

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :  
**GACEM Ahlem**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02** en :

Filière : Chimie  
Option : Chimie Des Matériaux Et Nanomatériaux

**Thème :**

**Etude de la dégradation hydrolytique du  
nanobiocomposite PHBV/C30B**

**Devant le jury composé de :**

Mr BERRICHE Lakhdar	M.C.B	UAMOB	Président
Mme LANASRI Kahina	M.A.A	UAMOB	Examineur
Mr SAHNOUNE Mohamed	M.A.B	UAMOB	Encadreur
Mme IGGUI Kahina	M.C.B	UAMOB	Co-Encadreur

**Année Universitaire 2020/2021**

# *Remerciements*

*Tout d'abord, Je remercie Dieu, notre créateur de m'avoir donné la santé, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail.*

*Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **M.SAHNOUNE**, de m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur, pour ses conseils très importants durant toute la période de cette recherche ainsi que sa confiance pour bien mener ce mémoire.*

*Je remercie très chaleureusement ma co-promotrice Madame **K.IGGUI** pour sa disponibilité, son écoute, son orientation, sa bienveillance ainsi que sa générosité scientifique.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **L.BERRICHE** et Madame **K.LANASRI** ; les membres de Jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail afin de l'enrichir avec leurs précieux conseils et remarques.*

*Je remercie la direction du département de Chimie de l'U.A.M.O.B, mes enseignants, le personnel administratif et technique ainsi que les ingénieurs de laboratoire pour leur aide et leur gentillesse et aussi également les autorités de l'U.M.B.B plus précisément monsieur Chouaib et le personnel de l'unité de recherche de Boumerdes, pour m'avoir donné les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.*

*En fin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, ma profonde gratitude à ma famille qui m'a toujours soutenue et encouragé tous le long de la période universitaire et toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce travail de près ou de loin.*

## ***Dédicaces***

*C'est avec respect et gratitude que je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie :*

*A*

*Ma mère et Mon père ; pour leur patience  
leur amour et leur confiance en moi.*

*A*

*Ma petite sœur Maria ; qui est la force de ma vie.*

*A*

*Mes proches amies Nassima, Fadoua et mon collègue Nadjib qui  
m'ont bien soutenu moralement et m'ont offert plein d'aide depuis le  
début de ce travail.*

*A*

***M<sup>r</sup> M. SAHNOUNE et M<sup>me</sup> IGGUI***

*Qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce  
travail ainsi qu'à la réussite de cette formidable année académique.*

*Sans oublier*

*Mon oncle Ali pour sa croyance en moi et ma grand-mère, toute ma  
famille ainsi que tous mes amis sans exception et tous les collègues de  
la section master II option chimie des matériaux.*

*Que Dieu nous garde toujours unis.*

## Liste des abréviations

**ASTM** : American Society for Testing and Materials.

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**C30B** : Cloisite® 30B.

**CEN** : Comité Européen de Normalisation.

**DRX** : Diffractométrie des Rayons X.

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry).

**IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**M<sub>0</sub>** : Masse initiale des échantillons.

**M<sub>1</sub>** : Masse après un temps d'émersion t.

**M<sub>E</sub>** : Pourcentage de gain de masse.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**OMMT** : Montmorillonite organomodifiée (Organommodified Montmorillonite).

**PHA** : Polyhydroxyalcanoate.

**PHB** : Poly3-hydroxybutyrate.

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

**PHBV1C30B** : Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) avec 1% de Cloisite 30B.

**PHBV3C30B** : Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) avec 3% de Cloisite 30B.

**PHBV5C30B** : Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) avec 5% de Cloisite 30B.

**PHH<sub>x</sub>** : Polyhydroxyhexanoate.

**PHD** : Polyhydroxydecanoate.

**PHO** : Poly3-hydroxyoctanoate.

**PHV** : Poly3-hydroxyvalérate.

**PP** : Polypropylène

**UV** : Ultra-violet.



## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Classification des polymères biodégradables .....	6
<b>Figure I.2</b> : Applications des polymères biodégradables en 2020.....	8
<b>Figure I.3</b> : Champs de Maïs recouvert de films de polymères biodégradables. ....	9
<b>Figure I.4</b> : Applications en emballage. ....	9
<b>Figure I.5</b> : Structure chimique des PHAs,.....	10
<b>Figure I.6</b> : Image observée au microscope électronique à transmission des bactéries contenant des granules de PHB amorphes dans leurs cytoplasmes .....	11
<b>Figure I.7</b> : Structure chimique du PHBV .....	12
<b>Figure I.9</b> : Biosynthèse du PHBV et du PHA .....	13
<b>Figure I.9</b> : Couche octaédrique et couche tétraédrique.....	15
<b>Figure I.10</b> : Argile de type 1 :1 .....	15
<b>Figure I.11</b> : Argile de type 2 :1 .....	16
<b>Figure I.12</b> : Structure chimique de la montmorillonite.....	18
<b>Figure I.13</b> : Structure chimique de la Cloisite 30B.....	19
<b>Figure I.14</b> : Représentation du schéma (a) et (b) de la réaction chimique du protocole de modification cationique et l’intercalation de la montmorillonite sodique en présence des ions alkyles ammonium en milieux aqueux pour obtenir de la Cloisite 30B.....	19
<b>Figure I.15</b> : Différentes configurations possibles pour l’argile lamellaire au sein de la matrice polymère : Structure microcomposites(a), nanocomposites exfoliés(b) et nanocomposites intercalés(c) .....	22
<b>Figure I.16</b> : <b>a)</b> Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. <b>b)</b> Schéma représentant la technique du procédé par voie fondue .....	23
<b>Figure I.17</b> : Schéma simplifié de l’élaboration des nanocomposites par mélange en solution ..	24
<b>Figure I.18</b> : Schématisation d’un processus de coupure de chaînes .....	25
<b>Figure I.19</b> : Réaction générale d’hydrolyse des polyesters et des polyamides.....	28
<b>Figure II.1</b> : Film de PHBV. ....	31
<b>Figure II.2</b> : Structure chimique du PHBV. ....	31
<b>Figure II.4</b> : Echantillons dans le bain Marie.....	34
<b>Figure II.5</b> : Echantillons dans le milieu acide.....	35
<b>Figure II.6</b> : Machine de traction. ....	37

<b>Figure II.7</b> : appareil de spectroscopie infrarouge Jasco 2400.....	38
<b>Figure III.1</b> : Evolution du pourcentage d'absorption d'eau (%) du PHBV vierge et des nanobiocomposites en fonction du temps d'immersion (Jours) dans l'eau distillée. ....	40
<b>Figure III.2</b> : Evolution du pourcentage d'absorption d'eau (%) du PHBV vierge et des nanobiocomposites en fonction du temps d'immersion (Jours) dans le milieu acide. ....	41
<b>Figure III.3</b> : Masses initiales et après séchage du PHBV0C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion. ....	42
<b>Figure III.4</b> : Masses initiales et après séchage du PHBV1C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion. ....	43
<b>Figure III.5</b> : Masses initiales et après séchage du PHBV0C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion. ....	43
<b>Figure III.6</b> : Masses initiales et après séchage du PHBV5C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion. ....	44
<b>Figure III.7</b> : Spectres IR-TF du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B.....	49
<b>Figure III.8</b> : Spectres IR-TF du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B dans la région des carbonyles. ....	49
<b>Figure III.9</b> : Spectres IR-TF du PHBV non chargé non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.....	50
<b>Figure III.10</b> : Spectres IR-TF du PHBV1C30B non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.....	51
<b>Figure III.11</b> : Spectres IR-TF du PHBV3C30B non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.....	51
<b>Figure III.12</b> : Spectres IR-TF du PHBV5C30B non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.....	52

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Différents dérivés de PHA .....	11
<b>Tableau I.2</b> : Les différents types de nanoparticules utilisées dans les nanocomposites polymères .....	22
<b>Tableau II.1</b> : Principales caractéristiques physicochimiques du PHBV (PHI 002) .....	32
<b>Tableau II.2</b> : Principales caractéristiques de la Cloisite 30B .....	33
<b>Tableau III.1</b> : Aspect visuel des échantillons : PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B immergés dans l'eau distillée et dans la solution acide avant immersion, après trois semaines et après six semaines. ....	45
<b>Tableau III.2</b> : Allongement (%) et contrainte à la rupture du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et du PHBV5C30B dans l'eau distillée. ....	47
<b>Tableau III.3</b> : Allongement (%) et contrainte à la rupture du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et du PHBV5C30B dans le milieu acide. ....	47

# Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des tableaux .....	iv
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction .....	3
I.1 Généralités sur les biopolymères.....	3
I.1.1 Définition d'un polymère.....	3
I.1.2 Définition des polymères biodégradables .....	4
I.1.3 Classification des polymères biodégradables .....	4
I.1.3.1 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles.....	4
I.1.3.2 Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables .....	5
I.1.4 Propriétés des polymères biodégradables .....	6
I.1.4.1 La biodégradabilité.....	6
I.1.4.2 Biocompatibilité .....	7
I.1.4.3 Perméabilité à la vapeur d'eau .....	7
I.1.4.4 Propriétés chimiques .....	7
I.1.5 Applications .....	7
I.1.5.1 Médecine et biomédical .....	8
I.1.5.2 Agriculture .....	8
I.1.5.3 Emballage.....	9
I.1.6 Les polyhydroxyalcanoates (PHAs) .....	10
I.1.6.1 Définition des PHAs.....	10
I.1.6.2 Synthèse des PHAs.....	11
I.1.7 Le poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxybutyrate) (PHBV).....	13

I.1.7.1	Définition du PHBV .....	13
I.1.7.2	Synthèse du PHBV .....	14
I.2	Les argiles .....	15
I.2.1	Types et classification des argiles .....	16
I.2.1.1	Selon la structure chimique .....	16
I.2.1.2	Selon la couleur .....	18
I.2.2	La montmorillonite .....	18
I.2.2.1	La Cloisite 30B.....	19
I.2.3	Influence de l'argile sur les propriétés finales des matériaux nanocomposites préparés.....	21
I.3	Les nanocomposites .....	21
I.3.1	Définition des nanocomposites .....	21
I.3.2	Classification des nanocomposites .....	22
I.3.3	Elaboration des nanocomposites.....	24
I.4	Notion du vieillissement.....	25
I.4.1	Définition .....	25
I.4.2	Types de vieillissement.....	25
I.4.2.1	Vieillissement physique .....	25
I.4.2.2	Vieillissement chimique .....	26
I.4.2.3	Dégradation thermique : .....	27
I.4.2.4	Dégradation hydrolytique : .....	27
I.5	Etudes sur le PHBV.....	29

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

<b>II.1.Introduction .....</b>	<b>32</b>
II.2. Présentation des matériaux.....	32
II.2.1 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV).....	32

II.2.2	Cloisites (C30B).....	33
II.2.3	Préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B.....	35
II.2.4	Vieillissement hydrothermique en conditions d’immersion .....	35
II.2.4.1	En eau distillée.....	35
II.2.4.2	En milieu acide .....	35
II.3	Techniques de caractérisation .....	37
II.3.1	Suivi de l’absorption d’eau .....	37
II.3.2	Perte de masse.....	37
II.3.3	Changement de couleur.....	38
II.3.4	Propriétés mécaniques .....	38
II.3.4.1	Traction uniaxiale .....	38
II.3.5	Spectroscopie infrarouge.....	39

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1	Introduction .....	39
III.2	Suivi du processus de vieillissement.....	39
III.2.1	Suivi de l’absorption d’eau .....	39
III.2.2.1	En eau distillée.....	39
III.2.2.2	Milieu acide .....	41
III.2.2	Perte de masse.....	42
III.2.3	Suivi de l’aspect visuel .....	44
III.2.4	Tests de traction uniaxiale.....	46
III.2.5	Analyse de la structure chimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF .....	48
III.2.5.1.	Influence de la charge incorporée.....	49
III.2.5.2.	Influence du milieu .....	50
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>53</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>54</b>

---

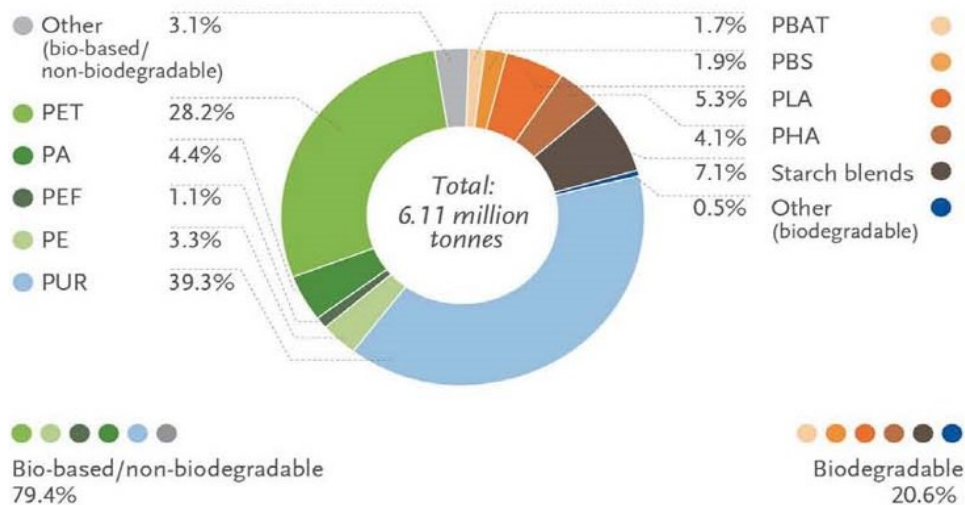
# **Introduction générale**

---

## Introduction générale

La consommation mondiale de matières plastiques a évolué de façon exponentielle depuis les années 1950s, répondant à une forte demande dans de nombreux domaines. Ce succès des matériaux polymères se traduit par leurs nombreux avantages comme la légèreté, le coût, la formabilité, les bonnes propriétés mécaniques, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, etc. [1].

Les chercheurs actuels veulent tous satisfaire la nouvelle politique qui concerne les matières plastiques et qui se base principalement sur trois critères ; le respect de l'environnement et de la santé des êtres vivants, la réduction des déchets et des matières polluantes et surtout remplacer les matières issus du pétrole par des matières renouvelables et disponibles en quantités suffisantes [2]. Face à tous ces problèmes, l'innovation la plus prometteuse reste le développement de biopolymères, cela fait l'objet de plusieurs sujets de recherches actuelles pour des raisons économiques, environnementales ou marketing.



**Figure 1 :** Capacité mondiale de production des bioplastiques en 2020 [3].

Dans ce domaine, les polyhydroxyalcanoates (PHAs), qui sont des thermoplastiques biodégradables, apparaissent comme des candidats pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Les polyhydroxyalcanoates forment une famille de polymères naturels à laquelle appartient le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV, produit par une grande variété de bactéries qui le stockent comme réserve énergétique intracellulaire. Le PHBV peut être totalement dégradé par des microorganismes et son caractère biodégradable et



biocompatible permet d'envisager des applications dans de nombreux domaines. Cependant, pour certaines applications industrielles pérennes, les propriétés de ce matériau sont insuffisantes.

Donc plusieurs voies sont possibles pour améliorer sa compétitivité sur le plan technique et accroître son champ d'application. Parmi ces voies : l'incorporation de charges de tailles nanométriques comme certaines argiles, pour l'obtention de « nanobiocomposites » [4,5].

Les nanobiocomposites ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel à cause de leurs propriétés améliorées par rapport aux polymères purs ou les micros et macro-composites traditionnels. Ces améliorations comprennent des modules de Young élevés, une augmentation de la stabilité thermique, une diminution de la perméabilité aux gaz, etc. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de la charge (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère, etc.

Parmi les éléments dont il faut tenir compte lors de l'utilisation des nanobiocomposites on trouve leur durabilité dans différents environnements, à cause de la dégradation qui peut être générée par plusieurs facteurs ; rayons UV et gamma, température, humidité, etc. et dont la conséquence directe est la diminution des performances fonctionnelles du matériau.

À l'heure actuelle, le comportement à long terme de ces nouveaux matériaux en immersion en milieu aqueux est peu étudié dans la littérature, et c'est dans ce cadre que repose notre étude qui a comme objectif principal d'étudier l'effet de l'hydrolyse sur la structure chimique et propriétés de nanobiocomposites à base de PHBV et de nanocharge inorganique (Cloisite30B) dans deux milieux : eau distillée et solution acide.

Le travail est constitué de trois chapitres, répartis comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont définis et classés les différents types de polymères biodégradables, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'applications en se concentrant sur les PHAs et le PHBV. L'étude est complétée par une reprise sur les argiles puis des aspects généraux sur les nanocomposites. En fin de chapitre, quelques notions sur le vieillissement et une revue sur les études faites sur le PHBV sont mentionnés. Ensuite, le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés, le protocole expérimental suivi et décrit les différentes techniques de caractérisation. Le troisième chapitre traite de l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur discussion. Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés et d'ouvrir de nouvelles perspectives de développement.

---

# **Chapitre I**

## Synthèse bibliographique

---

## Introduction

Le premier chapitre est consacré, en premier lieu, à une étude bibliographique dans laquelle sont définis et classés les types de polymères biodégradables, leurs propriétés et leurs domaines d'applications en focalisant sur les PHAs et le PHBV.

L'étude est suivie par une généralité sur les argiles leurs classifications avec plus d'attention pour la montmorillonite puis en basant sur la Cloisite 30B qui fait une large partie de notre étude.

En dernier lieu se présentent des aspects généraux des nanocomposites et biopolymères chargés et une petite revue des travaux effectués sur les PHBV.

## I.1 Généralités sur les biopolymères

### I.1.1 Définition d'un polymère

Le concept de « polymère » étant lié presque toujours à celui de « matière plastique », les matières plastiques sont à base de polymères, car la plupart des matières plastiques sont constituées d'un seul type de polymère, comme le polyéthylène (PE).

Les plastiques ou polymères peuvent être d'origine naturelle, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, ou entièrement synthétisés par voie chimique ou enzymatique par une réaction de polymérisation

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille plus petite, ces petites molécules qui se combinent les unes aux autres sont appelées monomères et la liaison qui lie entre elles sont dite liaison covalente et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées polymérisation [6].



Avec :

- **M** : Unité répétitive.
- **n** : Degré de polymérisation.

Il existe deux grands types de polymères :

- **Les homopolymères** : Obtenus par la répétition d'une seule unité répétitive (polymérisation d'un monomère du même type moléculaire) par exemple le poly (3-hydroxybutérate) (PHB).
- **Les copolymères** : Obtenus par la répétition de différents monomères par exemple le poly phényléthylène (polystyrène), le poly (3-hydroxybutérate –co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

### **I.1.2 Définition des polymères biodégradables**

D'après le CEN (Comité Européen de Normalisation) : « un matériau est considéré comme dégradé dans certaines conditions ; s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée », d'autre part la notion de biodégradation est plus précise ; c'est la dégradation due à une activité biologique, principalement des attaques enzymatique (comme les bactéries, les algues ou les champignons) voire même par des insectes dans un certain délai [7].

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré par des microorganismes conduisant par la suite à une modification de la structure chimique d'un matériau suite à une activité biologique [8], selon un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , de méthane  $\text{CH}_4$ , d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  en énergie, et éventuellement en de nouvelles molécules organiques et en quelques résidus. Tous ces éléments ne doivent présenter aucun effet dommageable sur le milieu naturel. La propriété de biodégradabilité concerne donc l'étape de fin de vie d'un produit [9].

Chimiquement parlant ; les polymères biodégradables contiennent des liaisons hydrolysables telles que les liaisons : amide, ester, anhydride, urée, acétal ou ortho-ester, ces derniers ont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement [8].

### **I.1.3 Classification des polymères biodégradables**

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables, selon leurs origines on peut les ranger en deux grandes catégories :

- Polymères biodégradables issus de ressources fossiles ou pétrochimiques.
- Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

La figure I.1 montre la classification détaillée de ces polymères

#### **I.1.3.1 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles**

On classe dans cette catégorie les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tels que le polyéthylène avec un composé

naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose. La biodégradation de ces polymères synthétiques trouve son origine dans leurs structures chimiques qui se rapprochent de celles des matériaux naturels dont certaines populations microbiennes peuvent produire des enzymes capables de couper les chaînes polymères. Nombreux sont les polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly( $\epsilon$ -caprolactame) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le carbonate de polyester (PEC), le poly alcool vinylique (PVA) [10].

### **I.1.3.2 Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables**

Les sources renouvelables des matériaux polymériques offrent une alternative au maintien d'un développement durable d'une technologie attractive écologiquement et économiquement. [10]. Les polymères issus de ressources renouvelables ne sont pas forcément biodégradables. Ce n'est pas la source de la matière première qui détermine si un matériau est biodégradable ou non mais sa structure chimique [11].

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories :

- Les polymères d'origine bactérienne comme les PHAs.
- Les polymères issus directement des ressources végétales : polysaccharides, protéines et lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.
- Les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse telle que les polymères dérivés des acides lactiques : poly (acide lactique) noté PLA [12].

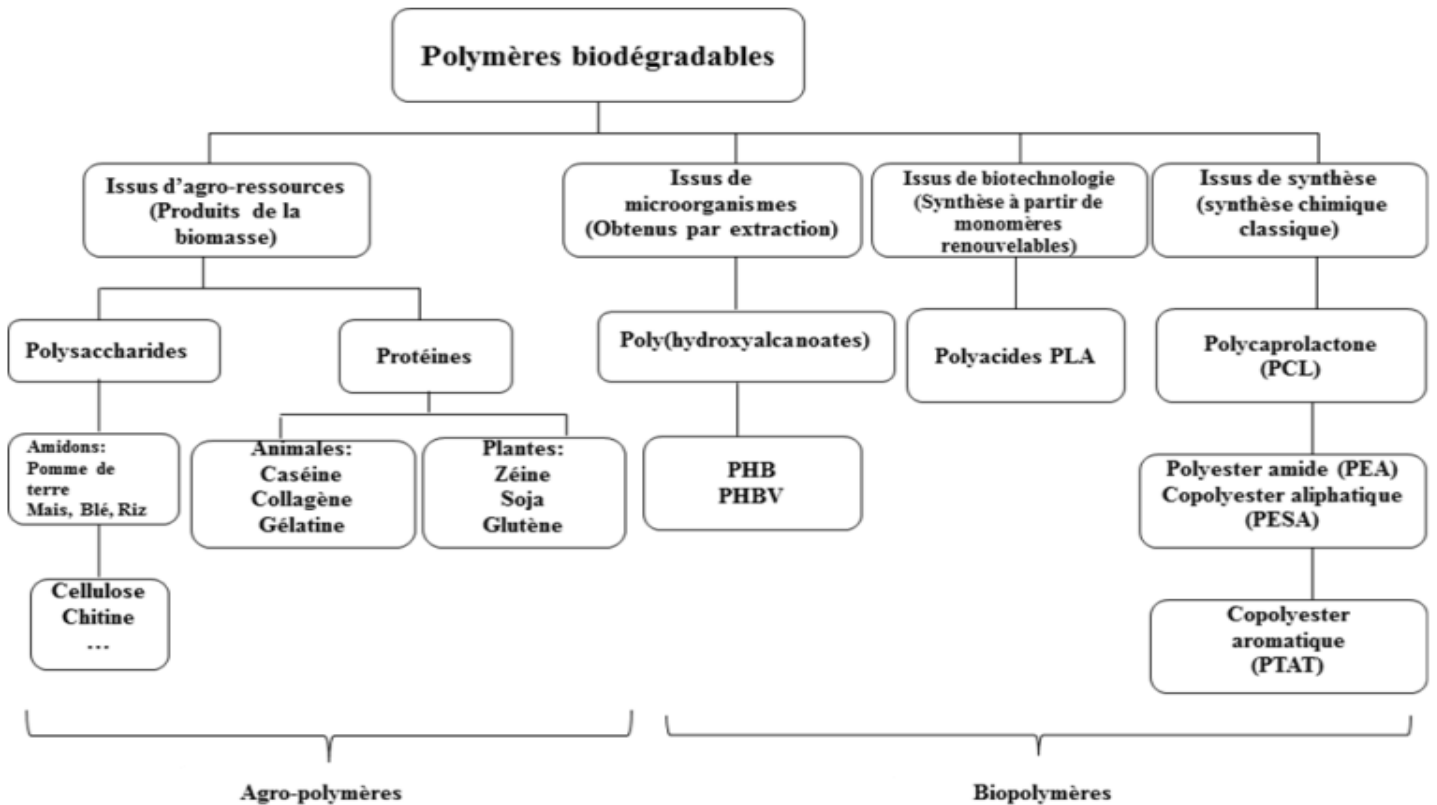


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables [12].

### I.1.4 Propriétés des polymères biodégradables

Les propriétés thermiques des matières plastiques sont importantes pour leur mise en forme à l'état fondu et pour leurs conditions d'utilisation.

Il est souhaitable que les nouveaux polymères présentent des propriétés pareilles à celles des polymères synthétiques ce qui facilite leur mise en œuvre sur des équipements existants dans l'industrie de la plasturgie [13].

Les polymères biodégradables sont des candidats pour plusieurs applications en industrie plastique à cause de leurs propriétés intéressantes et particulières.

#### I.1.4.1 La biodégradabilité

Les réactions de biodégradation des polymères sont influencés par un grand nombre de facteurs ; nature des polymères, présence ou non d'additifs, conditions aérobies ou anaérobies, types de microorganismes ou d'enzymes. Précisons que pour déclencher la biodégradation, ces matériaux doivent être enfouis dans un milieu contenant des microorganismes en nombre suffisant sous des conditions de température et d'humidité adaptées. Si à l'action des cellules se combinent simultanément des phénomènes oxydatifs, on parle alors d'oxo-biodégradation. Une étape de bio-

assimilation indispensable précède l'étape de biodégradation, elle correspond à la conversion du polymère en biomasse. S'ensuivent la fragmentation désignant la dissociation du polymère en petites molécule, puis la dégradation correspondant au clivage chimique de la chaîne des polymères, qui peut être par hydrolyse ou par oxydation [14].

Il n'existe pas de polymère qui ne soit pas biodégradable mais tout dépend de l'échelle de temps considérée. Toutes les matières organiques basées sur la chimie du carbone (liaisons C-C et C-H) sont susceptibles d'être progressivement dégradées par des voies diverses (physiques, chimiques, biologiques) pour conduire en fin à des molécules aussi simples que l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, et des minéraux divers (azote, phosphore, soufre etc.) constituants initiaux des matières organiques [15].

#### **I.1.4.2 Biocompatibilité**

La biocompatibilité d'un matériau veut dire sa capacité d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets secondaires ou indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il doit fonctionner [8], cette propriété et la non-toxicité des biopolymères sont essentielles pour les applications médicales.

#### **I.1.4.3 Perméabilité à la vapeur d'eau**

L'amidon, la cellulose et les protéines qui font partie de la plupart des polymères biodégradables sont hydrophiles, ce que leur permet d'être perméable à la vapeur d'eau, cette propriété est due principalement à la présence des fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une réactivité forte avec l'eau en formant des ponts hydrogènes [16], cette propriété se trouve dans l'application dans les emballages des produits humides en leur permettant la continuation de séchage pendant le transport et le stockage.

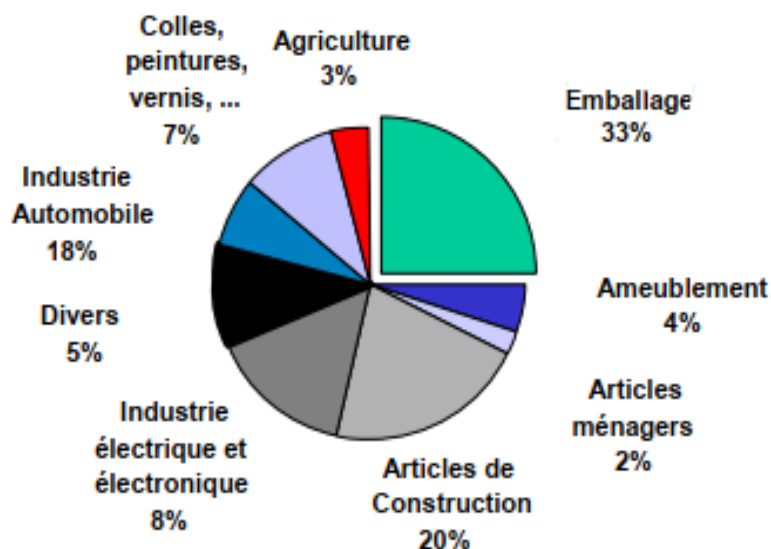
#### **I.1.4.4 Propriétés chimiques**

Certaines fonctions chimiques tels que les fonctions alcool et amine présents dans les molécules des biopolymères leurs confèrent une certaine facilité de réaction avec d'autres molécules, on a aussi la présence des insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides conduit à la formation de polyuréthanes, polyesters ou polyamides [8].

#### **I.1.5 Applications**

De par leur structure chimique, les polymères biodégradables présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique.

A partir de leurs propriétés, les polymères biodégradables sont destinés à des applications à courte durée de vie, ils sont utilisés dans plusieurs applications comme montre la figure I.2, mais en gros trois grands créneaux sont attribués : la médecine et biomédical, l'agriculture et les emballages.



**Figure I.2:** Applications des polymères biodégradables en 2020 [17].

### I.1.5.1 Médecine et biomédical

Les propriétés de biocompatibilité (sans effets indésirables sur l'environnement biologique) et de biorésorbabilité (décomposition naturelle dans l'organisme humain), associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [18]. Ces polymères biodégradables ne sont pas toxiques pour le corps.

Des articles décrivant l'utilisation de nanoparticules à base de PHBV pour les tumeurs ont été consacrés à des stratégies de ciblage passif basées sur l'effet et les résultats ont été révélés comme des résultats pertinents dans la recherche sur le cancer [19].

### I.1.5.2 Agriculture

Les films pour paillage agricole et les autres produits pour l'agriculture, l'horticulture et la foresterie. Les matériaux biodégradables pourraient apporter des solutions prometteuses aux préoccupations environnementales rencontrées dans ces secteurs pour des raisons à la fois techniques (difficultés de ramassage des films des plastiques trop chargés de terre sur le champ et leur transport vers les usines de recyclage), législatives (le brûlage des films de paillage en plein champ est interdit et polluant et leur mise en décharge est en principe interdite depuis juillet 2002), agronomiques (utilisation unique sur de courtes durées) et économique (suppression de la main



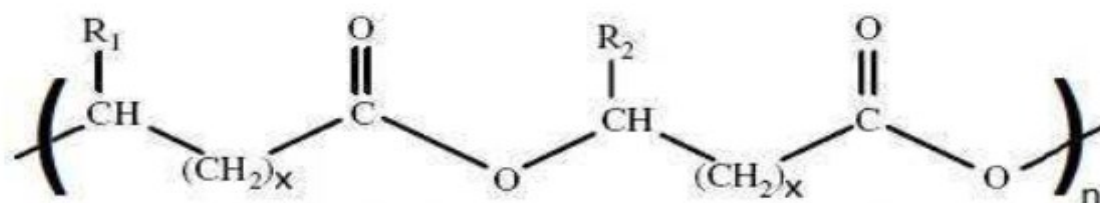


### I.1.6 Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)

#### a. Définition des PHAs

Les PHAs ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoigne, , sont sensibles à la dégradation par les microorganismes qui sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation donne comme produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHAs [20].

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) font partie des polymères biodégradables issus des microorganismes, c'est une famille des polymères très versatiles qui représentent aujourd'hui environ 60% des bioplastiques produits [21], Quelques exemples de PHA obtenus en fonction du groupement R sont exposés ci-dessous (Tableau I.1)



**Figure I.5 :** Structure chimique des PHAs,

Avec  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupes alkyles, et X varie de 1 à 4 et n compris entre 100 et 30000 [22].

**Tableau I.1 :** Différents dérivés de PHA [1].

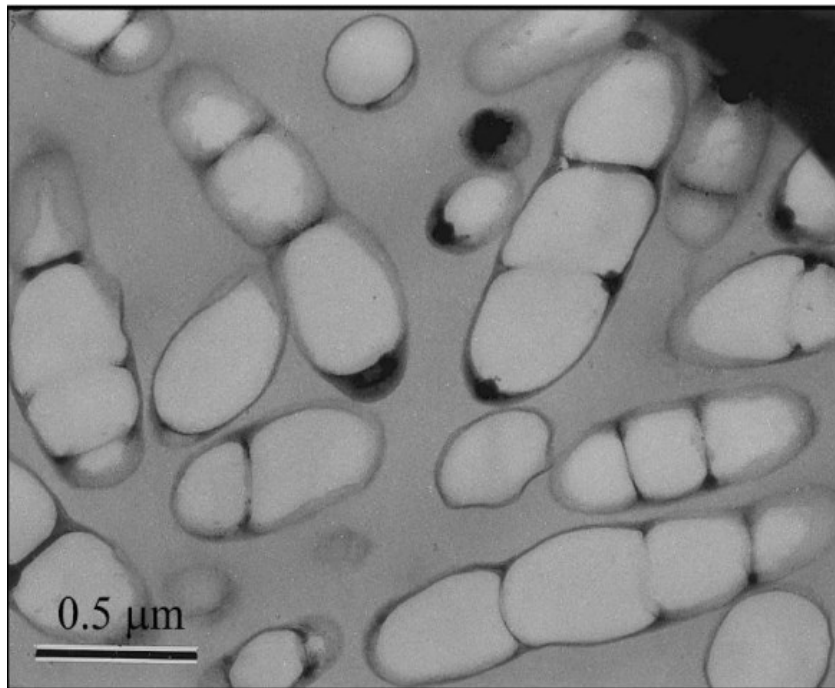
<b>R<sub>2</sub></b>	<b>PHA</b>
CH <sub>3</sub>	Polyhydroxybutyrate (PHB)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Polyhydroxyvalérate (PHV)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Polyhydroxyhexanoate (PHHx)
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Polyhydroxyoctanoate (PHO)
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Polyhydroxydecanoate (PHD)

Cette famille de biopolymères thermoplastiques, dont la structure générale est indiquée en Figure I.5 ont des propriétés mécaniques variant d'une structure cassante et rigide à une structure flexible, suivant la taille du groupement alkyle R. Leur composition, leur masse moléculaire et le rendement de production dépendent de la source de carbone et des nutriments [17].

### b. Synthèse des PHAs

Une grande variété de bactéries tels que la *Ralstonia*, *Pseudomonas*, ...etc produisent les PHAs en tant que réserve énergétique intracellulaire comme montré dans la figure I.6. De nos jours, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capable de produire des PHA [23]. Trois modes de synthèse sont actuellement possibles :

- 1) La synthèse bactérienne.
- 2) La biosynthèse utilisant des organismes (bactéries et/ou plantes) génétiquement modifiés.
- 3) La synthèse chimique à partir de lactone substituée [24], Par exemple, le PHBV peut être produit par polymérisation par ouverture de cycle de butyrolactone [25].



**Figure I.6 :** Image observée au microscope électronique à transmission des bactéries contenant des granules de PHB amorphes dans leurs cytoplasmes [26].

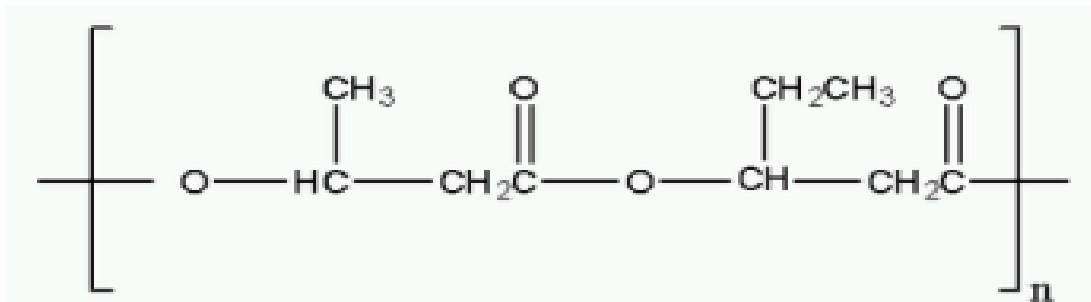
Les granules intracellulaires fonctionnent comme un réservoir d'énergie pour la cellule qui peut les convertir en matériau carboné lorsque la source de carbone externe est épuisée ou si le nutriment limitant est à nouveau fourni. L'utilisation d'un tel polymère est considérée comme une

stratégie développée par les bactéries pour augmenter leurs chances de survie dans des environnements changeants [27].

### I.1.7 Le poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)

#### a. Définition du PHBV

Le poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) abrégé généralement en PHBV, avec la structure chimique indiquée dans la figure I.7, fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa non toxicité et sa thermoplasticité [28]. Ces diverses propriétés rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur. Le prix du PHBV est de 10-12 €/kg, soit 6 fois supérieur à celui du PP qui est d'environ de 1,9 €/kg [29].



**Figure I.7 :** Structure chimique du PHBV [30].

Le PHBV est un copolymère, constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxy butyrique et d'un monomère d'acide valérique, le PHBV a une rigidité supérieure à celle du PHB, mais ses coûts de production sont également supérieurs [31].

C'est un plastique biodégradable produit naturellement par les bactéries il est aussi une bonne alternative pour de nombreux polymères synthétiques non biodégradables. En général c'est un polyester aliphatique linéaire thermoplastique. Il est fragile, a un faible allongement à la rupture et une résistance faible à l'impact [32].

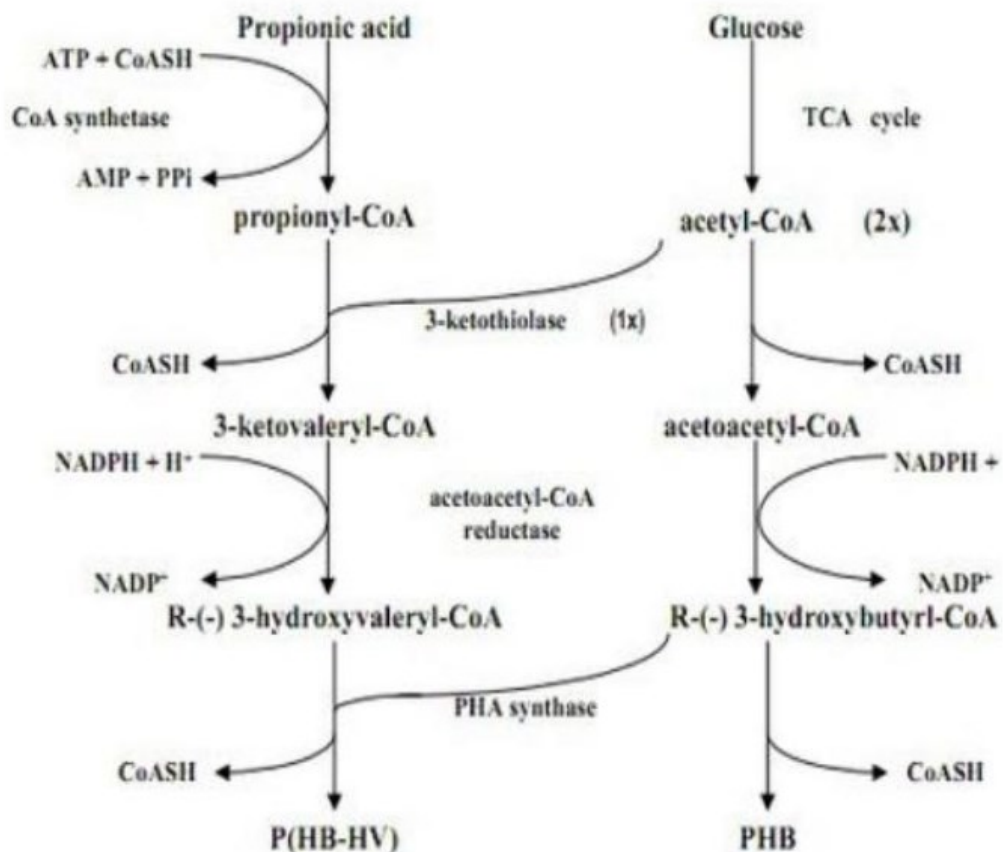
Le PHBV a été commercialisé pour la première fois par Imperial Chemical Industries (ICI) en 1990 Cependant, son prix actuel élevé reste le principal obstacle à son utilisation généralisée.

Pour cette raison, de nos jours, l'utilisation de ce biopolymère n'est économiquement réalisable que pour certaines applications [33].

### b. Synthèse du PHBV

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

La biosynthèse du poly 3-hydroxybutyrate (PHB) et poly (3-hydroxybutyrate-3 hydroxyvalérate) (PHBV), illustrée dans Figure I.8, débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHAsynthase polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [34].



**Figure I.8** : Biosynthèse du PHBV et du PHA [34].

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les

substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences, énoncées ci-après : Compatibilité avec la résine de base, mouillabilité, uniformité de qualité et de granulométrie, faible action abrasive sur l'outillage de mise en œuvre et un prix de revient bas (sauf pour des applications bien spécifiques de haute performance : pour l'industrie aéronautique, par exemple) [35].

Les charges améliorent de nombreuses propriétés que le matériau polymérique ne possède pas ou ne permet pas d'obtenir tout seul. Elles permettent notamment d'obtenir l'un ou plusieurs des effets suivants :

- augmentation de la rigidité et de la dureté.
- régularisation de l'expansion thermique et du retrait.
- augmentation de la tenue thermique.
- diminution du fluage.
- modification des propriétés rhéologiques (écoulement, thixotropie).
- mise en œuvre plus facile.
- modification de l'apparence (opacité, couleur, texture).

## **I.2 Les argiles**

Les argiles sont présentes presque partout à la surface terrestre, mais leurs propriétés et leurs compositions différentes selon les conditions de formation. Certaines argiles suscitent un intérêt majeur dans le domaine des nanocomposites et les matériaux « lamellaires » forment une classe spéciale de composés argileux.

Les argiles sont de plus en plus utilisées comme renfort dans des matrices polymères, de point de vue structural, les argiles sont des aluminosilicates dans lesquels les cations peuvent être substitués. Ils sont des systèmes basés sur des réseaux de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  qui sont assemblés en systèmes hexagonaux et des réseaux d'octaèdres dans lesquels se trouvent les métaux non silicés, autrement dit les grains d'argile sont formés par un empilement de feuillets. Pour une nature d'argile donnée, ces feuillets ont une structure atomique précise ; ils sont composés d'une superposition de couches octaédriques et tétraédriques constituées par un maillage d'ions Si, O, OH, Al et Mg [36].

Les minéraux argileux sont des silicates finement cristallisés qui possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé ; dont l'oxygène, l'aluminium et le potassium sont présents à l'état ionique et ils sont reliés entre eux par des forces électrostatiques, la figure I.9 montre les deux couches octaédrique et tétraédriques respectivement.

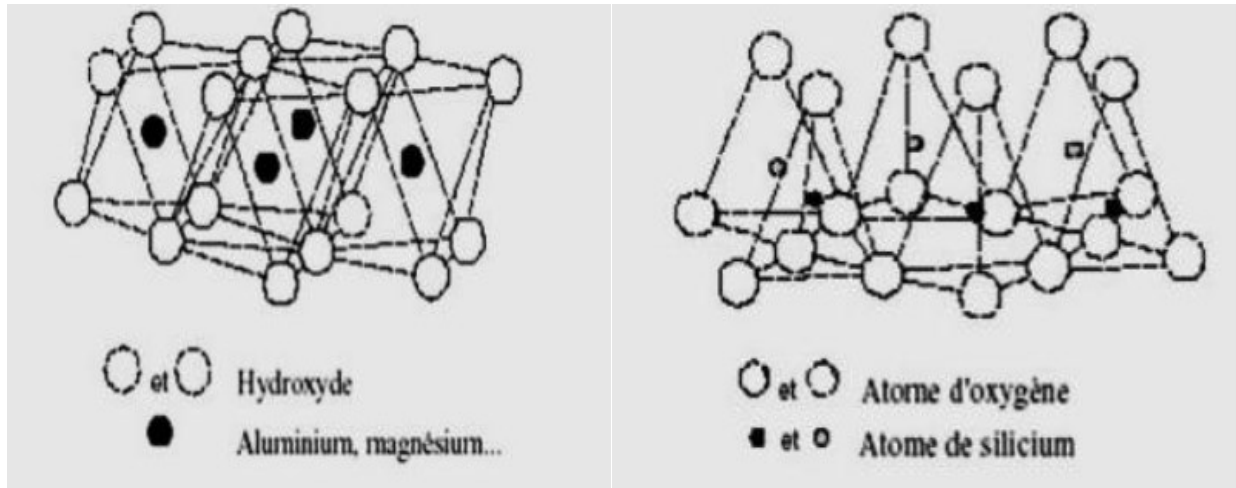


Figure I.9 : Couche octaédrique et couche tétraédrique [37].

## I.2.1 Types et classification des argiles

### I.2.1.1 Selon la structure chimique

Selon la structure chimique et la disposition des couches octaédriques et tétraédriques on a trois types d'argiles :

#### a. Type 1 :1

Ce sont des argiles à couche TO ou 1:1 (une couche Tétraédrique + une couche Octaédrique) l'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å°.

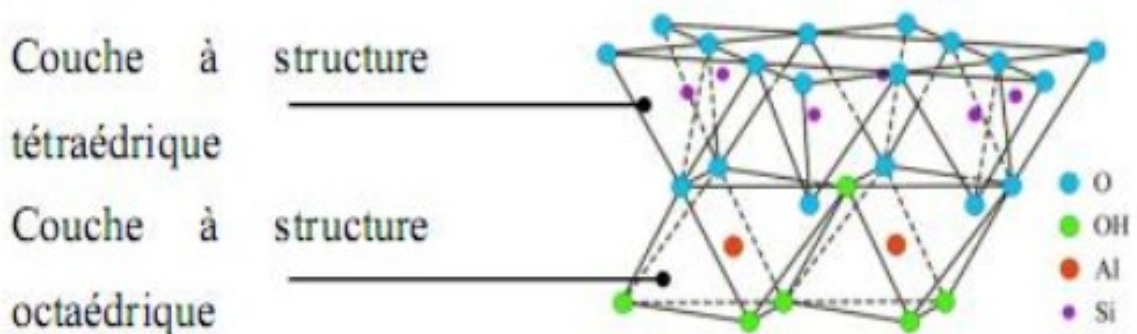


Figure I.10 : Argile de type 1 :1 [36].



### b. Type 2 :1

Ce sont des argiles à deux couches TOT ou 2:1 (deux couches Tétraédrique + une couche Octaédrique) : Le réseau d'octaèdres est sandwichés par 2 couches de tétraèdres. En fonction de la nature des cations, il y aura 2 cas limites : tous les sites octaédriques pleins (brucite) ou 2/3 des sites octaédriques pleins (gibbsite), l'équidistance caractéristique est d'environ de 9.4 à 15 Å°.

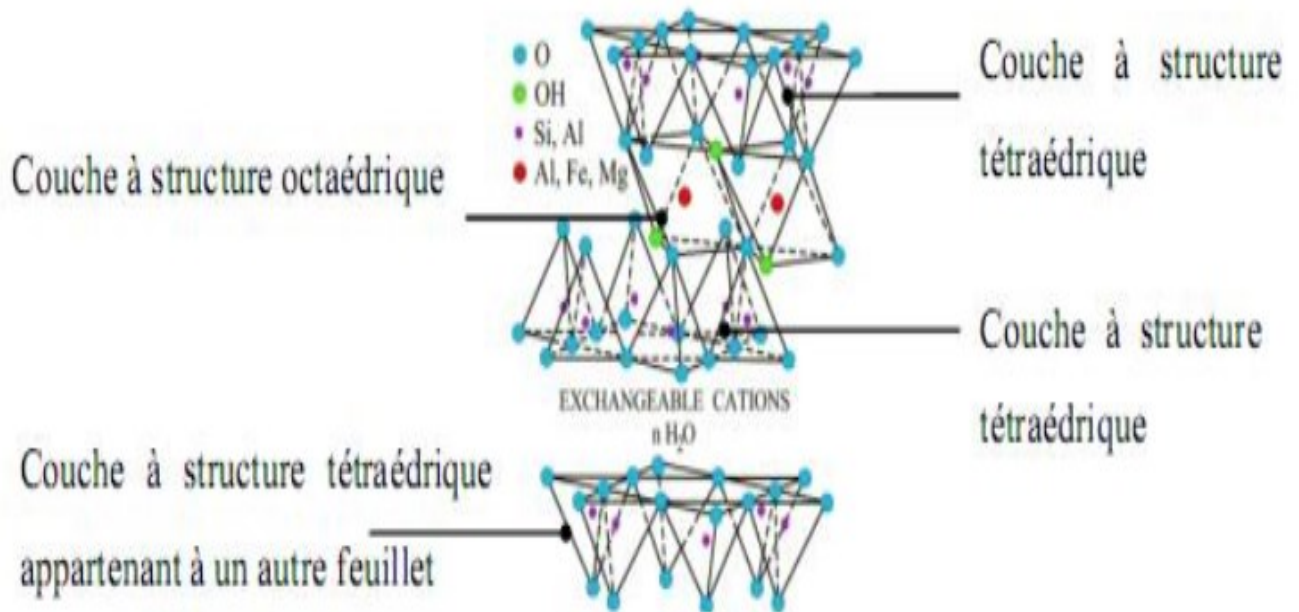


Figure I.11 : Argile de type 2 :1 [36].

### c. Type 2 :2

C'est une structure tétramorphique de quatre feuilles d'argile, elle est formée par la condensation alternée de couches tétraédriques et de couches octaédriques (ou T-O-T-O), l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å°.

#### I.2.1.2 Selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles. La variation de couleur constatée est fonction de la concentration en oxyde de fer [38], on peut distinguer cinq couleurs principales :

- **Argile verte**

Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites.



- **Argile rose**

Ces roches argileuses ne sont pas retrouvées au naturel, telles qu'elles sont, il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange peut augmenter la concentration en oligo éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge [39].

- **Argile blanche**

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée, leur formation n'a donc pas été perturbée, elle a été uniforme. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites [40].

- **Argile rouge**

Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe en dermatologie et cosmétique [41].

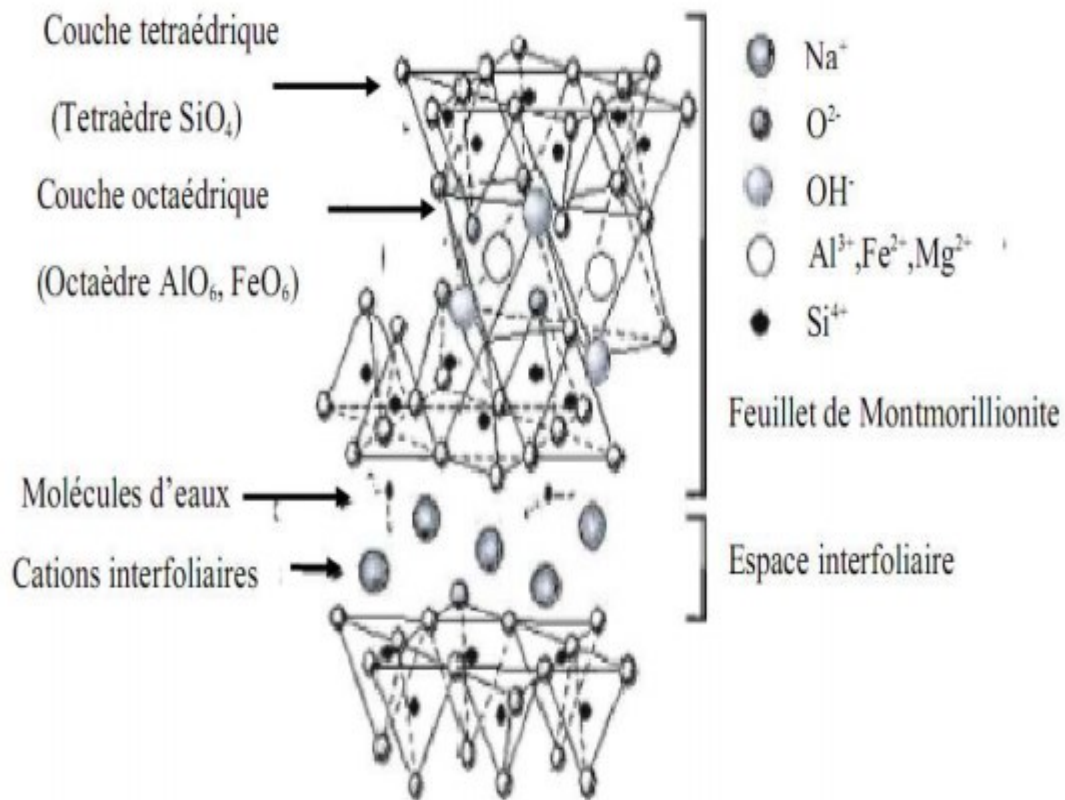
- **Argile jaune**

Ce type riche en oxyde de fer et magnésie est utilisé en traitement thérapeutique pour apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau [41].

### **I.2.2 La montmorillonite**

Le groupe montmorillonite qui est un aluminosilicate de magnésium possédant une structure en feuillets et qui est généralement utilisée comme étant une nanocharge pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des polymères [42]. C'est une argile naturelle de type phyllosilicate 2 :1. La plupart des montmorillonites ont une grande aire spécifique qui induit une grande surface de contact lorsque cette dernière est dispersée et les feuillets exfoliés.

Les argiles montmorillonite en plus du fait qu'elle possède un facteur de forme très important, elles présentent aussi l'avantage de pouvoir être obtenues sous forme minéralogique à prix abordable [43]. La structure chimique de la montmorillonite est représentée dans la figure I.12.

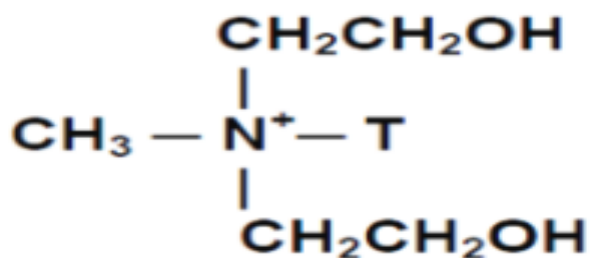


**Figure I.12 :** Structure chimique de la montmorillonite [44].

#### a. La Cloisite 30B

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges : leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère [45].

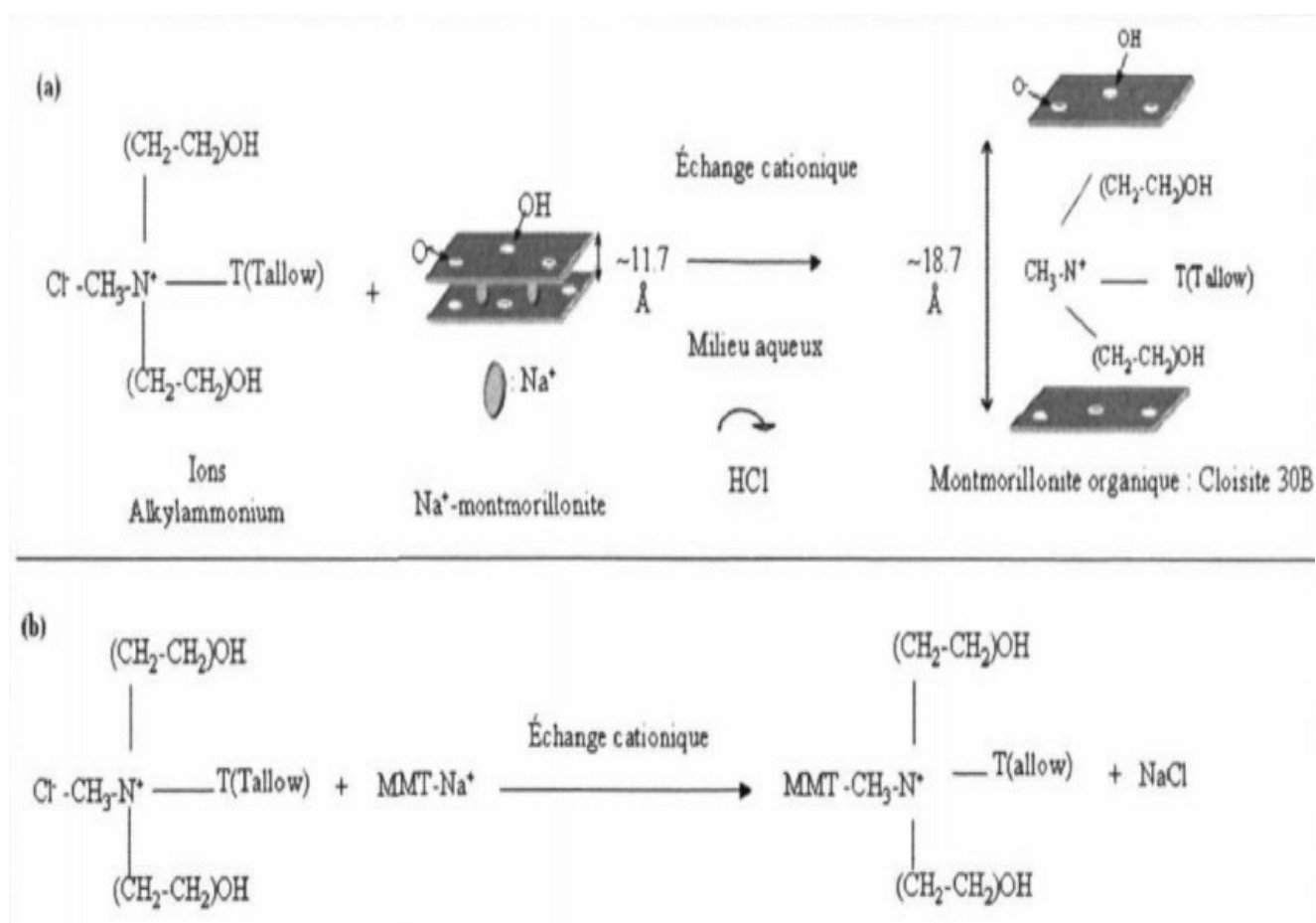
La Cloisite 30B est une charge de type montmorillonite organophile issus de la modification de la montmorillonite sodique ou l'ion Sodium qui est remplacé par un ammonium quaternaire possédant des groupements méthyle, hydroxyéthyle et une chaîne aliphatique, en milieu aqueux. Sa structure chimique est présentée dans la figure I.13.



**Figure I.13** : Structure chimique de la Cloisite 30B [46].

**T** : Représente une chaîne hydrocarbonée.

La figure I.14 récapitule la synthèse de la Cloisite 30B.



**Figure I.14** : Représentation du schéma (a) et (b) de la réaction chimique du protocole de modification cationique et l'intercalation de la montmorillonite sodique en présence des ions alkyles ammonium en milieux aqueux pour obtenir de la Cloisite 30B [47].

### **I.2.3 Influence de l'argile sur les propriétés finales des matériaux nanocomposites préparés**

Les argiles ont un avantage doublé de pouvoir être chimiquement modifiés, pour qu'ils soient compatibles avec les polymères organiques et d'améliorer à des faibles fractions massiques, certaines propriétés qui caractérisent le matériau composite élaboré.

Les argiles peuvent avoir trois influences importantes sur les propriétés des matériaux nanocomposites finaux qui sont les suivants :

- Influences sur les propriétés mécaniques.
- Influence sur les propriétés thermiques.
- Influence sur la résistance aux solvants.

## **I.3 Les nanocomposites**

### **I.3.1 Définition des nanocomposites**

Un composite est défini comme un matériau composé de deux phases solides différentes ou plus ayant des propriétés chimiques, physiques, structurelles et biologiques distinctes d'autre part le terme « Nanocomposite » a nombreuses définitions dans la littérature. Cependant, la caractéristique commune entre ces définitions est : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite, autrement dit ; ce sont des matériaux composites ayant une des phases dont la dimension est de l'ordre du nanomètre.

En gros les nanocomposites sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique [48].

Les nanocomposites sont des alternatives possibles aux microcomposites en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Cependant, les techniques de préparation des nanocomposites présentent des défis en raison du contrôle de la composition élémentaire et de la stœchiométrie dans la nanophase. De plus, la découverte des nanotubes de carbone en 1991 et leur utilisation dans la fabrication de nanocomposites, a ajouté une nouvelle caractéristique intéressante à ce domaine [49].

### I.3.2 Classification des nanocomposites

Plusieurs nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel ont été dispersées des nanoparticules. D'ailleurs l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de modifier leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques et aussi d'élargir leur domaine d'application [50].

La classe générale des matériaux organiques/inorganiques nanocomposites est un domaine de recherche en croissance rapide. Un effort important est porté sur la capacité d'obtenir le contrôle des structures nanométriques via des approches synthétiques innovantes [51].

Le tableau I.2 montre les différents types de nanoparticules utilisés dans les nanocomposites polymères.

**Tableau I.2 :** Les différents types de nanoparticules utilisées dans les nanocomposites polymères [48].

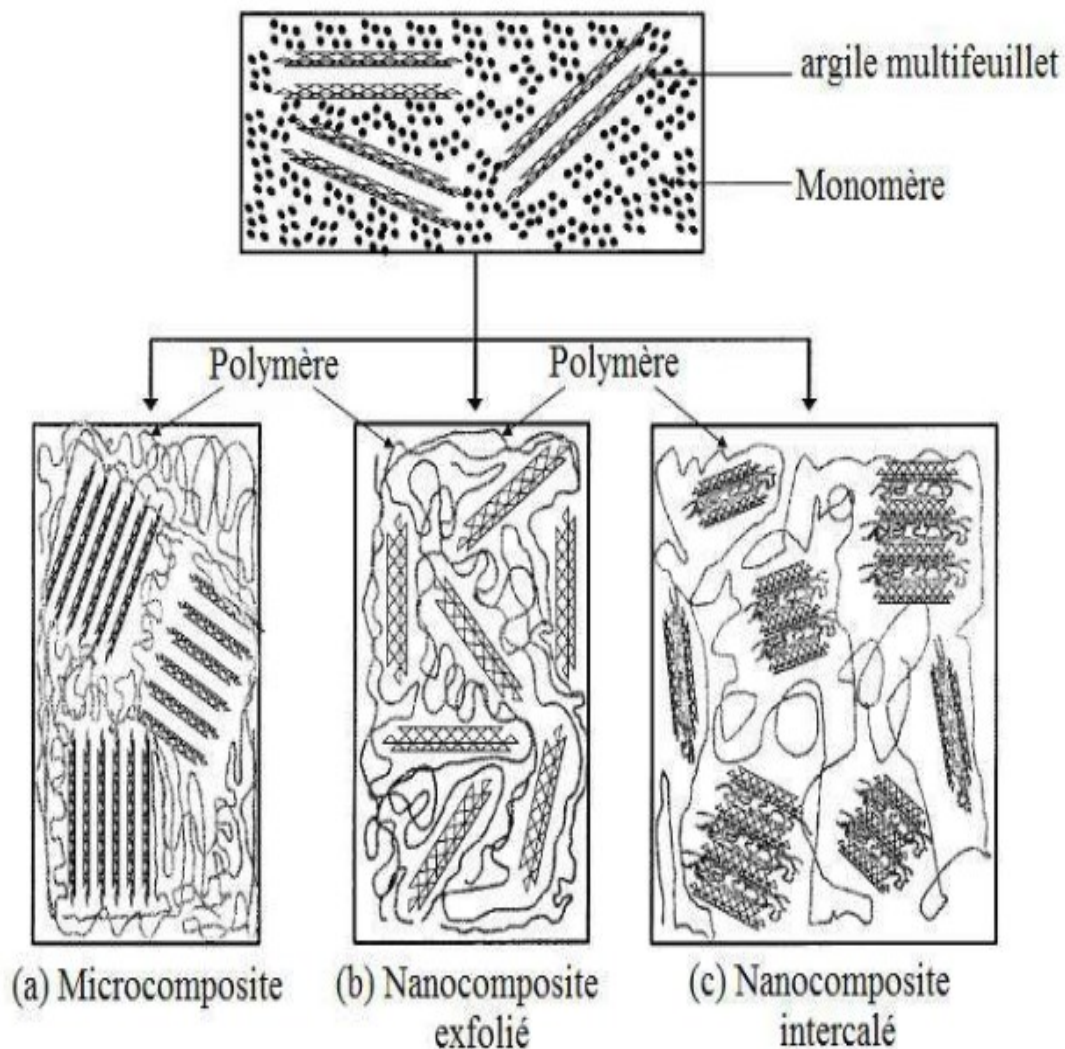
Nature de la nanocharge	Forme	Exemples
Inorganique	Sphères Plaquettes	Silice préformée, oxydes métalliques, Sépiolite, titanate de potassium, Silicates lamellaires
Métallique	Sphères	Magnétite, Particules d'or
Composés à base de carbone	Sphères Fibres Plaquettes	Noir de carbone Nanotubes, Cellulose, Graphène, Graphite

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés :

- **Microcomposite :** le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.

- **Nanocomposite intercalé** : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
- **Nanocomposite exfolié** : ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [52].

La figure I.15 montre principalement les trois types de dispersions qui caractérisent les matériaux composites [53].



**Figure I.15** : Différentes configurations possibles pour l'argile lamellaire au sein de la matrice polymère : Structure microcomposites(a), nanocomposites exfoliés(b) et nanocomposites intercalés(c) [54].

### I.3.3 Elaboration des nanocomposites

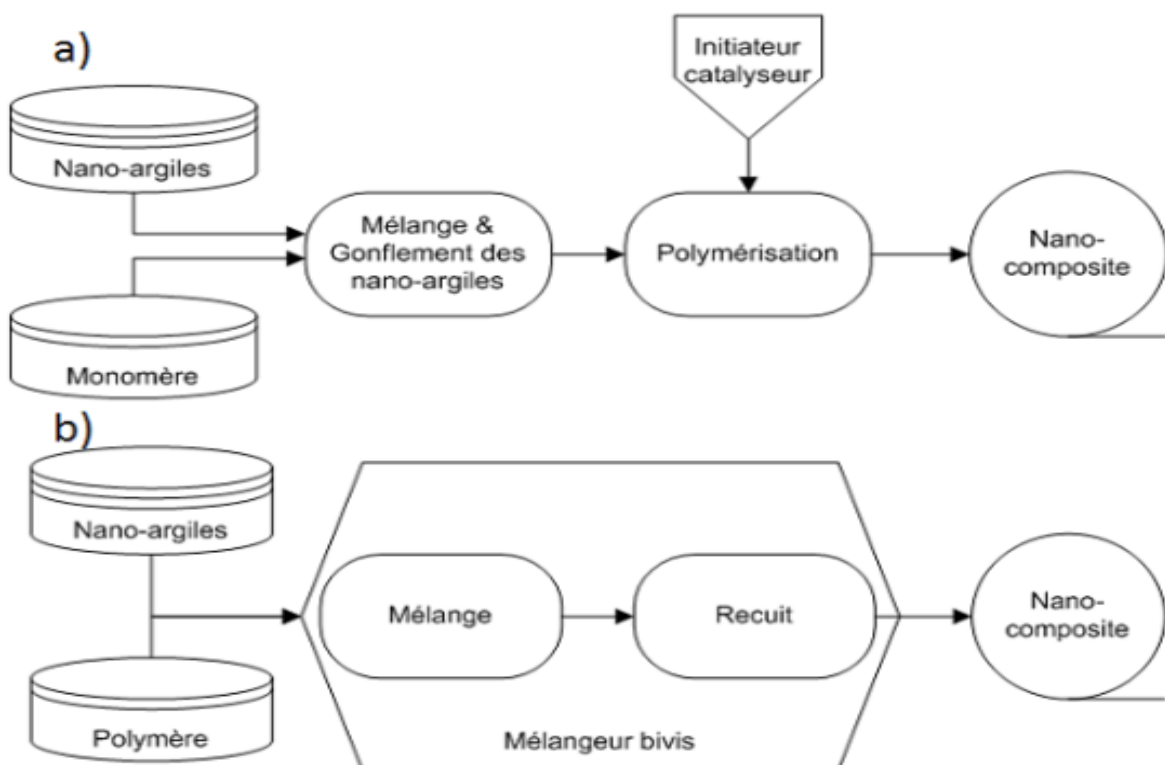
L'élaboration des nanocomposites est une étape importante qui va définir la qualité de la dispersion des charges au sein du polymère. Différentes méthodes de préparation existent dans la littérature : malaxage, évaporation de solvant, polymérisation in situ ou mélange de suspensions colloïdales.

La préparation des nanocomposites se déroule suivant une des méthodes suivantes :

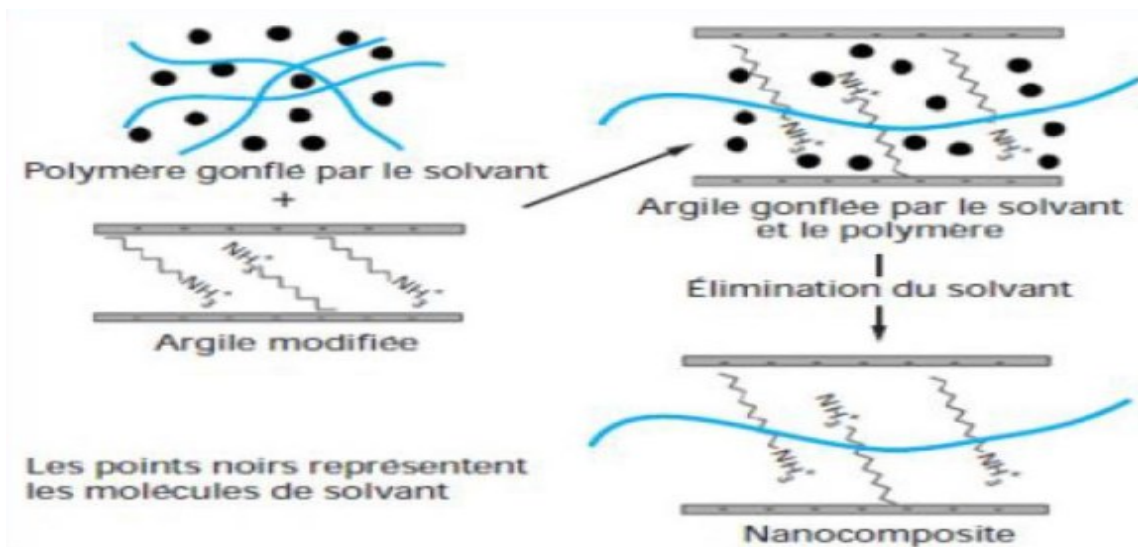
- La polymérisation in-situ.
- L'intercalation en solution.
- La préparation en phase fondue.

A partir de ces modes de préparations classiques germent de nombreuses variantes qui permettent d'améliorer la dispersion et/ou d'éliminer certains problèmes rencontrés [55].

Les figures I.16 et I.17 résument les trois voies de préparation.



**Figure I.16 :** a) Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. b) Schéma représentant la technique du procédé par voie fondue [46].



**Figure I.17** : Schéma simplifié de l'élaboration des nanocomposites par mélange en solution [56].

## I.4 Notion du vieillissement

Le vieillissement apparaît comme une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible d'une ou de plusieurs propriétés des polymères à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Des effets de cette dégradation découlent la notion de « duré de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au-dessous duquel le matériau devient inutilisable.

### I.4.1 Définition

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...) [57].

D'une autre façon le terme vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau, pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...) [58].

### I.4.2 Types de vieillissement

#### I.4.2.1 Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de la structure des macromolécules qui le constituent. Il résulte des phénomènes de vieillissement suivants :



- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation).
- Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif).
- Phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

Il y a deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse c'est-à-dire un transport de petites molécules du matériau vers l'environnement (perte d'adjuvants) ou bien l'inverse ; c'est à dire de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants) [59].

#### I.4.2.2 Vieillesse chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants :

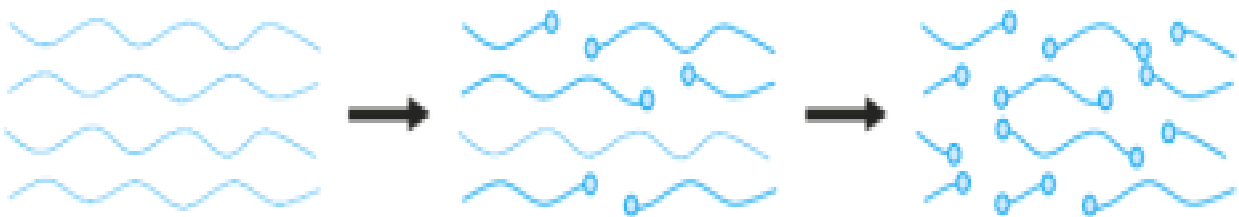
- Coupure de chaînes statistiques.
- Dépolymérisation.
- Réticulation.
- Oxydation.

##### a. Coupure de chaînes statistiques

Appelé aussi décroissance de la masse molaire qui tendent à prédominer dans le processus d'oxydation (sauf dans le cas de polymères insaturés) et d'hydrolyse. Les coupures de chaînes se traduisent généralement par une fragilisation brutale indiquant l'existence d'un état critique.

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire et aussi le type de liaisons qui tient le réseau. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause des coupures statistiques des chaînes.

Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [59].



**Figure I.18** : Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [60].

**b. Dépolymérisation :**

Un des cas particuliers de coupure de chaînes statiques est la dépolymérisation, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère tout simplement elles font intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique [57].

Comme son nom l'indique, La dépolymérisation est l'inverse de la réaction de polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison « monomère – monomère » est faible.

**c. Réticulation :**

Autrement dit « soudure des chaînes par points » tendent à prédominer dans les processus d'oxydation des polymères insaturés (polydiènes) et dans les processus de vieillissement radiochimique d'un grand nombre de polymères. Elles se traduisent par une diminution progressive de l'allongement à la rupture et, pour les élastomères, par une augmentation du module d'élasticité [57].

**d. Oxydation :**

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres, elle se traduit par l'accumulation de groupes tels que –OH et C=O, la stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles.

**I.4.2.3 Dégradation thermique :**

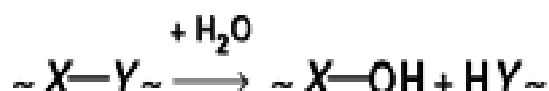
L'élévation de la température soit pendant l'utilisation du matériau ou bien pendant sa mise en œuvre peut entraîner une dégradation thermique des matières plastiques conduisant à une modification de la structure des chaînes macromoléculaires. Cette dégradation thermique peut aussi provoquer soit une rupture des chaînes, soit une dépolymérisation, soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC). Au pire des cas, la dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique.

#### I.4.2.4 Dégradation hydrolytique :

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais quand ça parle des matériaux polymères, les effets sont moins connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années car la réaction est beaucoup très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de sa structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse) [57].

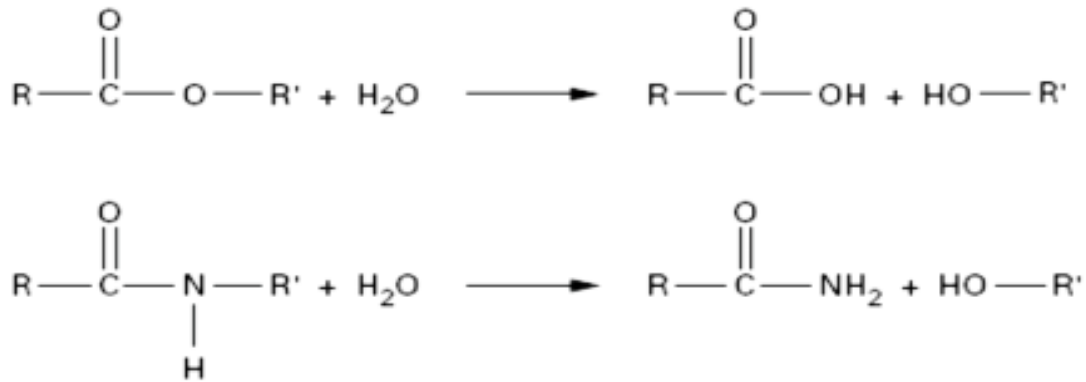
La réaction de peut-être schématisée comme suit :



Elle est principalement réservée aux polymères possédant des hétéro-éléments dans la chaîne principale : polyesters, polyamides, polyéthers....etc.

Les polymères industriels concernés sont essentiellement les polymères comportant le groupement ester et les polyamides ou polyéther. C'est un mécanisme ionique catalysé généralement par des acides. Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse génère des acides ; elle est donc susceptible d'être autocatalytique [60].

La figure I.19 montre la réaction générale de l'hydrolyse des polyamides.



**Figure I.19** : Réaction générale d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [60].

Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes. Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse [61].

## I.5 Etudes sur le PHBV

On trouve dans la littérature plusieurs études sur la préparation de nanobiocomposite à base des PHAs et de plusieurs argiles notamment les montmorillonites par contre peu de travaux sont consacrés à l'étude de l'effet du vieillissement hydrothermique et la présence de charge montmorillonite sur les mécanismes de dégradation et les propriétés de ces matériaux. Dans cette partie nous donnerons quelques exemples des travaux réalisés :

**Phua et al.** [62] Ont étudié les propriétés mécaniques et thermiques des mélanges PHBV/PBS préparés par voie fondue dans un mélangeur interne. Les résultats ont montré une augmentation du module de conservation des mélanges PHBV/PBS comparé à celui du PBS pur. L'allongement à la rupture des mélanges est suffisamment supérieur à celui du PHBV pur. Ceci

indique que le mélange du PHBV avec du PBS permet d'obtenir plus de propriétés à celles des deux polymères de base. En parlant de la stabilité thermique du PHBV, celle-ci est améliorée avec l'ajout du PBS.

**Haibin et al.** [63] Ont préparé des mélanges à base de PLA/PHBV et mélanges nanocomposites PLA/PHBV/Argile préparés par voie fondue. Les résultats montrent une amélioration remarquable des propriétés thermiques des mélanges PLA/PHBV avec l'ajout de l'argile. D'autre part les résultats montrent aussi une immiscibilité des mélanges PLA/PHBV, et un changement de la morphologie des mélanges en présence de l'argile indiquant une meilleure miscibilité.

**Igguï et al.** [64] Ont préparé des films nanobiocomposites PHBV/OMMT (montmorillonite organiquement modifiée) par extrusion à l'état fondu. Les résultats finaux de la biodégradation de Films nanocomposites PHBV/C30B dans les deux environnements, c'est-à-dire en milieu aqueux et dans un compost à l'échelle du laboratoire, indique que le taux de la biodégradation dépend directement de la teneur en OMMT. Les échantillons de nanobiocomposites ont montré une plus faible biodégradabilité que le PHBV pur.

**Zembouai et al.** [65] Ont fait l'étude sur l'utilisation de la montmorillonite modifiée comme agent comptabilisant pour les mélanges polymères à base de PHBV et de PLA. Les auteurs ont rapporté que les mélanges de base PHBV/PLA présentent un système biphasique. Cependant, l'ajout de la nanocharge a engendré une amélioration significative de miscibilité du mélange.

**Choi et al.** [66] 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). Ces nanobiocomposites ont été préparé par voie fondue en utilisant un mélangeur de type brabender. La diffraction des rayons X (DRX) et le microscope à transformé de Fourier (MET) ont 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. Les auteurs ont démontré que la C30B agit comme un agent nucléant, en augmentant le taux de cristallinité. L'analyse des propriétés mécaniques 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.

Le comportement de dégradation hydrolytique des films de polyhydroxyoctanoate (PHO) a été examiné par **Maroi et al.** [67] Les films ont subi un processus de dégradation hydrolytique simple caractérisé par une absorption d'eau, une diminution progressive de poids moléculaire, et

une perte de masse négligeable (inférieure à 1%) a été enregistrée après 24 mois d'incubation. La dégradation s'est produite la première fois dans la zone amorphe, suivie d'attaque dans le domaine cristallin. La masse molaire et la masse ont diminué lentement, atteignant approximativement 30% du poids moléculaire initial.

Plusieurs études ont prouvé que la présence d'un deuxième composant, qui par sa nature chimique, pourrait perturber le taux de cristallinité des PHA, augmente leur dégradation hydrolytique. Néanmoins, l'absorption d'eau par le polymère, directement lié à la nature hydrophile de la matrice, est le facteur le plus important influençant le processus d'hydrolyse [68].

Cependant le thème de la dégradation hydrolytique du PHBV greffé d'une charge minérale apparaît prometteur en vue d'obtenir des nanocomposites aux propriétés optimisées permettant une valorisation intéressante de ce matériau.

---

# **Chapitre II**

## Matériaux et méthodes expérimentales

---

## II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire, le protocole expérimentale ainsi que la description des méthodes et techniques expérimentales de caractérisation. Dans un premier temps les principales caractéristiques physico-chimiques du PHBV et la charge utilisée qui est la Cloisite 30B sont mentionnés puis la préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B suivi des conditions de vieillissement et vers la fin la description des techniques de caractérisation commençant par l'absorption d'eau, la perte de masse, l'aspect visuel, les propriétés mécaniques (Essais de traction) et enfin la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

## II.2 Présentation des matériaux

### II.2.1 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)

Le polymère utilisé est le PHBV de grade PHI 002 commercialisé par NaturePlast. À l'origine il se présente sous forme de grain marron et après mise en œuvre les films de polymère sont de couleur pale comme montre la figure II.1 et sa structure chimique est illustrée en figure II.2.



Figure II.1 : Film de PHBV.

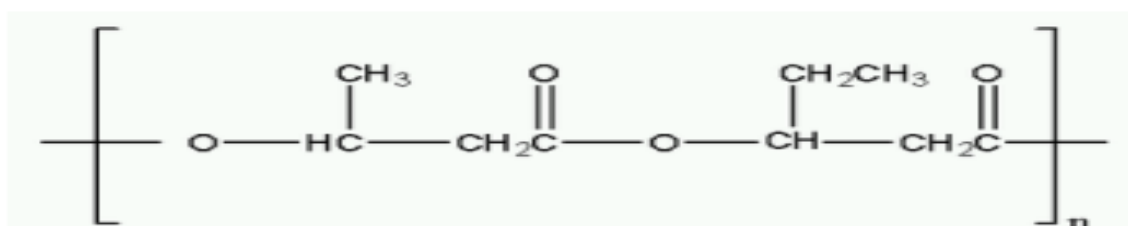


Figure II.2 : Structure chimique du PHBV.



Les principales caractéristiques du PHBV extraites de sa fiche technique sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.1** : Principales caractéristiques physicochimiques du PHBV (PHI 002) [69].

Propriétés	Valeurs
Cristallinité	50%
Point de fusion	170-176 <sup>0</sup> C
Température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> )	5 <sup>0</sup> C
Densité	1,25 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Contrainte de traction à la rupture	35 MPa
Module de Young (E)	2,8-3,5GPa
Allongement à la rupture	2%

### II.2.2 Cloisites (C30B)

La Cloisite 30B fait partie des argiles de type montmorillonite naturelle organiquement modifiées, qui appartient à un groupe de plusieurs types de cloisites : Cloisite6A, 15A, 20A, 10A et 25A Produits par Southern Clay Productes (USA). Elle présente un groupement méthyle, deux courts groupements de type hydroxy éthyle polaire et une chaîne hydrocarbonée en C18 (~65% C18 ; ~30% C16 ; ~5% C14) un sel d'ammonium quaternaire (tallow alkyl bis (2-hydroxyethyl) methylammonium) [11].

Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel que le polylactide, ayant la structure chimique (Voir la figure I.13), ses caractéristiques prises à partir de sa fiche technique sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau II.2** : Principales caractéristiques de la Cloisite 30B [46].

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire
Distance interfoliaire (Å)	18
Granulométrie (µm pour 50% de volume)	6
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66-1,98
Taux d'humidité (% poids)	< 2%
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	750

### II.2.3 Préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B

Les films du PHBV et de nanobiocomposite (PHBV/C30B) aux taux de charge 1, 3 et 5 (en masse) ont été préparés à l'état fondu dans une extrudeuse rotative à partir d'un mélange maître de PHBV/20% Cloisite 30B (Masterbatch) selon le protocole décrit par IGGUI et al. [64].

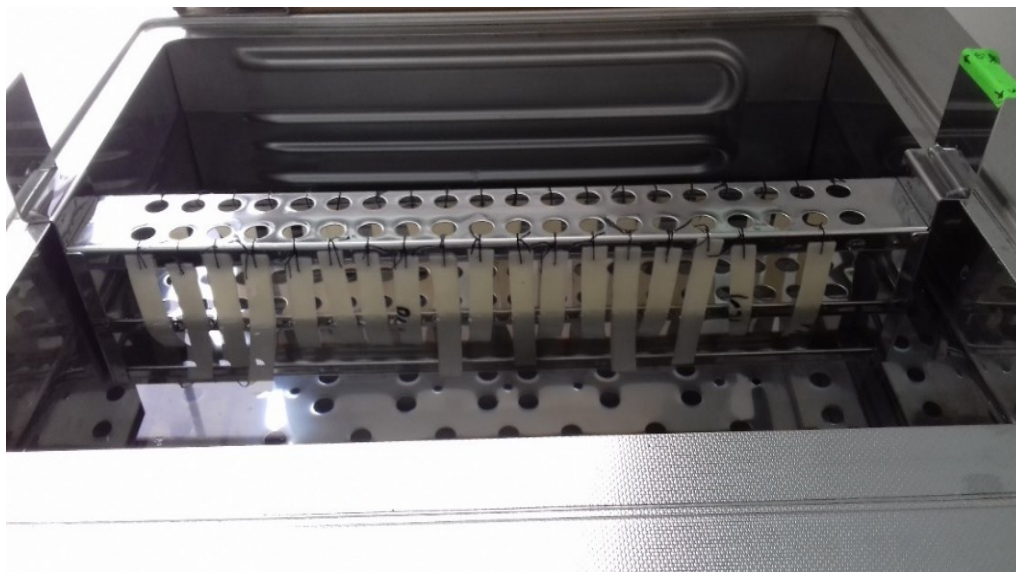
Avant exposition aux conditions de vieillissement hydrothermique, les films ont été séchés à 60 °C et stockés dans un dessiccateur. Les films présentaient une épaisseur moyenne d'environ 500 µm et une largeur de 80 mm.

### II.2.4 Vieillissement hydrothermique en conditions d'immersion

#### II.2.4.1 En eau distillée

Après avoir été attachés à l'aide d'un fil dans un support, l'ensemble des échantillons a été émergé dans un bain marie (Mermert de volume de 20 litres) remplie avec de l'eau distillée comme montré en figure II.4. Les films du PHBV et de nanobiocomposite aux taux de charge 1, 3 et 5 (en masse) de désignations (PHBV/1C30B, PHBV/3C30B, PHBV/5C30B) ont été exposés à températures ambiante (environ 25°C) pendant 6 semaines et des prélèvements périodiques ont été effectués. Après exposition au vieillissement hydrothermique les films de

PHBV et de nanobiocomposites ont été séchés pendant 24h à 60°C et caractérisés par différentes techniques.



**Figure II.3 :** Echantillons dans le bain Marie.

#### **II.2.4.1 En milieu acide**

A partir d'une solution mère de HCl de concentration 1N on a préparé une solution acide moins concentrée en prélevant un volume de 0.01 ml de la solution mère à l'aide d'une pipette graduée puis on a versé l'acide dans une fiole remplie à 1/3 de l'eau distillée puis agiter pour homogénéiser le mélange et en fin on a complété le volume de la fiole jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

Le pH de la solution acide a mesuré à l'aide d'un pH-mètre (égal à 3.901).

Après les échantillons (PHBV, PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B) ont été attachés avec un fil dans quatre béchers remplis de la solution acide de pH= 3.901 et laissés à température ambiante environ 25°C pendant 6 semaines, comme montré en figure II.5. Des prélèvements périodiques ont été effectués. Après exposition au vieillissement hydrothermique, les films de PHBV et les nanobiocomposites ont été séchés pendant 24h à 60°C et caractérisés par différentes techniques.



**Figure II.4 :** Echantillons dans le milieu acide.

Avant que les échantillons soient dirigés vers les techniques de caractérisation ils ont été séchés pendant 24h dans l'étuve à 60°C puis mis dans du papier aluminium et réservés dans un dessiccateur.

## II.3 Techniques de caractérisation

### II.3.1 Suivi de l'absorption d'eau

Après chaque prélèvement les échantillons ont été rincés à l'eau distillée puis essuyés de façon à éliminer l'excès de l'eau présente sur la surface à l'aide d'un papier absorbant et pesés à température ambiante sur une balance analytique avec une précision de 0.0001g.

Les pourcentages de gain de masse ( $M_E$ ) à chaque semaine (t) suite à l'absorption d'eau sont déterminés par l'équation suivante :

$$M_E(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

Avec :

$M_0$  : Masse initial.

**M<sub>1</sub>** : Masse après un temps (t) d'immersion.

### II.3.2 Perte de masse

Afin de suivre la dégradation des biopolymères il y a une méthode très utilisée ; le suivi de la perte de masse, en passant par les mêmes étapes que pour déterminer la quantité d'eau absorbée, après chaque prélèvement les échantillons sont mis dans des boîtes pétries propres puis passés par un séchage pendant 24 heures à 60<sup>0</sup>c dans une étuve et pesés à la fin du séchage

$$M_f(\%) = \frac{M_0 - M_2}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

Avec :

**M<sub>f</sub> (%)** : Pourcentage de perte en masse.

**M<sub>0</sub>** : Masse initiale.

**M<sub>2</sub>** : Masse après séchage.

### II.3.3 Changement de couleur

L'aspect visuel fait partie des différents changements passants au cours de la dégradation. Après chaque prélèvement, on note le changement de la couleur des éprouvettes à l'œil nue en prenant des photos qui montrent le changement de couleur des échantillons tout au long du stage.

### II.3.4 Propriétés mécaniques

#### II.3.4.1 Traction uniaxiale

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction de marque Zwick / Roell de type BZ2.5/TN1S, de capacité de 2,5 KN, selon la norme standard ISO 527 avec une vitesse de déformation maintenue constante et égale 5 mm/min. La machine contient un capteur de 1 KN pour la mesure de force et elle est menée d'un logiciel Test Expert, la machine est pilotée par un ordinateur pour l'acquisition des données. Les résultats représentés sont la moyenne de 5 essais, les essais ont été réalisés à température ambiante (environ 25°C).



**Figure II.5 :** Machine de traction.

Avant de faire passer les échantillons par les tests il a fallu mesurer leurs dimensions à l'aide d'un pied à coulisse digitale d'une capacité de 150 mm.

### **II.3.5 Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. Cette technique d'analyse simple donne également des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique en utilisant la machine de spectroscopie infrarouge de marque Jasco 2400. Le spectrophotomètre est relié à un microordinateur muni d'un logiciel de traitement, qui effectue les transformations mathématiques nécessaires et enregistre les spectres entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.6 :** appareil de spectroscopie infrarouge Jasco 2400.

Cette technique a été utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des éprouvettes de PHBV. Elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \xi.L.C \quad (3)$$

Avec :

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

**L** : Longueur du trajet optique en (m).

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

---

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

---



### **III.1 Introduction**

Le présent travail a pour but d'étudier la dégradation hydrolytique des nanobiocomposites PHBV/Cloisite30B avec des pourcentages massiques différents de 1,3 et 5% respectivement dans deux milieux à savoir l'eau distillée et une solution acide de HCL.

En premier lieu on a suivi l'absorption d'eau dans les deux milieux ; en repérant son augmentation ou bien sa diminution en fonction de la charge introduite, puis on a estimé le pourcentage de perte en masse des échantillons. Après on a suivi l'aspect visuel et le changement de couleur des films du PHBV vierge et de nanobiocomposites PHBV/C30B dans les deux milieux au fil du temps d'immersion (pendant six semaines), ensuite on s'est intéressé à l'évolution de leurs comportements mécaniques. En dernier lieu, l'étude est complétée par la discussion des résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui révèle des informations sur l'évolution de la structure chimique et les fonctions présentes.

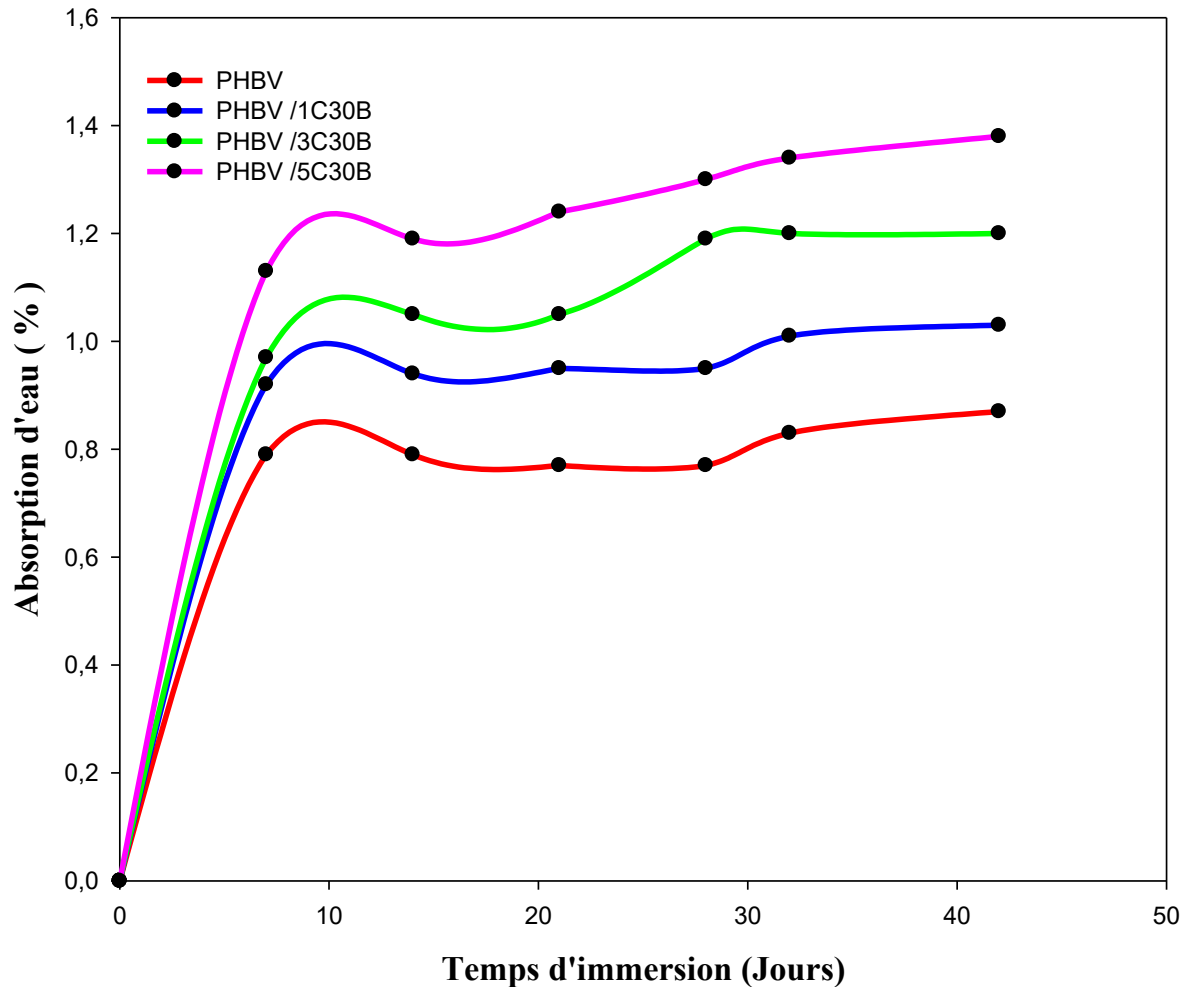
### **III.2 Suivi du processus de vieillissement**

#### **III.2.1 Suivi de l'absorption d'eau**

##### **III.2.2.1 En eau distillée**

Après avoir été immergés dans l'eau distillée, les échantillons ont subi des prélèvements hebdomadaires et les masses des échantillons ont été mesurées à l'état initial, après prélèvement direct et après 24 heures de séchage dans l'étuve à 60 °C.

Après les calculs du pourcentage de gain de masse  $M_E$ , on a pu tracer le graphe en figure III.1 qui montre l'évolution des pourcentages d'absorption en fonction du temps d'immersion.



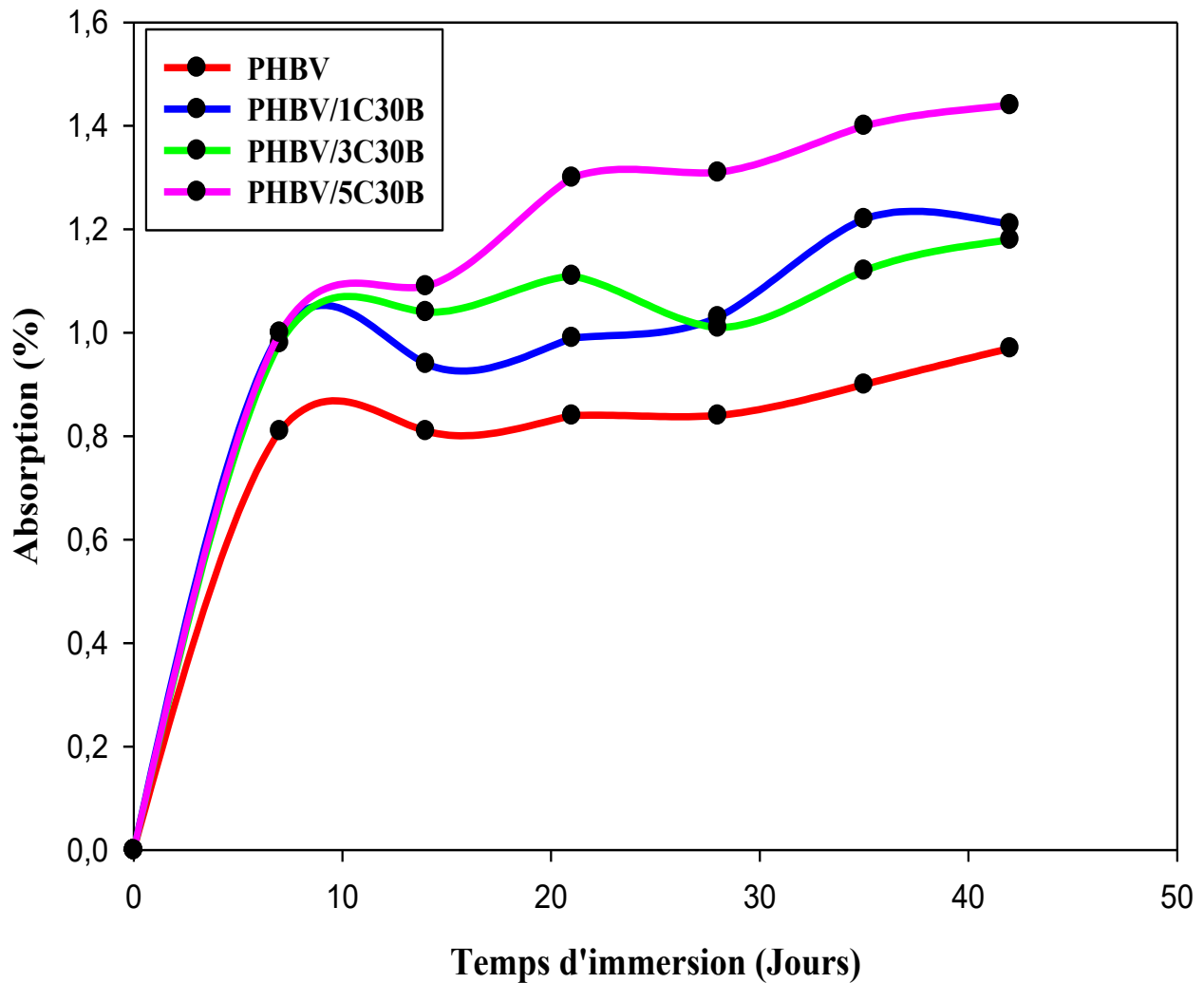
**Figure III.1 :** Evolution du pourcentage d'absorption d'eau (%) du PHBV vierge et des nanobiocomposites en fonction du temps d'immersion (Jours) dans l'eau distillée.

La figure III.1 montre l'évolution du pourcentage d'absorption d'eau des films PHBV vierge et des bionanocomposites : PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B en fonction de leur temps d'immersion en eau distillée à température ambiante (à environ 25°C). Les courbes d'absorption présentent la même forme typique d'un comportement Fickien : une augmentation linéaire de la masse avec le temps puis une saturation.

En suivant le taux du pourcentage d'absorption d'eau on a remarqué qu'il existe une relation proportionnelle entre ce dernier et le taux de charge incorporé ; à chaque fois que le taux de charge augmente, l'absorption d'eau augmente et vis vers ça. Cela est logique et normale car l'ajout de la Cloisite30B fait augmenter le taux d'absorption en raison de son caractère hydrophile.

### III.2.2.2 Milieu acide

La mesure des masses des échantillons PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B après immersion dans la solution acide de HCl (pH=3,901) nous a permis de calculer le pourcentage de gain de masse  $M_E$  et de tracer l'évolution du pourcentage d'absorption en fonction du temps d'immersion comme le montre la figure III.2.



**Figure III.2 :** Evolution du pourcentage d'absorption d'eau (%) du PHBV vierge et des nanobiocomposites en fonction du temps d'immersion (Jours) dans le milieu acide.

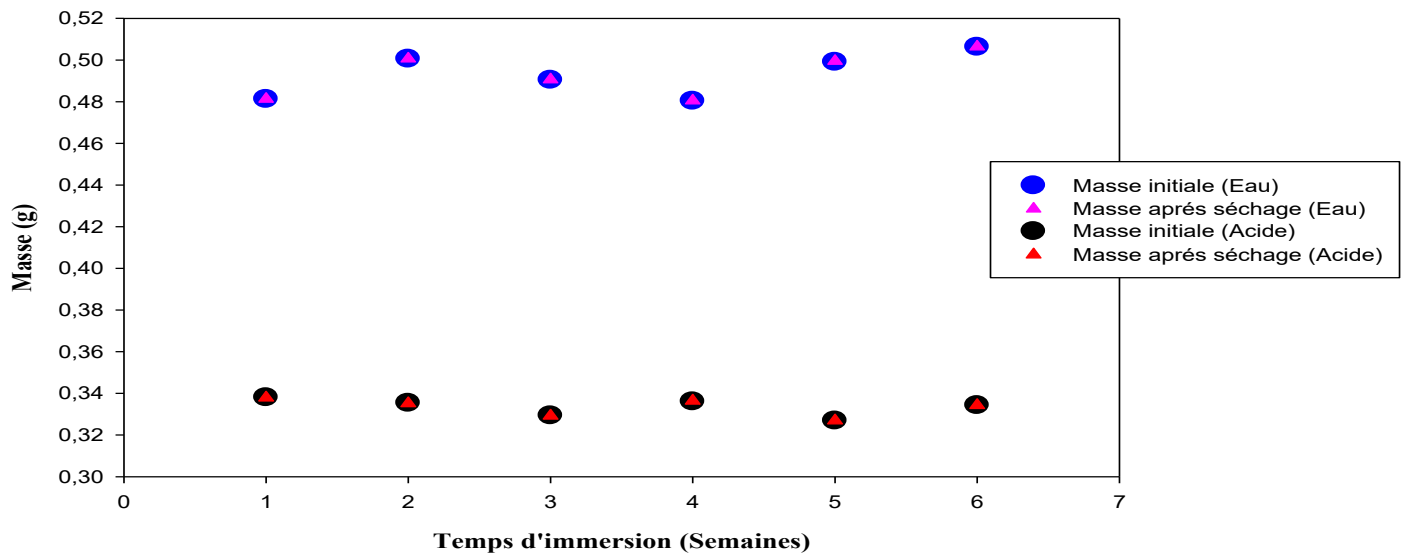
Pour l'évolution du pourcentage d'absorption d'eau du PHBV et des nanobiocomposites en fonction du temps d'immersion dans le milieu acide remarque le même comportement que dans le cas de l'eau distillée et cela revient au caractère de la montmorillonite qui peut efficacement

adsorber divers composés organiques, ioniques ou neutres (parmi lesquels ; l'eau) dans ses couches intermédiaires.

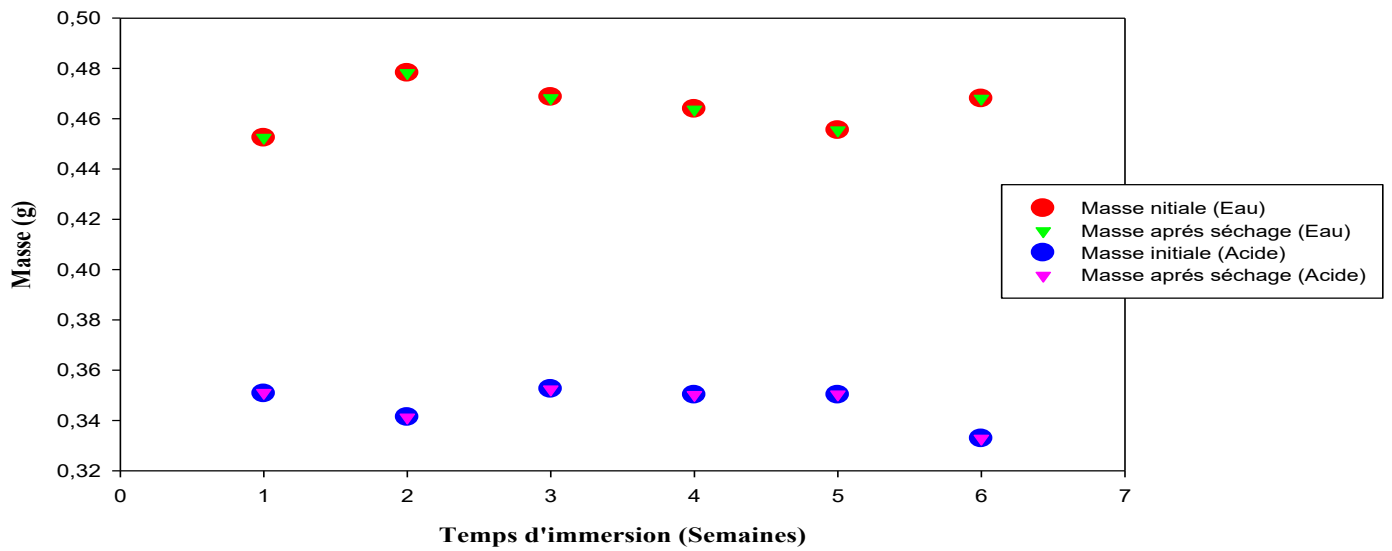
D'après les résultats on constate que le pourcentage d'absorption des échantillons en milieu acide est légèrement supérieur à celui de l'eau distillée et augmente avec l'augmentation de taux de charge. Par exemple, pour le nanobiocomposite PHBV/5C30B, après un temps d'immersion de 42 jours, le taux d'absorption est estimé à 1,4% en milieu acide et à 1,3 % en milieu d'eau distillée.

### III.2.2 Perte de masse

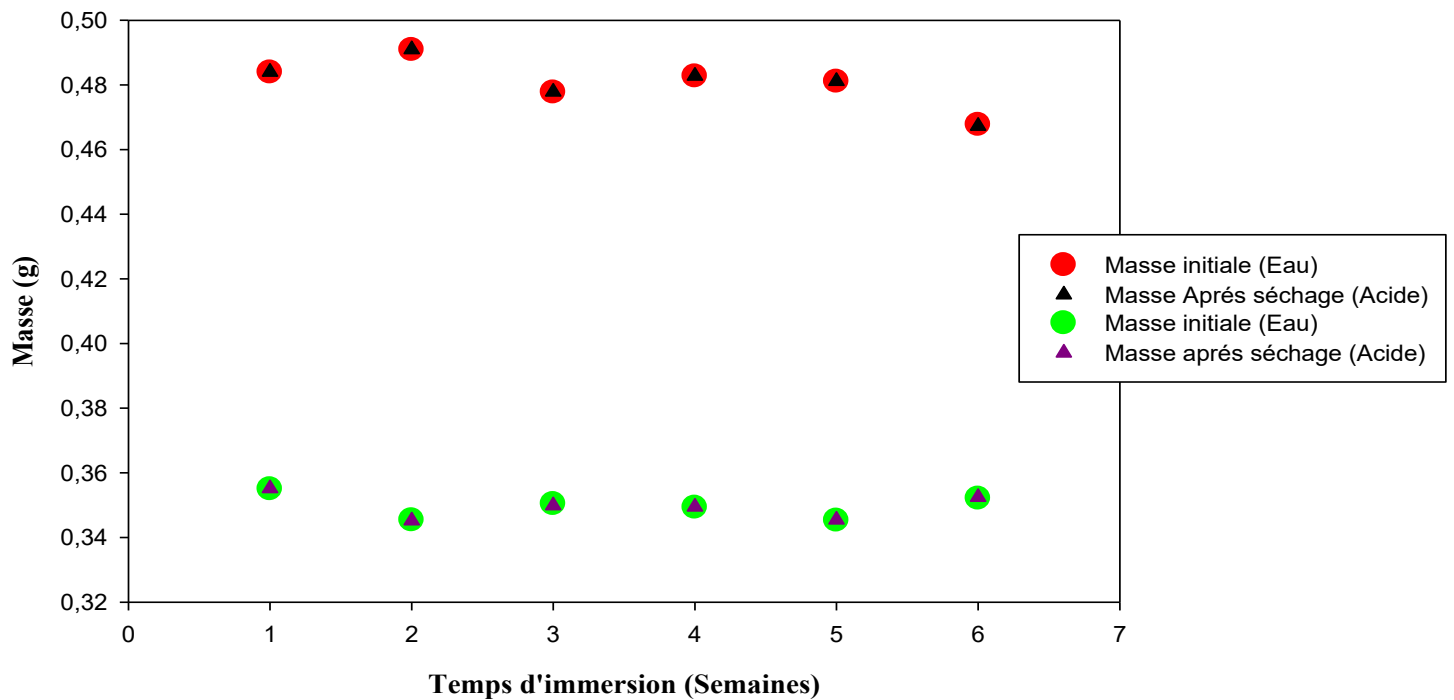
Après la notation des masses initiales ainsi que les masses après 24 heures de séchages des échantillons dans l'eau distillée et dans le milieu acide, on a pu tracer les graphes suivants :



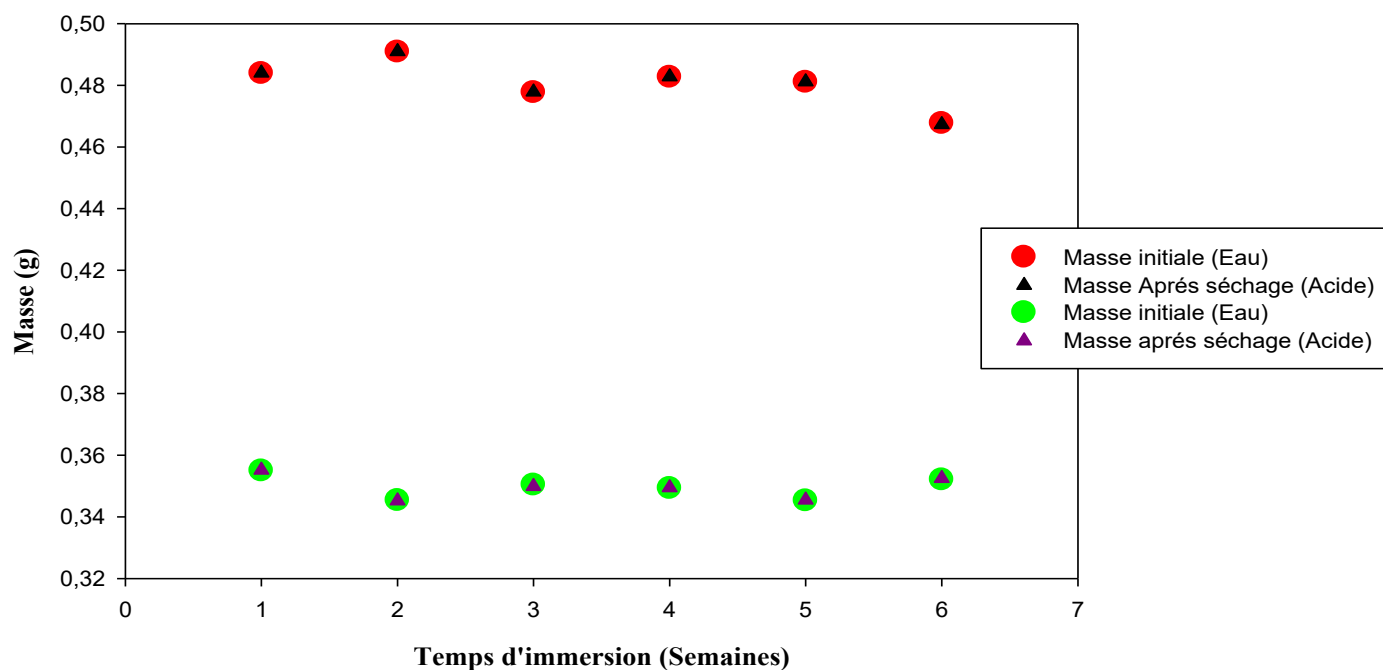
**Figure III.3 :** Masses initiales et après séchage du PHBV0C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion.



**Figure III.4 :** Masses initiales et après séchage du PHBV1C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion.



**Figure III.5 :** Masses initiales et après séchage du PHBV0C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion.




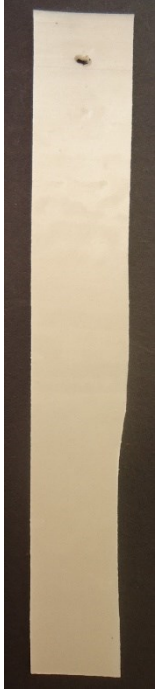
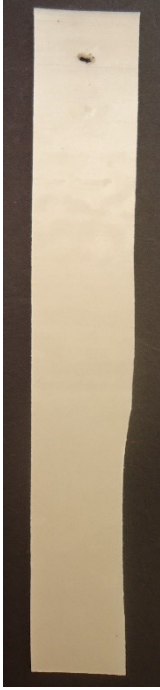
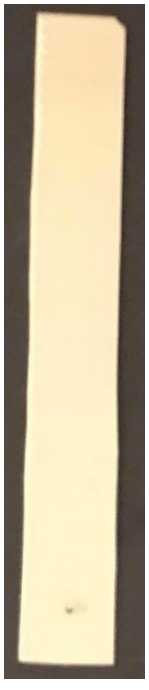
**Figure III.6 :** Masses initiales et après séchage du PHBV5C30B dans l'eau distillée et dans le milieu acide en fonction du temps d'immersion.

Les figures III.3, III.4, III.5 et III.6 montrent les différentes masses des échantillons aux différents pourcentages de charges incorporées en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée et dans le milieu acide. La remarque la plus claire dans les quatre graphes est que les masses initiales (avant immersion) et les masses après 24 heures de séchages à 60°C, sont identiques ; ce qui nous mène à sortir avec l'hypothèse que l'absorption d'eau dans les deux milieux est une physisorption et non pas une chimisorption (à l'exception d'une minorité d'échantillons qui ont parfois augmenté ou diminué par rapport à la masse de départ mais d'une valeur très négligeable entre 0,0001 et 0,0010 due peut être à des erreurs de pesée).

### III.2.3 Suivi de l'aspect visuel

On note le changement de la couleur des films du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B en eau distillée et en milieu acide. Le tableau III.1 récapitule tout le processus de changement de couleur des échantillons dans les deux milieux.

**Tableau III.1** : Aspect visuel des échantillons : PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B immergés dans l'eau distillée et dans la solution acide avant immersion, après trois semaines et après six semaines.

Milieu	Temps d'immersion	PHBV0C30B	PHBV5C30B
Non vieilli	0 Semaines		
Eau distillée	6 Semaines		



On a remarqué que la charge ne cause pas de différence de couleur donc on n'a pas pris les photos de tous les échantillons et on a choisi une seule charge pour illustrer le phénomène.

L'aspect des films PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B commence à changer légèrement à partir de la troisième semaine mais tellement la différence devient légère. Les échantillons aux différents taux de charges sont de même couleur au début qui est jaunâtre, mais en cours d'immersion ça devient de plus en plus pâle.

Arrivant à la sixième semaine, ils sont devenus très fragiles et leur couleur est un petit peu différente que la couleur de départ pour les deux milieux, elle devient plus claire.

Le changement de couleur ne nous donne pas vraiment autant d'informations sur le vieillissement donc il faut approfondir un peu les techniques de caractérisation complémentaires tels que l'infrarouge et le test de traction.

### **III.2.4 Tests de traction uniaxiale**

Les tableaux ci-après montrent l'allongement à la rupture (%) et la contrainte à la rupture des échantillons selon le milieu du vieillissement ainsi que le taux de charge incorporé.



**Tableau III.2 :** Allongement (%) et contrainte à la rupture du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et du PHBV5C30B dans l'eau distillée.

Milieu	Formule	Temps d'immersion (Semaines)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (N/mm <sup>2</sup> )
Eau distillée	PHBV	0	3,35	34,85
		6	1,61	28,57
	PHBV1C30B	0	2,29	37,44
		6	1,69	24,54
	PHBV3C30B	0	2,40	34,40
		6	1,63	28,56
	PHBV5C30B	0	1,90	28,68
		6	1,74	26,72

**Tableau III.3 :** Allongement (%) et contrainte à la rupture du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et du PHBV5C30B dans le milieu acide.

Milieu	Formule	Temps d'immersion (Semaines)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (N/mm <sup>2</sup> )
Solution acide	PHBV	0	3,35	34,85
		6	1,84	16,90
	PHBV1C30B	0	2,29	37,44
		6	1,62	36,55
	PHBV3C30B	0	2,40	34,40
		6	1,49	33,68
	PHBV5C30B	0	1,90	28,68
		6	1,67	30,30

Les tableaux ci-dessous révèlent une remarque très importante ; la charge incorporée dans le PHBV augmente l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture.

Le temps et le milieu d'immersion ont fait une différence sur le pourcentage d'allongement et la contrainte à la rupture. En effet le tableau III.2, nous montre que l'allongement et la contrainte diminue continuellement au cours du temps d'immersion. Cette réduction des propriétés mécaniques est plus prononcée dans le milieu acide que dans l'eau distillée. Donc on peut dire que la fragilité et le changement de couleur remarqué avant est due à dégradation hydrolytique des échantillons. On peut conclure également que le milieu acide est plus agressif que l'eau distillée.

### **III.2.5 Analyse de la structure chimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF**

Le changement de la structure chimique du PHBV vierge et des bionanocomposites PHBV1C30B, PHBV3C30B et le PHBV5C30B est suivi par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

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

### III.2.5.1. Influence de la charge incorporée

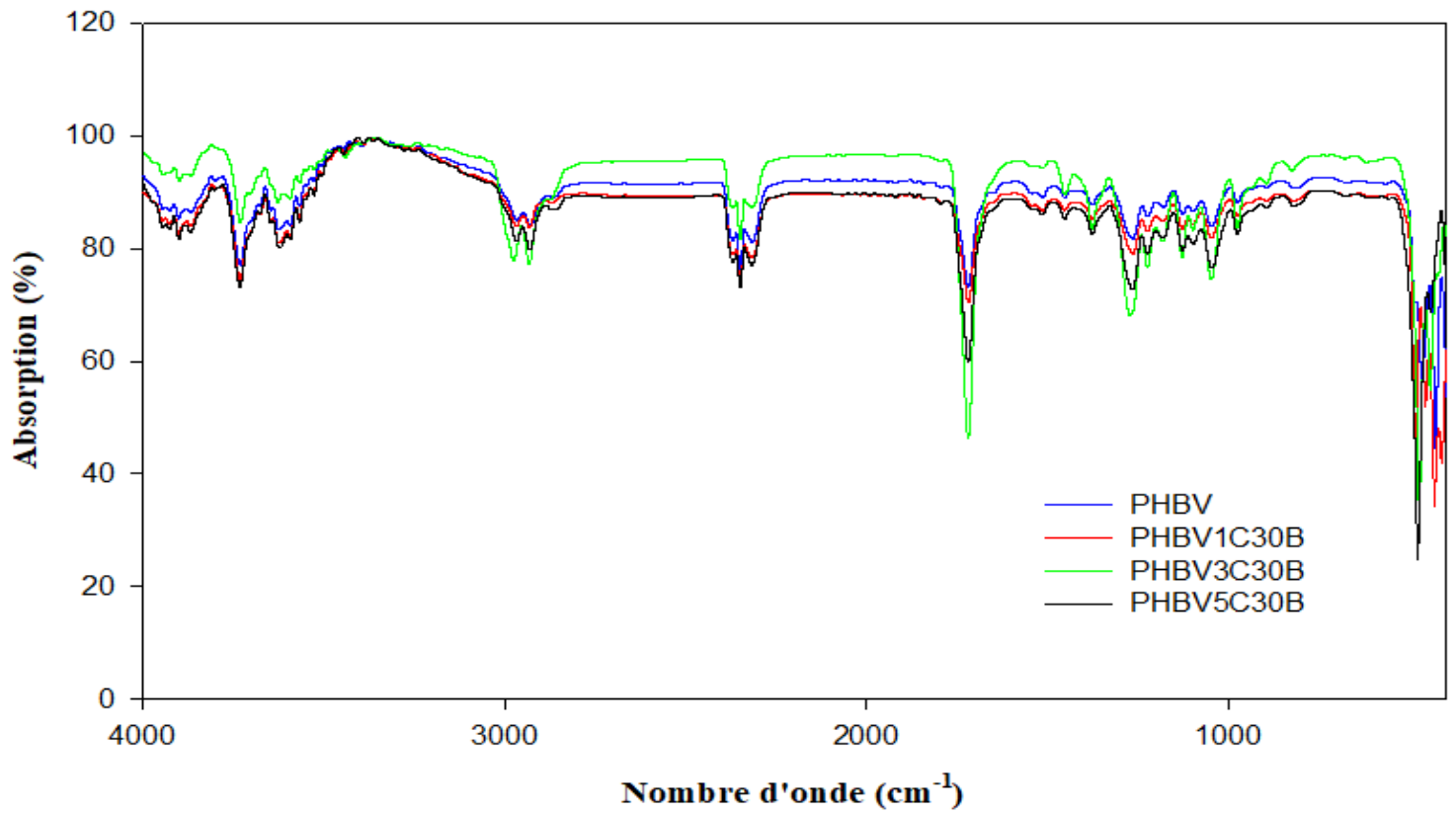


Figure III.7 : Spectres IR-TF du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B.

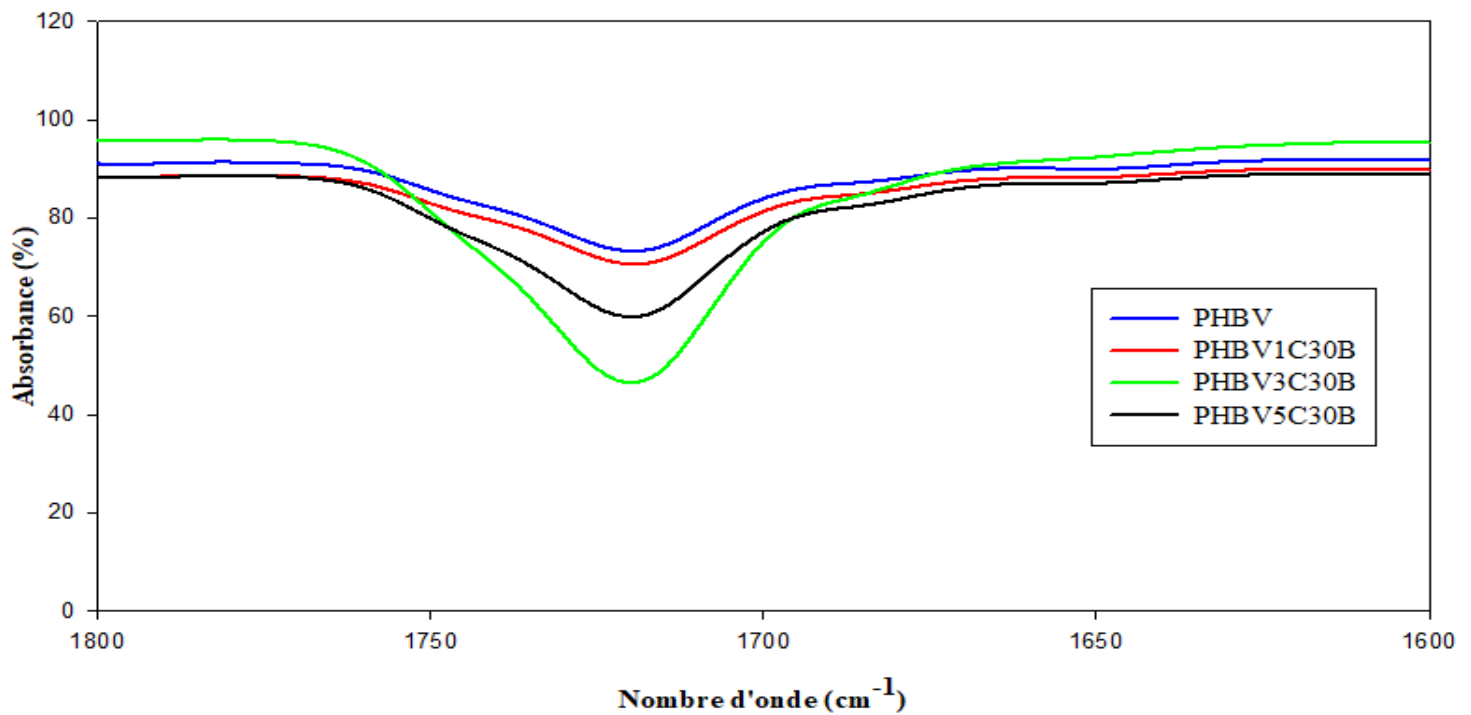


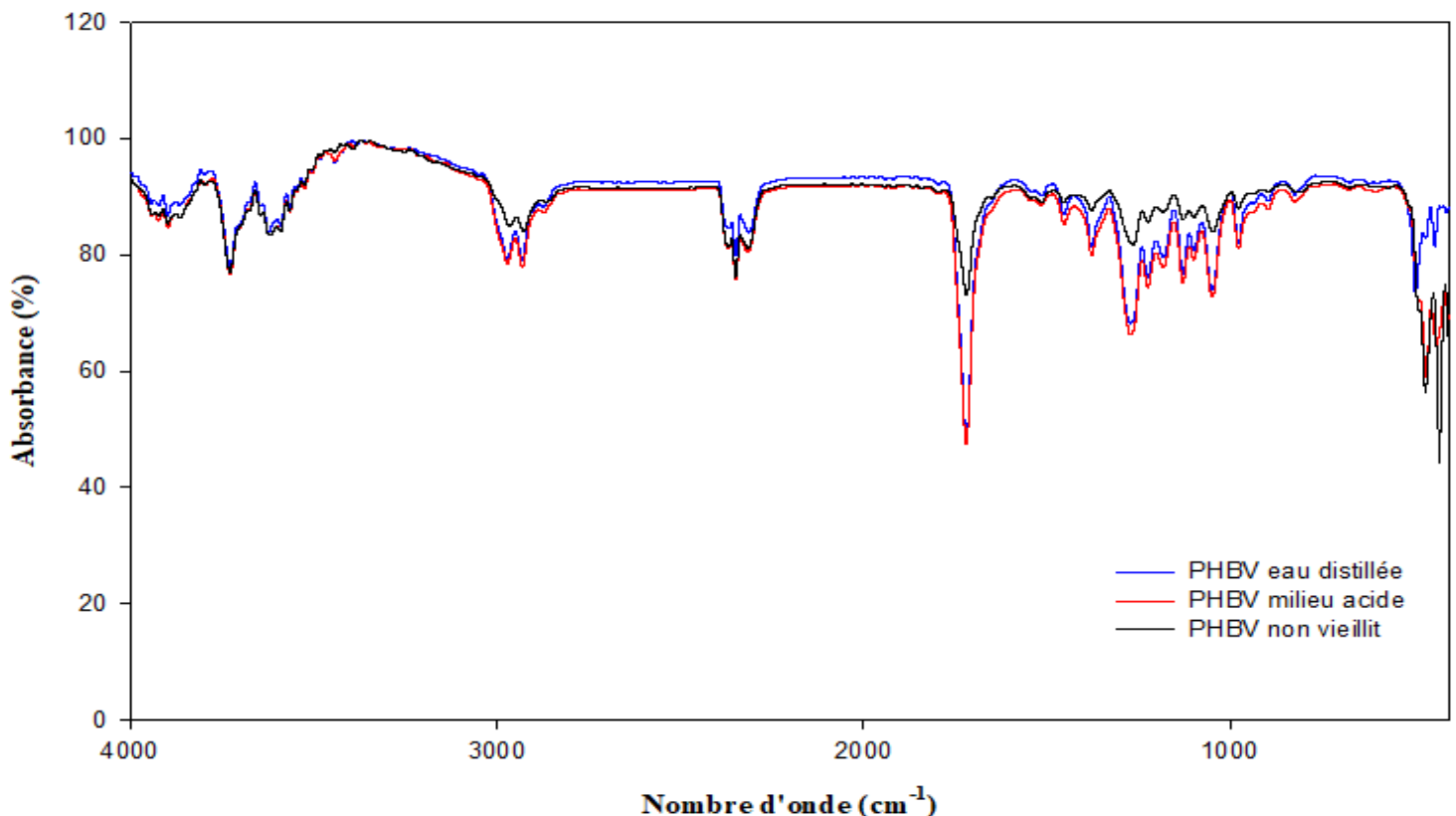
Figure III.8 : Spectres IR-TF du PHBV, PHBV1C30B, PHBV3C30B et PHBV5C30B dans la région des carbonyles.

Pour identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire, l'influence de l'ajout de la nanocharge à la matrice PHBV a été étudiée par spectroscopie IR-TF, les spectres montrent une grande similitude entre le PHBV pur et les nanobiocomposites PHBV1C30B, PHBV3C30B et le PHBV5C30B, d'ailleurs on remarque la même allure des quatre spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présence, la figure III.7 le montre clairement. Cependant, on observe des bandes d'intensité plus élevée pour les nanobiocomposites PHBV30B à différents taux de charge, comme dans la région des carbonyles indiqué en figure III.8.

Donc l'incorporation de différents taux de charges n'a pas une grande influence sur la structure chimique du PHBV.

### III.2.5.2. Influence du milieu

Pour une même charge dans les deux milieux ; eau distillée et milieu acide, une comparaison de spectres est faite pour étudier comment le milieu du vieillissement peut influencer sur la structure chimique du PHBV avec différentes charges.



**Figure III.9 :** Spectres IR-TF du PHBV non chargé non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.

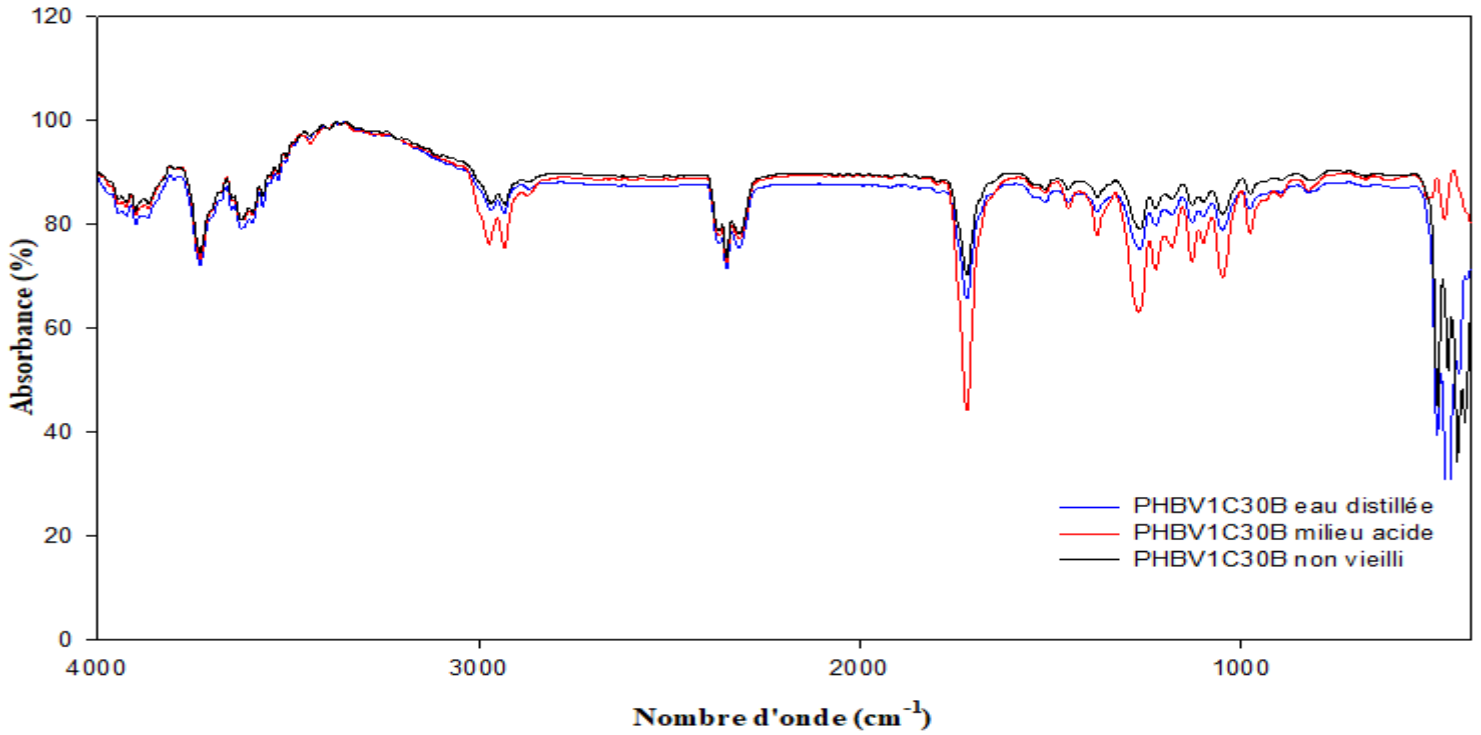


Figure III.10 : Spectres IR-TF du PHBV1C30B non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.

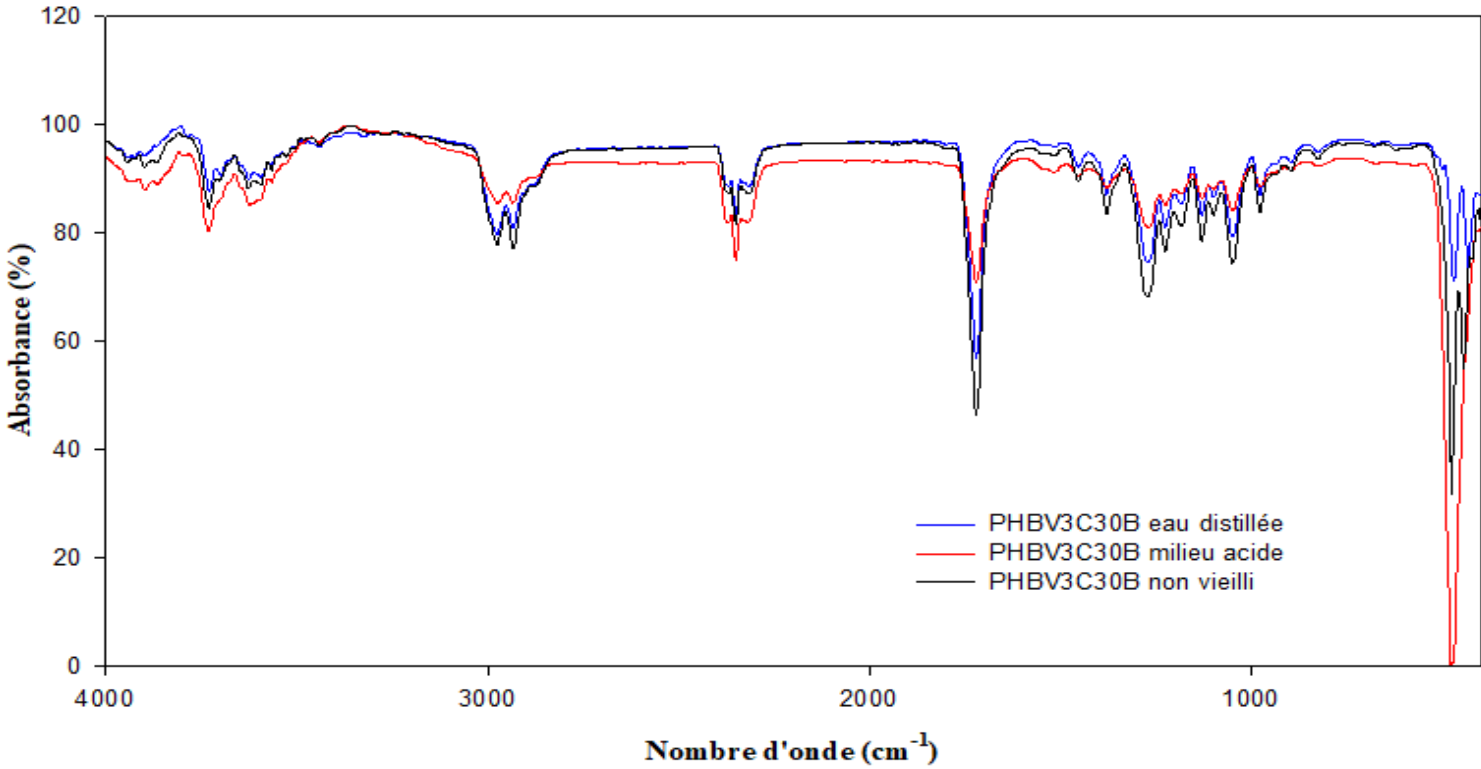
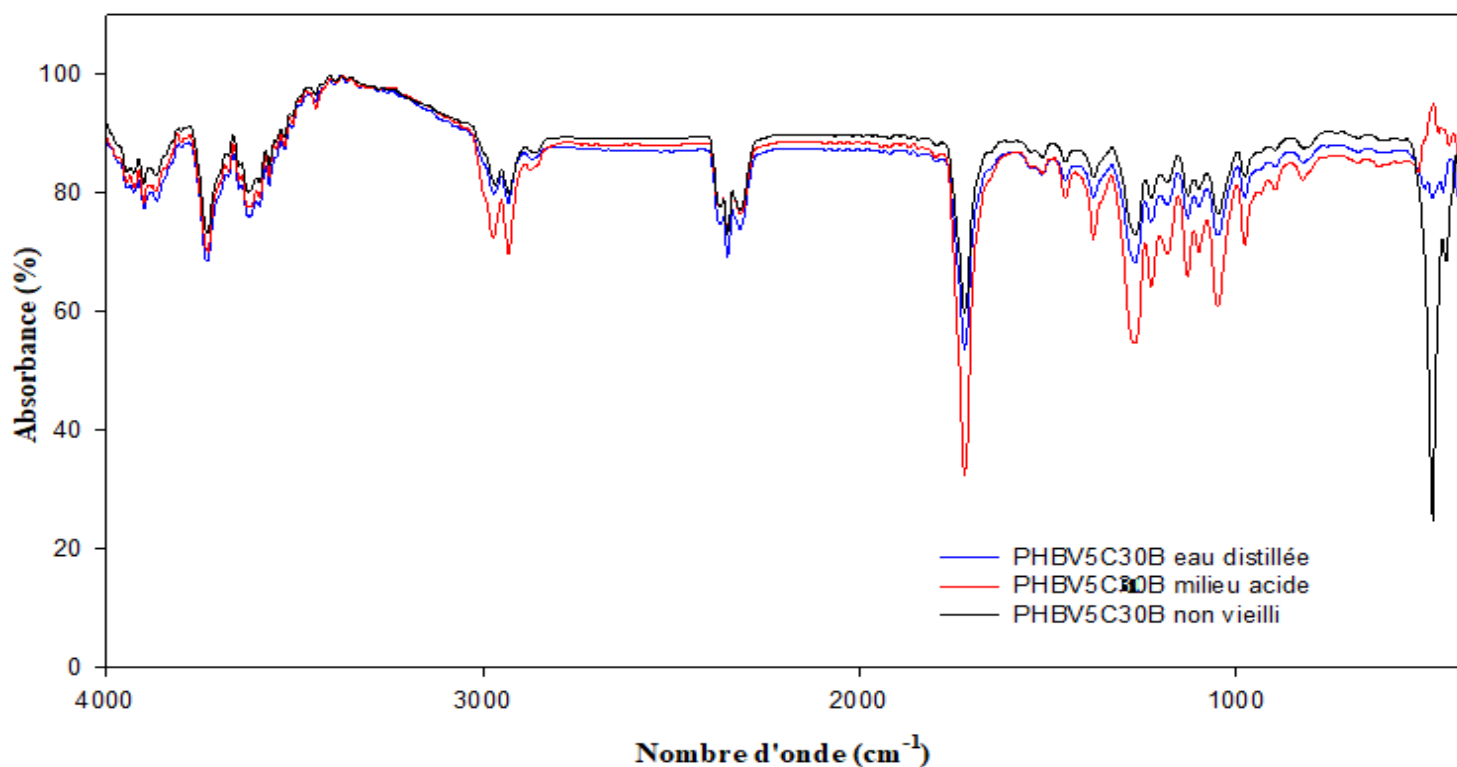


Figure III.11 : Spectres IR-TF du PHBV3C30B non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.



**Figure III.12** : Spectres IR-TF du PHBV5C30B non vieilli, dans l'eau distillée et dans le milieu acide.

On remarque, une grande similitude entre les spectres du PHBV/C30B non vieilli et les spectres du PHBV/C30B vieilli dans l'eau distillée et dans le milieu acide pendant six semaines la seule différence est l'intensité de quelques elongations qui apparait plus forte pour le PHBV/C30B non vieilli et diminue pour les deux milieux ou bien l'inverse.

Les domaines où l'intensité est différente sont les suivants :

- Une série de bandes avec des pics centrés à 2985, 2940 et 2880  $\text{cm}^{-1}$  ; attribuées respectivement aux vibrations d'elongation asymétrique de la liaison du groupement  $\text{CH}_3$  d'elongation symétrique de la liaison du groupement  $\text{CH}_2$  et de l'elongation symétrique du  $\text{CH}_3$ .
- Une bande très intense centrée à 1735  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'elongation du groupement de la liaison carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  des acides carboxyliques, pour les quatre taux de charge le milieu acide est le milieu là où l'intensité est la plus élevée.
- La région à partir de 1500  $\text{cm}^{-1}$  jusqu'à environ 800  $\text{cm}^{-1}$  avec une intensité moyenne à faible qui est caractéristique des vibrations d'elongations des liaisons  $\text{C}-\text{C}$ , on remarque que le PHBV/C30B non vieilli est celui qui a l'intensité la plus faible pour tous les taux de charges.

---

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

Ce travail a pour objectifs d'étudier les nanobiocomposites PHBV en présence de différents taux de charge inorganique (C30B) de 0, 1, 3 et 5% en masse préparés par voie fondue et l'effet du vieillissement par hydrolyse dans l'eau distillée et dans le milieu acide sur la structure chimique du nanobiocomposite PHBV.

Au terme des investigations et sur la base des différents résultats expérimentaux obtenus dans ce travail, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

- L'absorption d'eau des échantillons émergés dans les deux milieux avait une relation proportionnelle avec le taux de charges incorporées et un comportement Feckien au fil du temps d'immersion.
- Le suivi de la prise de masse après séchage de 24h à 60°C nous a mené à conclure que c'était une physisorption de l'eau.
- L'aspect visuel des échantillons nous donne une information que dans les deux milieux les échantillons ont subi presque le même mécanisme de vieillissement mais d'une agressivité différente.
- Les tests de traction révèlent la charge incorporée dans le PHBV augmente l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture et que le milieu d'immersion affecte notre matériau en diminuant son allongement à la rupture et sa contrainte au cours du temps d'immersion.
- La présence de la nanocharge dans la matrice PHB n'affecte pas sur le mécanisme de dégradation par hydrolyse du PHBV, mais joue un rôle catalytique en accélérant la formation des groupements carbonyles dans les deux milieux et a confirmé que le changement de couleur est dû à l'agressivité du milieu acide

Nous avons montré dans notre travail que la présence de la Cloisite 30B dans la matrice PHBV inhibe le phénomène de dégradation des nanobiocomposites, Il est nécessaire d'aller plus loin dans les investigations pour mieux cerner les résultats obtenus, on peut notamment envisager d'étudier le vieillissement sur une période plus longue pour avoir des résultats concluants, ainsi que d'enrichir l'étude en utilisant d'autres méthodes de caractérisation tel que l'ATG, MET,MEB,DSC...etc.



---

# **Références bibliographiques**

---

## Références bibliographiques

- [1] M. Deroine, “Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin,” Université de Bretagne Sud, 2014.
- [2] K. Borchani, “Développement d ’ un composite à base d ’ un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d ’ Alfa.,” Université de Lyon, École nationale d’ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2016.
- [3] “Global production capacities of bioplastics in 2021 (by material type),” European bioplastics, Nova-Institute, 2021. [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets).
- [4] H. ATTAYEBI, “Suivi de l’état de dispersion des nanoparticules d’argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie,” Université Laval Québec., 2011.
- [5] Club Matériaux., “Le vieillissement des polymères,” LEEE, Lab. d’essais d’évaluation en Environ., 2003.
- [6] Mr.BESTANI, “Cours de polymères,” 2020.
- [7] Maiza Mounira, “Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l’acide polylactique-Plastifiants,” Université Ferhat ABBAS - SETIF 1, 2016.
- [8] MAAMAR Naima etYAGOUB Lynda, “Étude de la biodégradation de mélange de biopolymères.,” A.M.Oulhadj Bouira, 2017.
- [9] Saliha CHAOU, “Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale,” Université Ferhat ABBAS- SETIF-, 2011.
- [10] Y. M. et C. Amina, “Étude du vieillissement naturel de nanobiocomposite à base de Polyhydroxyalcanoate (PHA) et d’Hallosite Algérienne,” Université de Blida, 2018.
- [11] K. Issaadi, “Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge UNIVERSITE A.MIRA-BEJAIA,” Université A.MIRA-Bejaia, 2015.
- [12] O. BETANCOURT, “Analyse , extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse,” Université du Québec à montréal, 2008.
- [13] D. S., “Polymères biodégradation Normes de biodégradables et propriétés principales,”

- sciences et technique, vol. 27, no. 4, 2010.
- [14] “Polymère biodégradable : définition et propriétés.” <https://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/polymere-biodegradable>.
- [15] Biodégradation, “Etude de la biodégradation de mélange de biopolymères.” [https://www.techniques-ingenieur.fr/base\\_documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/chimie-du-vegetal-et-produits\\_biosources-42570210/polymeres-rapidement\\_biodegradables-bio4150/](https://www.techniques-ingenieur.fr/base_documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/chimie-du-vegetal-et-produits_biosources-42570210/polymeres-rapidement_biodegradables-bio4150/).
- [16] S. S. AURAS R, Harte B, “An overview of polylactides as packaging Materials .4.p835,” 2004.
- [17] J. OUKFIR, “Polymères biodégradables,” 2008.
- [18] J. M. J. D, “Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique). Matériaux.,” Université de Lille 1, 2011.
- [19] Marli Luiza, Ana Luiza Chaves Maia, Fernanda Poletto, et al “Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique). Matériaux. Université de Lille 1, 2011.,” Drug Deliv. Sci. Technol., 2019.
- [20] A. Saloua, “Elaboration et Caractérisation d’un blende à base de PHBV/PP,” Université A.Mira BEJAIA, 2019.
- [21] “PHAs,” 2020. <http://natureplast.eu/bioplastiques-en-2020-legislation-france/>.
- [22] Thibaut GERARD, “Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA),” 2013.
- [23] and P. R. G. E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, “Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production,” Polym. Degrad. Stab., p. 80, 2003.
- [24] 2011 Chodak, 2008, Pollet et Avérous, “Biocomposites based on plasticized strach/ thermal mechanical behaviour. Carbohydr Polym,” p. 22, 2004.
- [25] L. Chardron, S. Université de Bretagne-Sud, “Optimisation d’un film d’emballage : approche intégrée de la production, formulation et de l’aptitude au contact alimentaire d’un biocomposite,” 2009.
- [26] Y. D. Sudesh K., Abe H., “Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates:

- Biological polyesters.,” *Prog. Polym. Sci.*, p. 25, 2000.
- [27] R. M. A. M. Serafim L.S., Lemos P.C., Oliveira R., “Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions,” *Biotechnol. Bioeng.*, p. 87, 2004.
- [28] M. I. Y.Salim, A.Abdullah, C.Nasri, “[], Biosynthesis of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterization of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers,” *Bioresour. Technol.* 102, p. 3626, 2011.
- [29] D. C et al “CES EduPack materials selection software,” 2015.
- [30] A. Pich et coll, “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.
- [31] L. Gélinas, “Plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques,” 2013.
- [32] H. Amina, “Elaboration et caractérisation d’un biocomposite a base de : amidon/charge naturelle,” Université de Biskra, 2019.
- [33] Ariagna L. Rivera-Briso and Ángel Serrano-Aroca, “Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications,” *Prog. Polym. Sci.*, 2018.
- [34] <https://www.compositec.com/compositecpromotion/les-materiaux-composite> 2019
- [35] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/charges-a3220/.2020>.
- [36] B. H. G. PHILIPONNAT, “Fondations et ouvrages en terre,” p. p21, 2007.
- [37] S. BENDOUCHE, “Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture,” Université de Boumerdes, 2009.
- [38] P.villieras, *Argile : histor d’avenir*, Éditions R. dépol légal, 2008.
- [39] N.Cousin, *Argile*, Éditions E. dépol légal, 2013.
- [40] H. . B. D. Merabet, “Ann. Chim. Sci. Mat. 28,” no. 61, 2003.
- [41] P. Ségalen, contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone

- intertropicale ; sols jaunes et sols rouge. Cah. Orstom, Sér. Pédol, 1969.
- [42] J. T. A.Saiter, H.Couderc, J.Grenet, Anal .Cal, p. 483, 2007.
- [43] T. J. P. ] Z Wang, Chem Mater. 1998.
- [44] F. Peurton, “Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : relations élaboration-structure-propriétés,” 2008.
- [45] N. Jouault, “Nanocomposites Silice / polymère : structure des charges , renforcement mécanique , conformation des chaînes et évolution sous déformation,” Université de Bretagne Sud, 2009.
- [46] “Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.”
- [47] H. Attayebi, “Suivie de l'état de Dispersion Des Nanoparticules D'Argile Dans Un Polymère Par Rhéo-Spectroscopie,” Université LAVAL Québec, 2011.
- [48] CHIKH Amirouche et KASSA Amel ., “Effet de l' hydrolyse sur la structure chimique des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B,” Université A. MIRA – BEJAIA, 2013.
- [49] W. A. K. Waseem. S. Khan, Nawaf. N. Hamadneh, “Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties.,” January 2017, 2016, <https://www.researchgate.net/publication/312327959%0APolymer>.
- [50] T. BARIZA, “Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides : Oxydes métalliques/polymères,” Universite Freres MENTOURI Constantine 1, 2017.
- [51] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1283>.
- [52] A. Illaik, “Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL),” Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012.
- [53] C. A. W. S.Bourbigot, D.L.Vanderhart, J.W.Awad, R.D.Davis, A.B.Morgan, “.,” Polym.Sci.B:Polym.Phys.41, p. 3188, 2003.
- [54] G. Normand, “Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire - Etude de la relation procédé-structure,” 2016.
- [55] A. Loiseau, “Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène,” Université du MAINE, 2006.
- [56] J.-M. L. J.M. Gloaguen, “AM 5 205;,” Tech. l'ingénieur, 2007.

- [57] Rachid EL AIDANI, "Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies," École de technologie supérieure Université du Québec, 2012.
- [58] B. Fayolle, "DEGRADATION DES POLYMERES." p. 2, 2014.
- [59] G. . Vink.E, Rábago.K, Glassner.D, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," 2016.
- [60] J. V. E. Richaud, "Vieillessement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation," Tech. l'ingénieur, 2011.
- [61] J. Verdu, "Action de l'eau sur les plastiques," Tech. l'ingénieur, 2000.
- [62] Z. A. M. I. Y.J. Phua, A. Pegoretti, T.M. Araujo, "Mechanical and thermal properties of poly ( butylene succinate )/ poly ( 3- hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate ) biodegradable blends," J Appl Polym Sci., 2015.
- [63] P. X. Zhao H, CuiZ, Wang X, Turng L-S, "Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)-polyhydroxybuterate-valerate(PLA/PHBV)blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites," Compos Part B Eng, p. 51, 2013.
- [64] K. Iggui *et al.*, "A biodegradation study of poly ( 3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate )/ organoclay nanocomposites in various environmental conditions," Polym. Degrad. Stability, Elsevier, 2015.
- [65] L.-C. J. Zembouai I, Bruzaud S, Kasc M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, "Synergistic Effect of compatibilizer and cloisite 30 B on the functional properties pf poly(3-hydroxybuterate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide Blends," Polym ENG, p. 54, 2014.
- [66] J. Choi, W. M., Kim, T.W., Park, O. O., Chang, Y. K., Lee, "Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites," J. Appl. Polym. Sci., 2003.
- [67] Y. Marois, Z. Zhang, M. Vert,et al. Biomed. Mater. Res, 2000.
- [68] L. A. E. Pollet, "Production, Chemistryand Propertiesof Polyhydroxyalkanoates," LIPHT-ECPM,Universite Strasbourg, Strasbourg, France.
- [69] S. Kennouche, "Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly ( 3-

Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate ) ( PHBV )/ nanotubes d ' halloysite et évaluation de leurs dérivés," Université de Montpellier/Université A. MIRA – BEJAIA, 2018.

## **Résumé :**

Les matériaux polymères ont de nombreux avantages comme la légèreté, le coût ou la formabilité. La substitution des polymères conventionnels d'origine pétrochimique et non biodégradables par des polymères biosourcés et biodégradables tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA) peut apparaître comme une alternative crédible. Dans le cadre de notre travail on s'est intéressé à la dégradation hydrolytique du Polyhydroxybutérate-3-co-hydroxyvalérate (PHBV) qui est un dérivé des PHA, dans deux milieux différents ; l'eau distillée et le milieu acide (solution de HCl) pendant 6 semaines, et en présence de différents taux de charges (Cloisite 30B) : 0, 1,3 et 5% de masse.

Les effets de cette dégradation ont été suivis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), des tests de traction uniaxiale, suivi de l'aspect visuel, la perte de masse et l'absorption d'eau. Les résultats expérimentaux montrent que la présence de l'argile augmente le taux de dégradation du PHBV.

## **Mots clés :**

PHA, PHBV, Cloisite30B, Argile, Dégradation hydrolytique, Nanobiocomposites.

## **Abstract :**

Polymeric materials have many advantages such as lightness, cost or formability. The substitution of conventional polymers of petrochemical origin and non-biodegradable by biobased and biodegradable polymers such as polyhydroxyalkanoates (PHA) may appear to be a credible alternative. As part of our work, we were interested in the hydrolytic degradation of Polyhydroxybuterate-3-co-hydroxyvalerate (PHBV) which is a derivative of PHA, in two different media; distilled water and acidic medium (HCl solution) for 6 weeks, and in the presence of different fillers (Cloisite 30B): 0, 1.3 and 5% by mass.

The effects of this degradation were followed by infrared transform spectroscopy by Fourier (IR-TF), uniaxial traction tests, visual appearance, mass loss and water absorption. Experimental results show that the presence of clay increases the rate of degradation of PHBV.

## **Keywords:**

PHA, PHBV, Cloisite 30B, Clay, Hydrolytic degradation, Nanobiocomposites.