

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

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des Polymères

Thème

*Elaboration et caractérisation de
nanobiocomposites PHBV/Attapulgite*

Réalisé par:

Melle BENABAS Fatma

Melle NAIT EL DJOUDI Souad

Encadré par :

Dr ZEMBOUAI Idris

Dr ZAIDI Lynda

Année universitaire 2018/2019.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Matériaux Polymères Avancés (LMPA), Faculté de Technologie, Université A. MIRA de Bejaia.

On tient à remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience et la santé pour réaliser ce travail.

Nous adresserons nos vifs remerciements au Professeur **Mustapha KACI**, Directeur du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) de l'Université de Bejaia pour nous avoir accueillis dans son laboratoire.

On remercie infiniment **Mr ZEMBOUAI Idris** et **Mme ZAIDI Lynda** nos encadreurs pour nous avoir guidé et qui nous ont aidé jusqu'à la fin de ce travail.

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

Nous voudrions exprimer notre plus vive reconnaissance à **Mme BENOBEIDALLAH Baya** pour son aide.

Nous remercions l'ingénieur du laboratoire LMPA **Katia ALOUI**, pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

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

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du LMPA et de l'IRDL (Institut de Recherche Dupuy de Lôme, Lorient, France) pour leurs services.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à.....

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

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

A mon cher frère et mes très chères sœurs, source de mon bonheur:

Amine, Hanane et Imane ;

Merci à Melissa, Lyna et Célia pour les bons moments passés ensemble tout au long de cette année. Je leur exprime toute mon amitié et ma profonde sympathie.

Sans oublier mes chères Nissa, Lydia, Foufouh et Tissia ;

A tout mes amis (es) ;

A toute ma famille et à tout ce qui me sont chers ;

A ma binôme Fatma et sa famille.

Souad.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à.....

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

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

A mes chers frères et mes très chères sœurs, source de mon bonheur:

Nabil, Arezki, Dalila, Naima et Nawal ;

Merci à Melissa, Lyna et Célia pour les bons moments passés ensemble tout au long de cette année. Je leur exprime toute mon amitié et ma profonde sympathie.

Sans oublier mes chères Wahiba et Djohra.

A tout mes amis (es) ;

A toute ma famille et à tout ce qui me sont chers ;

A ma binôme Souad et sa famille.

Fatma .

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

I.1.Evolution du marché des biopolymères (2017-2022).....	3
I.2.Classification des polymères biodégradables	4
I.3.Polyhydroxyalcanoates (PHA).....	5
I.3.1.Types de polyhydroxyalcanoates	6
I.3.2. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	8
I.3.2.1. Propriétés du PHBV et ses applications.....	9
I.4.Attapulгите.....	16
I.4.1.Structure de la famille de la Palygorskite :(cas de l'attapulгите)	16
I.4.2.Formule chimique de l'attapulгите	17
I.4.3.Propriétés de l'attapulгите	18
I.4.4.Nanobiocomposites à base d'Attapulгите.....	19

Chapitre II

Matériels & Méthodes

II.1 Matériaux utilisés	22
II.1.1.Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	22
II.1.2.Attapulгите	23
II.2. Produit chimique.....	27
II.3.Elaboration des formulations PHBV et de nanobiocomposites PHBV/Attapulгите par extrusion	27
II.4.Préparation des films à base du PHBV/ATP par voix solvant	28
II.5. Préparation de pastille pour analyse IRTF	29
II.6.Techniques de caractérisation.....	29
II.6.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	29
II.6.2.Spectroscopie UV-visible	29
II.6.3.Microscopie électronique à balayage (MEB)	30

II.6.4. Analyses thermiques.....	30
II.6.4.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	30
II.6.4.2. Propriétés thermiques par Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	31
II.6.5. Mesures rhéologiques.....	31

Chapitre III

Résultats & Discussions

III.1. Caractérisation de l'attapulgite.....	32
III.1.1. Structure chimique par IRTF.....	32
III.1.2. Morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)	33
III.1.3. Stabilité thermique par ATG.....	33
III.2. Caractérisation des nanobiocomposites PHBV/ATP	34
III.2.1. Structure chimique par IR-TF	34
III.2.2. Analyse par Spectroscopie UV-visible.....	38
III.2.3. Morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
III.2.4. Propriétés thermiques des nanobiocomposites PHBV/ATP par DSC.....	40
III.2.5. Stabilité thermique des nanobiocomposites PHBV/ATP par ATG	42
III.2.6. Mesures rhéologiques des nanobiocomposites PHBV/ATP	45
Conclusion générale	47
Références Bibliographiques.....	48

Liste des abréviations

ATP : Attapulgite.

Abs : Absorbance.

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

ATG : Analyse par thermogravimétrie.

DRX : Diffraction des rayons X.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

E : Module de Young.

HAP: hydroxyapatite

HNT: Halloysite.

HV : Hydroxy valérate.

ICI : Imperial Chemical Industries.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB : Microscope électronique à balayage.

PCL : Poly (ϵ -caprolactone).

PEO : polyoxyde d'éthylène

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PHB : Poly3-hydroxybutyrate.

PHBOd : le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyoctadecanoate)

PHV : Poly3-hydroxyvalérate.

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

PLA: Poly acide lactique.

PP: Polypropylène.

PVA : poly(alcool vinylique)

T_d : Température de début de décomposition.

T_g : Température de transition vitreuse.

UIPAC : Union international de chimie pure et appliquée.

UV : Ultra violet.

η: Viscosité intrinsèque.

η_r: Viscosité relative.

η_{sp} : Viscosité spécifique.

X_c : Taux de cristallinité.

Liste des figures

Figure I.1: Capacités de production mondiales de biopolymères.....	4
Figure I.2: Classification des polymères biodégradables.....	5
Figure I.3 : Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (homopolymère)	6
Figure I.4 : Structure chimique des copolymères de PHA.....	7
Figure I.5: Structure chimique du PHB, PHV et leur copolymère PHBV.....	9
Figure I.6 : Courbes ATG du PHBV.....	11
Figure I.7: Images sur l'application des fibres à base de PHBV/PLA dans le médicale.....	11
Figure I.8: Les propriétés barrières aux gaz (l'oxygène et la vapeur d'eau) des mélanges à base de PHBV et PLA préparés par voie fondue.....	12
Figure I.9 : Evolution des propriétés mécaniques des nanobiocomposites PHBV/HAP.....	15
Figure I.10: Structure cristalline de l'attapulgite.....	17
Figure I.11: Aspect fibreux de l'attapulgite.....	17
Figure I.12: Echantillon d'attapulgite vu au MEB (Géorgie USA).....	18
Figure I.13 : Images MEB de l'ATP (a), de la surface fracturée de PBS/ATP (b), image MEB de l'ATP (c) et du nanocomposite PBS/ATP (d).....	20
Figure I.14: Courbes ATG de PA-6 avec des différents taux de charge d'attapulgite...	21
Figure II.1: Granulés de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	22
Figure II.2: Structure chimique de PHBV.....	23
Figure II.3: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'attapulgite.....	25
Figure II.4: Echantillonnage de l'attapulgite.....	26
Figure II.5: Mini-extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore model 2005.....	27
Figure II.6: Films de PHBV et ATP préparés par voie solvant.....	28
Figure III.1 : Spectre IR-TF de l'attapulgite.....	32

Figure III.2: Micrographies en MEB de l'attapulгите.....	33
Figure III.3: Thermogrammes ATG et DTG de l'attapulгите.....	34
Figure III.4: Spectre IRTF du PHBV.....	35
Figure III.5: Spectres IRT-F du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.....	36
Figure III.6: Spectres IR-TF du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP dans la région 2700 - 3100 cm ⁻¹	37
Figure III.7: Spectres IR-TF du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP dans la région 800 - 1500 cm ⁻¹	37
Figure III.8: Spectres UV-visibles du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.	38
Figure III. 9 : Micrographies en MEB de surfaces fracturées de (a) PHBV, (b) PHBV/ 3ATP, (c) PHBV/5ATP.	39
Figure III. 10 : Thermogrammes DSC du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP au cours du refroidissement.	41
Figure III. 11 : Thermogrammes DSC du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP au cours du deuxième chauffage.....	41
Figure III. 12 : Thermogrammes de perte en masse PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.	43
Figure III.13: Thermogrammes DTG de perte en masse PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.	43
Figure III.14: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour le PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.....	46
Figure III.15: Evolution de la viscosité complexe du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.....	46

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux familles d'homopolymères des PHA.....	6
Tableau I.2: Principaux copolymères des PHA	7
Tableau I.3: Valeurs du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT.....	13
Tableau I.4: Propriétés mécaniques des nanocomposites PVA et PVA/ATP.....	18
Tableau II.1: Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P.....	23
Tableau II.2: La composition élémentaire de l'attapulgite.....	24
Tableau II.3: Principales caractéristiques du chloroforme.....	27
Tableau II.4: Code et composition massique des différentes formulations préparées.....	25
Tableau III.1: Résultats DSC du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5A.....	42
Tableau III.2: Résultats ATG du PHBV et de nanobiocomposite PHBV/ATP à différents taux de charge (3 et 5% en masse d'ATP).....	44

Introduction générale

Introduction générale

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

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

L'incorporation en faibles quantités (3-5% en masse) de certains types de nanoparticules minérales permet d'accroître la stabilité thermique et d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières et la tenue au feu de nombreux polymères thermoplastiques]. La littérature scientifique rapporte l'utilisation d'attapulgite (ATP) comme nanoparticules dans certains polymères comme le polypropylène, le polyamide, les résines époxydes, etc.

L'avantage d'utiliser des fibres d'attapulgite par rapport aux autres types d'argiles s'appuie sur l'incorporation directe de l'ATP sans modification chimique préalable [6]. De plus, la surface de l'ATP contient quelques groupements hydroxyles susceptibles de créer des interactions chimiques avec des matrices biopolymères pouvant induire une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice.

L'attapulgite est disponible en grande quantité en Algérie où elle est extraite du gisement ghoufi dans la région de Biskra dans le nord-est de l'Algérie. Il est très intéressant

d'élargir le champ d'application de l'attapulgite algérienne comme nanocharge minérale dans le but de renforcer les propriétés fonctionnelles des matériaux polymères biosourcés et/ou biodégradables fortement demandés dans certains secteurs industriels, entre autres, le biomédical et l'emballage ; ce qui pourrait constituer au demeurant un créneau important pour la valorisation de l'attapulgite algérienne dans la nanotechnologie des matériaux polymères.

L'objectif de notre travail est l'élaboration et caractérisation des nanobiocomposites à base de PHBV et ATP incorporée au taux de charge de 3 et 5% en masse.

Notre mémoire se divise en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, subdivisée en deux parties, la première qui présente les matériaux biopolymères et les argiles ; la seconde consacrée aux nanobiocomposites ;

Le deuxième chapitre présente les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des matériaux ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées ;

Le troisième chapitre illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

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

Chapitre I

Chapitre I

Rappels bibliographiques

La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de ressources pétrochimiques. Ces ressources ne cessent de diminuer et leur prix est fluctuant car très dépendant des cours du pétrole. Leur durée de vie, qui peut être un avantage pour certaines applications à durée d'utilisation longue, peut aussi être un inconvénient dans le domaine de l'emballage. En effet, la courte durée d'utilisation des emballages entraîne une quantité importante de déchets [7].

Le contexte écologique et économique actuel met l'accent sur la nécessité de substituer les matériaux plastiques d'origine pétrochimique par des matériaux plastiques biodégradables issus d'une biomasse renouvelable.

Selon l'UIPAC, les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [8-9-10].

I.1 Evolution du marché des biopolymères (2017-2022)

Les biopolymères ont toujours le vent en poupe. En effet, les consommateurs sont de plus en plus alertes sur la nature des produits qu'ils achètent et sont de plus en plus nombreux à être dans une démarche de protection de l'environnement. La transition vers une économie circulaire et à faible intensité de carbone ainsi que la bioéconomie qui reçoit un soutien plus important des politiques, sont autant de facteurs qui entraînent une croissance d'environ 20 % du marché des biopolymères d'ici les trois prochaines années. Selon les dernières prévisions, elle atteindra les 2,44 millions de tonnes en 2022(voir la figure I.1)[11].

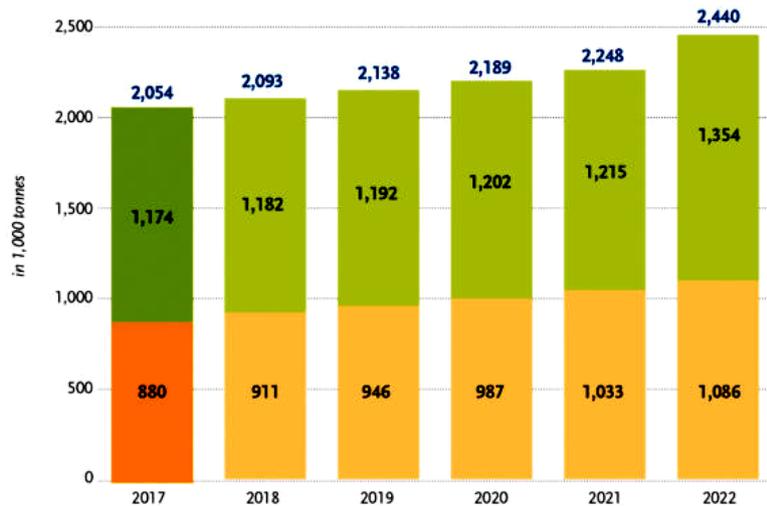


Figure I.1: Capacités de production mondiales de biopolymères [11].

I.2 Classification des polymères biodégradables

Il existe une grande variété des polymères biodégradables Avérous (2004) [12] a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse et l'origine et la nature de la matière première. On distingue quatre grandes catégories (Figure I.2) :

- 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 : les Polyhydroxyalcanoates ;
- 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 ;
- 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 (-caprolactone), les polyestheramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatiques (PBAT).

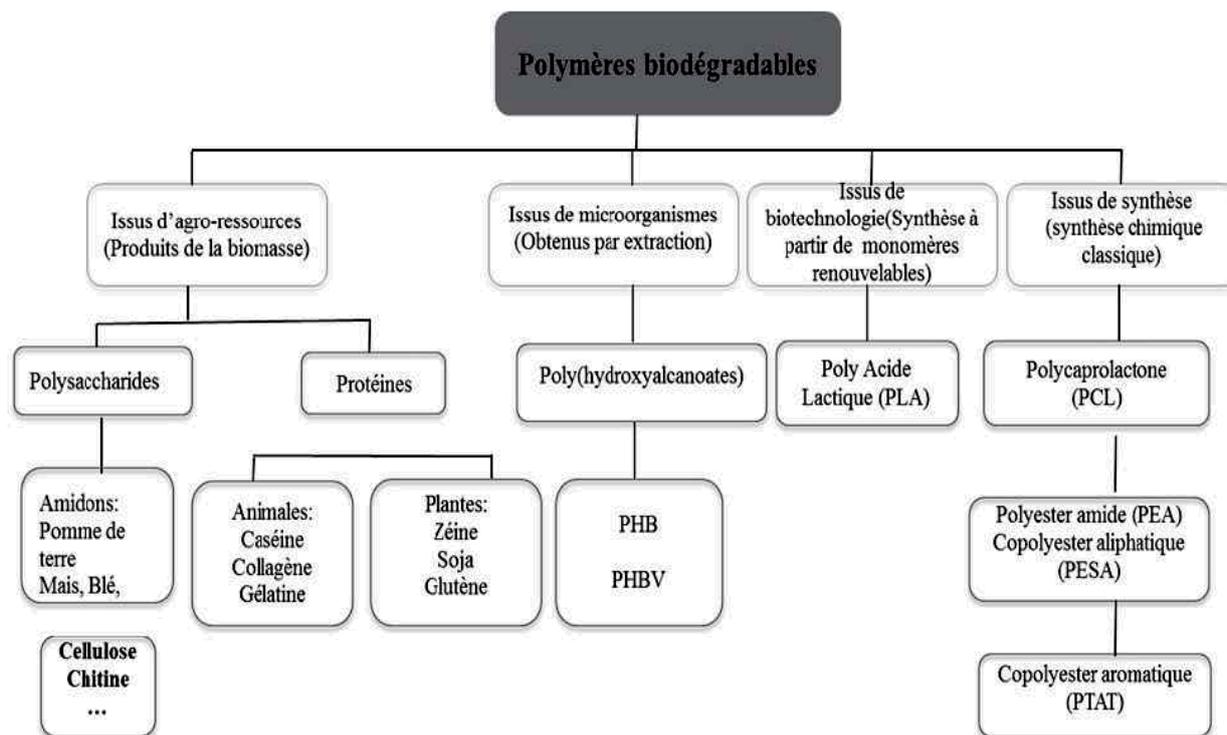


Figure I.2: Classification des polymères biodégradables[12].

Parmi les plastiques issus de ressources renouvelables et biodégradables, l'acide polylactique (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polymères qui suscitent aujourd'hui beaucoup d'engouement. Le PLA est très versatile et peut être utilisé pour de nombreuses applications comme dans le domaine du médical ou de l'emballage grâce notamment à ses propriétés barrières. Les PHA étant une famille de polymères variée, il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques et physiques très diverses selon leur composition chimique. Si les capacités de production du premier sont estimées à être multipliées par 1,5 en 2022, celles du PHA seront multipliées par 3 [11].

I.3 Polyhydroxyalcanoates (PHA)

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont une famille de biopolymères synthétisés par beaucoup de bactéries en tant que granules intracellulaires de stockage de carbone et d'énergie. Les PHA sont principalement produits à partir des ressources renouvelables par fermentation, une large variété d'organismes procaryotiques accumule 30 à 80 % de leur poids cellulaire en PHA. Selon les substrats de carbone et le métabolisme des

microorganismes, différents (homo) polymères, et (Co) polymères, pourraient être obtenus. Le biopolymère principal de la famille des PHA est l'homopolymère de polyhydroxybutyrate (PHB), mais également les différents copolymères (polyhydroxybutyrate-Cohydroxyalcanoates) existent comme polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate (PHBV), polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyhexanoate) (PHBHx), polyhydroxybutyrate-Cohydroxyoctanoate (PHBO), et polyhydroxybutyrate-Co-hydroxyoctadécanoate (PHBOd). En outre, les PHA sont biodégradables et ainsi appropriés par exemple, à l'emballage à court terme, et également biocompatibles donc peuvent être mis en contact avec les tissus vivants. Le PHA peut être dégradé par la dégradation abiotique, c.-à-d., hydrolyse simple de la liaison ester sans exiger la présence d'enzymes et par dégradation biotique durant laquelle les enzymes dégradent les produits résiduels jusqu'à la minéralisation finale [13].

I.3.1 Types de polyhydroxyalcanoates

Les PHAs sont généralement classés dans les courtes longueurs de chaînes (sCL-PHA) et dans les moyennes longueurs de chaînes (mCL-PHA) basés sur les différents nombres de carbones dans les unités de répétition. Par exemple, sCL-PHA contient des unités de répétition de quatre ou de cinq carbones, tandis que le mCL-PHA contient six atomes de carbone ou plus dans les unités de répétition. La nomenclature des PHAs peut encore évoluer pendant que de nouvelles structures continuent à être découvertes. Le polymère principal de la famille des PHAs est l'homopolymère de polyhydroxybutyrate (PHB), la figure I.3 montre la formule brute du PHA où :

$x \geq 1$, et R peut être un hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée.

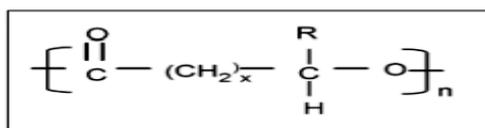


Figure I.3 : Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (homopolymère) [13].

Les principaux membres de la famille d'homopolymères de PHA sont présentés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Principaux familles d'homopolymères des PHA [13].

Nom chimique	Abréviation	Valeur de x	Groupe R
poly (3-hydroxypropionate)	P(3HP)	1	Hydrogène
poly (3-hydroxybutyrate)	P(3HB)	1	Méthyle
poly (3-hydroxyvalerate)	P(3HV)	1	Ethyle
poly (3-hydroxyhexanoate) ou Poly (3-hydroxycaproate)	P(3HHx) ou P(3HC)	1	Propyle
Poly (3-hydroxyhexanoate)	P(3HH)	1	Butyle
Poly (3-hydroxyoctanoate)	P(3HO)	1	Pentyle
Poly (3-hydroxynonanoate)	P(3HN)	1	Hexyle
Poly (3-hydroxydecanoate)	P(3HD)	1	Heptyle
Poly (3-hydroxyundecanoate)	P(3HUD) ou P(3HUd)	1	Octyle
Poly (3-hydroxydodecanoate)	P(3HDD) ou P(3HDd)	1	Nonyle
Poly (3-hydroxyoctadecanoate)	P(3HOD)ou P(3HOD)	1	Pentadecanoyle
Poly (4-hydroxybutyrate)	P(4HB)	2	Hydrogène
Poly (5-hydroxybutyrate)	P(5HB)	2	Méthyle
Poly (5-hydroxyvalerate)	P(5HV)	3	Hydrogène

Un éventail d'homopolymères et de copolymères de PHA ont été produits, dans la plupart des cas à l'échelle de laboratoire. Quelques uns d'entre eux ont attiré l'intérêt des industriels et ils ont été commercialisés.

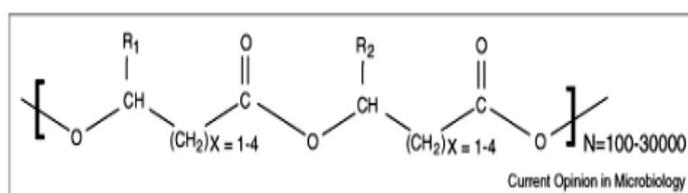


Figure I.4 : Structure chimique des copolymères de PHA [14].

Les copolymères de PHA (figure I.4) varient dans le type et la proportion de monomère, et ils sont en général aléatoire dans l'ordre. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) ou P (3HB-co-3HV) est basée sur un agencement aléatoire de deux

monomères avec R1 = méthyle et avec R2 = éthyle. poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) est constitué de deux monomères avec R1 = méthyle et R2 = propyle. Quelques exemples d'homo et copolymères sont présentés dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Principaux copolymères des PHA [13].

Abréviation	Autre écriture
PHBV	P (3HB-co-3HV)
PHBHx	P (3HB-co-3HHx)
PHBO	P (3HB-co-3HO)
PHBD	P (3HB-co-3HD)
PHBOd	P (3HB-co-3HOd)

I.3.2 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), il a été commercialisé sous le nom commerciale Biopol. Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque, sont reliés par des liaisons ester; l'épine dorsale du polymère est constituée d'atomes de carbone et d'oxygène. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation : de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, de la température de transition vitreuse (Tg) et la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [15]. Le P(3HB-co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que P (3HB), car il est plus souple, plus fort et plus facile à traiter [16]. La structure du PHBV est montrée sur la figure I.5.

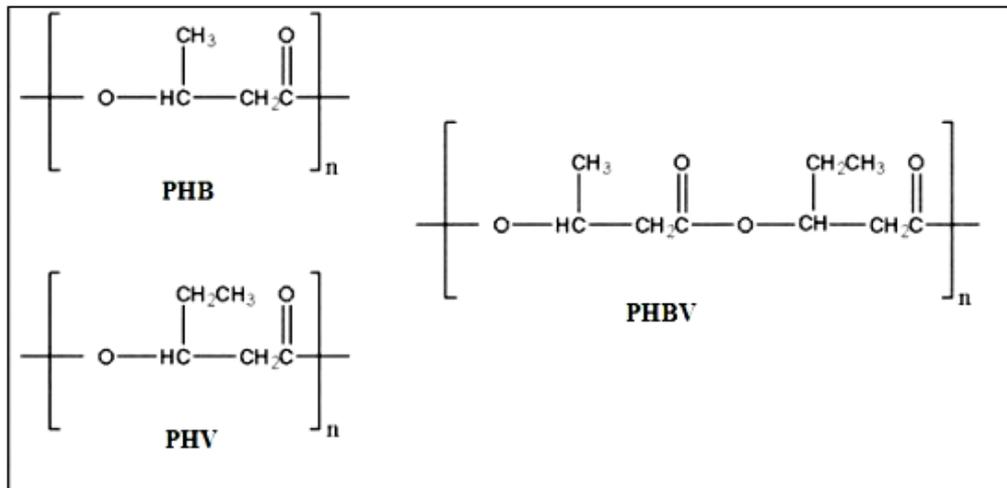


Figure I.5: Structure chimique du PHB, PHV et leur copolymère PHBV [17].

I.3.2.1 Propriétés du PHBV et ses applications

La biocompatibilité du PHBV, c'est-à-dire il peut être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il est aussi biorésorbable, c'est-à-dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicaments) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Voici quelques exemples d'applications médicales : médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes [14].

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, le PHB est un matériau qui possède un module de Young et une résistance mécanique à la rupture proche du PP, mais il reste peu déformable et cassant, l'insertion d'unités 3HV conduit à un changement notable 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 [18].

Le PHBV a 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 [19].

Les PHBV possède des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile. La température de fusion du PHBV diminue en fonction du taux de HV [7].

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 [7].

La température de ramollissement du PHBV est plus faible. Sa grande imperméabilité à l'eau constitue une propriété intéressante dans le domaine de l'emballage. Les propriétés des matériaux peuvent être ajustées en variant les proportions de valérate dans le copolymère PHBV [20]. En effet, une augmentation des proportions de celui-ci permet d'augmenter la résistance aux impacts, ainsi que de diminuer la température de ramollissement, la résistance à la traction et la perméabilité à l'eau [21].

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courant en PHBV comme les couverts, articles ménagers... ont une couleur plaisante et une surface brillante [22].

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 (mélange polymère, incorporation des renforts...) [23].

- **Mélange des polymères a base du PHBV**

Le mélange de polymères est une approche qui permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés recherchées. Dans la littérature scientifique, plusieurs travaux ont été effectués sur des mélanges polymères à base de PHA. **CHIKH et al** [24] ont étudié des mélanges à base de PHBV/PBS préparés pas voie fondue. Les auteurs ont montré que la présence du PBS améliore la stabilité thermique du PHBV.

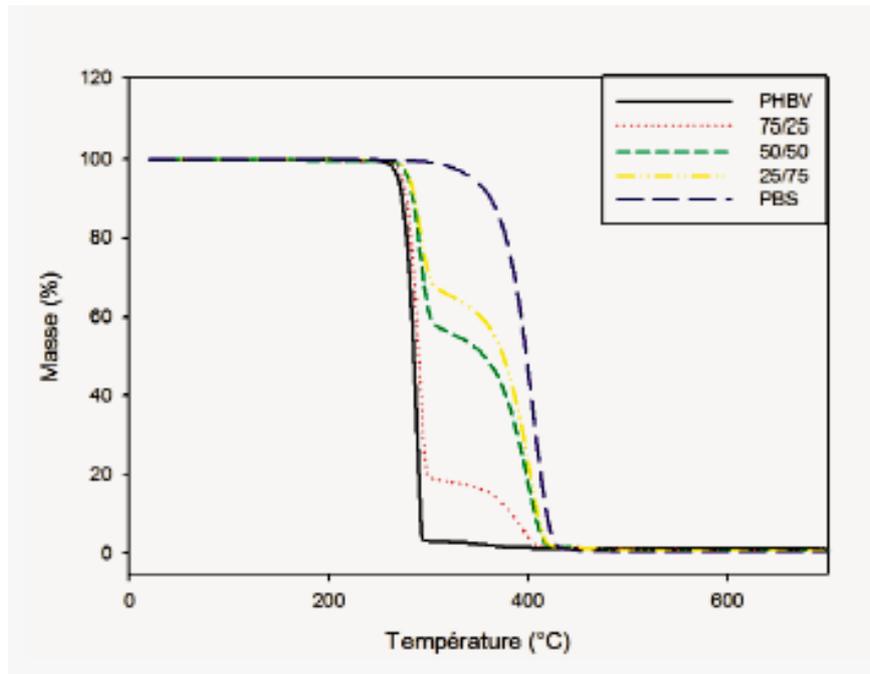


Figure I.6 : Courbes ATG du PHBV [24].

En 2014, **Yu He et al** [23] ont mené une étude sur des fibres préparés à base des mélanges PHBV/PLA destinés pour des applications comme files de sutures médicales. Les auteurs ont évalué les propriétés mécaniques, la dégradation et la biocompatibilité des fibres. La dégradation des fibres après 36 semaines d'implantation a été suivie par le MEB. Après 36 semaines d'implantation, les fibres à base des mélanges PHBV/PLA ont montré excellente biocompatibilité et également une dégradabilité. Les auteurs ont également cité que ces fibres non toxique à base du mélange PHBV/PLA sera une bénéfique pour les éventuels applications médicales.



Figure I.7 : Images sur l'application des fibres à base de PHBV/PLA dans le médicale [23].

Zembouai et al [3] 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 ca 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.

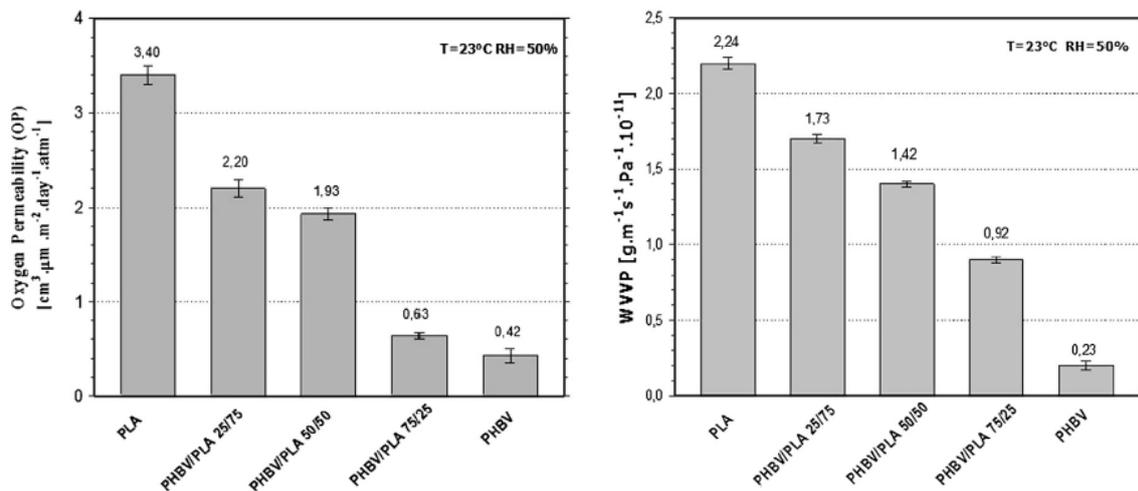


Figure I.8: Les propriétés barrières aux gaz (l'oxygène et la vapeur d'eau) des mélanges à base de PHBV et PLA préparés par voie fondue [3].

Une autre étude qui a été menée par **Bianco et al** [25], ils ont étudié les propriétés des mélanges à base de PHBV et de polyoxyde d'éthylène (POE) préparés par electrospinning à différentes compositions massiques. Les mélanges présentent un module de traction entre 40 et 50 MPa, qui est inférieur à celui du PHBV pur (80 MPa). Les résultats rapportés ont montré une diminution de la résistance à la traction en fonction de la fraction du POE qui passe de 1,8 MPa pour le PHBV pur à 0,4 MPa pour le mélange PHBV/POE 50/50.

- **Elaboration des nanobiocomposites à base du PHBV**

Le terme nanobiocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Différentes argiles sont utilisées telle que : les nanosphères, les nanotubes, les nanofeuillets pour améliorer les propriétés du PHBV.

Dans la littérature scientifique, des travaux ont été rapportés sur l'étude des nanobiocomposites à base de PHBV préparés par voie solvant.

Zhang et al [26], ont étudié la structure et les propriétés des nanobiocomposites PHBV/OMMT. Les nanobiocomposites ont été élaborés par voie solution en ajoutant 1, 3, 5 et 10% en masse d'OMMT au PHBV dissout dans du chloroforme et les solutions obtenues ont été exposées à un traitement par ultrason. Ces conditions ont conduit à des structures intercalées mises en évidence par DRX. Des agrégats d'argile ont été formés lors de l'augmentation du taux d'argile à savoir 10% en masse. L'étude de la cristallisation du PHBV/OMMT a montré que l'OMMT agit comme agent nucléant au sein de la matrice PHBV, et qu'une augmentation de la vitesse de cristallisation conduit à la formation de cristaux plus ordonnés [44]. Avec l'augmentation de la teneur en OMMT, la forme cristalline prédominante du PHBV a été déplacé de la forme cristallisée vers la forme cristalline nucléé.

Une étude sur les nanobiocomposites PHBV/argiles a été menée par **Lim et al** [27]. Ils ont utilisé la voie solution pour obtenir des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 15A à différents taux (3, 6 et 9% en masse). L'analyse DRX a révélé l'obtention d'une structure intercalée, atteignant une distance interfoliaire de 34,8 Å avec 9% en masse de C25A. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a indiqué une augmentation de la température de début de perte en masse qui a été attribuée à la bonne dispersion de la nanocharge au sein de matrice PHBV.

Par contre, plusieurs études ont été menées sur la caractérisation des nanobiocomposites à base de PHBV/argiles préparés par voie fondue. Cette méthode est de plus en plus utilisée, car elle est plus respectueuse à l'environnement et plus répandue dans l'industrie.

Choi et al [28], ont décrit la microstructure ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B à faible teneur en argile (< à 3% en C30B) préparés par voie fondue. La DRX et le MET ont clairement confirmé l'obtention

d'une structure intercalée. Cette structure a été formée grâce aux fortes interactions des liaisons hydrogène du PHBV avec les groupements hydroxyles de la C30B. De plus, l'analyse ATG révèle une augmentation de la température de dégradation, elle est de 10°C pour le nanobiocomposites à 3% en masse de C30B comparée au polymère vierge. Ce résultat est attribué à la bonne dispersion des couches de silicates de C30B au sein de la matrice PHBV et celle-ci ont agit comme barrière contre la pénétration de l'oxygène et des gaz de combustion. L'analyse des propriétés mécanique a montré que les argiles peuvent également agir comme un agent de renforcement efficace. Le module de Young a augmenté de 480 à 790 MPa, ceci est expliqué par la force des liaisons entre le PHBV et C30B.

Kennouche et al [29], ont également étudié des nanobiocomposites élaborés par voie fondue à base de PHBV/HNT avec un compatibilisant de type PHBV-g-MA. Les thermogrammes DSC et ATG ont indiqué que l'effet émulsionnant de PHBV-g-MA n'a eu aucune influence significative sur les propriétés thermiques et la cristallisation du PHBV. La présence de HNT dans la matrice PHBV a conduit à une amélioration des propriétés mécaniques.

Tableau I.3 : Valeurs du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT [29].

Formulations	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PHBV	3300 ± 33	32,0± 0,7	1.9± 0,09
PHBV/2,5HNT	3441 ± 40	32,9 ± 0,4	1,8 ± 0,11
PHBV/5HNT	3670 ± 49	31,9±0,56	1,6± 0,14
PHBV/10HNT	3880 ± 30	32,4±0,74	1,4± 0,04

Mualla et al. [30], ont préparé des nanobiocomposite à base de PHBV/HAP à différent taux de charges préparés par voie fondue. Ils ont montré que la présence des nanoparticules d'hydroxyapatite (HAP) dans la matrice PHBV a conduit à une amélioration de la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PHBV.

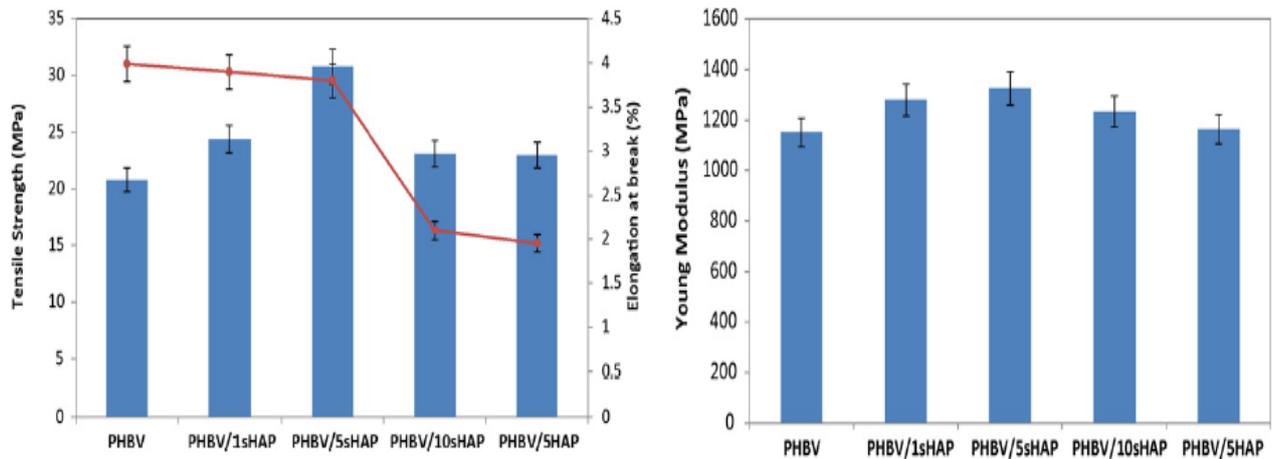


Figure I.9 : Evolution des propriétés mécaniques des nanobiocomposites PHBV/HAP [30].

Maiti et al. [31], ont préparé des nanobiocomposites à base de PHBV et deux types d'argiles organophile (MMT-C18 et fluoromica) à des taux de charge variant de 2 à 4% en masse, par extrusion. L'analyse mécanique dynamique a révélé un meilleur effet de renforcement du fluoromica comparé à celui de MMT-C18. Le module de conservation augmente avec la teneur en nanocharge. Toutefois, celui du nanobiocomposite PHBV/fluoromica est plus élevé. Les auteurs ont expliqué ce comportement par la dégradation PHBV en présence de la MMT-C18, due à la présence des sites aluminium (Al) dans les couches inorganiques qui catalysent l'hydrolyse des liaisons esters du PHBV, contrairement au fluoromica qui contient des sites magnésium (Mg). Les études de biodégradation ont mis en évidence cette différence, puisque le taux de biodégradation avec la MMT-C18 est plus élevé que celui du nanobiocomposite chargé avec le fluoromica.

Javadi et al., 2011 [32] ont étudié l'effet combiné de l'incorporation d'un polymère hyperbranché (HBP), d'un compatibilisant (poly (anhydride maléique-alt-1-octadécène) (PA)) et de deux argiles différentes (montmorillonite organiquement modifiée (C30B) et les nanotubes d'halloysite (HNT, de Sigma-Aldrich) sur les propriétés mécaniques, et thermiques du PHBV. Selon les analyses par diffraction des rayons X et les observations par microscopie électronique en transmission, la C30B présente une combinaison de structure exfoliée et intercalée pour les deux systèmes nanocomposites PHBV-12 % HBP contenant 2 % en masse de Cloisite 30B. Les images TEM (microscopie électronique à transmission) montrent une dispersion uniforme des nanotubes d'HNT dans la matrice PHBV.

Lojz anzlovar et al. [33] ont travaillé sur des nanocomposites à base de poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate) et de ZnO (nanosphère) , préparés par voie fondue. Les micrographies MEB ont montré que les nanocharges de ZnO formaient des agrégats de

taille comprise entre 0,5 et 15 μm dans la matrice PHBV. Par conséquent, la transparence des nanocomposites PHBV/ZnO a considérablement diminué même à la plus faible concentration de nZnO (0,1 % en masse).

Dans notre travail, on va étudier les effets des fibres d'attapulgite sur les propriétés de PHBV préparés par voie fondue.

I.4 Attapulgite

En 1935, JACQUES DE LAPPARENT a proposé pour la première fois le nom d'attapulgite pour le faciès typiquement terreux découvert et exploité à Attapulgis (U.S.A) d'où le nom d'attapulgite attribué à ce type de Palygorskite. Dans la littérature on emploie le mot Palygorskite comme étant un synonyme de l'attapulgite. Ce sont des silicates aluminomagnésiens, dans lesquels l'aluminium et le magnésium sont en proportions à peu près égales. Ils présentant un aspect fibreux parfois visible à l'œil nu, dans les attapulgites à faciès cartonné ou asbestiforme [34].

N.B) : On note aussi que l'industrie des argiles a rassemblé quant à elle, les termes de sépiolite et attapulgite, sous le nom des Hormites [34].

I.4.1 Structure de la famille de la Palygorskite :(cas de l'attapulgite)

D'après MEUNIER 2003, la structure cristalline des minéraux de la famille de la Palygorskite (cas de l'attapulgite) diffère de celle, des Phyllosilicates de type 1:1, 1:2, 2:1. En effet leur couche octaédrique est discontinue, car les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qui sont formés en partie par les couches des oxygènes continus sont périodiquement orientés pointe en haut, puis pointe en bas par groupe de quatre (04). De ce fait, les tétraèdres forment des rubans similaires à ceux des amphiboles (Figure I.10) liés à la couche octaédrique discontinue ayant une structure de base formée par 05 octaèdres [34].

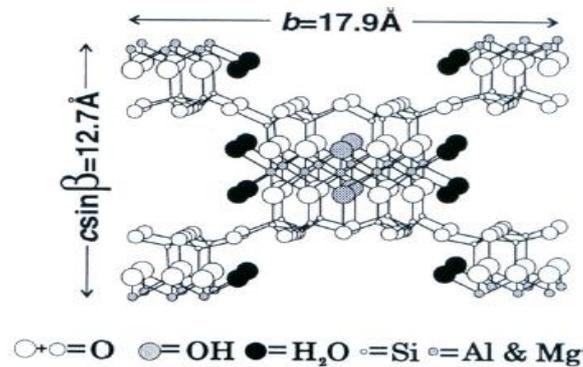


Figure I.10: Structure cristalline de l'attapulgite [35].

L'allongement des rubans dans la direction parallèle à la dimension de la maille allongée confère aux cristaux de ce groupe une apparence fibreuse ou en lattes. (Figure I.11)

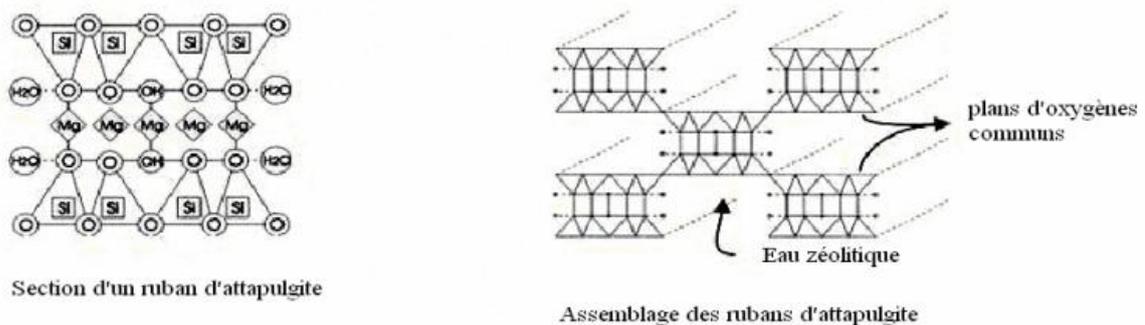


Figure I.11: Aspect fibrique de l'attapulgite [34].

Boudriche et al. [36] ont étudié à basse température, le traitement thermique de l'argile attapulgite provoque une perte de masse due à l'élimination des molécules d'eau liées, zéolitiques et cristallisées. A haute température, il y a une jonction de particules jusqu'à la fusion totale des fibres de l'attapulgite. Cette transformation réduit considérablement le volume du réseau poreux, ce qui entraîne une baisse de la valeur de la surface spécifique et entraîne des changements importants dans les propriétés texturales, structurales et superficielles de l'attapulgite brut.

I.4.2 Formule chimique de l'attapulgite

La palygorskite (Pal) est un type d'argile ayant une teneur en structure tridimensionnelle et morphologie fibreuse unique, présentant une stabilité chimique et

thermique, un rapport d'aspect élevé, une grande surface spécifique (150-200m²/g), et une résistance mécanique [34].

La formule chimique de la palygorskite est rapportée sous la forme $[(Mg,Al,Fe)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4] \cdot 4H_2O$; la structure argileuse est composée d'unités octaédriques et tétraédriques de silicates qui forment des canaux interconnectés de dimensions $3,7 \times 10,6$ °A. Les substitutions d'atomes de Si par des atomes d'Al dans les unités tétraédriques fournissent à l'argile une capacité d'échange cationique (CEC) allant de 20 à 30 meq/100 g. Ces intéressantes suggèrent que la palygorskite peut être utilisé comme nanocharge polymère, bien qu'il soit principalement utilisé comme support de catalyseur ou comme matériau adsorbant [34].

I.4.3 Propriétés de l'attapulgite

- **Propriétés microscopiques**

Quelque soit le faciès des échantillons microscopiques, l'attapulgite présente au microscope électronique l'aspect de petites fibres rigides ayant 50 à 100 Å de large, leur longueur est de l'ordre du micron [34].

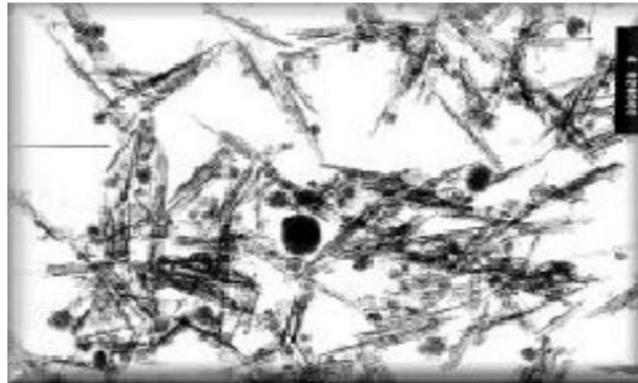


Figure I.12: Echantillon d'attapulgite vu au MEB (Géorgie USA) [34].

- **Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange des cations de l'attapulgite est de l'ordre de 20 meq / 100g d'argile [34].

- **Pouvoir agglomérant**

L'attapulgite a la propriété d'encastrement dans l'enchevêtrement de ses fibres les particules d'autres substances pulvérulentes conduisant ainsi à des structures relativement stables surtout en présence d'eau. C'est pour cette raison que cette argile est largement utilisée comme agglomérant de granulés notamment dans le domaine des engrais [34].

- **Pouvoir absorbant et adsorbant**

Les argiles à structure fibreuse (Attapulгите) développent de remarquables propriétés d'absorption et d'adsorption vis-à-vis de l'eau, ainsi que vis-à-vis d'un certain nombre d'autres substances liquides ou gazeuses. L'attapulгите dont l'importance de sa surface spécifique qui peut atteindre 100 à 400 m² /g se traduit par une grande capacité d'absorption, elle peut absorber jusqu'à 110 de son poids en eau, ce qui justifie son utilisation en tant que litières pour animaux domestiques, supports dans les produits phytosanitaires et d'agents actifs des pansements gastriques en pharmacie [34].

I.4.4 Nanobiocomposites à base d'Attapulгите

Dans la littérature, il existe plusieurs travaux sur des nanocomposite à base d'attapulгите/polymère.

Zhiqin Peng et al. [37] ont étudié l'effet de l'attapulгите sur les propriétés mécaniques des nanocomposites de poly (alcool vinylique) /attapulгите. Des essais mécaniques ont montré que, par rapport aux PVA pures, le module, la résistance à la traction sont grandement améliorés pour les nanocomposites PVA/ATP.

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques des nanocomposites PVA et PVA/ATP [37].

Sample	<i>R</i> ^a	Initial Modulus (cN/dtex)	Tensile Strength (cN/dtex)	Work to Break (cN/dtex)	Elongation at Break (%)
PVA fibers	1	0.4	0.5	65.9	343.9
	2	4.0	1.7	216.1	209.4
	3	7.6	3.6	173.2	70.6
	4	13.3	5.7	48.8	19.9
PVA/AT fibers	1	0.7	0.4	64.1	300.2
	2	15.1	1.9	244.1	214.2
	3	79.8	4.4	195.1	66.8
	4	85.9	6.9	131.2	27.0

^a Draw ratio.

Zhiguo Qi et al. [38] ont également travaillé sur la caractérisation de nanocomposite poly (butylène succinate) renforcés par l'attapulгите. Les résultats de cette étude montrent une amélioration des propriétés physico-chimiques de PBS dues aux interactions de liaison hydrogène entre la surface de l'ATP et la matrice PBS. Les résultats FT-IR, MEB et rhéologiques ont confirmé les interactions entre le PBS et l'ATP, ce qui a permis une

dispersion uniforme de l'ATP dans la matrice PBS et une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.

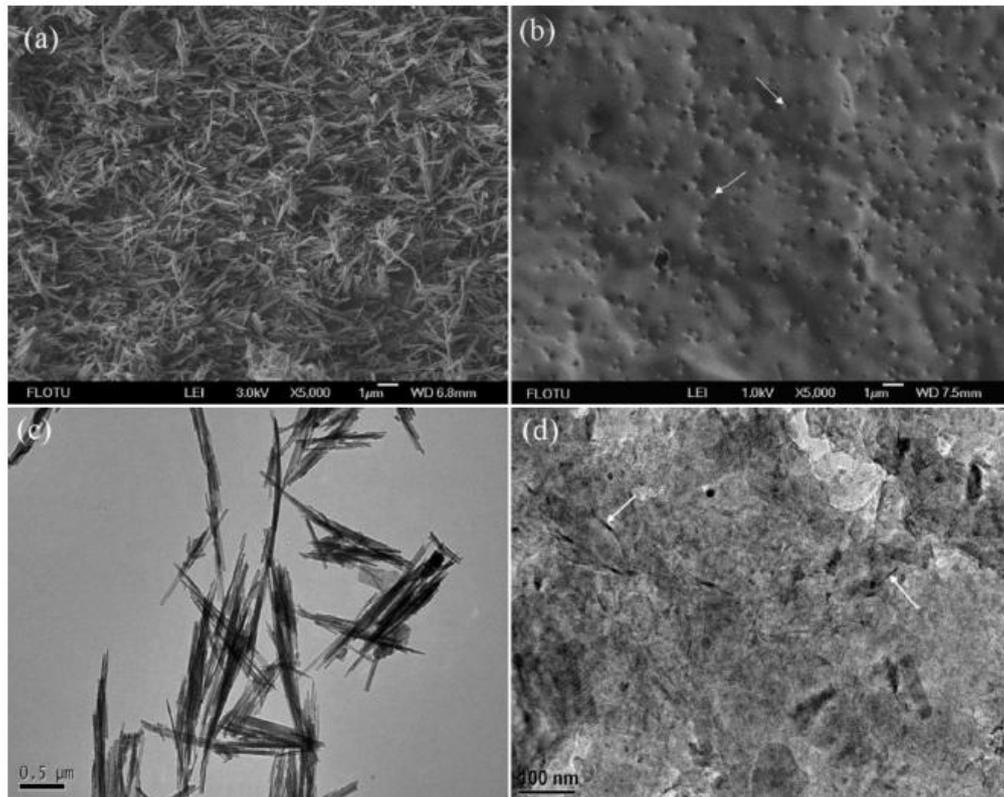


Figure I.13 : Images MEB de l'ATP (a), de la surface fracturée de PBS/ATP (b), image MEB de l'ATP (c) et du nanocomposite PBS/ATP (d) [38].

Liang Shen et al. [39] ont mené une étude sur la relation structure-propriétés de nanocomposites de polyamide-6/attapulгите. Ils ont constaté qu'une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites et ce résultat pourrait être due à la bonne adhérence interfaciale entre la matrice polyamide-6 et les fibres de silicate ou à la restriction de la mobilité moléculaire des segments polymères près de la surface du silicate.

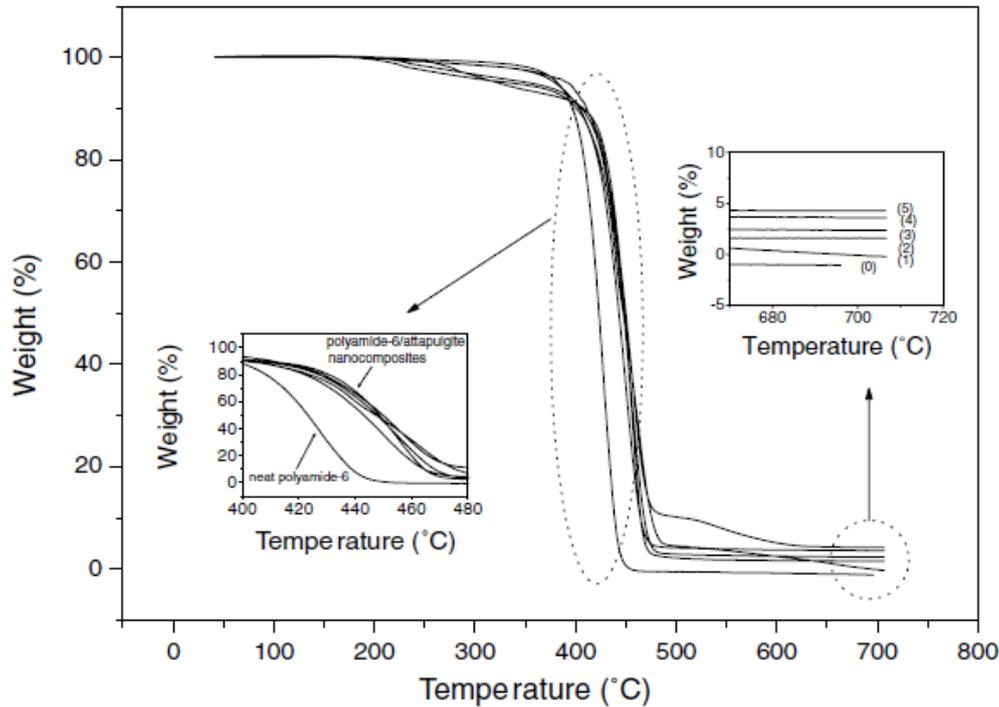


Figure I.14: Courbes ATG de PA-6 avec des différents taux de charge d'attapulgite [39].

Chen et al. [40] ont étudié la cristallisation et les propriétés mécaniques des nanocomposites PBS/attapulgite, préparés par voie fondue. Le bromure d'hexadecyltrimethyl ammonium a été utilisé pour modifier l'attapulgite. Les résultats ont montré que la modification de l'attapulgite améliore sa dispersion dans la matrice PBS. L'auteur a noté que l'ajout de la charge non modifiée augmente le nombre de sphérolites et diminue leur taille ce qui indique que celle-ci joue le rôle d'agent nucléant. Ils ont aussi observé que cet effet nucléant est affaibli par la modification de la charge. Par ailleurs, le module d'Young passe de 434 à 562 MPa avec l'ajout de 4 % d'attapulgite et une valeur de 730 MPa est enregistrée avec l'ajout de la même quantité de charge modifiée.

Par contre, dans la littérature scientifique, il n'y a pas de travaux sur des systèmes à base PHBV/ATP.

Chapitre II

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et techniques expérimentales utilisées au cours de notre travail. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les différents procédés des nanobiocomposites et de mise en œuvre. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisations utilisées au court de l'étude.

II.1 Matériaux utilisés

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

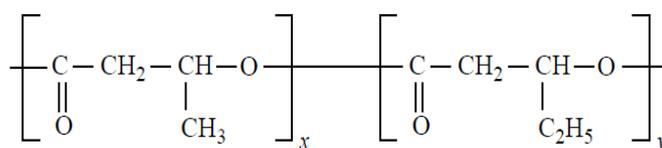
Le PHBV utilisé est de grade ENMAT Y1000P produit par TiananBiologicMaterial (Chine) sous le nom commercial Enmat®. Ce grade se présente sous forme de granulés bruns et renferme des additifs comme des stabilisants thermiques et des agents nucléants[41-42]]. Le PHBV Y1000P contient 8 % en mol d'unité hydroxyvalérate (HV). Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau II.1.



Figure II.1: Granulés de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P [3,43].

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité à 190°C et 2,16 Kg (g/10 min).	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse (°C)	1-5
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	200 000

**Figure II.2:** Structure chimique de PHBV [41].

II.1.2 Attapulgite

L'attapulgite utilisé dans cette étude provient de la région de Ghoufi, au nord-est de l'Algérie. L'attapulgite brut a d'abord été broyé grossièrement et tamisé afin d'obtenir une fraction granulométrique inférieure à 20 µm, ce qui a facilité les analyses, les mesures et les traitements à l'échelle laboratoire. Palygorskite et attapulgite sont synonymes du même minéral de silicate de magnésium-aluminium hydraté. Le nom préféré spécifié par le Comité international de la nomenclature est palygorskite, mais le nom attapulgite est si bien ancré dans les milieux commerciaux qu'il continue à être utilisé par de nombreux producteurs et utilisateurs [35].

Selon Bradley, la structure de l'attapulgite appartient à la classification des phyllosilicate 2:1, dans laquelle les feuilles de silice tétraédrique sont périodiquement

inversées par rapport aux bases tétraédriques (figure II.3). En raison de cette inversion, les feuilles octaédriques sont périodiquement interrompues et les cations terminaux doivent compléter leurs sphères de coordination avec les molécules d'eau. Cette structure confère au matériau une morphologie fibreuse [35].

Tableau II.2: La composition élémentaire de l'attapulgite.

%masse	ATP brute
O	53,13
Si	19,47
Ca	6,5
C	5,83
Mg	5,20
Al	4,90
Cl	0,20
Na	0,27

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'attapulgite est illustré à la figure II.3. La crête de réflexion caractéristique principale à $2\theta \sim 8,4^\circ$ est attribuée au plan de base (110). D'autres réflexions à $13,8^\circ$, $19,8^\circ$ et $26,5^\circ$, correspondant au plan (200), (040) et (400) dans la structure de l'attapulgite, peuvent également être détectées [44].

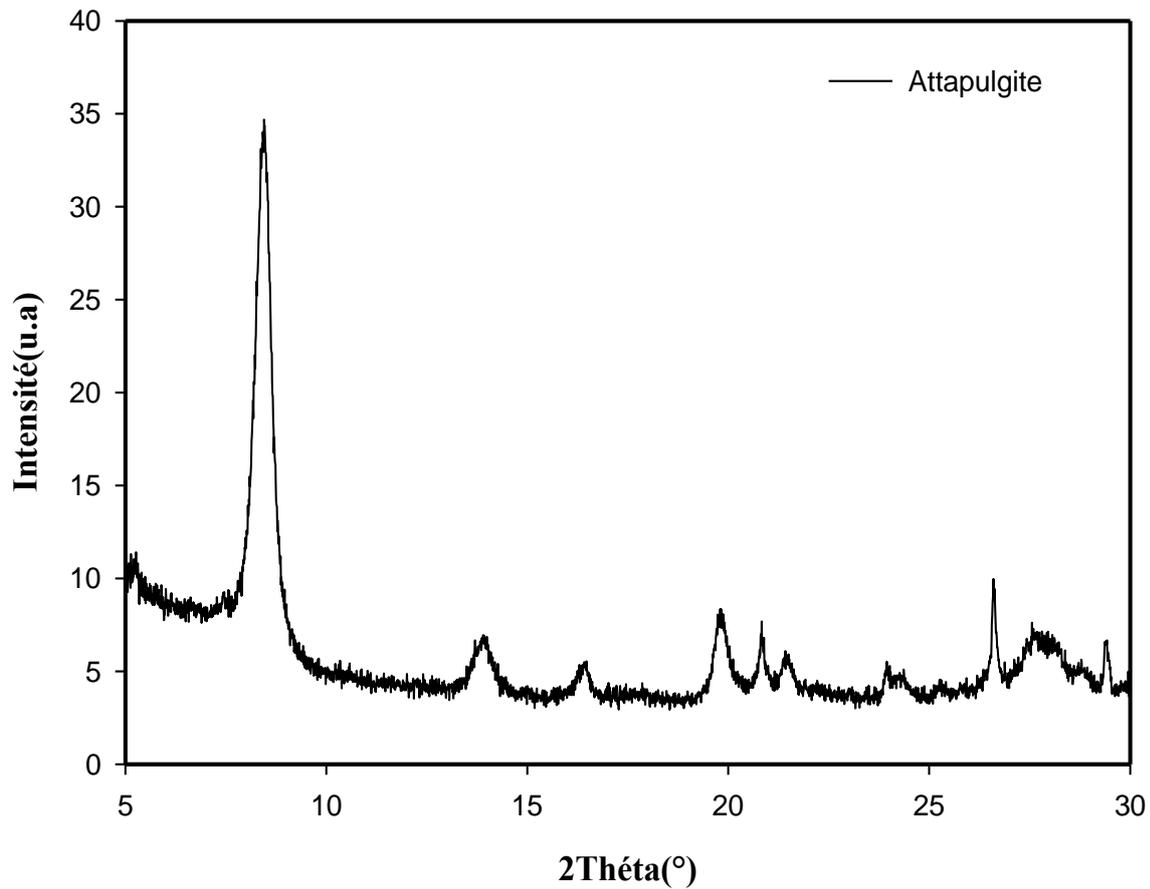


Figure II.3: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'attapulgite [44].

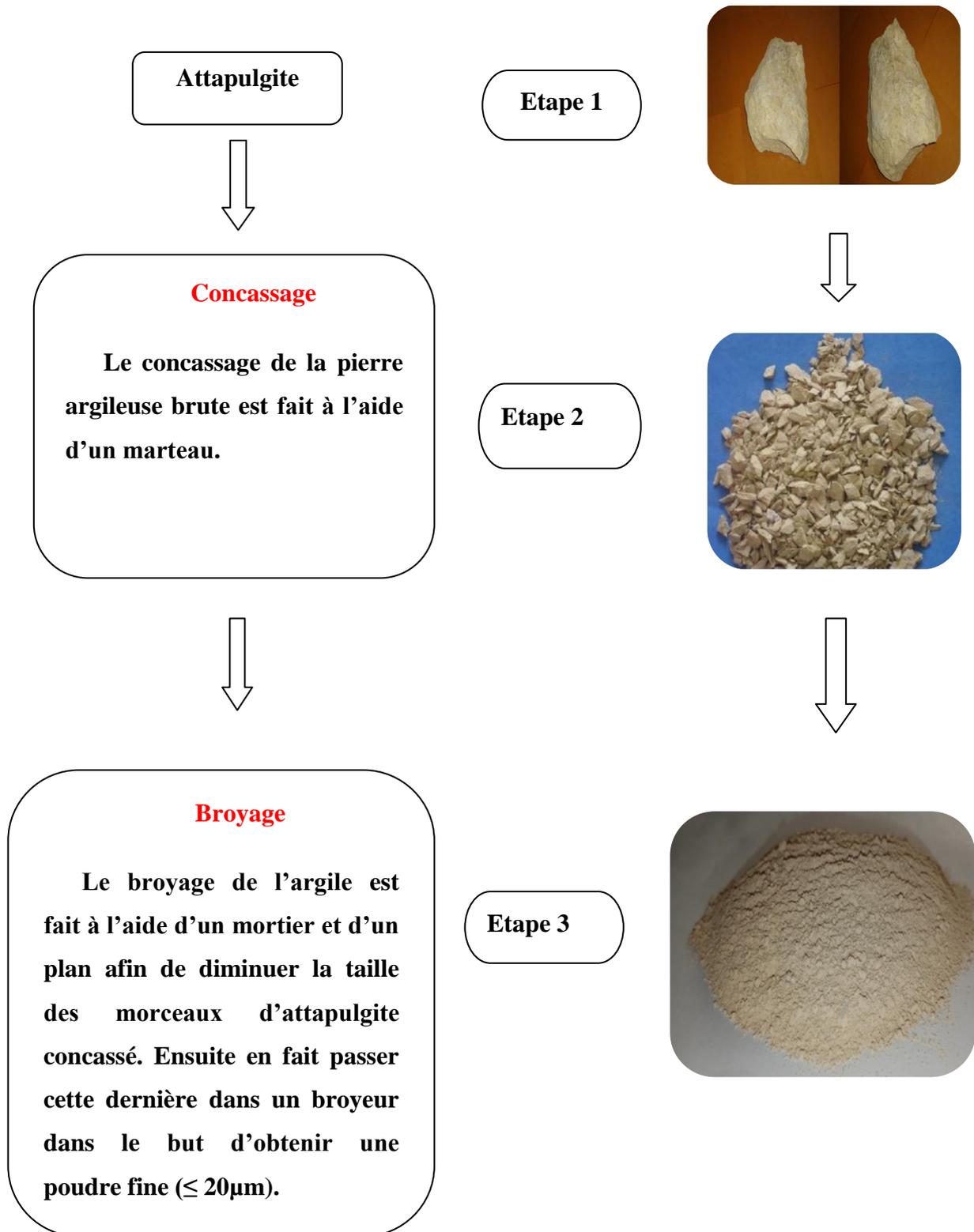


Figure II.4: Echantillonnage de l'attapulгите[45].

II.2. Produit chimique

❖ Chloroforme

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

Tableau II.3: Principales caractéristiques du chloroforme.

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

II.3. Elaboration des formulations PHBV et de nanobiocomposites PHBV/Attapulgite par extrusion

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



Figure II.5: Mini-extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005.

Le polymère ainsi que la nanocharge (PHBV, ATP), sont préalablement étuvés pendant 24h à une température de 80°C, sont mélangés manuellement puis introduits dans la mini-Extrudeuse d'une contenance de 12g, pendant 5min, à une température de 180°C et une vitesse de rotation de 50 tr/min. La fraction massique d'argile utilisée est fixée à 3 % et 5%.

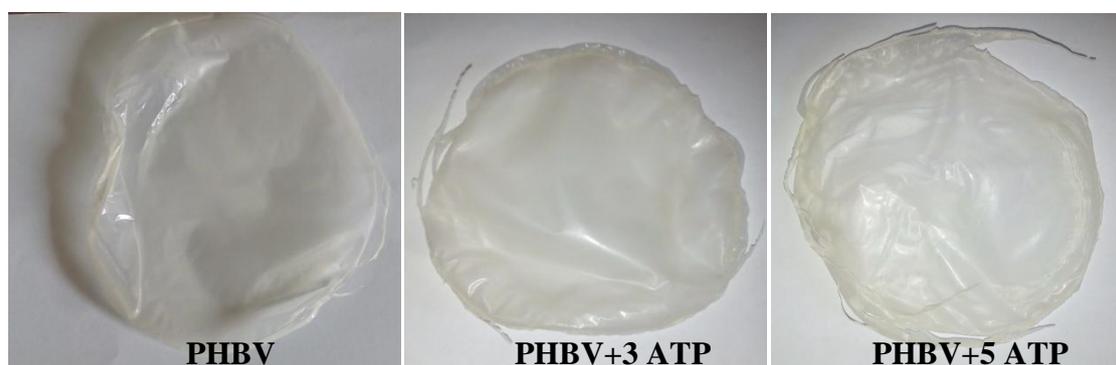
Tableau II.4 : Code et composition massique des différentes formulations préparées.

Formulation	PHBV (%)	ATP (%)
PHBV	100	/
PHBV /3ATP	97	3
PHBV/5ATP	95	5

II.4 Préparation des films à base du PHBV/ATP par voie solvant

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

- 2g de PHBV est dissout dans 50ml de chloroforme en maintenant une agitation à une température de 40°C pendant 24h ;
- Le mélange est versé dans des boites pétries et laissée sécher à température ambiante pendant 24h, puis en récupère les films, qui sont placées en étuve à une température de 60°C pendant une nuit. Le même procédé est suivi pour la préparation des nanobiocomposite chargé a 3 et 5% en masse, ces films sont utilisés dans le cadre des analyses IRTF et UV-Visible.

**Figure II.6:** Films de PHBV et ATP préparés par voie solvant.

II.5 Préparation de pastille pour analyse IRTF

La charge sous forme de poudre est préparée sous une pression de l'ordre de 70KN d'un mélange constitué de 80% de KBr et de 20% de l'échantillon à caractériser.

II.6 Techniques de caractérisation

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

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transforminfraredspectroscopy) est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau.

Le principe de cette technique qualitative s'appuie sur l'illumination d'un polymère par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière. Ainsi, en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymères [56].

L'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert :

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

Avec :

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

L (m) : longueur du trajet optique ;

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

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU FTIR-8400S en mode absorbance, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹, et un nombre de scans de 16, dans la région 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹, l'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films.

II.6.2 Spectroscopie UV-visible

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

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm).

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 800-200 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films [47].

II.6.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (OU SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de tous les matériaux, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle de microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar), les échantillons peuvent être massif, de dimension allant de quelque nm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus prélevement industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est générale simple [43].

L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films de mélange PHBV et PHBV chargé de l'attapulgite à l'aide d'un appareil de marque QUANTA 200 FEG (FEI Company). La surface fracturée des échantillons dans l'azote liquide est mise dans la position parallèle au faisceau d'électrons.

II.6.4 Analyses thermiques

II.6.4.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de mettre en évidence les changements endothermiques (fusion), exothermiques (cristallisation) et les variations de capacité calorifique (transition vitreuse). Ces propriétés ont été caractérisées grâce à un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Pyris-1 Diamond de Perkin Elmer.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque METTLER de type DSC 822 sous un flux d'azote dans l'intervalle de température allant de -40 à $+200$ °C. Les échantillons ont une masse moyenne d'environ 10 mg. La vitesse de chauffage est de 20 °C/min. Le protocole expérimental est constitué de deux chauffes de -60 à 200 °C et d'un refroidissement de 200 °C à -40 °C, à la Vitesse de 20 °C/min [6].

Le taux de cristallinité du PHBV dans le cas des nanocomposites PHBV/attapulgite et dans les mélanges est déterminé selon l'équation (1) :

$$X_{c(\text{PHBV})} (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 * (1-\phi)} \times 100 \quad [44].$$

ΔH_m est l'enthalpie de fusion (J/g), ΔH_0 représente l'enthalpie de fusion théorique de 100% PHBV, égale à 146 J/g, et ϕ correspond à la fraction en poids des nanocharges d'argile ATP dans les nanocomposites[44].

II.6.4.2 Propriétés thermiques par Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type SETARAM TGA 92, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 150 à 200 mg est introduite dans un creuset en platine. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à 600°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min[48].

II.6.5 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées en mode dynamique à l'aide d'un rhéomètre dynamique de cisaillement en rotation (Rheometer Anton Paar MCR 301). Les mors sont de géométrie plan/plan de diamètre 25 mm en mode oscillatoire à 180°C, ce qui permet d'évaluer les propriétés viscoélastiques tels que les modules de conservation et de perte, et la viscosité complexe. La déformation imposée est de 2%. Elle est déterminée de façon à rester dans le domaine linéaire lors du balayage en amplitude. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C sous forme de disque d'environ 1,5 mm d'épaisseur. La viscosité complexe et le module élastique G' ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,1 Hz [49].

Chapitre III

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur la caractérisation de PHBV et des nanobiocomposite (PHBV/ATP chargés à 3% et 5% massique en ATP), élaborés par voie fondue par les techniques d'analyses suivantes:

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ;
- Spectroscopie UV-visible ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ;
- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) ;
- Mesures rhéologique.

III.1.Caractérisation de l'attapulgite

III.1.1.Structure chimique par IRTF

La figure III.1 présente le spectre infrarouge de l'attapulgite (ATP)

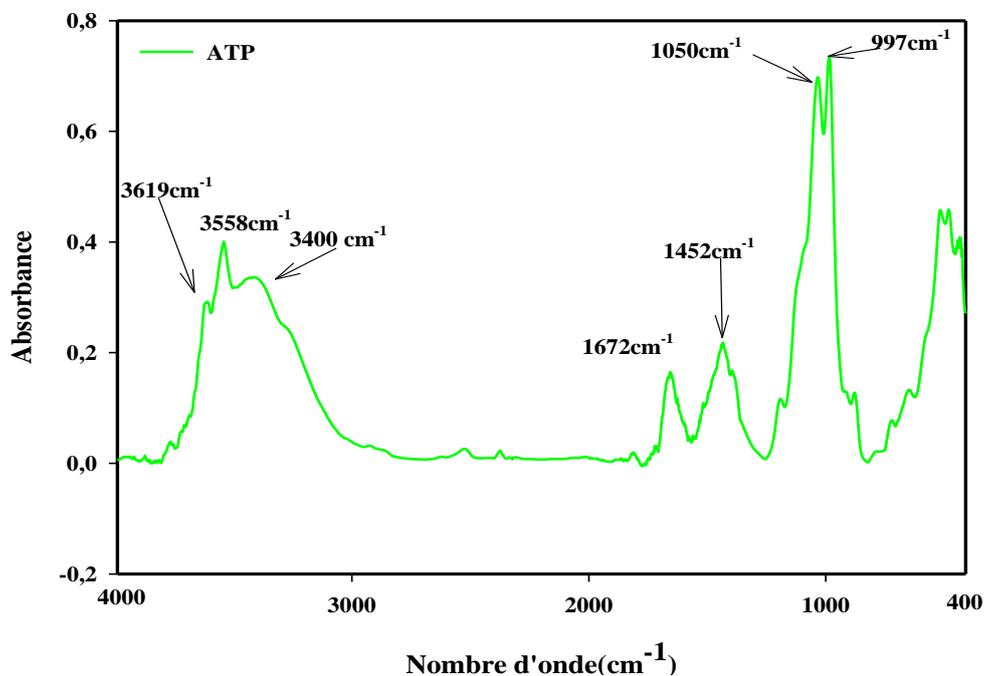


Figure III.1 : Spectre IR-TF de l'attapulgite.

- Le pic situé à 3619 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison OH de la molécule Mg-OH des unités dioctaédriques.
- Le pic à 3558 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation de l'eau coordonnée.
- La bande à 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'eau absorbée et zéolitique.
- La bande à 1672 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations de flexion OH de l'eau coordonnée, absorbée et zéolitique.
- Les pics à 1050 et 997 cm^{-1} correspondent aux liaisons Si-O[50].

III.1.2. Morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.2 présente Les micrographies en MEB de l'ATP.

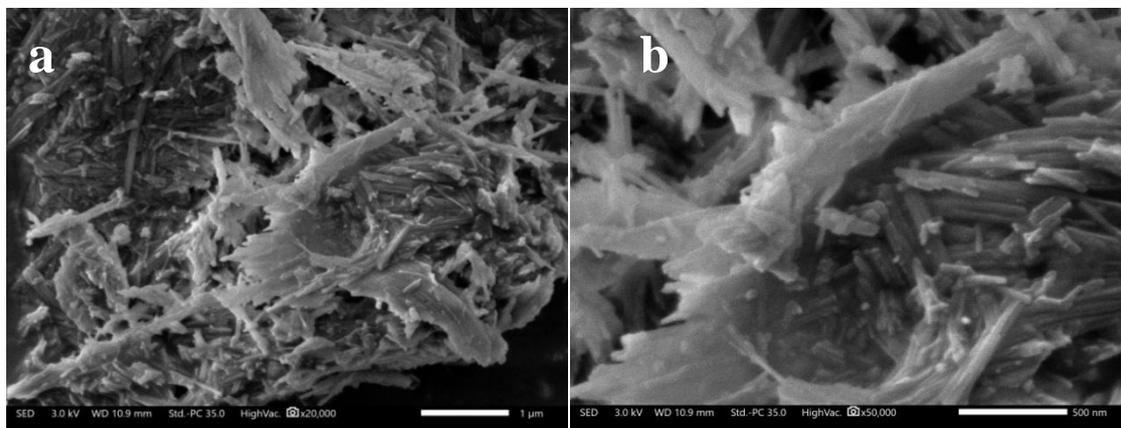


Figure III.2:Micrographies en MEB de l'attapulгите.

D'après la figure III.2, l'attapulгите présente des particules de forme d'aiguilles qui confirment la morphologie fibreuse de l'argile [45].

III.1.3. Stabilité thermique par ATG

Les figures III.3 (a) et III.3 (b) présentent les thermogrammes ATG et DTG, respectivement. On remarque que l'attapulгите subit trois pertes de masse. Les pertes de masse se situent respectivement dans les plages de température suivantes : $60\text{-}175\text{ °C}$, $175\text{-}300\text{ °C}$ et $300\text{-}530\text{ °C}$. La première perte de masse est assez rapide, correspond à l'élimination de l'eau liée (en surface) et l'eau zéolitique (située dans les canaux). La deuxième perte d'eau correspond à l'élimination totale de l'eau zéolitique. Lorsque la température augmente, elle provoque un départ lent de l'eau cristallisée (coordonnée aux cations situés le long des feuilles octaédriques) avec une évolution vers une structure à chevrons. [36].

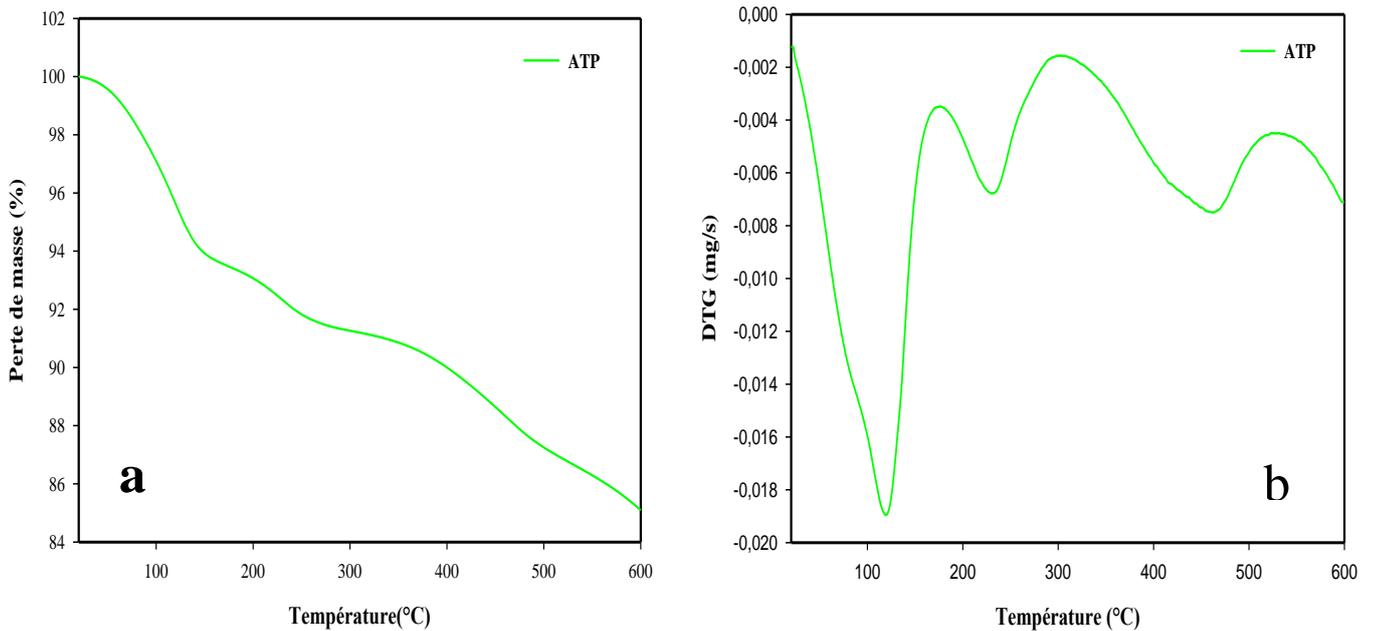


Figure III.3: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de l'attapulгите.

III.2. Caractérisation des nanobiocomposites PHBV/ATP

III.2.1. Structure chimique par IR-TF

- **PHBV**

La figure III.4 présente le spectre IRTF de PHBV. Le spectre du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment [51-52]:

- Un pic assez étroit situé à 3452 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de La liaison -OH ;
- Une série de bandes avec des pics centrés à 2994 cm^{-1} , 2942 cm^{-1} et 2895 cm^{-1} ; attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation symétrique du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3 ;
- Une bande très intense centrée à 1752 cm^{-1} attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters ;
- Une très large bande avec des pics à 1471 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} et 1302 cm^{-1} correspondants respectivement aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement C=O des esters, à la vibration de la liaison C-O-H ;
- Une série de pics entre 1000 cm^{-1} et 800 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C .

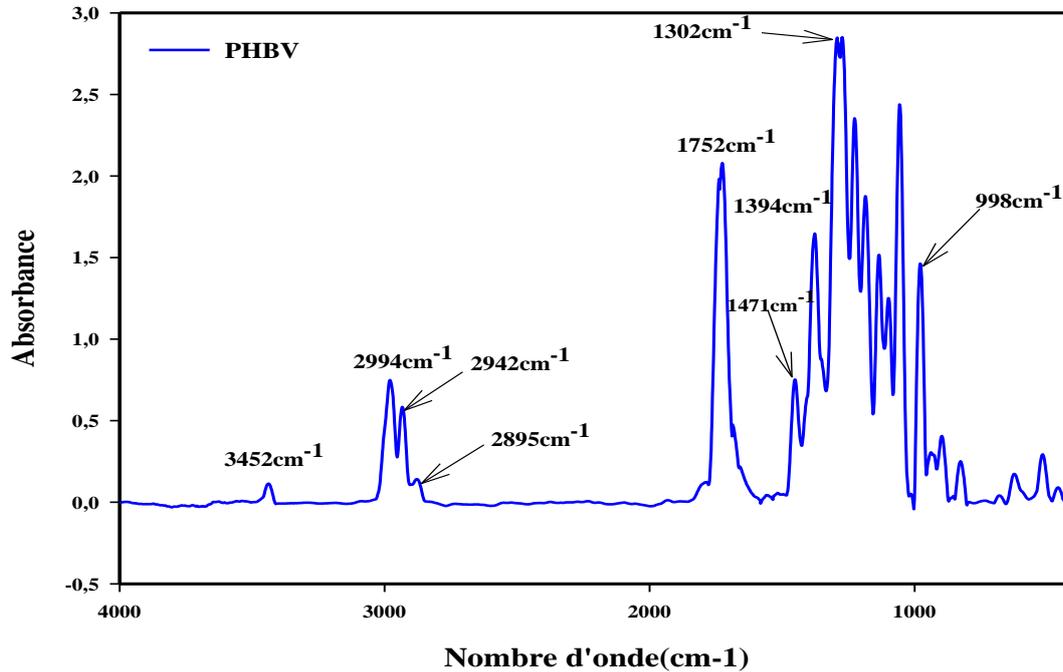


Figure III.4: Spectre IRTF du PHBV.

- **Nanobiocomposite PHBV /ATP à différents taux de charge**

La figure III.5 présente les spectres IRTF de PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP, respectivement.

Les spectres IR-TF enregistrés sur les films nanobiocomposites, montrent une grande similitude avec celui du PHBV. En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présence. Ceci est montré en figure III.5, figure III.6 et figure III.7 qui correspond aux spectres enregistrés respectivement sur les échantillons nanobiocomposites PHBV/ATP (chargés à 3 et 5% en masse).

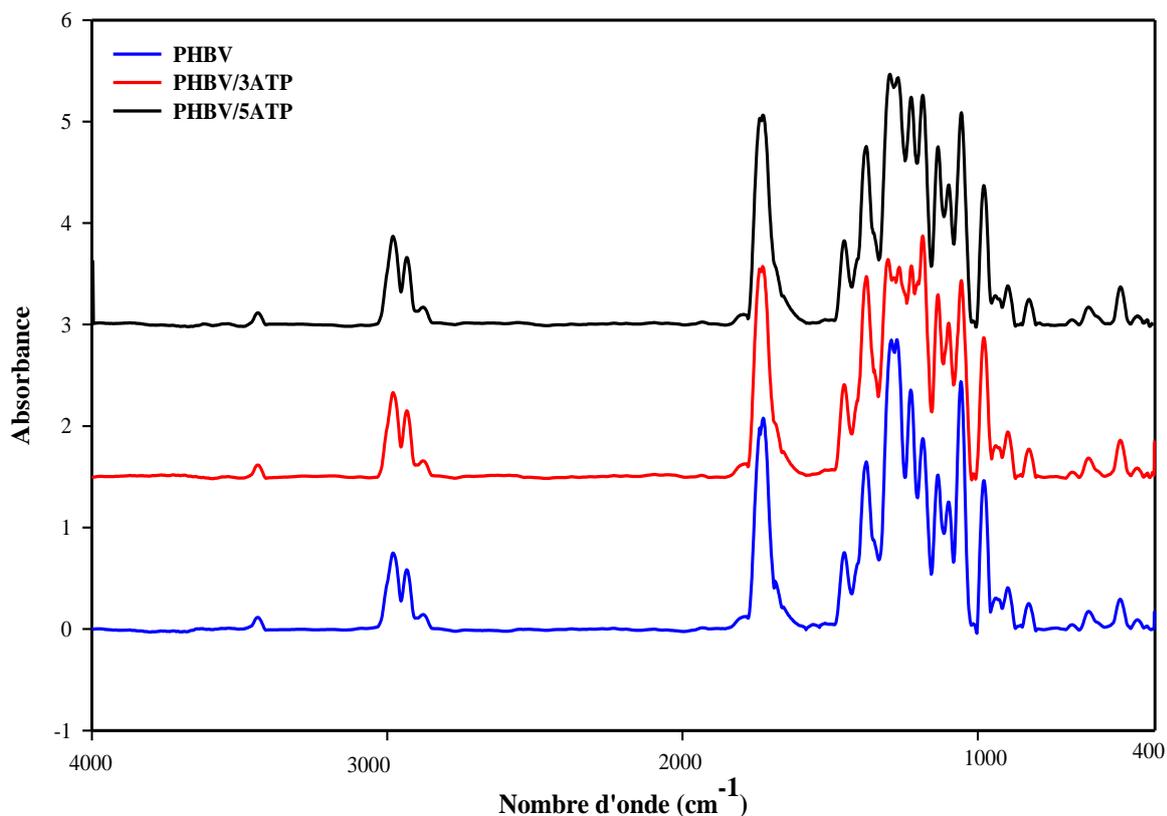


Figure III.5: Spectres IRT-F du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

La comparaison des différents spectres de nanobiocomposites PHBV/ATP avec celui du PHBV révèle que la position des bandes d'absorption en présence de l'attapulgite n'est pas modifiée. Cependant, on observe des bandes d'intensité plus élevée pour les films nanobiocomposites PHBV/ATP à différents taux de charge. Les résultats IR-TF montrent aussi que les bandes d'absorption augmentent régulièrement avec le taux de charge. En général, l'ajout de la charge n'influence pas trop sur la structure chimique du PHBV.

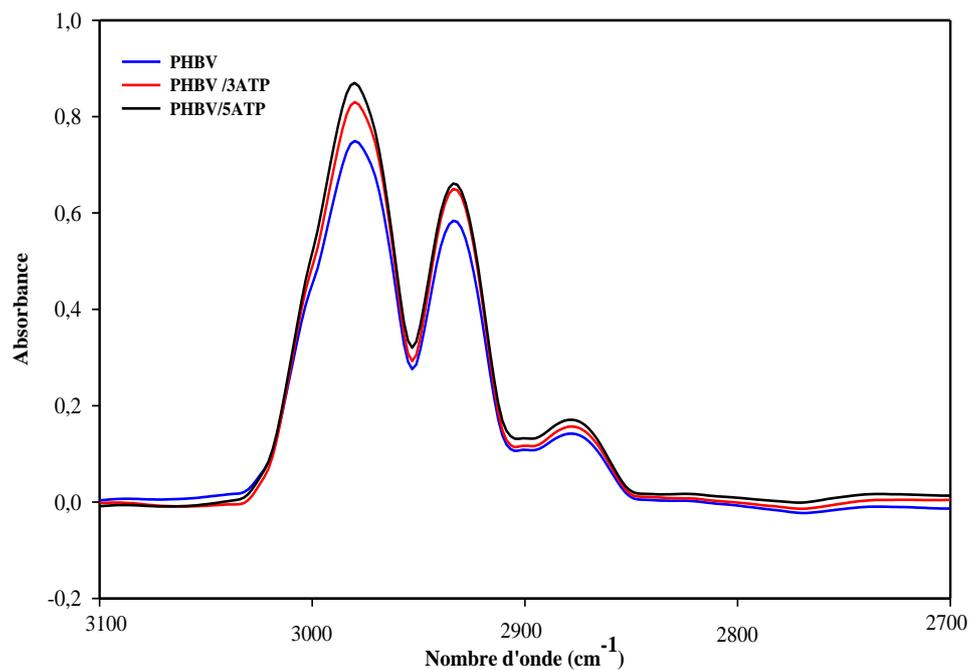


Figure III.6: Spectres IR-TF du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP dans la région 2700 - 3100 cm⁻¹.

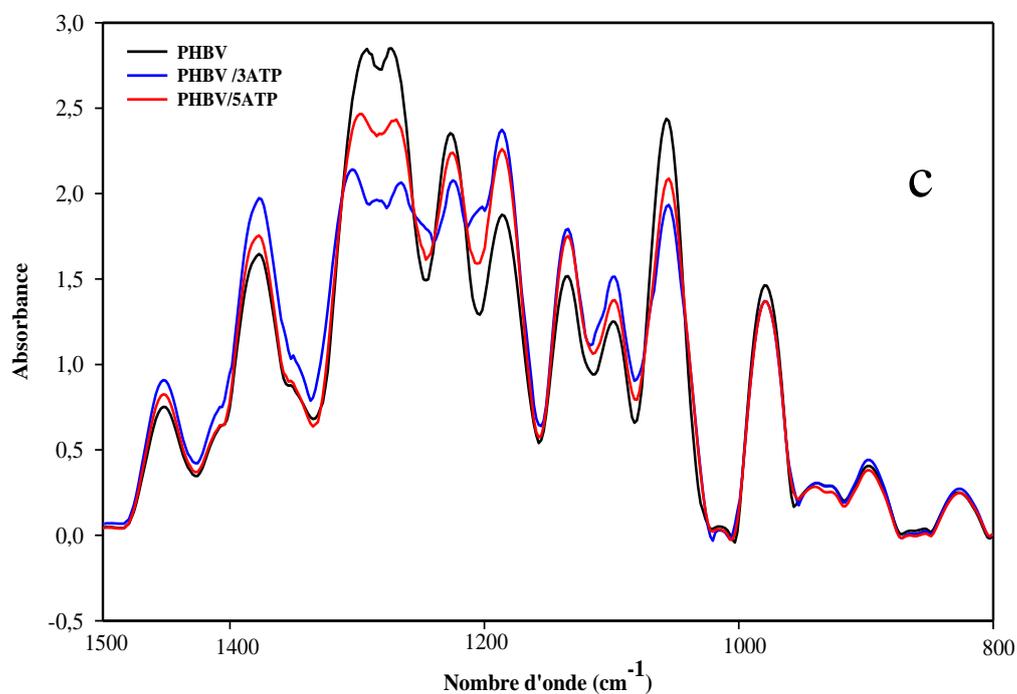


Figure III.7: Spectres IR-TF du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP dans la région 800 - 1500 cm⁻¹.

III.2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

La figure III.8 présente les spectres UV-Visibles du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/ATP à 3 et 5 % en masse d'ATP.

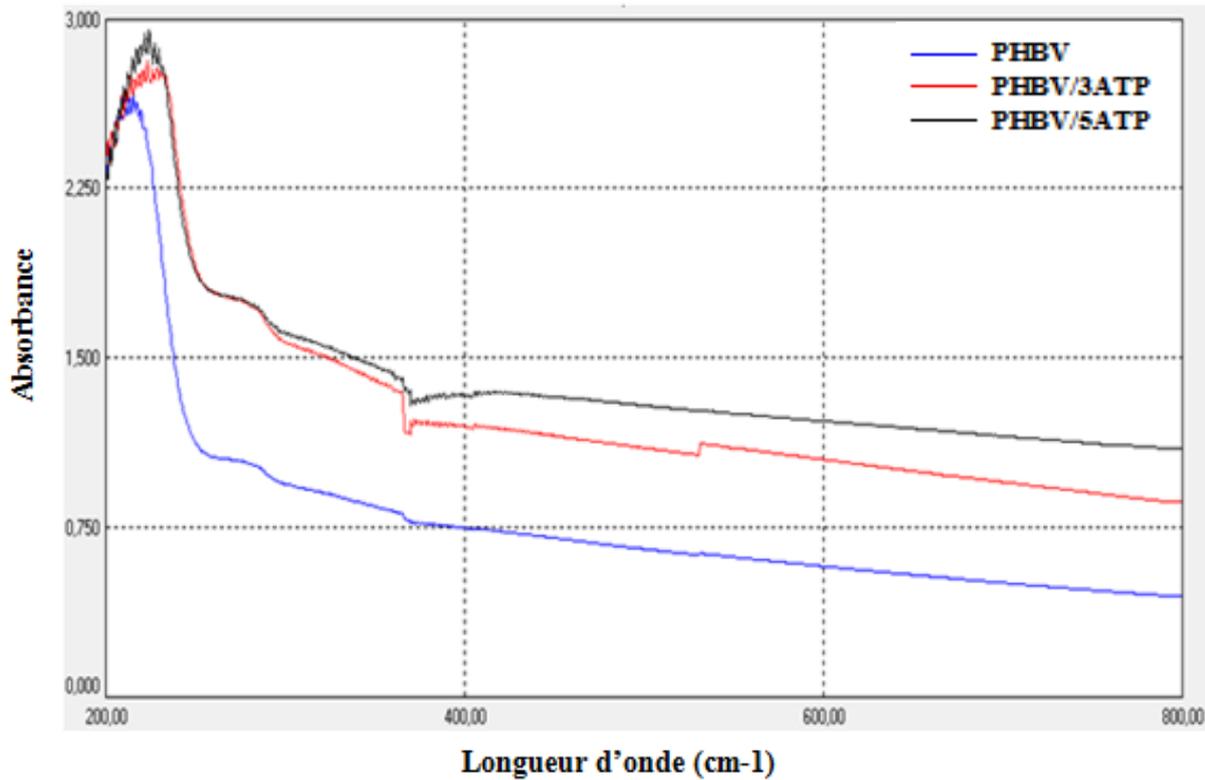


Figure III.8: Spectres UV-visibles du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

Le PHBV présente une bande d'absorption autour de 215 nm, cette bande est attribuée à la transition électronique des groupements carbonyles (C=O) des esters [53-54]. De plus, on remarque que l'intensité de cette bande augmente avec l'incorporation de l'attapulгите, ce résultat peut être attribué aux interactions polymères/charge. En outre, comme les absorbances enregistrées dans le cas des nanobiocomposites PHBV/ATP dans le domaine du visible [400-800 nm] sont plus élevées par rapport au PHBV. On peut dire que la transparence des films nanobiocomposites PHBV/ATP est moins par rapport à celui du PHBV. En conséquence, la présence de l'attapulгите rend le PHBV moins transparent. De plus, la transparence diminue en augmentant le taux de charge.

III.2.3. Morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures III.9 (a), (b) et (c) montrent les micrographies de la surface fracturée du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/ATP à 3 et 5% en masse de l'attapulgite, respectivement.

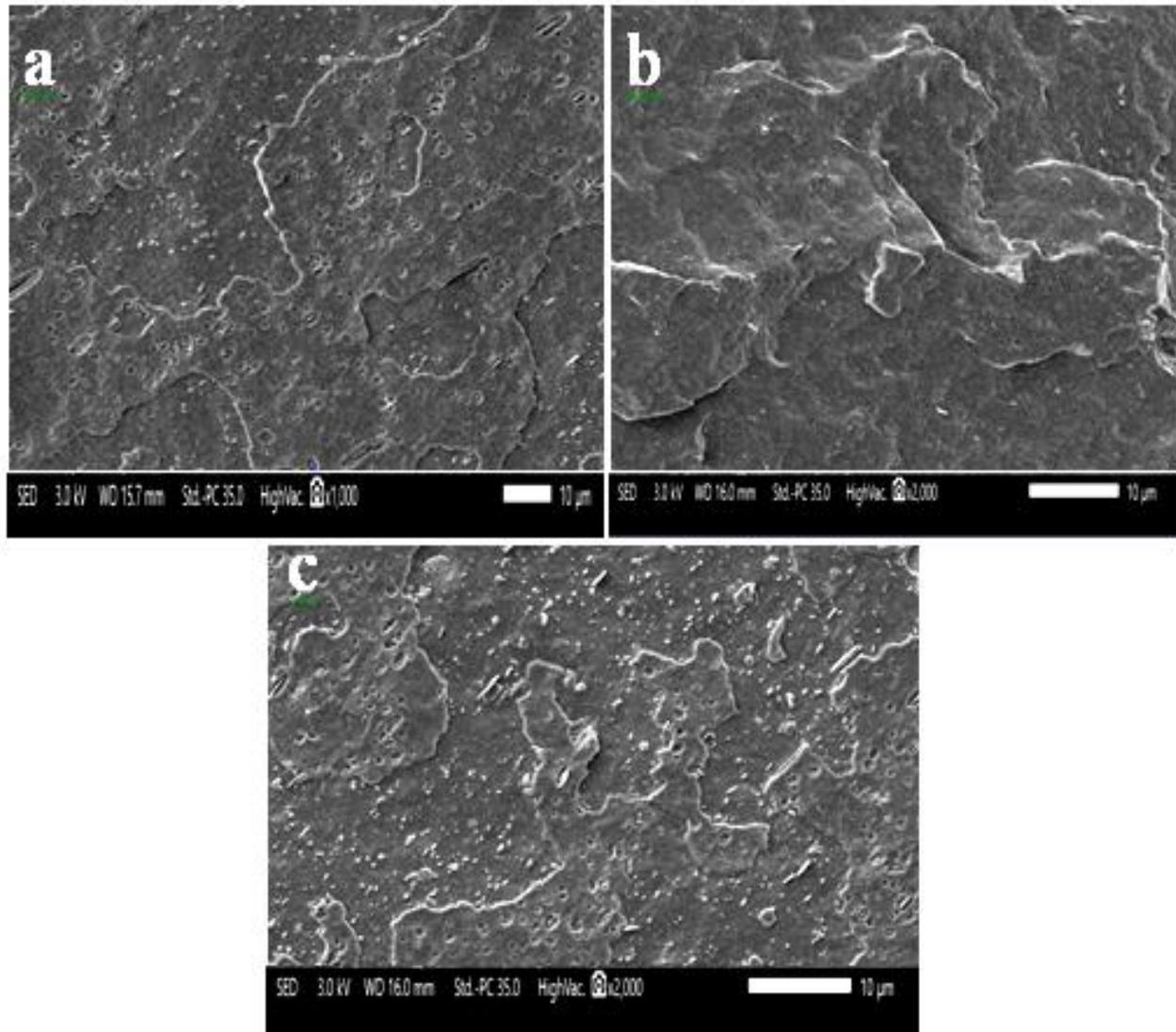


Figure III. 9 : Micrographies en MEB de surfaces fracturées de (a) PHBV, (b) PHBV/ 3ATP, (c) PHBV/5ATP.

Le PHBV présente une surface homogène et irrégulière (figure III.9 (a)). Cette irrégularité est due à sa nature semi-cristalline. En outre, on observe la présence de quelques particules blanches dues aux agents nucléants et stabilisants contenus dans ce grade de PHBV [55].

Les micrographies des surfaces fracturées (figure III.9 (b) et (c)) des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP, montrent une dispersion homogène de l'attapulgit au sein de la matrice polymère avec apparition de quelques agrégats à 5 % de taux de charge.

III.2.4. Propriétés thermiques des nanobiocomposites PHBV/ATP par DSC

Les Figures III.10 et III.11 présentent les thermogrammes DSC enregistrés au cours du refroidissement et du deuxième chauffage pour le PHBV et nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

Les thermogrammes relatifs au PHBV indiquent la présence d'un seul pic de fusion et de cristallisation vers 171.67°C et 116 °C, respectivement. La même allure est observée dans le cas des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP. Les valeurs de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c), enthalpie de fusion (ΔH_m), température de cristallisation (T_c) et de fusion (T_m), température la transition vitreuse (T_g) et le taux de cristallinité (X_c) sont résumés dans le tableau III.1.

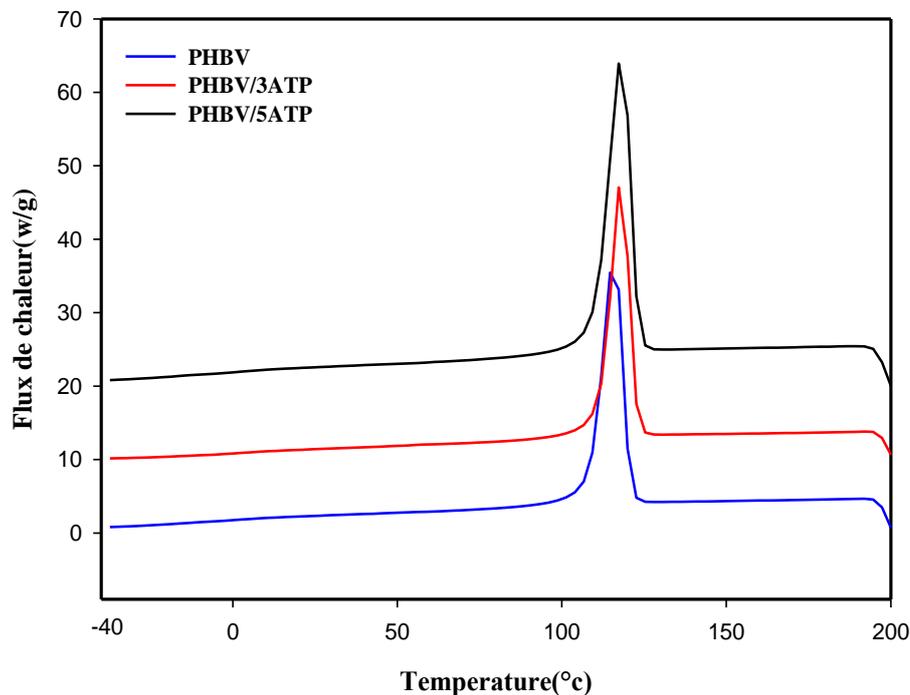


Figure III. 10 : Thermogrammes DSC du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP au cours de refroidissement.

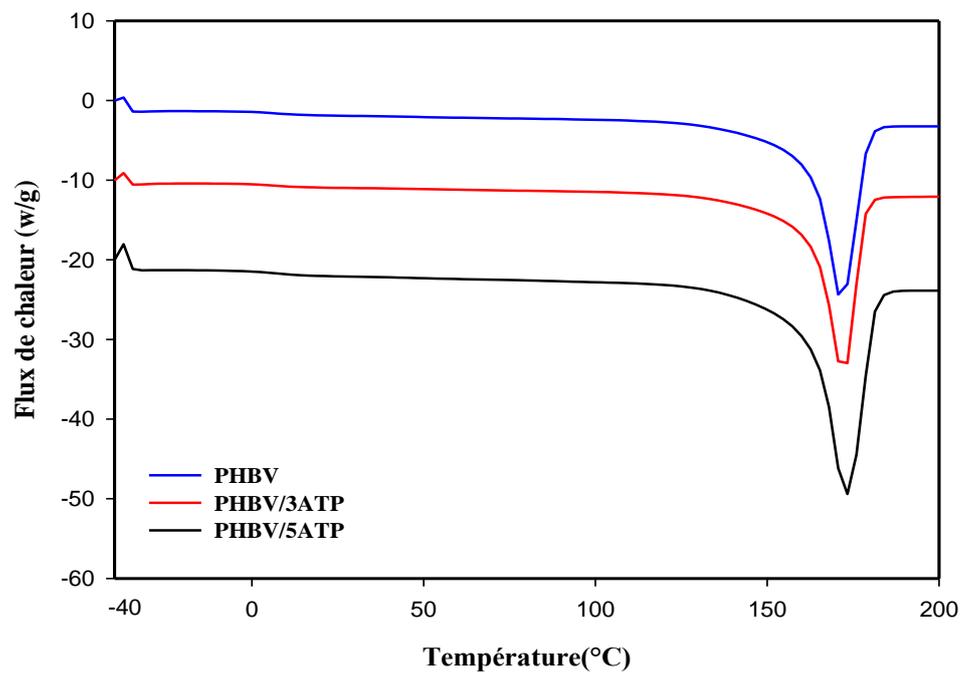


Figure III. 11 : Thermogrammes DSC du PHBV , PHBV/3ATP et PHBV/5ATP au cours de deuxième chauffage.

Tableau III. 1 : Résultats DSC du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

Formulation	T _f (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	ΔH _f (J/g)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PHBV	171.67	116	4.88	92.57	84.61	63.40
PHBV/3ATP	172.00	118	3.62	90.21	82.07	63.69
PHBV/5ATP	172.67	118	3.79	83.90	76.82	60.49

Les résultats du tableau III.1 indique que la présence des fibres d'attapulгите ne semble pas modifier la température de cristallisation du PHBV, la température de fusion, la température de transition vitreuse du PHBV, les enthalpies de fusion et de cristallisation. De plus, on remarque que la cristallinité des nanobiocomposites reste presque inchangé avec l'incorporation de 3% ATP et diminue légèrement à 5% ATP et cela est probablement dû a un effet de confinement et d'un encombrement stérique qui restreint la croissance des sphérolites [24].

III.2.5. Stabilité thermique des nanobiocomposites PHBV/ATP par ATG

Les figures III.12 et III.13 présentent les thermogrammes ATG et DTG du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP, respectivement. Le PHBV subit une perte de masse en une seule étape dans l'intervalle de température allant de 260 à 290 °C [56].

Le pic de la courbe DTG qui correspond à la température à laquelle on enregistre le maximum de perte de masse, donne une valeur de 285,9°C (voir le tableau III.2). D'autre part, on constate qu'il reste environ 1,3 % de la masse initiale du PHBV à la température de 600 °C. Cette masse résiduelle correspond vraisemblablement aux agents nucléants que contient le PHBV.

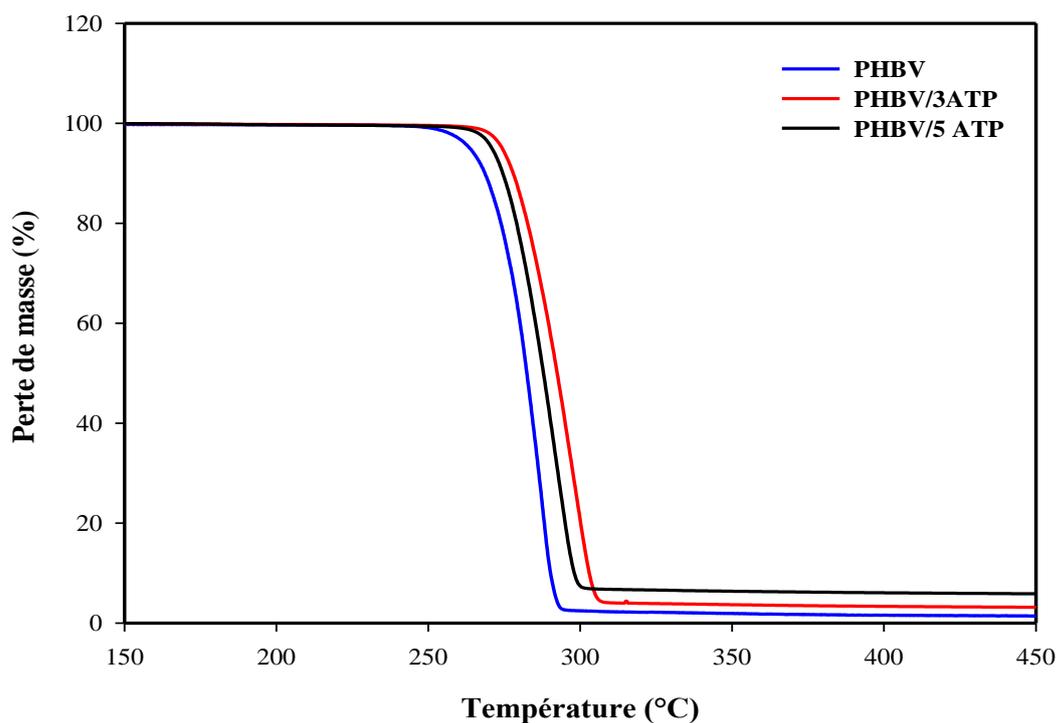


Figure III.12: Thermogrammes de perte en masse PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

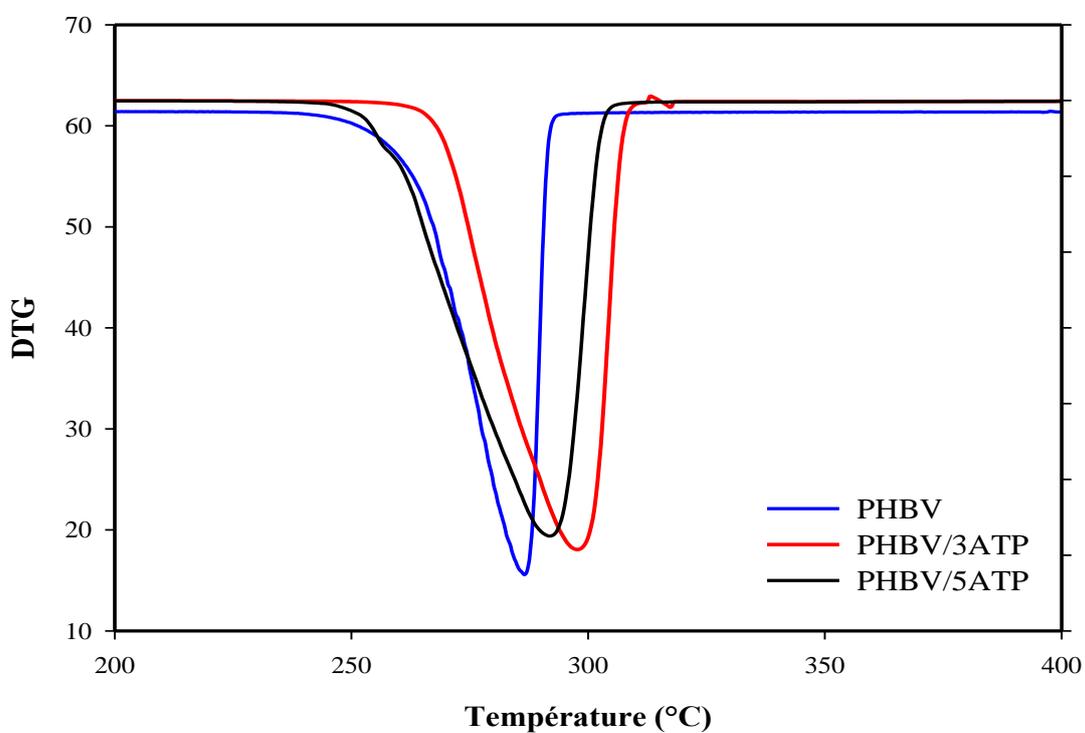


Figure III.13: Thermogrammes DTG de perte en masse PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

Le Tableau III-2 regroupe les valeurs relatives aux différents étapes de décomposition de PHBV et des nanobiocomposites PHBV/3ATP, PHBV/5ATP, telles que la température de début de décomposition correspondant à 5% de perte de masse $T_{d5\%}$, la température correspondant à 10% de perte de masse $T_{d10\%}$, la température correspondant à 50% de perte de masse $T_{d50\%}$, et le taux de résidu à 600°C.

Tableau III.2: Résultats ATG du PHBV et de nanobiocomposite PHBV/ATP à différents taux de charge (3 et 5% en masse d'ATP).

Formulation	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	T_{Vmax} (°C)	Résidu (% en masse) à 600°C
PHBV	263.7	268.6	282.4	285.9	1.30
PHBV/3ATP	274.3	278.0	292.5	297.7	2.94
PHBV/5ATP	271.0	274.5	287.8	291.4	5.53

D'après le Tableau III-2, l'incorporation de l'attapulgite dans le PHBV permet d'accroître les températures correspondant à $T_{d5\%}$, $T_{d10\%}$, $T_{d50\%}$ d'où une amélioration de la tenue thermique des nanobiocomposites comparée à celle du PHBV. Ce résultat montre que l'addition de l'attapulgite dans le PHBV permet une meilleure stabilité thermique en raison de la meilleure interaction argile-PHBV que l'argile joue un rôle barrière aux départs de gaz. Le poids résiduel après décomposition complète des nanobiocomposites augmente avec la teneur en argile. Cette augmentation est due à la matière inorganique présente dans l'argile qui ne s'est pas dégradée [57]. Après cette étude, la charge optimale étant de 3% en masse d'attapulgite.

III.2.6. Mesures rhéologiques des nanobiocomposites PHBV/ATP

La figure III.14 montre la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour le PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP. On observe que la viscosité complexe est nettement supérieure pour les nanobiocomposites comparée à celle du PHBV. Cependant, les nanobiocomposites PHBV/3ATP et PHBV/5ATP montrent une augmentation remarquable de la viscosité complexe avec l'augmentation du taux de charge. La bonne dispersion des particules d'argile dans des matrices polymères modifie leurs propriétés rhéologiques. Les interactions charge-polymère et charge-charge conduisent à une augmentation de la viscosité complexe, en particulier aux basses fréquences. En outre, la masse molaire de la matrice et le degré de dispersion de l'argile au sein de la matrice affectent fortement les propriétés rhéologiques des nanobiocomposites [43].

L'incorporation de l'attapulgite dans le PHBV révèle une nette augmentation de la viscosité complexe (Figure III.14) et du module de conservation (Figure III.15). La comparaison du comportement viscoélastique des matériaux montre l'effet significatif de l'argile, en particulier aux basses fréquences et cet effet devient encore plus important en présence de 5% en masse de l'ATP. On observe que les nanobiocomposites PHBV/ATP présentent un module de conservation G' supérieur à celui du PHBV. Aux hautes fréquences, l'écart entre le module G' des différents échantillons se réduit, comme il est observé habituellement. Aux basses fréquences, l'écart est beaucoup plus visible. Dans ce dernier cas, l'apparition d'un quasi-plateau aux basses fréquences est interprétée comme le résultat d'interactions inter-particulaires qui deviennent prédominantes. Ceci suggère un comportement pseudo-solide pour ces systèmes avec existence de fortes interactions entre la matrice et la nanocharge et un meilleur état de dispersion [43].

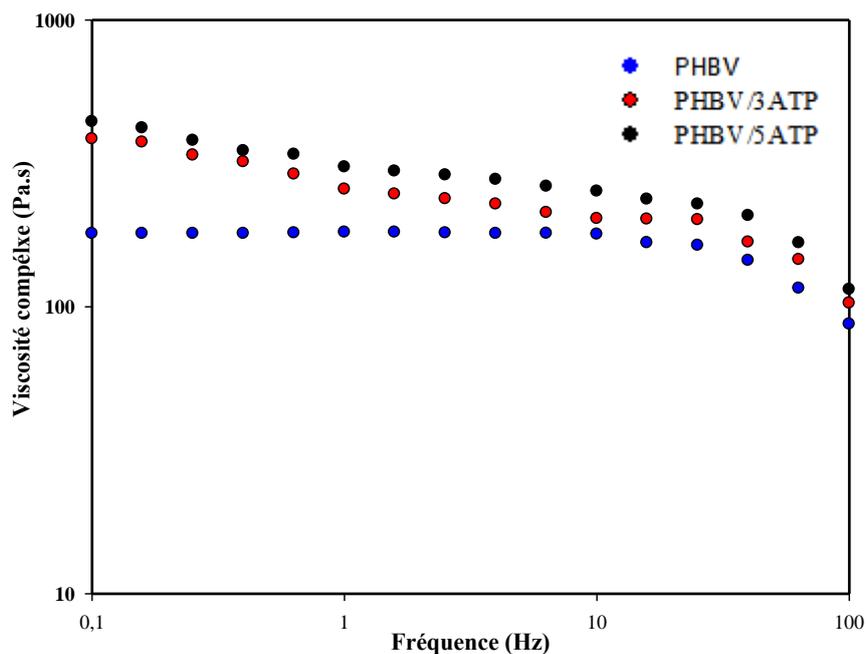


Figure III.14: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour le PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

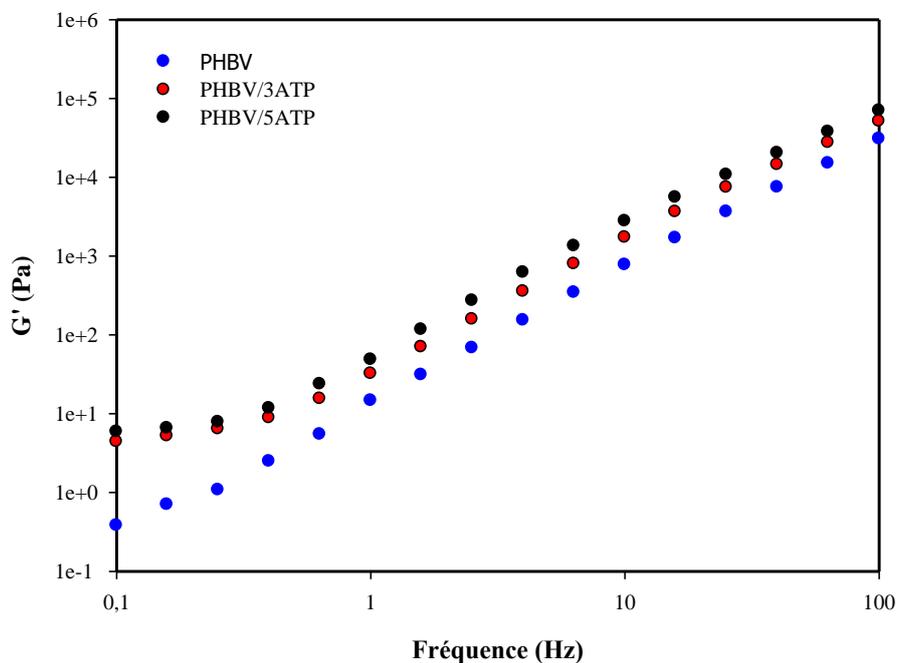


Figure III.15: Evolution de G' en fonction de la fréquence angulaire pour du PHBV, PHBV/3ATP et PHBV/5ATP.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail a pour objectif d'élaborer des nanobiocomposites à base de PHBV/attapulgite à différents taux de charge (3 et 5% en masse d'ATP) préparées par voie fondue puis les caractérisés par différentes techniques. Suite à cela, une étude à été menée afin d'évaluer l'effet de la présence de l'attapulgite sur la structure et les propriétés du PHBV.

Au terme des différents résultats expérimentaux obtenus, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats obtenus par IRTF ont révélé que l'ajout de l'attapulgite n'a pas affecté la structure chimique du PHBV.
- ✓ Les analyses par spectroscopie UV-visible ont montré que la présence de l'attapulgite rend le PHBV moins transparent (la transparence diminue en augmentant le taux de charge).
- ✓ Les micrographies des surfaces fracturées des nanobiocomposites PHBV/ATP à 3% et 5% en masse) montrent une dispersion homogène de l'attapulgite au sein de la matrice polymère avec apparition de quelques agrégats à 5 % de taux de charge.
- ✓ L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) indique que la présence des fibres d'attapulgite ne semble pas modifier la température de cristallisation du PHBV, la température de fusion, la température de transition vitreuse du PHBV, les enthalpies de fusion et de cristallisation. De plus, on remarque que la cristallinité des nanobiocomposites reste presque inchangé avec l'incorporation de 3% ATP et diminue légèrement à 5% ATP et cela est probablement dû a un effet de confinement et d'un encombrement stérique qui restreint la croissance des sphérolites
- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre que la présence de l'attapulgite dans le PHBV permet une meilleure stabilité thermique.
- ✓ Les mesures rhéologiques ont montré l'existence de fortes interactions entre le PHBV et ATP avec un meilleur état de dispersion

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

Il en sera indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisations ainsi que de mener une étude sur la modification de l'attapulgite pour améliorer les interactions polymère /charge.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S.S .Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641, 2003.
- [2] L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Medric, M. Kaci, Y. Grohens, Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1357-1365,2010.
- [3] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co- 3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test*, 32,842–851.2013.
- [4] P. Bordres « Nano-biocomposites : Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites », Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 29 novembre 2007.
- [5] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoateblends. *EurPolymJ* , 48,1110–1117, 2012.
- [6] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M.N. Ahmad Fauzi, A. Abu Bakar, Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polymer Testing*, 27, 841–850,2008.
- [7] Zaidi Ali, « étude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillissement) », mémoire de magister, 28/02/2014.
- [8]. M. nadir, préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane ,2013.
- [9]. Briel and L. Vilain, Vers. Akiyama et al, 2003
- [10]. H. Leïla, étude de la morphologie et des propriétés de biocomposites Poly (3 hydroxybutyrate -co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) /Farine de grignons d'olive thèse, 2016.
- [11] <https://www.european-bioplastics.org/market/> .
- [12] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 44, 231-274, 2004.
- [13] L. Avérous , E. Pollet . « Environmental Silicate Nano-Biocomposites,Green Energy and Technology », Springer-Verlag London. 2012.
- [14] CHIKH Amirouche et KASSA Amel « Effet de l'hydrolyse sur la structure chimique des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B» Mémoire master, Université de A. MIRA Bejaia, 2013.

- [15] C. Vasile, G. Zaikov. « Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems » 2012.
- [16] S. Chanprateep. « Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates » Journal of Bioscience and Bioengineering.2010.
- [17] A. Pich et al. « Preparation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) particles in O/W emulsion». Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology, Germany.
- [18] DZ. Bucci, LB. B. Tavares, I. Sell, “PHB packaging for the storage of food products,” Polymer Testing, 24, 564, 2005.
- [19] R. Delphine, D. Philippe, Les biopolymères biodégradables : l’enjeu de demain, 86, 10, 2004.
- [20] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. Martinez. Juan, « Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour, study and characterization of composites materials», 31/12/2010.
- [21] Abdoulaye SEYNI, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage », thèse de doctorat, université de Toulouse, 11/12/2008.
- [22] A. O. Betancourt, « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse doctorat, Université du Québec à Montréal, 01/2008.
- [23] Y He, Z Hu, M Ren, C Ding, P Chen, Q Gu, . Evaluation of PHBHHx and PHBV/PLA fibers used as medical sutures. J Mater Sci Mater Med; 25:561–571,2014.
- [24] A. CHIKH, Étude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : préparation, caractérisation physico-mécanique et durabilité , Thèse de doctorat en cotutelle, de l’Université Bejaia (Algérie) et de l’Université Bretagne Sud (France), 2018.
- [25] A Bianco, M Calderone, I Cacciotti. Electrospun PHBV/PEO co-solution blends: Microstructure, thermal and mechanical properties. Mater Sci Eng C;33:1067–77,2013.
- [26] G.X.Chen, G.J.Hao, T.Y.Guo, M.D.Song, B.H.Zhang, « Structur and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate)(PHBV)/claynano-composite »journal of Material science Letters,(2002).
- [27] S. T., Lim, Y.H .Hy., C.H Lee, H.J Cho,. « Preparation and characterization of microbial biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/ organoclay nanocomposite», Journal of Materials Science Letters, 2003.

- [28] WM. Choi, TW.Kim, O.Park, YK.Chang, JWLee. « Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposit », journal of applied polymer science,2003.
- [29] S. Kennouche, N. Moigne, M. Kaci, A. Bretelleb,J. Cuesta. Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites ,75, Pages 142-162,2016.
- [30] Ö Mualla, İ Berna,«Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing» Materials Science and Engineering 19–26 C 65 (2016).
- [31] Maiti, P., Batt, C.A., GIANNELIS, E.P. « Renewable plastics: Synthesis and properties oh PHB nanocomposites», Polymeric Materials Science and Engineering, 2003.
- [32] Javadi A, Srihep Y, Pilla S, Clemons CC, Gong S, Turng L-S. Microcellular Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)- Hyperbranched Polymer–Nanoclay Nanocomposites. Polym Eng Sci;51:1815–26,2011.
- [33] Anžlovar,A., Kržan, A., Žagar E. «Degradation of PLA/ZnO and PHBV/ZnO composites prepared by melt processing» , 2017.
- [34] LAMOURI Bachir,"ETUDE Géologique, géochimique et mineralogique de l'indice d'attapulгите dans la région de ghoufi(W .BATNA) "Magister en Géologie Minière 2008.
- [35] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, and H. Balard, "Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulгите clay: An application of inverse gas chromatography," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 392, no. 1, pp. 45–54, 2011.
- [36] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, and H. Balard, "Surface properties evolution of attapulгите by IGC analysis as a function of thermal treatment," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 399, pp. 1–10, 2012.
- [37] Zhiqin peng, Dajun chen « Alignment Effect of Attapulгите on the Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Attapulгите Nanocomposite Fibers» ,2006.
- [38] Z. Qi, H. Ye, J. Xu, J. Peng, J. Chen, and B. Guo, "Synthesis and characterizations of attapulгите reinforced branched poly(butylene succinate) nanocomposites," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 436, pp. 26–33, 2013.
- [39] L. Shen, Y. Lin, Q. Du, and W. Zhong, "Studies on structure-property relationship of polyamide-6/attapulгите nanocomposites," Compos. Sci. Technol., vol. 66, no. 13, pp. 2242–2248, 2006.

- [40] Chen CH. Effect of attapulgite on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(butylene succinate) nanocomposites. *J Phys Chem Solids*;69:1411–4,2008.
- [41] C. Y Tang, D. Z Chen, T. M Yue, K. C Chan, C. P Tsui, and P. H. F Yu. *Composites Science and Technology*, 68, 7–8, 1927–1934, 2008.
- [42] NatureWorks LLC, “Fiche technique biopolymère ingeo PLA 7001D.”
- [43] I. Zembouai, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Thèse de doctorat en cotutelle, de l’Université Bejaia (Algérie) et de l’Université Bretagne Sud (France), 2014.
- [44] B. Benobeidallah, A. Benhamida, A. Dorigato, A. Sola, M. Messori, and A. Pegoretti, “Structure and Properties of Polyamide 11 Nanocomposites Filled with Fibrous Palygorskite Clay,” *J. Renew. Mater.*, vol. 7, no. 1, pp. 89–102, 2019.
- [45] L. D. Youcef, “Purification et caractérisation de l’attapulgite algérienne. application à l’adsorption du bleu de méthylène,” *Appl. à l’adsorption du bleu méthylène*, Mémoire. Magister, p. 106, 2012.
- [46] J. L Gardette. *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique*. Techniques de l’ingénieur, 1998.
- [47] B. Dominique, B Philippe. *Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible*. Technique d’ingénieur, 2007.
- [48] D SAAOUI, Z IZRAREN, «L’influence de la Cloisite 30B sur les propriétés physiques, mécaniques et morphologiques des composites à base de polypropylène et le papier journal désencré», Mémoire master, Université de A. MIRA Bejaia, 2014
- [49] A Abalache, K Yalaoui, «Etude du vieillissement hydrothermique des matériaux nanocomposites à base de PHBV/PLA et de deux nanocharges Cloisite 30B et sépiolite en milieu acide», Mémoire master, Université de A. MIRA Bejaia, 2016.
- [50] C.R David et U.C Jorge Alonso, «Effect of Surface Modification of Palygorskite on the Properties of Polypropylene/Polypropylene-g-Maleic Anhydride/Palygorskite Nanocomposites» *International Journal of Polymer Science* Volume 2017.
- [51] J. Li, M. F Lai, J. Liu. «Control and Development of Crystallinity and Morphology in Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)/Poly(propylenecarbonate) Blends». 2005.
- [52] Yun-Xuan Weng, Xiu-Li Wang, Yu-Zhong Wang. «Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions». *Polymer testing*, (30) : p. 372–380, 2011.

- [53] L. Zaidi, S. Bruzard, M. Kaci, A. Bourmaud, N. Gautier, Y. Grohens. The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 98,348, 2012.
- [54] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, L. Dumazert A. Bourmaud, Y. Grohens, M. Mahlous, J.M. Lopez Cuesta, Y. Grohens. Gamma irradiation effects on morphology and properties of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/ Polylactide Based Blends in the presence of compatibilizer and Cloisite30B , *Polymer Testing* 49, 29 ,2016.
- [55] X.Wang, Z.Chen, X.Chen, J.Pan, K.Xu, « Miscibility, crystallization Kinetics, and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate-co-4- hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, 117 838–848, (2010).
- [56] S. Kennouche, “ Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d’halloysite et évaluation de leurs performances ,” Thèse de doctorat en cotutelle, Délivré par Université de Montpellier en cotutelle avec l’Université de Bejaia (Algérie) , 2016.
- [57] R. Vaia, E. Giannelis. « Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : model predictions and experiment ». *Macromolecules*, 1997.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Projet de fin cycle

Master

Spécialité : **Génie des Polymères**



**Thème : *Elaboration et caractérisation des nanobiocomposites
PHBV/Attapulгите***

Résumé

Dans ce travail, l'objectif principal consiste à caractériser des matériaux nanobiocomposites à base de PHBV/Attapulгите élaborés par voie fondue. Les effets d'incorporation d'attapulгите à 3 et 5 wt % en masse sur la structure et les propriétés du PHBV ont été étudiés par plusieurs techniques (IRTF, UV-visible, MEB, DSC, ATG et les mesures rhéologiques). Les résultats IRTF ont révélé que l'ajout de l'attapulгите n'a pas affecté la structure chimique de la matrice PHBV. Les micrographies en MEB des surfaces fracturées des nanobiocomposites ont montré une dispersion homogène de l'argile au sein de la matrice polymère avec apparition de quelques agrégats à 5 % de taux de charge. La présence des fibres d'attapulгите a amélioré la stabilité thermique des nanobiocomposites. Enfin les mesures rhéologiques ont révélé l'existence de fortes interactions entre le PHBV et l'attapulгите.

Mots clés : PHBV, attapulгите, biopolymère, nanobiocomposite, propriétés

Réalisé par:

Melle BENABAS Fatma

Melle NAIT EL DJOUDI Souad

Encadré par :

Dr ZEMBOUAI Idris

Dr ZAIDI Lynda

Année universitaire 2018/2019.