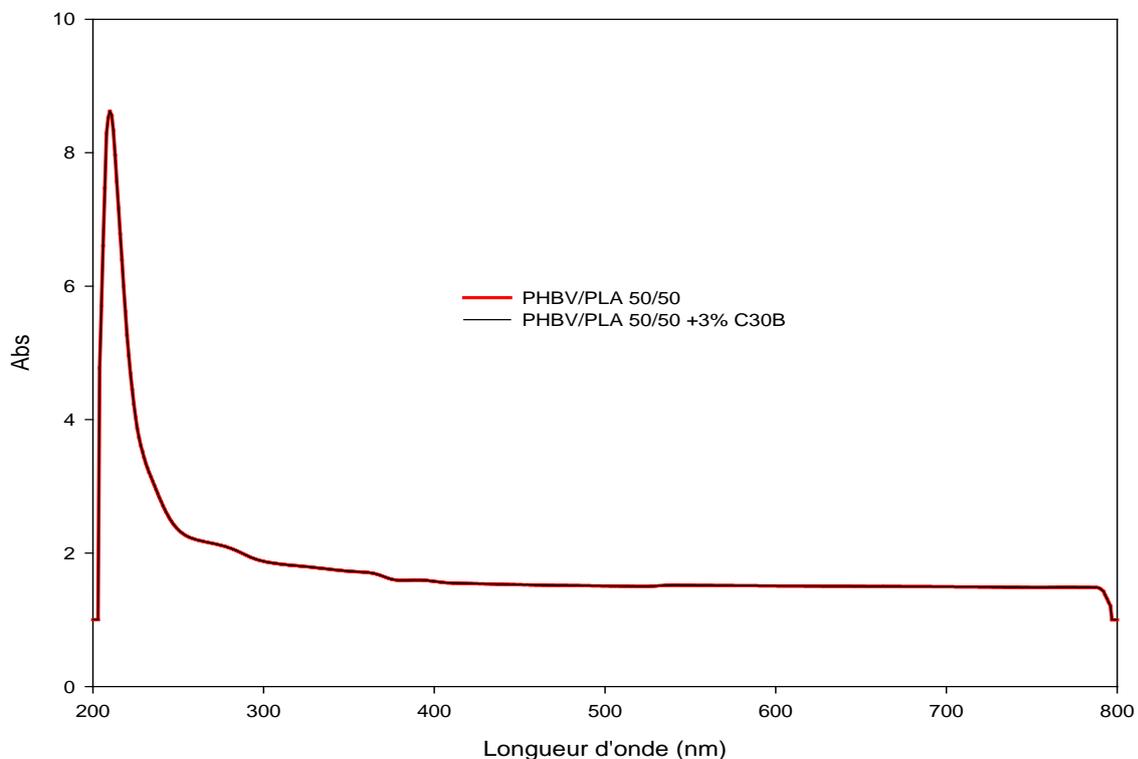
**Figure III.8** Diagrammes de diffraction des rayons X de PHBV/PLA et de PHBV/PLA/C30B

## Chapitre III-

La figure III.8 montre les diagrammes de diffraction des rayons X du nanocomposites PHBV/PLA/C30B et du mélange PHBV/PLA. On remarque une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques du mélange PHBV/PLA après l'ajout de la cloisite 30B, et cela est attribuée au rôle nucléique de la nanocharge. De plus, des fortes interactions entre la matrice et la nanocharge PHBV/PLA peuvent expliquer ce phénomène. En effet, le calcul de l'indice de cristallinité par DRX conduit aux résultats suivants: 42% pour PHBV/PLA et 47% pour PHBV/PLA/C30B.

### III.2.1.3. Caractérisation par UV-visible

La figure III.9 présente les spectres UV- visible des mélanges PHBV/PLA 50/50 avec et sans C30B.



**Figure III.9** : Les spectres UV- visible des mélanges PHBV/PLA 50/50 avec et sans C30B.

D'après la figure III.9, on constate que le spectre UV-visible du nanocomposites PHBV/PLA/C30B est similaire à celui du mélange PHBV/PLA 50/50.

L'absorbance du mélange PHBV/PLA ne varie pas avec l'ajout de la C30B. Il confirme que le mélange PHBV/PLA 25/75 avec et sans cloisite 30B a une structure dense et ne permet

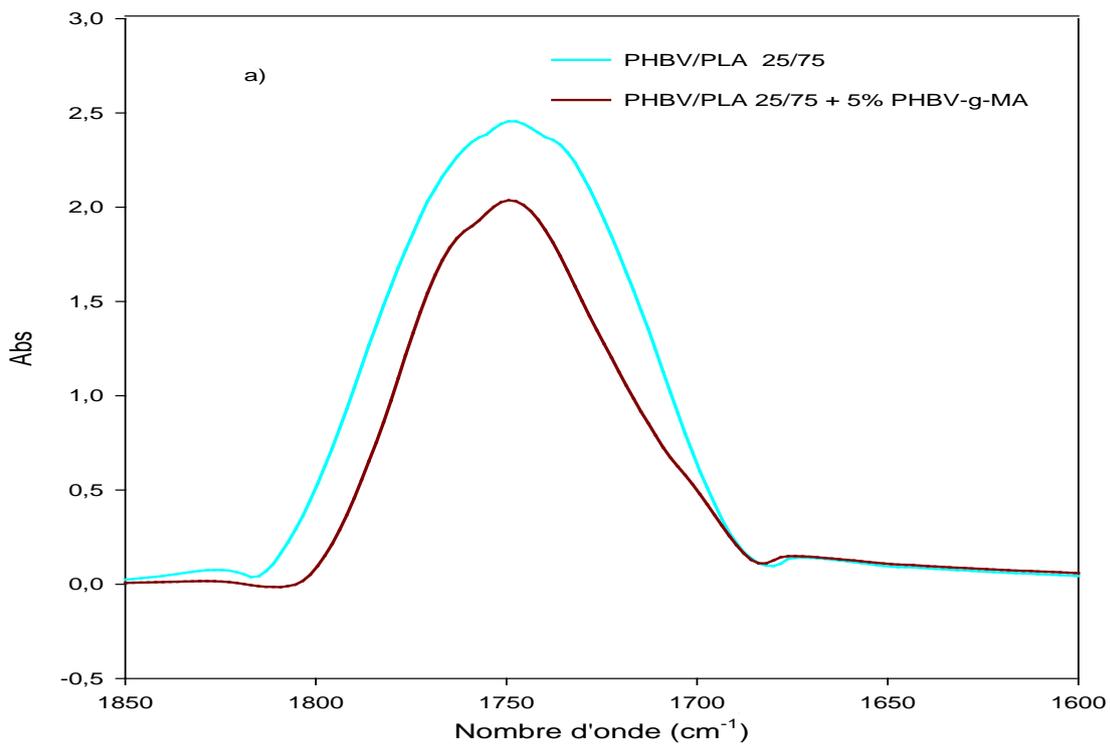
## Chapitre III-

pas la lumière de passer à travers, indiquant moins de transparence. Ceci est également en accord à l'inspection visuelle des films.

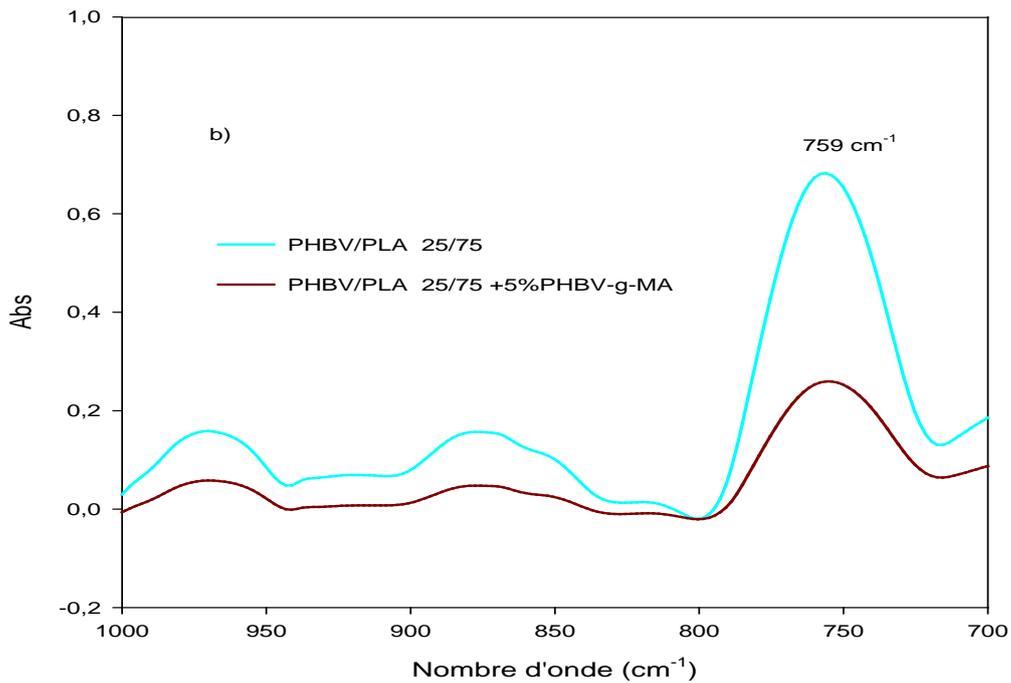
### III.2.2. Effet du compatibilisant PHBV-g-MA

#### III.2.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

La figure III.10 présente les spectres IR-TF du PHBV/PLA avec et sans compatibilisant PHBV-g-MA.



## Chapitre III-



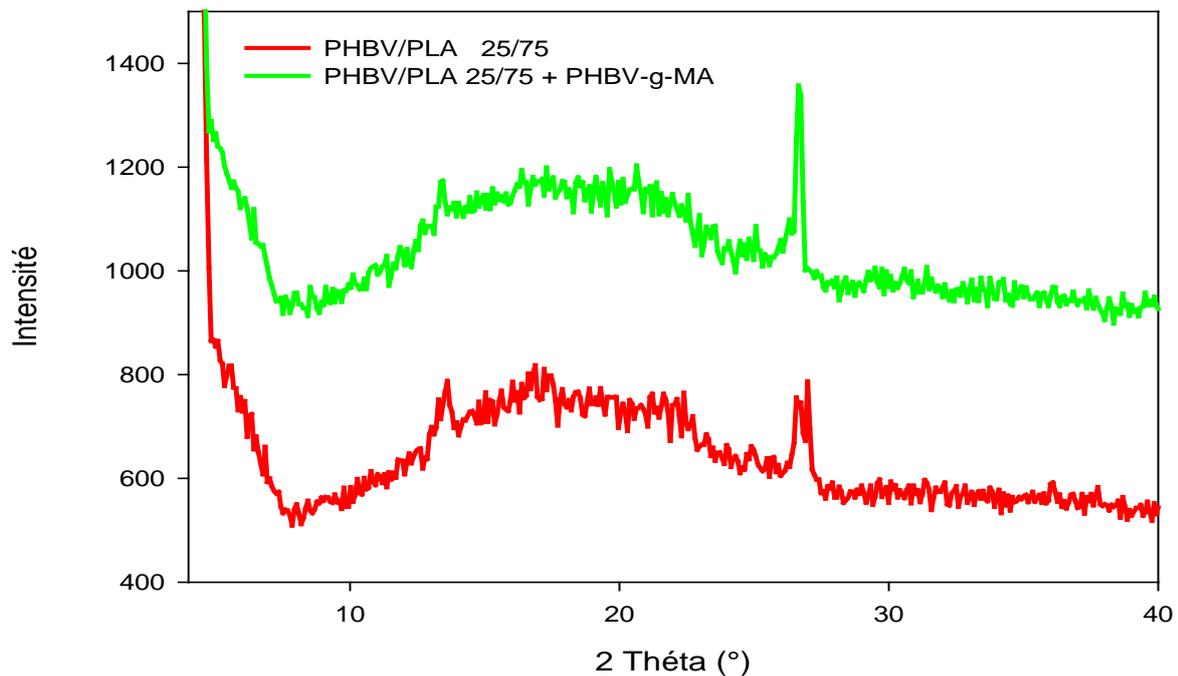
**Figure III.10:** Spectres IR-TF des mélanges : PHBV/PLA et PHBV/PLA/ PHBV-g-MA dans les régions: a)1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et b) 1000-700  $\text{cm}^{-1}$

La figure III.9, montre les spectres IRTF enregistrés respectivement sur les échantillons PHBV/PLA et PHBV/PLA /PHBV-g-MA, dans les deux régions : (a) :1800-1600 $\text{cm}^{-1}$  et (b) : 1000-700 $\text{cm}^{-1}$ .

La comparaison entre les spectres des mélange PHBV/PLA / PHBV-g-MA avec celui du PHBV/PLA révèle que la position des bandes d'absorption n'est pas modifiée en présence du PHBV-g-MA. Cependant, on observe une diminution de l'intensité des pics situé à 1750 et 759  $\text{cm}^{-1}$  en présence du compatibilisant dans le mélange. Cela est attribué aux interactions chimiques.

### III.2.2.2. Caractérisation des mélanges par DRX

La figure III.11 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons mélanges PHBV/PLA, PHBV/PLA / PHBV-g-MA



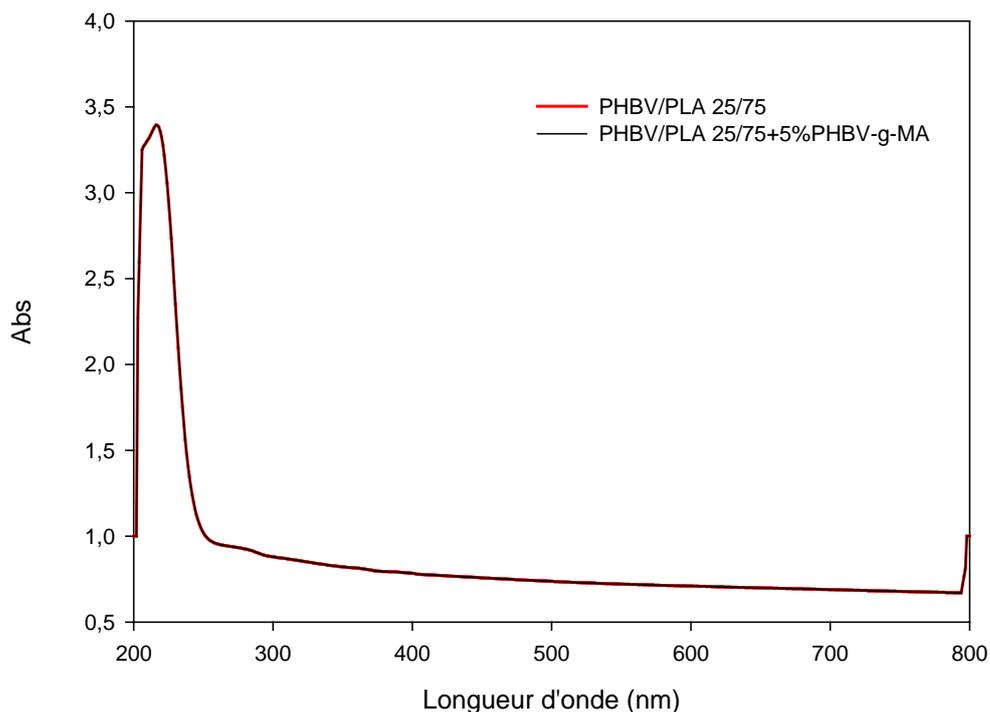
**Figure III.11:** Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange PHBV/PLA et du mélange PHBV/PLA/PHBV-g-MA

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent une augmentation des bandes cristallines en présence du compatibilisant dans le mélange PHBV/PLA. Le taux de cristallinité a augmenté en présence de PHBV-g-MA de 33,75 à 36,25%. Cette augmentation est attribué à l'effet nucléique de PHBV-g-MA.

### III.2.2.3. Analyse par UV-visible

La figure III.9 présente les spectres UV- visible des mélanges PHBV/PLA à 0 et 5% du PHBV-g-MA.

## Chapitre III-



**Figure III.12** : Spectre UV-visible du PHBV/ PLA à 0 et 5% du PHBV-g-MA.

D'après les spectres UV-visible du mélange PHBV/PLA avec et sans compatibilisant PHBV-g-MA, on constate que l'absorbance du mélange PHBV/PLA ne varie pas avec l'ajout du compatibilisant (PHBV-g-MA). Il confirme que le mélange PHBV/PLA 25/75 avec et sans compatibilisant a une structure dense et ne permet pas la lumière de passer à travers, indiquant moins de transparence. Ceci est également en accord à l'inspection visuelle des films.

### III.3. Vieillessement hydrothermique

#### III.3.1. Evolution de la masse molaire viscosimétrique.

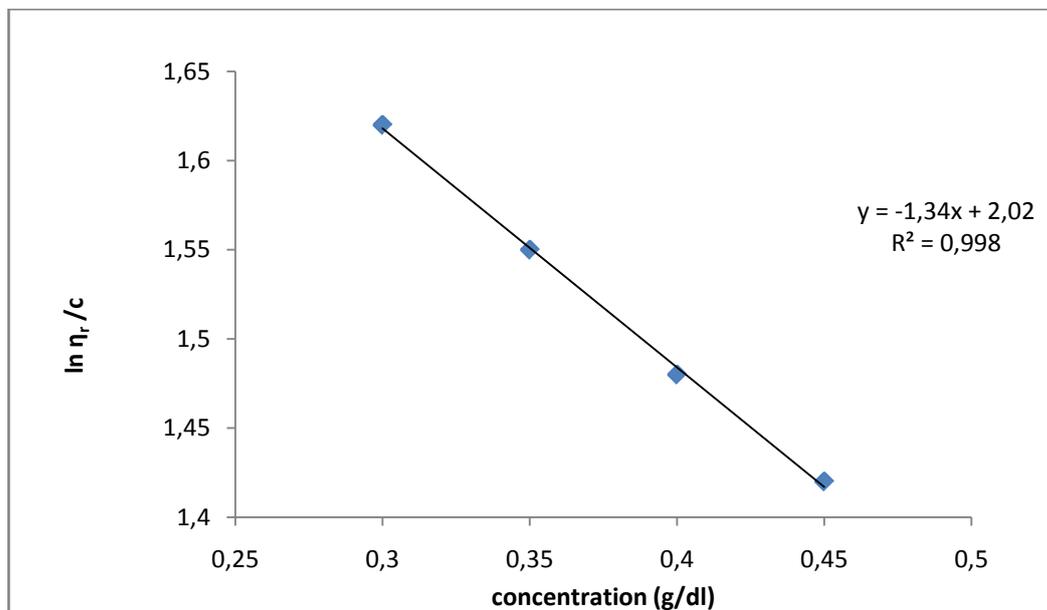
L'évolution de la masse molaire du PHBV avant et après 60 jours d'immersion dans l'eau de mer a été suivie par viscosimétrie.

**Tableau III.1** : Résultats de mesure de la viscosité du PHBV avant l'hydrolyse.

<b>C (g/dl)</b>	<b>t<sub>0</sub> (s)</b>	<b>t(s)</b>	<b>η<sub>r</sub></b>	<b>ln (η<sub>r</sub>/C)</b>
<b>0,30</b>	17,33	26,16	1,51	1,62
<b>0,35</b>	17,33	28,60	1,65	1,55
<b>0,40</b>	17,33	30,50	1,76	1,48
<b>0,45</b>	17,33	32,23	1,86	1,42

### Chapitre III-

La figure III.13 montre la courbe  $(\ln \eta_r/c) = f(c)$ . La viscosité intrinsèque  $[\eta] = 2,02 \text{ dl/g}$ , donc la masse molaire  $[M] = 267623 \text{ g/mol}$ .



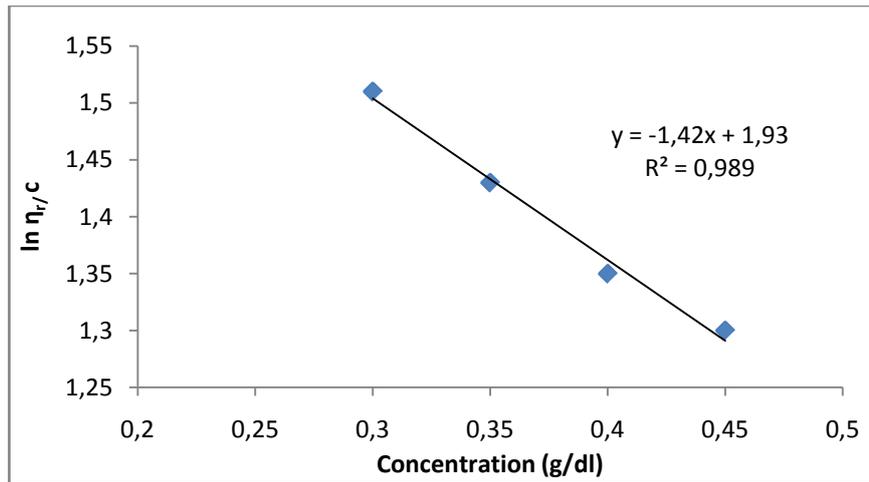
**Figure III.13** : Variation de la viscosité de PHBV en fonction de la concentration

**Tableau III.2.** Résultats de mesure de la viscosité du PHBV après immersion en eau de mer à 40°C pendant 60 jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t(s)	η <sub>r</sub>	ln (η <sub>r</sub> /C)
<b>0,30</b>	17,33	22,35	1,36	1,51
<b>0,35</b>	17,33	23,39	1,46	1,43
<b>0,40</b>	17,33	24,43	1,5	1,35
<b>0,45</b>	17,33	25,47	1,65	1,3

La figure III.14 montre la courbe  $(\ln \eta_r/c) = f(c)$ . La viscosité intrinsèque  $[\eta] = 1.93 \text{ dl/g}$ , donc la masse molaire  $[M] = 252434 \text{ g/mol}$ .

### Chapitre III-



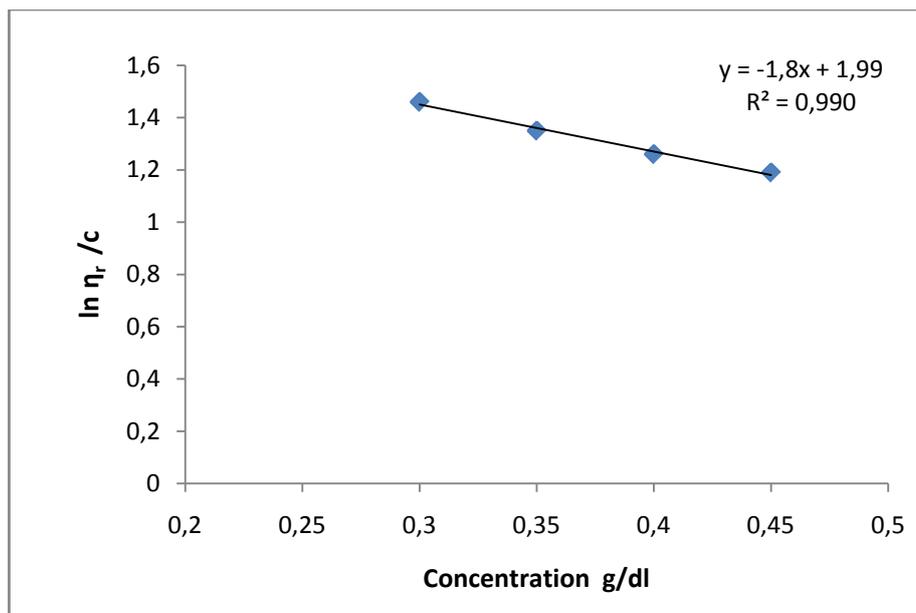
**Figure III.14** : Variation de la viscosité de PHBV en fonction de la concentration

**Tableau III.3** : Résultats de mesure de la viscosité du PHBV après immersion en eau de mer à température ambiante pendant 60 jours.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	t(s)	η <sub>r</sub>	ln (η <sub>r</sub> /C)
<b>0,30</b>	17,33	22,17	1,28	1,45
<b>0,35</b>	17,33	23,57	1,36	1,36
<b>0,40</b>	17,33	24,64	1,42	1,26
<b>0,45</b>	17,33	25,80	1,48	1,19

La figure III.15 .montre la courbe  $(\ln \eta_r/c) = f(c)$ . La viscosité intrinsèque  $[\eta] = 1.99$  dl/g, donc la masse molaire  **$[M] = 262540$  g/mol.**

## Chapitre III-



**Figure III.15:** La variation de la viscosité de PHBV en fonction de la concentration

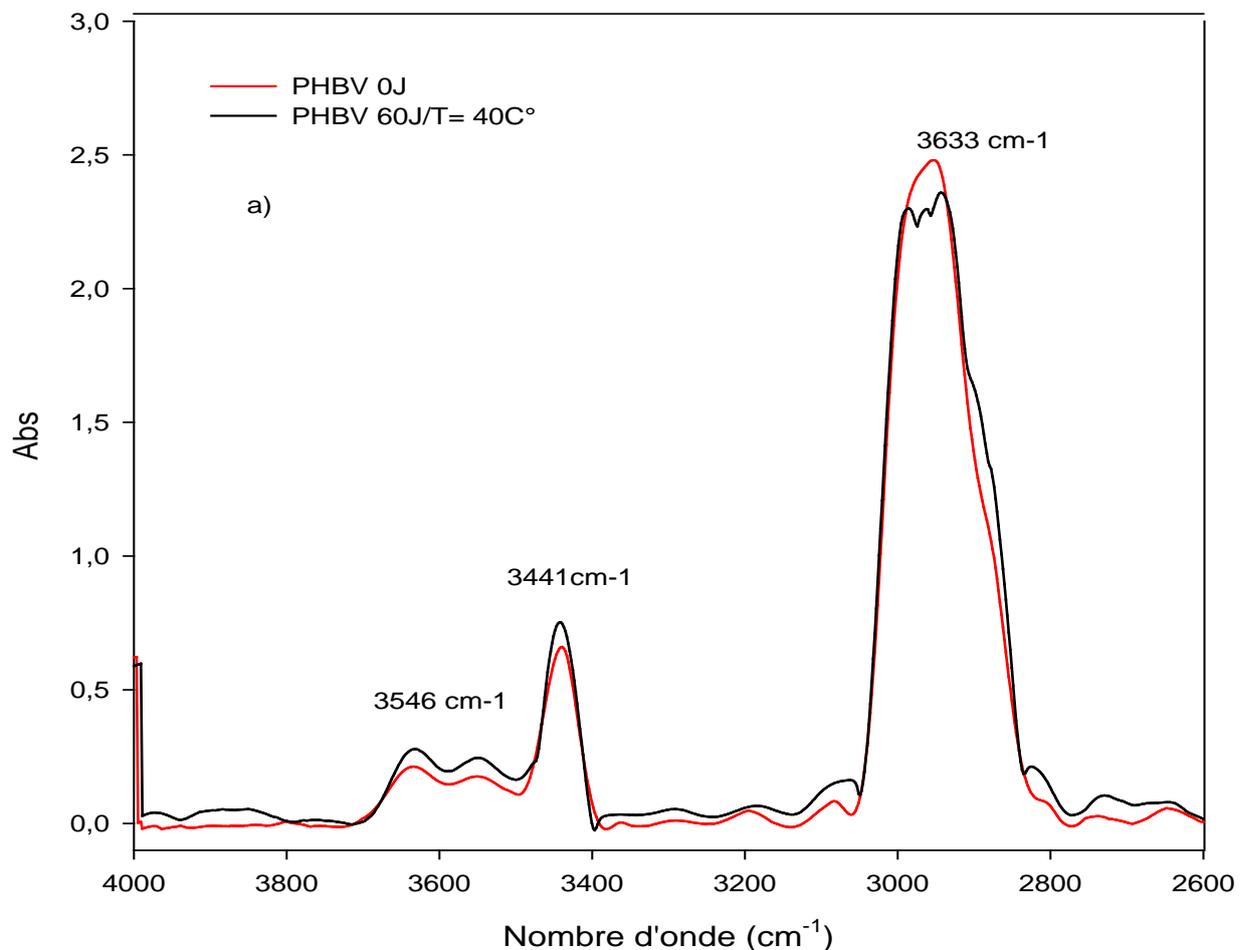
La mesure de la viscosité montre une réduction de la masse molaire viscosimétrique du PHBV après 60 jours d'immersion en eau de mer à température ambiante et à température de 40°C. On remarque aussi que la diminution de la masse molaire est plus importante dans le vieillissement à 40°C que dans le vieillissement à température ambiante. Selon la littérature l'hydrolyse se traduit par des scissions de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire [11]. et l'hydrolyse est une réaction activée par la température [12].

### III.3.2. Analyse de la structure chimique par IRTF.

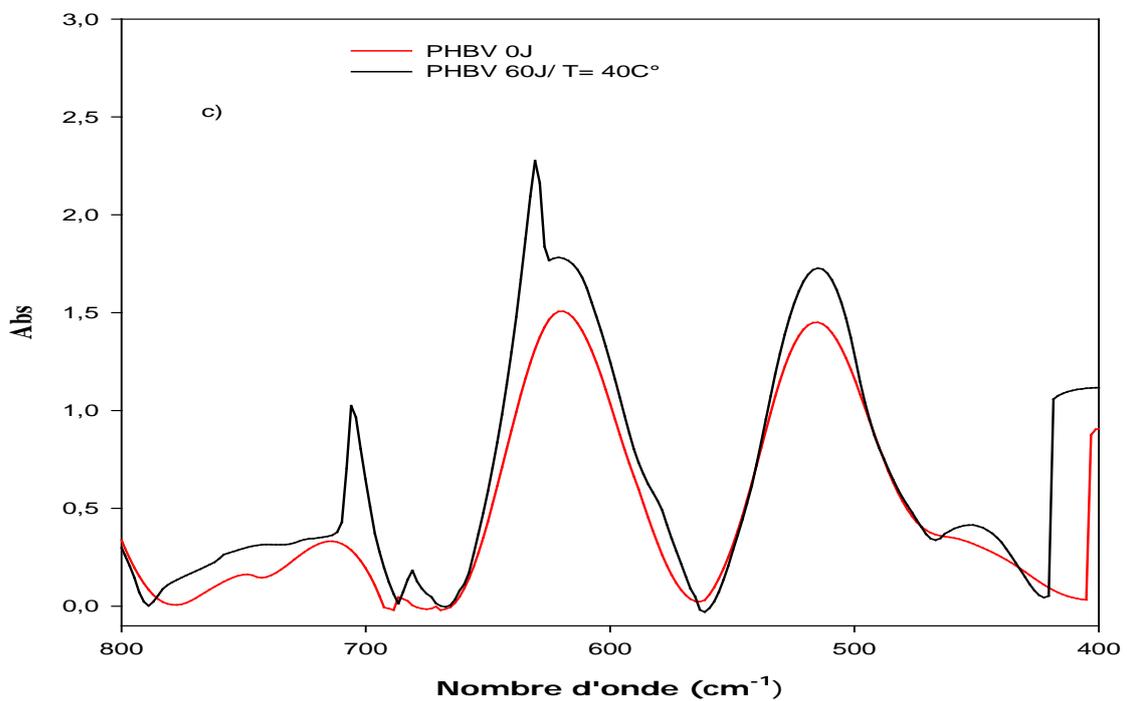
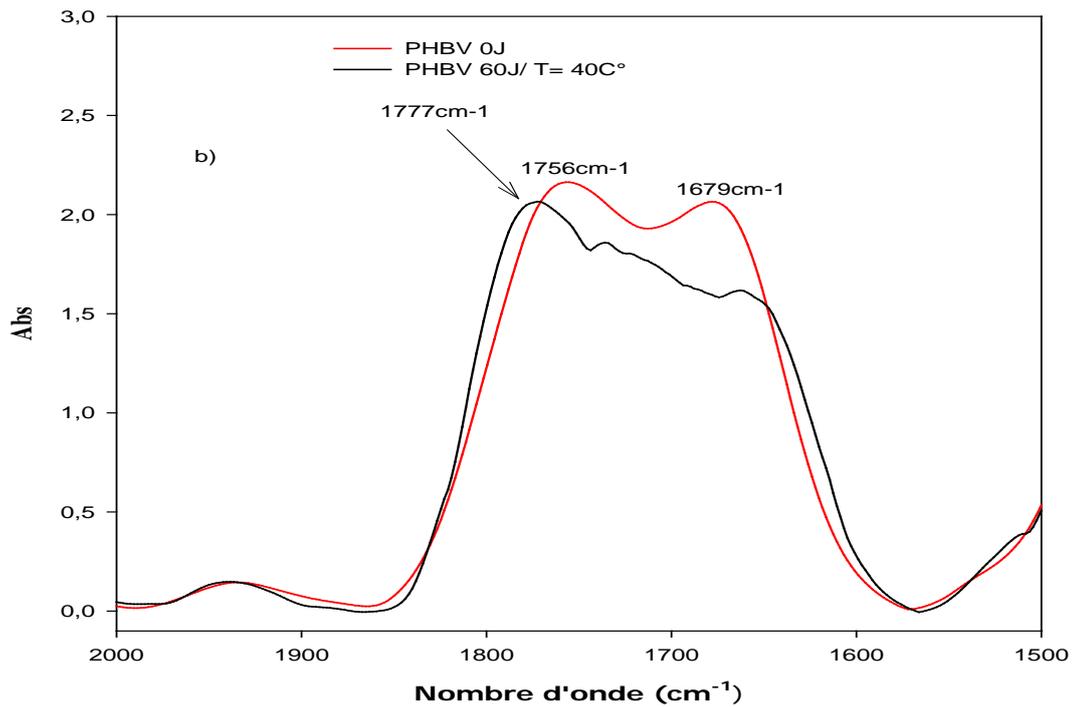
La figure III.16 et 17 présente les spectres IR-TF avant et après 60 jours d'immersion dans l'eau de mer à 40°C et à température ambiante dans les régions 4000- 2600, 2000-1500 et 800-400 cm<sup>-1</sup>

### Chapitre III-

Après immersion des films du PHBV dans l'eau de mer pendant 60 jours à différentes températures, les spectres IRTF montres une augmentation dans l'intensité des pics situés dans les régions 400-800 et 2600-4000  $\text{cm}^{-1}$  issus de la dégradation du PHBV, cette croissance est plus prononcé aux échantillons immergés à 40°C. En remarque aussi que l'air de l'absorbance de la région carbonyle augmente proportionnellement avec l'augmentation de la température.

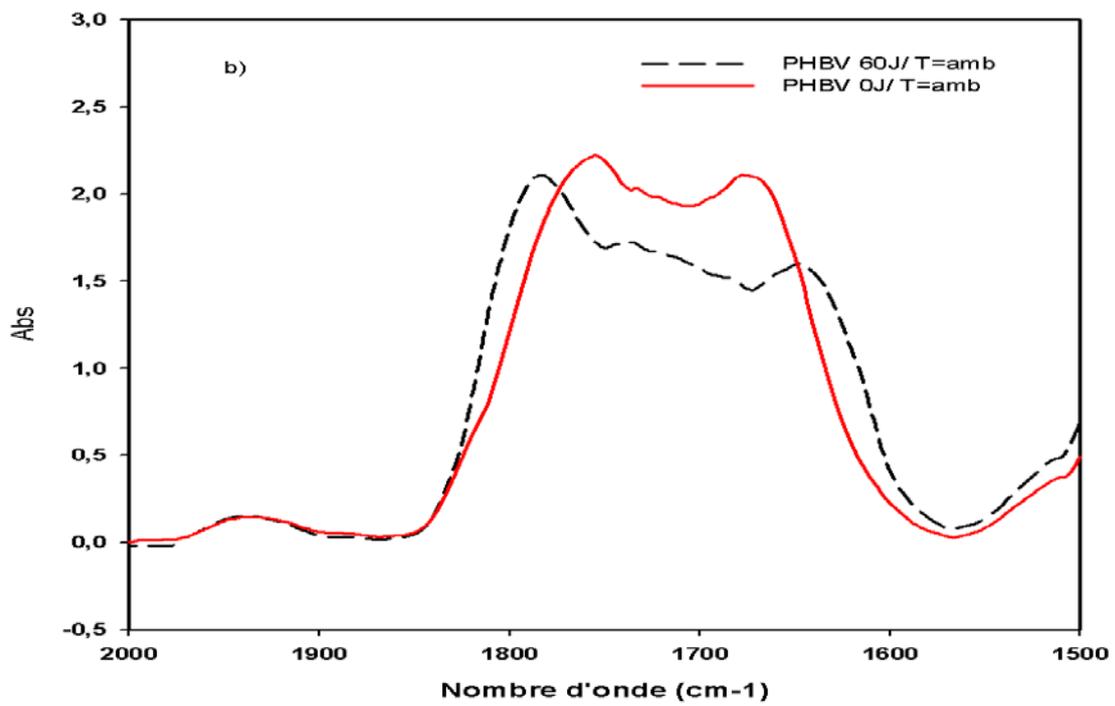
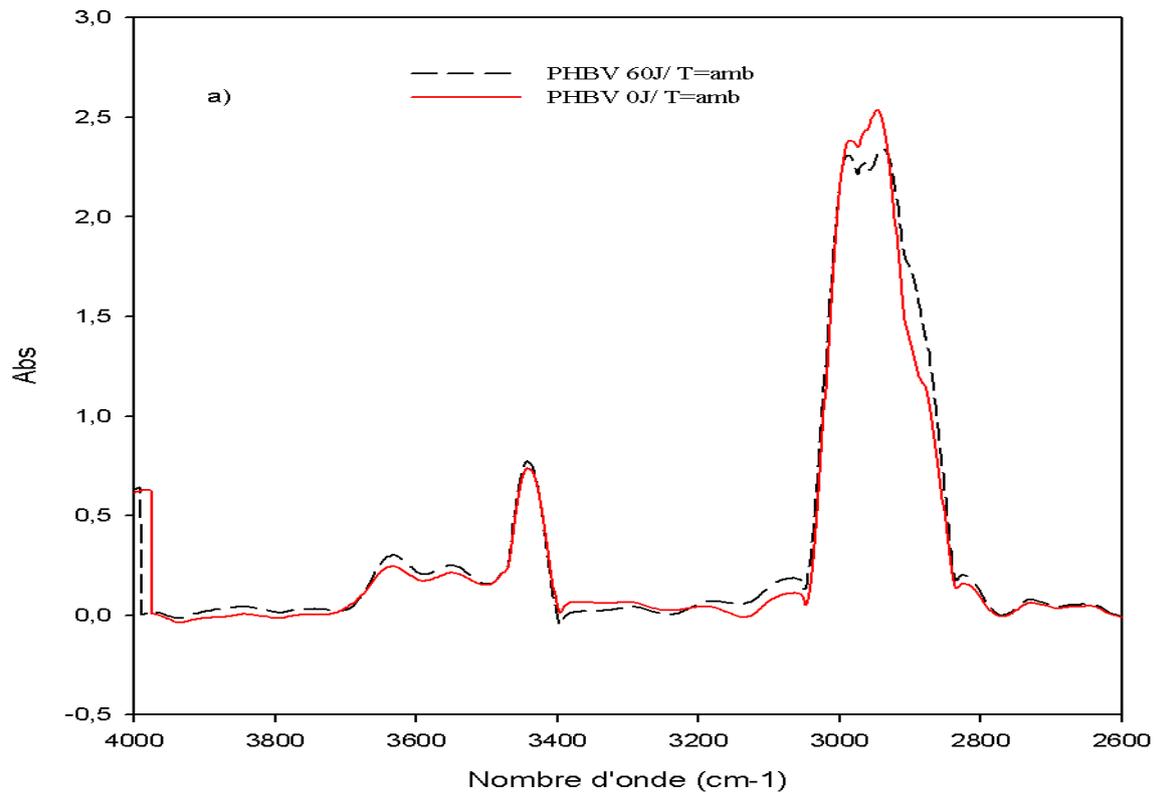


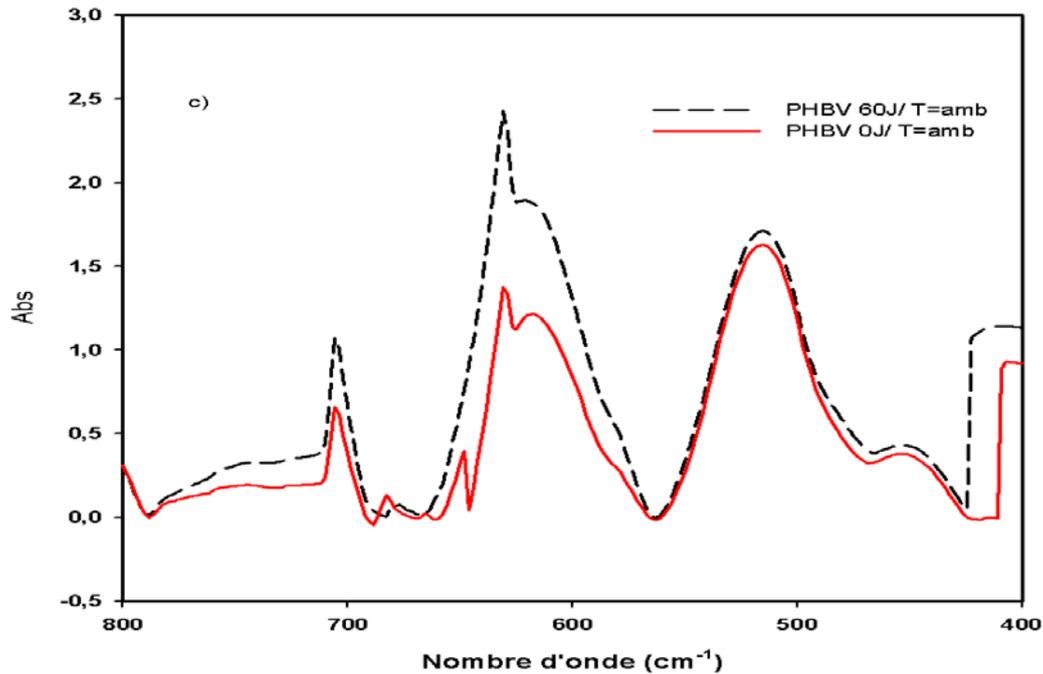
Ceci indique une décomposition des fonctions esters de la chaîne macromoléculaire du PHBV. Donc la décomposition des fonctions esters est plus importante pendant le vieillissement accéléré. Ce qui signifie un degré élevé de dégradation.



**Figure III.16 :** Spectres IRTF du PHBV avant et après 60 jours d'immersion dans l'eau de mer à 40°C dans les régions : 4000-2600, 2000-1500 et 800-400 cm<sup>-1</sup>.

# Chapitre III-





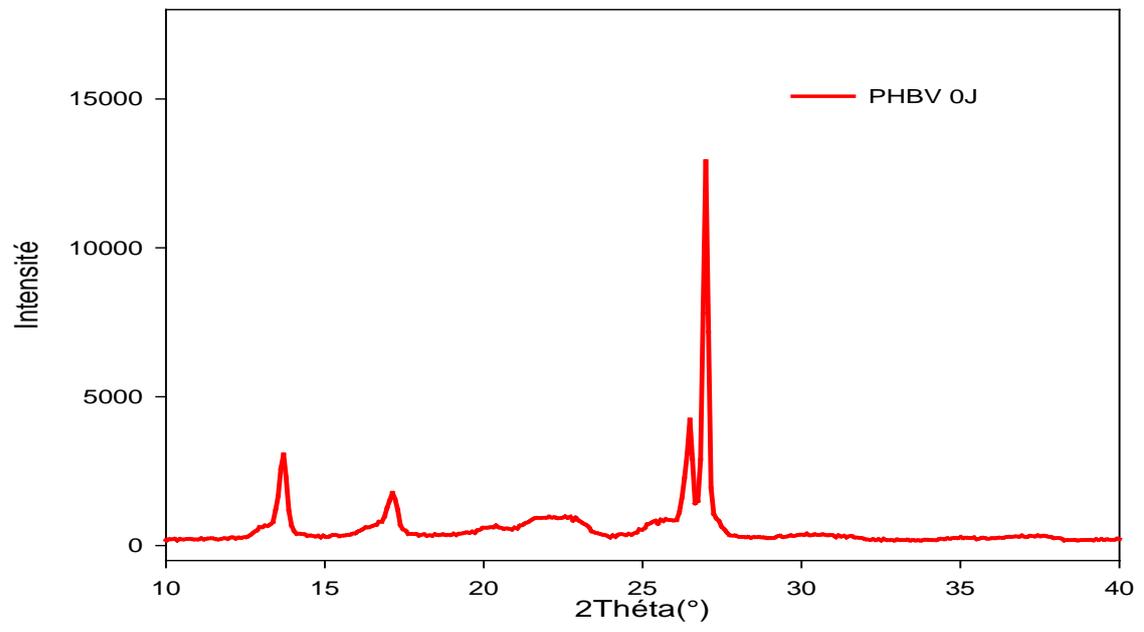
**Figure III.17:** Spectres IRTF du PHBV avant et après 60 jours d'immersion dans l'eau de mer à température ambiante dans les régions 4000-2600, 2000-1500 et 800-400 $\text{cm}^{-1}$ .

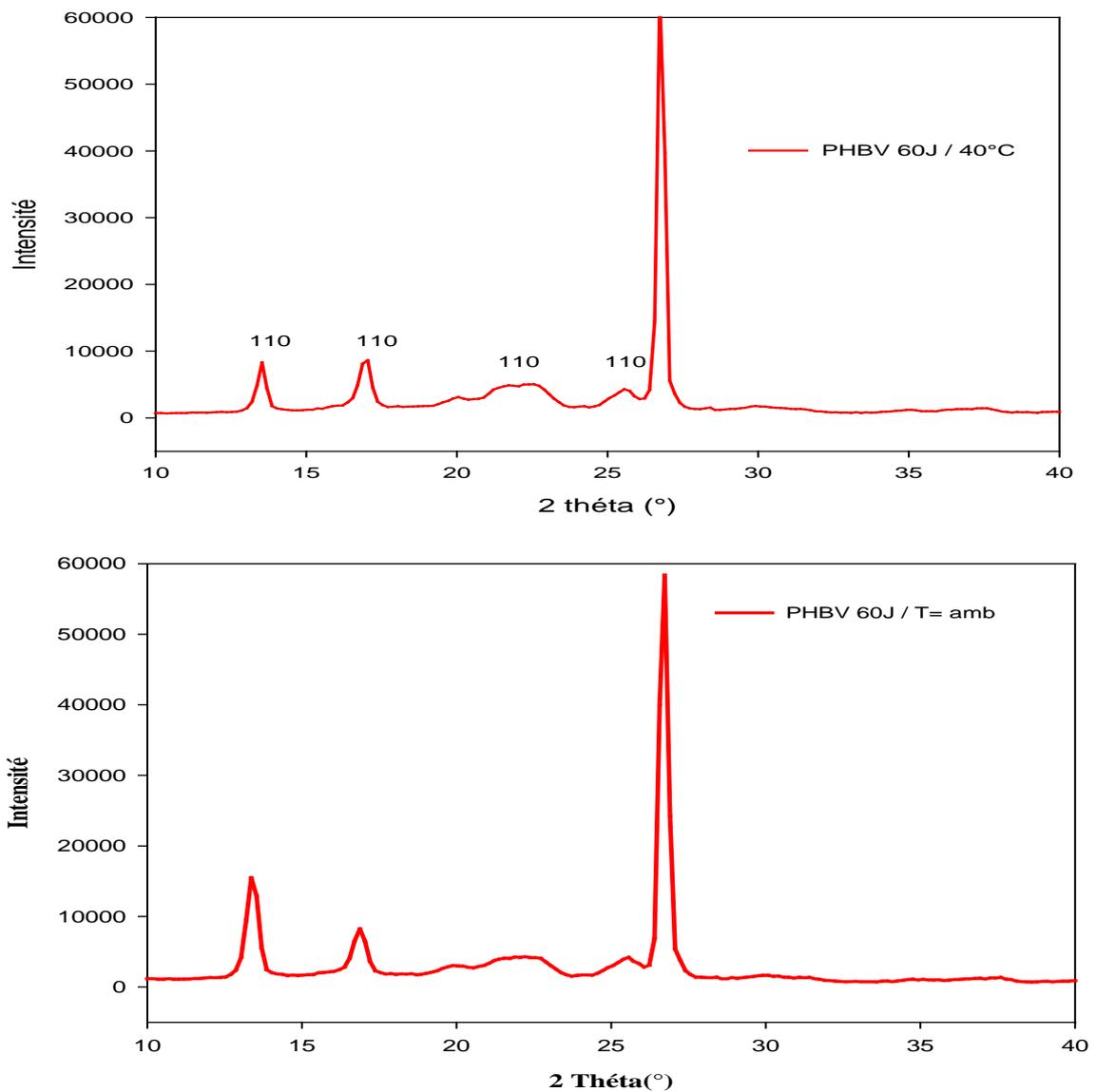
### III.3.3. Evolution de la structure cristalline avant et après l'hydrolyse.

Afin de mieux évaluer l'impact du vieillissement hydrothermique sur la structure cristalline du PHBV, une étude comparative entre les films du PHBV avant et après immersion dans l'eau de mer par la diffraction des rayons X (DRX) a été faite.

La figure III.18 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films du PHBV avant et après l'hydrolyse.

### Chapitre III-





**Figure III.18:** Diagrammes de diffraction des rayons X des films du PHBV avant et après vieillissement.

Sous l'effet du vieillissement hydrothermique, on remarque une augmentation du taux de cristallinité au bout de 60 jours pour les deux types de vieillissement.

Les résultats de calcul des taux de cristallinités sont : 57,4, 65,9 et 69,2% pour le PHBV à 0 et 60 jours d'immersion à température ambiante et 40°C, respectivement.

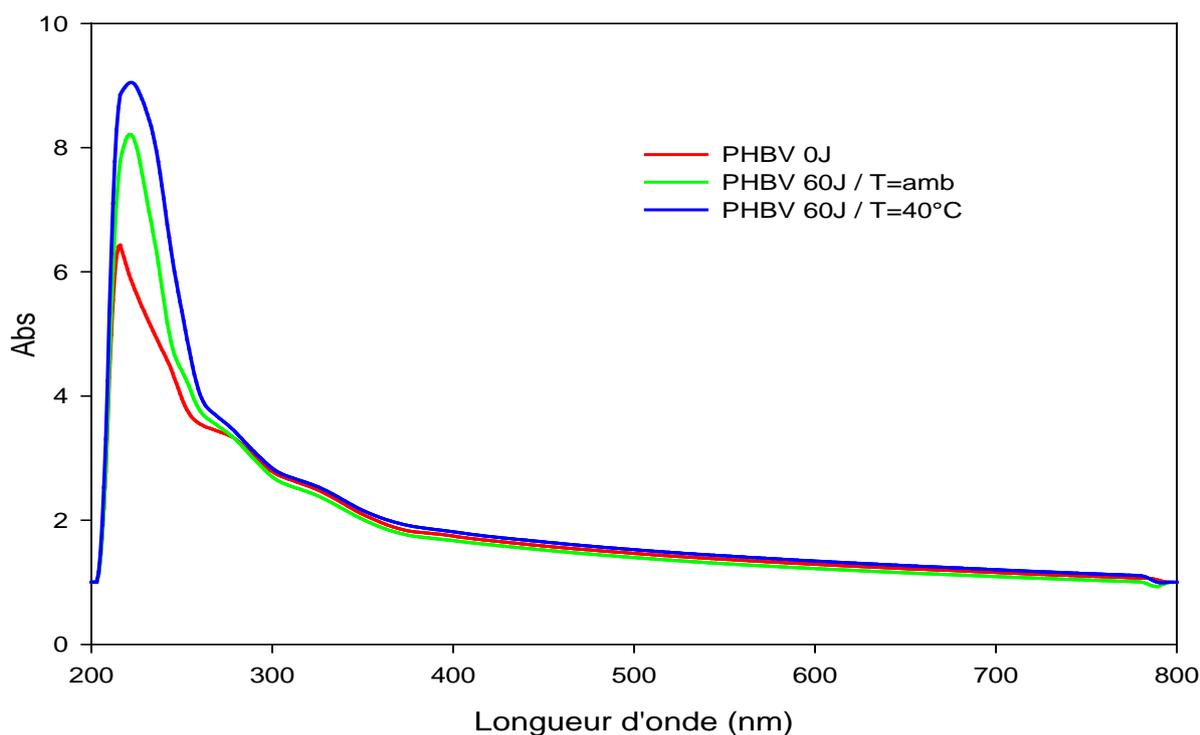
L'augmentation du taux de cristallinité est expliquée par le fait que les régions amorphe sont facilement accessibles à la dégradation durant le processus de l'hydrolyse. Les chaînes du

## Chapitre III-

PHBV ont alors une grande mobilité et peuvent se réarranger elles-mêmes pour conduire à une augmentation du taux de cristallinité [13].

### III.3.4. Analyse par UV-visible

La figure III.18 présente les spectres UV-visible des films du PHBV avant et après le vieillissement hydrolytique dans l'eau de mer à différentes températures pendant 60 jours.



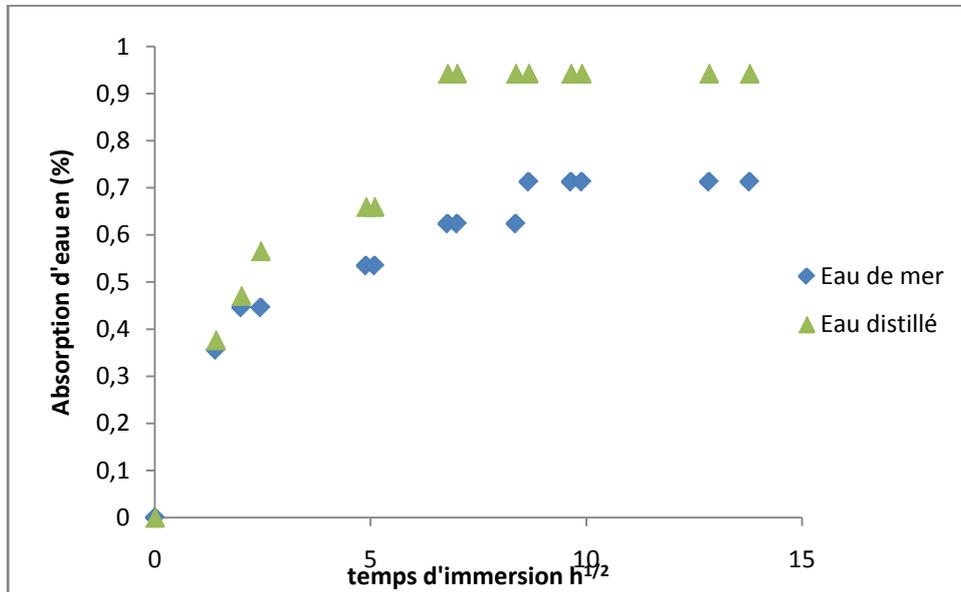
**Figure III.19** : Spectre UV-visible du PHBV avant et après le vieillissement hydrolytique pendant 60 jours.

Afin d'étudier l'influence du vieillissement hydrothermique dans l'eau de mer à différentes températures sur les films du PHBV avant et après immersion dans l'eau de mer, des analyses UV-visible ont été réalisées dans la région (200-800 nm). Comme l'absorbance des films du PHBV augmentent après 60 jours d'immersion par rapport aux films non immergés, et cette augmentation est proportionnelle à la température de vieillissement. On peut dire que les films du PHBV sont devenus moins transparents, et ce phénomène est attribué à la dégradation des films, affecté par le changement de la couleur des films. Ceci est également en accord à l'inspection visuelle des films.

## Chapitre III-

### III.3.5. Test d'absorption d'eau.

La figure III.20 montre l'évolution de l'absorption d'eau du PHBV en fonction de la racine carrée du temps d'immersion en eau distillée et en eau de mer.



**Figure III.20 :** Évolution de l'absorption d'eau du PHBV en fonction de la racine carrée du temps (en h<sup>1/2</sup>).

Les courbes d'absorption présentent la même forme typique d'un comportement Fickien : une augmentation linéaire de la masse avec la racine carrée du temps puis une saturation.

Cependant, le milieu d'immersion a une influence sur les valeurs du plateau à saturation. En effet, les films immergés en eau de mer absorbent légèrement moins d'eau que celles immergées en eau distillée. Le potentiel chimique de l'eau tend à diminuer lorsque la concentration en solutés augmente (loi de Henry), ce qui explique une quantité d'eau légèrement plus faible en milieu marin [14].

**Tableau III.4.** Coefficients de diffusion en eau de mer et en eau distillée

Milieu	$M_{\infty}$ (%)	$D$ (m <sup>2</sup> /s) × 10 <sup>-14</sup>
Eau distillé	0,943	2,90
Eau de mer	0,713	2,03

## Références bibliographiques

- [1] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 44,231-274, 2004.
- [2] L. Shen, J. Haufe, M. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
- [3] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, Present and future development in plastics from biomass, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 4,25-40,2010.
- [5] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. *Eur Polym J* , 48,1110–1117, 2012.
- [5] S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux, Polymer Degradation and stability. 11, 93-707, 2008.
- [6] Z .Qiu, T. Ikehara , T. Nishi. Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: Miscibility and nonisothermal crystallization. *Polymer* , 44,2503–2508.2003
- [7] L. Miao, Z .Qiu, W .Yang, T. Ikehara. Fully biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate)/poly (ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* , 68:446–457,2008
- [8] N. Galego, C. Rozsa , R .Sánchez, J .Fung, Anaí a Vázquez , Santo Tomás J. Characterization and application of poly( $\beta$ -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. *Polym Test* ,19,485–492,2000.
- [9] S .Ghosh, N .Vasanthan. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *J Appl Polym Sci* , 101:1210–1216,2006.
- [10] A. R. Ramdan, A. M. K. Esawi, A. A. Gawad. \_ E\_ect of ball milling on the structure of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B) \_ . *Applied Clay Science*, 2010.
- [11] R. W. Lenz and R. H. Marchessault, “Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology,” *Biomacromolecules*, 6, 1, 1–8, 2005.
- [12] R. D. Ashby, D. K. Y. Solaiman, and T. A. Foglia, “The synthesis of short- and medium-chain-length poly(hydroxyalkanoate) mixtures from glucose- or alkanolic acid-grown *Pseudomonas oleovorans*,” *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 28, 3, 147–153, 2002.
- [13] A. M. Gumel, M. S. M. Annuar, and Y. Chisti, “Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates,” *J Polym Environ*, 21, 2, 580–605, 2013.

### Conclusion générale et perspectives

Ce travail avait notamment pour but de développer des matériaux à base des mélanges de PHBV et de PLA. Ces derniers sont des polymères issus de ressources renouvelables, biodégradables et biocompatibles mais ils présentent d'inconvénients.

Au terme de ce travail, une étude sur les propriétés de ces mélanges a été effectuée en fonction de leurs compositions respectives. De même, pour améliorer les propriétés de ces biopolymères une nanocharge lamellaire de type Cloisite 30B et un compatibilisant PHBV-g-MA ont été incorporé à ces mélanges. Suite à cela, une étude a été menée afin de mieux connaître l'effet de la cloisite C30B et PHBV-g-MA sur la structure chimique et la cristallinité de ces mélanges.

Les mélanges PHBV/PLA ont été élaborés par voie solvant à différentes composition (100/0,50/50,25/75,0/100 % en masse). La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a permis de constater que l'incorporation de PHBV dans les mélanges engendre une augmentation de la cristallinité des mélanges PHBV/PLA, et cette cristallinité augmente avec le taux de PHBV. L'analyse par spectroscopie IR-TF montre qu'il existe des interactions entre le PHBV et le PLA avec l'évolution structurale dans les mélanges PHBV/PLA en termes de bandes d'absorption caractéristiques.

Dans plus, l'effet du vieillissement hydrothermique du PHBV dans l'eau de mer à différentes températures (température ambiante et 40°C) pendant 60 jours a été étudié par spectroscopie IRTF, mesure de la masse molaire viscosimétrique, analyses par DRX et UV-visible. L'analyse par spectroscopie IRTF a révélé la diminution de l'intensité de bande caractéristique des fonctions ester avec l'accroissement du temps d'immersion et de la température. Les mesures de la masse molaire viscosimétrique ont confirmé les résultats obtenus par IRTF. Une diminution de la masse molaire viscosimétrique a été enregistrée. L'analyse par DRX a montré une augmentation du taux de cristallinité après le vieillissement, et les analyses par UV-visible ont révélé une augmentation de l'absorbance après vieillissement.

#### Perspectives

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

Il en sera indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisations.

### **Chapitre III-**

Il en sera de même indispensable de mener une étude de la biodégradation (environnementale) et de la compostabilité de ces matériaux.

La maîtrise de la dégradation passe par plusieurs approches à explorer, notamment l'effet de la photooxydation accélérée, d'irradiation gamma sur les matériaux élaborés.

Enfin, une étude socio-économique pourrait être entreprise afin de pouvoir faire une estimation macro-économique.