

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



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

Babou chahrazed

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

Filière : chimie

Option : chimie des matériaux

Thème :

Bionanocomposite PHBV/ZnO/Silane : structure et propriétés

Devant le jury composé de :

BERRICHE Lakhdar	MCB	UAMOB	Président
IGGUI Kahina	MCA	UAMOB	Promotrice
SAHNOUNE Mohamed	MAB	UAMOB	Co-promoteur
BELKACEMI Samir	MAA	UAMOB	Examineur

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier tout d'abord le Bon Dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

*Je tiens à remercier chaleureusement et exceptionnellement ma promotrice M^{me} **Iggui Kahina**, de m'avoir donné l'honneur de m'encadrer et pour : son aide, ses conseils précieux, son orientation et sa grande disponibilité à toute épreuve.*

*Je remercie vivement mon co-promoteur M. **Sahnoune Mohamed** d'avoir accepté de diriger et encadrer ce mémoire.
Mes sincères remerciements vont également aux membres de jurys d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

Je remercie particulièrement Malek Horia, Kourdach Chafia qui m'ont aidé et encouragé pour réaliser ce travail. Sans oublier mes amies qui ont su créer un esprit d'équipe et de collaboration très bénéfique.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de chimie pour leurs aides, Ahemd, khalida, Saliha, Sihem et Naima.

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Babou Chahrazed

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, celle qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère Aicha.

A mon père Saddek, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes mes années d'études, et qui a veillé tout au long de ces années de ma vie à m'encourager et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protèges

A mon adorable sœur Dymia et son mari Meziane, pour leurs soutien, amour et soins.

A mes frères : Chihab, Mohammed et sa femme Horia et ma nièce Myriam Lyne : Je vous souhaite beaucoup de bonheur et de succès.

A toute ma famille : oncles, tantes, cousins et cousines.

A mes très chères amies: Chafia, Djouher, Lydia, Amel, Zina, Dihia, Baya, Soria, Sihem et Hakima .

Vous êtes et vous resterez ma deuxième famille.

Exceptionnellement à ma promotrice Iggui Kahina et mon copromoteur Sahnoune Mohamed.

Sachez que vous êtes, pour moi, un exemple

A tous les professeurs qui m'ont enseigné depuis le premier palier jusqu'à ce niveau.

Babou Chahrazed

Liste des abréviations

APTES : (3-aminopropyl) triéthoxy silane

ATG : Analyse thermogravimétrique

EDX : Spectroscopie dispersive en énergie

HV : Hydroxyvalérate

ICI : Imperial Chemical Industries

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

KH550 : Amino-propyl-triéthoxy silane

MEB : Microscope électronique à balayage

MET : Microscope électronique en transmission

m-MT : Montmorillonite modifiée

MT : Montmorillonite non modifiée

PAI : Poly (amide-imide)

PBAT : Poly (butylène adipate téréphtalate)

PBSA : Poly (butylène Succinate adipate)

PCL : Poly (3-caprolactone)

PEA : Polyester amide

PHAs : Poly (hydroxyalcanoates)

PHB : Poly (3-hydroxybutyrate)

PHBHV: poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)

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

PHHx : Poly (3-hydroxyhexanoate)

PHO : Poly (3-hydroxyoctanoate)

PHU : Poly ((3-hydroxyundecenoate) ($C_{17}H_{32}O_2$))

PHV : Poly(3-hydroxyvalérate)

PLA : Poly (Acide lactique)

THF : Tétrahydrofurane

Tg: Température de transition vitreuse

UV : Ultraviolet

Listes de figures

Figure I.1: Classification des polymères biodégradables

Figure I.2: Structure chimique de PHAs

Figure I.3: Biosynthèse du PHB et du PHBV

Figure I.4: Structure chimique du copolymère poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

Figure I.5: Types de bionanocomposites

Figure I.6: Représentation de la structure wurtzite de ZnO

Figure I.7: Structure du silane

Figure II.1: Structure moléculaire de l'agent de couplage

Figure II.2: Différentes étapes de la modification du ZnO selon les protocoles 1 et 2.

Figure II.3: Différentes étapes de la préparation des films de PHBV pur

Figure II.4: Différentes étapes de la préparation des films de PHBV/3ZnO

Figure III.1: Spectre IRTF de Triéthoxy (octyl) silane ($C_{14}H_{32}O_3Si$)

Figure III.2 : Spectre IRTF du ZnO

Figure III.3 : Spectres IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy(octyl) silane selon le protocole (1)

Figure III.4 : Spectres IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy(octyl) silane selon le protocole (2)

Figure III.5 : Spectres IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy (octyl) silane selon les deux protocoles

Figure III.6 : Stabilité de la dispersion de ZnO non modifié et modifié dans un mélange eau-toluène

Figure III.7: Spectre EDX des nanoparticules de ZnO

Figure III.8 : Spectre EDX des nanoparticules de ZnO modifié.

Figure III.9: Spectre IRTF du PHBV vierge

Figure III. 10: Spectre IRTF du nanobiocomposites PHBV/3ZnO

Figure III. 11 : Spectre IRTF du nanobiocomposites PHBV/3ZnO-S

Figure III. 12 : Spectre IRTF du nanobiocomposites PHBV/3ZnO et PHBV/3ZnO -S

Figure III.13:Micrographie MEB du PHBV vierge

Figure III.14: Micrographies MEB des films PHBV/3ZnO

Liste des tableaux

Tableau I.1: Formule générique de quelques homopolymères PHAs

Tableau I.2: Propriétés physiques du polyhydroxybutyrate (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV

Tableau II.1: Propriétés du PHBV

Tableau II.2: Quelques propriétés générales du ZnO utilisé

Tableau II.3: Propriétés de l'agent de couplage

Tableau II.4: Désignations des films élaborés

Tableau III.1: Composition élémentaire des nanoparticules de ZnO

Tableau III.2: Les pourcentages massique Wt % et atomiques At % des éléments chimiques

Le sommaire

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Définition d'un biopolymère	3
I.2. Polymères biodégradables.....	4
I.2.1. Classification.....	4
I.2.2. Propriétés.....	6
I.2.2.1. La biodégradation.....	6
I.2.2.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	7
I.2.3. Propriétés chimiques	7
I.2.4. Domaine d'application	8
I.3. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs).....	9
I.3.1. Origine et propriétés.....	9
I.3.2. Différents types des PHA.....	10
I.3.3. Poly (3-hydroxybutyrate- <i>co</i> -3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	10
I.4.1. Biosynthèse du PHBV.....	11
I.4.2. Structure chimique.....	12
I.4.3. Propriétés du PHBV.....	12
I.4.4. Applications du PHBV.....	13
I.5. Généralités sur les nanobiocomposite	14
I.5.1. Définition d'un nanobiocomposite.....	15
I.5.2. Constituants	15
I.5.2.1. Matrice.....	15
I.5.2.2. Nanocharge.....	16

I.6. Nanocharge inorganique de type oxyde métallique.....	16
I.6.1. L'oxyde de zinc.....	16
a) Structure cristallographiques.....	16
b) Propriétés	17
c) Applications	17
I.6.2. Synthèse.....	18
I.6.3.1. Méthodes physiques.....	18
I.6.3.2. Méthodes chimiques	18
I.7. Agents de couplage silane.....	19
a) Structure chimique.....	19
b) Applications	19
I.8. Etat d'art sur les nanocomposites PHAs/ZnO/silane.....	20

Chapitre II : Matières et Méthodes

II.1. Matériaux utilisés.....	23
II.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV).....	23
II.1.2. Oxyde de Zinc (ZnO).....	24
II.1.3. Agent de couplage-Silane.....	24
II.2. Les solvants utilisés.....	25
II.2.1. Chloroforme.....	25
II.2.2. Toluène.....	25
II.2.4. Ethanol.....	25
II.2.5. Tétrahydrofurane.....	25
II.3. Modification du ZnO par Silane	25
II.4. Préparation des films.....	27
II.4.1. Film de PHBV pur.....	27

II.4.2. Films PHBV/3ZnO.....	28
II.4.3. Films nanobiocomposite PHBV/ZnO modifié.....	29
II.5. Techniques de caractérisation	29
II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	29
II.5.2. Microscopie électronique à balayage.....	29
II.5.3. Spectroscopie dispersive en énergie.....	29
II.5.4. Test de polarité.....	30
Chapitre III. Résultats et discussions	
III.1. Modification de la charge par silane.....	31
III.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF.....	31
III.1.2. Test de la polarité.....	35
III.1.3. Analyse de la structure chimique par EDX.....	37
III.2. Caractérisation des nanocomposites PHBV/ZnO.....	39
III.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF.....	39
III.2.2. Etude de la morphologie par (MEB).....	42
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques	46

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La consommation mondiale de matières plastiques d'origine fossile a pris un essor considérable depuis les années 1950s. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore le cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus comme le biomédical, le pharmaceutique ou l'aéronautique [1,2]. Cependant ces matériaux constituent une source de déchets polluants responsables d'une dégradation environnementale [3].

Actuellement, le développement de biopolymères constitue une alternative intéressante aux polymères dits pétrochimiques, parmi eux, il y a les poly(hydroxyalcanoates) (PHAs) qui sont des thermoplastiques aliphatiques, semi cristallins produits par fermentation bactérienne. De plus, ils sont biodégradables, biocompatibles et biorésorbables [4]. Il existe plus de 300 bactéries à la fois gram-positives et négatives qui peuvent synthétiser les PHAs. A l'heure actuelle, divers PHAs ont été préparés en utilisant environ 150 types de monomères [5].

Parmi la famille des PHAs, le poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalérate) (PHBV) est le plus prometteur en raison de sa dégradabilité anaérobie et aérobie, sa biocompatibilité ainsi que sa nature renouvelable. Aussi l'introduction d'unités 3-hydroxyvalérate dans les chaînes polymères de poly (3-hydroxybutyrate) améliore les propriétés mécaniques et abaisse le point de fusion, réduisant ainsi la dégradation pendant le traitement. Toutefois il existe certains inconvénients qui limitent son application tels que la fragilité, les propriétés thermiques faibles et des difficultés de mise en œuvre [6].

La préparation de nanobiocomposites présente une autre approche pour l'amélioration des propriétés du PHBV. En effet, le développement de nouveaux matériaux nanobiocomposites basés sur des matrices biopolymères s'inscrit comme une nouvelle étape technologique à forte valeur ajoutée avec une approche d'ingénierie en écoconception. De plus cette stratégie est, la plupart du temps, plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse [7]. Aujourd'hui, des efforts sont en cours dans le monde explorant tant la variété des matrices polymères que des charges.

L'oxyde de zinc (ZnO) et en particulier ses nanostructures ont attiré une attention scientifique significative en tant que matériaux très prometteurs pour diverses applications. Outre ses propriétés optiques et électriques, le ZnO qui est connu pour sa grande surface

Introduction générale

spécifique, forte structure cristalline, propriétés mécaniques remarquables et activité antimicrobienne, est un candidat à utiliser comme renfort dans les polymères [6]. Ainsi, l'étude des systèmes à base de biopolymères comme le PHBV et le ZnO est tout à fait opportune.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui a comme objectifs :

- Le traitement de surface du ZnO par l'agent de couplage triethoxy (octyl) silane.
- La préparation de nanobiocomposites PHBV/ZnO incorporé au taux de 3% en masse.

Le mémoire est constitué de trois chapitres, répartis comment suit :

Le premier chapitre est consacré, à une synthèse bibliographique dans laquelle on rappelle dans un premier temps des généralités sur les polymères biodégradables, suivie d'une autre partie consacrée à une présentation des poly (hydroxycarboxylates) (PHAs) en termes de modes d'obtention, de propriétés physico-chimiques et de domaines d'applications. Cette étude est complétée par les aspects généraux des nanocomposites à matrice biopolymère et charges métalliques.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés et le protocole expérimental décrivant la modification de charge par un agent de couplage et le mode d'élaboration des nanobiocomposite. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées seront présentées (IRTF, MEB, EDX, test de polarité).

Le troisième et dernier chapitre traite de l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion. Enfin, on finit par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Au 20^{ème} siècle, pour répondre à nos besoins en matériaux, une grande variété de polymères synthétiques a été développée. Ces derniers sont utilisés comme fibres ou plastiques à la place des matériaux issus des ressources naturelles par exemple (les fibres naturelles, le bois, métaux, verre, ...etc.). Ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique et les applications médicales. En général des tonnes de plastiques sont produites annuellement dans le monde entier et la production de ces derniers, ainsi que leur consommation continue d'augmenter.

Ces plastiques sont pour la plupart des dérivés du pétrole et les anticipations concernant l'épuisement de cette matière première ne leur donnent pas beaucoup d'avenir. Les polymères dérivés du pétrole sont en particulier inappropriés pour des applications de courte durée car leur dégradabilité est insuffisante quand ils deviennent des déchets engendrant des problèmes de pollution. Une des stratégies qui pourrait permettre de résoudre ces difficultés consiste à concevoir des matériaux biodégradables qui, une fois utilisés, seront facilement éliminés/assimilés dans l'environnement [8].

I.1. Définition d'un biopolymère

Les biopolymères, également appelés polymères naturels, sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables [9-10]. Ils peuvent être des polymères biodégradables, non biodégradables et des biosourcés. Ces biopolymères peuvent être produits par :

- Polymérisation chimique ;
- Par des micro-organismes génétiquement modifiés ;
- A partir de végétaux (agar-agar, alginate de sodium, amidon...), d'algues ou d'animaux.

Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent des applications intéressantes [11].

I.2. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau et de composés nonorganiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. Cependant la biodégradabilité d'un matériau définit par la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement la convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [12].

D'un point de vue chimique, les polymères biodégradables comportent des liaisons hydrolysables telles que les liaisons amide, ester, anhydride, urée, uréthane et acétal ou encore ortho-ester. Ces liaisons sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement [8].

I.2.1. Classification

Il existe une grande variété de polymères biodégradables en fonction de l'évolution du processus de synthèse. Par ailleurs, différentes classifications de polymères biodégradables ont été proposées selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. En conséquence, quatre grandes catégories sont identifiées (figure I.1) [13].

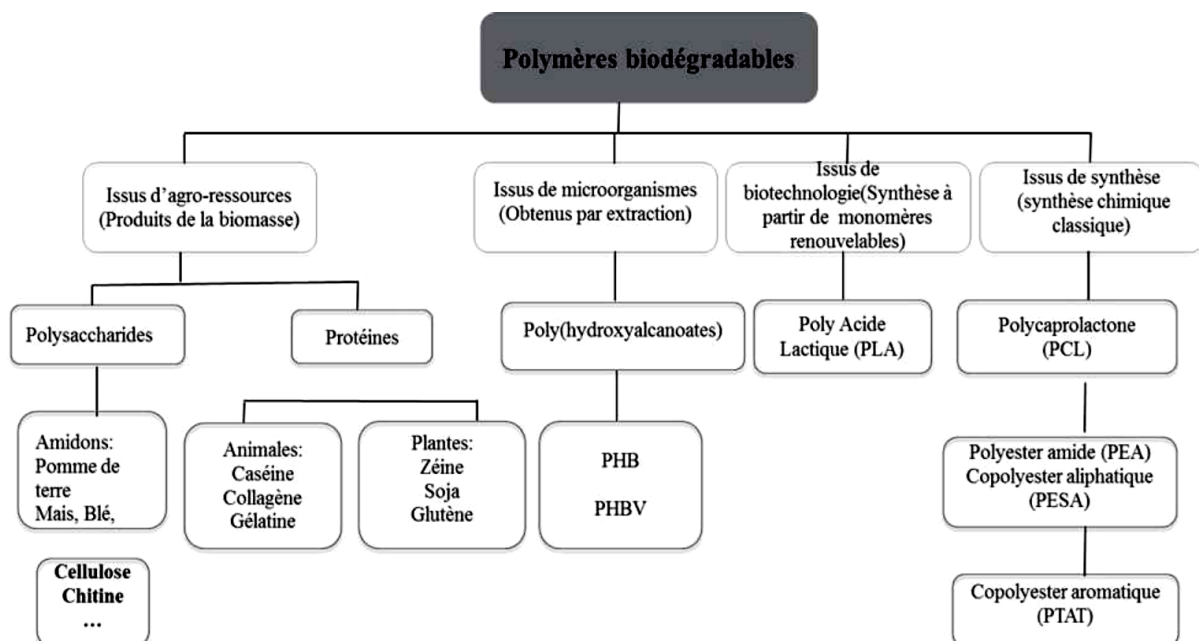


Figure I. 1 : Classification des polymères biodégradables [13].

I.2.1.1. Polymères issus de ressources fossiles

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de la pétrochimie, Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes [14]. Ensuite, les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (par exemple : ester ou amide). Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinateadipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [15].

I.2.1.2. Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères issus de ressources renouvelables, aussi appelés agro-matériaux sont des macromolécules naturelles composables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro-composés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils ont une nature hydrophile. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques. Les polysaccharides peuvent être d'origine bactérienne (xanthane...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques [15].

I.2.1.3. Polymères issus des biotechnologies

Ces polymères sont dits issus des biotechnologies car ils sont obtenus par polycondensation de monomères naturels. Le plus connu est le PLA (Poly (Acide Lactique)) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables [15].

I.2.1.4. Polymères issus d'origine microbienne

Dans la nature, un groupe spécial de polyesters aliphatiques est conçu par fermentation bactérienne. Il s'agit d'une synthèse « in situ » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries mises en culture. Parmi ces polymères, les plus connus, sont le PHB (Poly Hydroxy Butyrate), le PHV (Poly Hydroxy Valérate), et le PHBV (3-Poly Hydroxy Butyrate 3-Hydroxy Valérate) [12].

I.2.2. Propriétés

Les polymères biodégradables présentent des propriétés chimiques particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique [16].

I.2.2.1. La biodégradation

Le terme biodégradable a d'abord été employé à tort, dans les années 1980, pour des matériaux plastiques issus de la pétrochimie rendus fragmentables par ajout d'un additif peroxydant (photodégradable) ou d'une charge biodégradable comme l'amidon (fragment biodégradable), dans le but de résoudre le problème des déchets engendrés par les matières plastiques et de leur pollution [17]. La biodégradation est un processus naturel par lequel les produits chimiques organiques présents dans l'environnement sont convertis en composés plus simples, minéralisés et redistribués à travers des cycles élémentaires tels que les cycles du carbone, de l'azote et du soufre. La biodégradation ne peut se produire qu'au sein de la biosphère car les micro-organismes jouent un rôle central dans ce processus [15].

Par ailleurs, la définition de la biodégradation doit introduire, en plus du degré de ce dernier, l'impact des produits de dégradation sur l'environnement. Il existe trois éléments clés indispensables pour la biodégradation :

- **La présence de microorganismes** : la base de tout processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère ciblé, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéralisation des monomères et des oligomères formés par ce processus.
- **L'environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation, comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, le paramètre le plus significatif étant l'humidité.
- **Le substrat** : la structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré et le type de ramification, le degré d'hydrophobie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité ainsi que d'autres aspects morphologiques [18].

I.2.2.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effet indésirable sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Certains des biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en polyéthylène sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle. En plus de la biocompatibilité, des matériaux biorésorbables sont également recherchés pour des applications médicales spécifiques. Ce type de matériau peut se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacé par la suite par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. La biorésorbabilité des polymères joue un rôle important en pharmacologie pour les médicaments à libération contrôlée [19].

I.2.3. Propriétés chimiques

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

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [16].

I.2.4. Domaine d'application

Les applications des polymères biodégradables se sont concentrées sur trois grands domaines : le médical, l'agriculture et l'emballage des biens de consommation. Certaines de ces

applications ont donné lieu à des produits commerciaux. En raison de leur nature spécifique et de leur plus grande valeur unitaire, les applications des dispositifs médicaux se sont développées plus rapidement que les deux autres [16].

I.2.4.1. Applications médicales

L'utilisation des biomatériaux dans ce secteur nécessite une très bonne maîtrise de la technologie thérapeutique. Ainsi le choix de l'utilisation d'un matériau dans un corps vivant doit être accompagné d'une connaissance approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation. On peut trouver ces biopolymères dans les fils de sutures chirurgicales, le greffage vasculaire, les peaux artificielles et comme système de libération contrôlée de médicaments [20].

I.2.4.2. Agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des polymères biodégradables est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de ces polymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice des éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [21].

I.2.4.3. Emballage

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre leur biodégradabilité, présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, ils offrent aux emballages d'autres fonctions grâce

à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [16].

I.3. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)

I.3.1. Origine et propriétés

Parmi les différents polymères biodégradables, les poly (hydroxyalcanoates) (PHAs) constituent une famille très prometteuse. Contenant une fonction ester répétée n fois dans leur chaîne, ils sont classés plus précisément parmi les polyesters [22].

La première description d'un PHAs est due à Lemoigne en 1926 qui a trouvé des inclusions de PHB dans *Bacillus megaterium*. Plus tard, Wallen et Rohwedder (1974) rapportent l'identification d'autres PHAs, le poly-3-hydroxyvalérate et le poly-3-hydroxyhexanoate. Plus de 40 PHAs différents ont déjà été caractérisés, avec des polymères contenant des liaisons insaturées ou divers groupes fonctionnels [23], comme illustré en figure I.2.

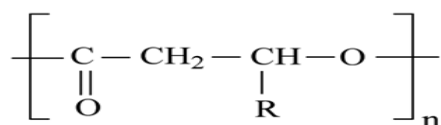


Figure I.2: Structure chimique de PHAs [22].

Les valeurs pour n varient de 1 à 4 selon les PHAs et le degré de polymérisation peut être compris entre 100 et 30 000 [24].

Tableau I.1: Formule générique de quelques homopolymères PHAs [22].

R	Nom	Acronyme
CH ₃	Poly(3-hydroxybutyrate)	PHB
C ₂ H ₅	Poly(3-hydroxyvalérate)	PHV
C ₃ H ₇	Poly(3-hydroxyhexanoate)	PHHx
C ₅ H ₁₁	Poly(3-hydroxyoctanoate)	PHO
C ₈ H ₁₇	Poly(3-hydroxyundecenoate)	PHU

Les PHAs, sont des polyesters d'hydroxyalcanoates variés, synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et microorganismes (bactéries, champignons, algues). Le polymère s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation et

en excès d'une source de carbone. Les PHAs peuvent également être synthétisés par certaines plantes. Dans ce cas, la production de PHAs est effectuée par transformation génétique des plantes à l'aide de gènes modifiés de micro-organismes. Lesdits gènes codent les enzymes nécessaires pour synthétiser le PHAs à partir d'acétyl-CoA ou de métabolites apparentés. Selon leur structure, ils peuvent être des matériaux thermoplastiques ou élastomères, avec des températures de fusion s'étendant de 40 à 180 °C. Les PHAs sont biodégradables et présentent également une biocompatibilité lorsqu'ils sont en contact avec des tissus vivants [23]. En général, les PHAs à chaînes latérales courtes se comportent comme des thermoplastiques, de même que le polypropylène. Ceux dont les chaînes latérales sont longues ont des propriétés qui les rapprochent davantage des élastomères [25].

I.3.2. Différents types des PHAs

En fonction du nombre de carbone dans la chaîne, les PHAs peuvent être divisés en trois groupes [25]:

- Les PHAs à courte chaîne, formés d'unités monomériques de 3 à 5 carbones.
- Les PHAs à chaîne latérale moyenne, formés d'unités monomériques de 6 à 14 carbones.
- Les PHAs à chaîne latérale longue, formés d'unités monomériques de plus de 14 carbones.

I.4. Poly (3-hydroxybutyrate- *co*-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV, est un PHA microbien avec d'excellentes propriétés biocompatibles et biodégradables qui en font un candidat potentiel pour remplacer les polymères dérivés du pétrole. Cependant, il manque de résistance mécanique, de propriétés électriques et/ou thermiques. Pour cette raison, de nombreux chercheurs à travers le monde travaillent actuellement sur la façon de surmonter les inconvénients de ce matériau prometteur. Les principales avancées réalisées dans ce domaine jusqu'à présent, en abordant la plupart des stratégies chimiques et physiques pour modifier le PHBV et en mettant particulièrement l'accent sur la combinaison du PHBV avec d'autres matériaux de différentes structures et propriétés, tels que d'autres polymères, des fibres naturelles, des nanomatériaux de carbone, de la nanocellulose

ou des nanoargiles produisant une large gamme de biomatériaux composites avec des applications potentielles accrues[26].

I.4.1. Biosynthèse du PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société « Imperial Chemical Industries (ICI) » et commercialisé sous le nom Biopol. Il est un copolyester, obtenu par copolymérisation entre le polyhydroxybutyrate et le polyhydroxyvalérate. Sa biosynthèse débute avec la condensation de deux molécules d'acétyloenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotiolase (3-ketotiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. Le PHA synthèse polymères alors le R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R(-) 3-hydroxyvaleryl-CoA pour obtenir le copolymère, PHBV (3HBco-3HV) [24]. La figure I.3 montre le processus de biosynthèse de PHB et PHBV. Ce dernier peut être produit soit par fermentation bactérienne de sucres comme le glucose, auquel on ajoute de l'acide propénoïque ou de l'acide valérique, soit par réaction chimique à partir de butyrolactone et valerolactone. La voie chimique étant minoritaire, nous ne détaillerons les propriétés que du PHBV issu du procédé de fermentation [27].

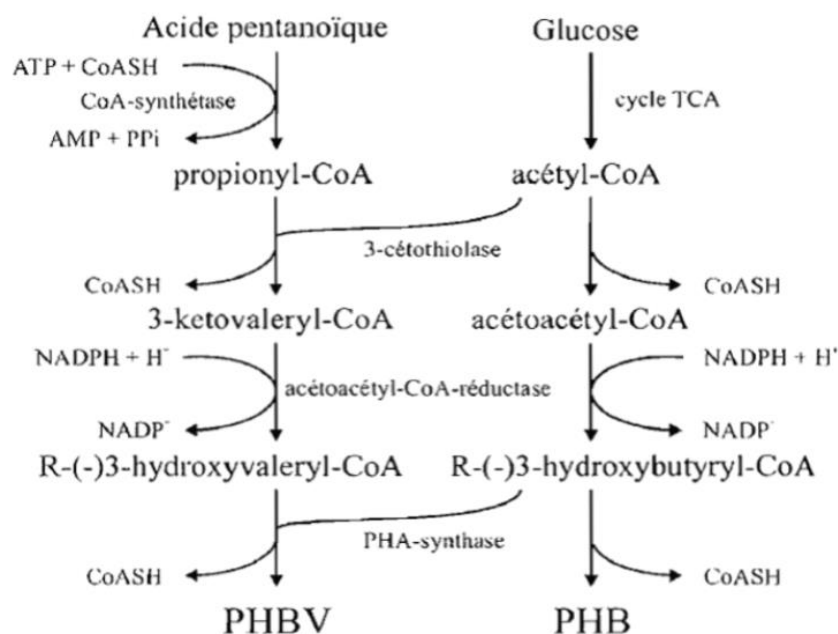


Figure I.3: Biosynthèse du PHB et du PHBV [28].

I.4.2. Structure chimique

Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), également connu sous le nom de poly(acid3-hydroxybutyrique-co-3-hydroxyvalerate) ou simplement de poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), généralement abrégé en PHBV ou PHBHV, provient de l'insertion d'unités 3-hydroxyvalerate (HV) dans le biopolymère PHB. Le PHBV est un polyester aliphatique dont la structure chimique est présentée dans la figure I.4[26].

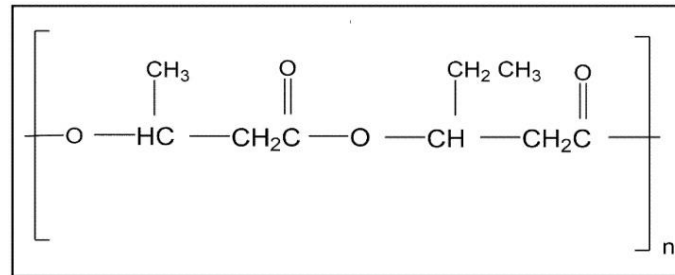


Figure I.4 : Structure chimique du copolymère poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) [26].

I.4.3. Propriétés du PHBV

Les caractéristiques de biocompatibilité et de biodégradabilité du PHBV en font un matériau avec de larges applications dans une grande variété de secteurs. Les excellentes propriétés du PHBV, telles que sa capacité d'absorption, son origine biologique, sa faible cytotoxicité, sa piézoélectricité et sa thermoplasticité, le rendent très prometteur pour des applications de biomatériaux, telles que la fabrication de stents cardiovasculaires, de systèmes de libération et de transport de médicaments, des sutures chirurgicales résorbables et des emballages médicaux [26].

Nous avons vu qu'il existe un grand nombre de PHAs différents. Leurs propriétés varient selon leur composition, mais la plupart des grades de PHAs se rapprochent des polyoléfines. Dans notre étude, nous nous intéresserons essentiellement aux propriétés du PHBV. Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue en fonction du pourcentage de copolymère hydroxyvalerate (HV). Cependant, c'est un polymère rigide et plutôt cassant, sa température de fusion est inférieure à celle du PHB et il peut être dissous dans les solvants chlorés [4].

Le PHBV possède également d'excellentes propriétés barrière à l'oxygène, une inactivité chimique, une viscosité élevée à l'état liquide et une plus grande flexibilité par rapport au PHB. Néanmoins, ce polymère présente une grande fragilité, une faible résistance aux chocs et une faible stabilité thermique par rapport aux polymères dérivés du pétrole [28].

Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis l'acide 3-hydroxy pentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxy butanoïque et d'acide 3-hydroxy pentanoïque engendre une augmentation de la température de fusion, la température de transition vitreuse (Tg), la perméabilité à l'eau et la résistance à la traction. Cependant, la résistance aux chocs est réduite [29].

Tableau I.2: Propriétés physiques du polyhydroxybutyrate (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV [26].

Propriétés	PHB	PHBV
Densité (g/cm ³)	1,25	1,25
Module d'élasticité (GPa)	0,93	2,38
Résistance à la traction (MPa)	21	25,9
Allongement (%)	5,2-8	4 1,4
Température de fusion (°C)	161	153
Température de transition vitreuse (°C)	-10	-1

I.4.4. Applications du PHBV

Le PHBV, est l'un des membres les plus étudiés de la famille des PHAs, avec de nombreuses applications [30]. Ce biopolymère peut être utilisé dans l'agriculture, l'emballage de produits alimentaires et la médecine et biomédical. Dans le domaine de l'ingénierie tissulaire, les applications incluent l'élaboration de patchs tissulaires, d'implants biodégradables, de biocapteurs et la fabrication d'échafaudages poreux qui permettent le traitement des défauts

osseux causés par des maladies ou des blessures où les traitements conventionnels sont inefficaces [26].

Dans d'autres secteurs industriels en dehors du domaine biomédical, il existe un large éventail d'applications allant des objets jetables du quotidien des sacs, contenants, emballages, cosmétiques, produits d'hygiène (serviettes, couches et mouchoirs) aux produits nécessitant une résistance mécanique élevée, tels que les casques pour cyclistes, les cartes de circuits imprimés et divers panneaux de voiture. De plus, les recherches actuelles soutiennent l'application du PHBV dans les systèmes de dénitrification pour éliminer la forte concentration de nitrates dans les eaux usées [30].

Il a été démontré que le PHB et le PHBV profondément purifiés présentent également une bonne hémocompatibilité, de sorte qu'ils peuvent être utilisés pour produire des dispositifs médicaux en contact avec le sang : patches pour la paroi péricardique, l'artère pulmonaire et l'oreillette droite, ainsi que des stents coronaires biodégradables [31].

I.5. Généralités sur les nanobiocomposites

Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La différence réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique (10^{-9} m) [32]. Les renforts utilisés pour constituer les matériaux composites (majoritairement verre et carbone, et depuis peu renforts naturels) subissent généralement des modifications superficielles après fabrication (ensimages et traitements de surface), qui jouent un rôle essentiel dans la création de la liaison renfort/matrice (ou interface) [33].

Les nanobiocomposites s'inscrivent, par rapport aux nanocomposites « classique » à base de matrices polymères non dégradables, comme une nouvelle étape technologique basée sur l'éco-conception de matériaux à forte valeur ajoutée. Il s'agit d'incorporer des nanocharges au sein d'une matrice biopolymère afin de concevoir des matériaux hybrides [34].

Le terme bionanocomposites (parfois appelé biocomposites, nanocomposites, nanobiocomposites, composites verts, biohybrides ou plastiques biosourcés (bioplastiques)) a été introduit il y a plusieurs années (la première fois par Theng en 1970) pour définir une classe émergente de matériaux biohybrides présentant des dimensions de l'ordre du nanomètre (1-100 nm), résultant de la combinaison de biopolymères tels que les polysaccharides, les protéines et

les acides nucléiques avec des matériaux inorganiques, à l'échelle nanométrique. Ils peuvent être largement utilisés dans divers domaines en raison de leurs propriétés multidimensionnelles telles que la biocompatibilité, l'activité antimicrobienne et la biodégradabilité [35].

I.5.1. Définition d'un nanobiocomposite

L'association de matériaux différents par leur nature chimique et leurs propriétés forme un matériau composite, dans le but d'améliorer ses performances en termes de facilité de mise en œuvre, de résistance physique, mécanique et chimique. On appelle la matrice, la phase continue qui est souvent un polymère. Elle a pour rôle de lier les renforts, d'assurer leur protection contre les attaques chimiques, et le bon transfert des contraintes sur ces renforts. Le terme de renfort désigne la phase discontinue qui apporte les propriétés mécaniques aux composites, le terme de charge alors plutôt réservé aux composés n'ayant pas d'interaction moléculaire fortes avec la matrice [35].

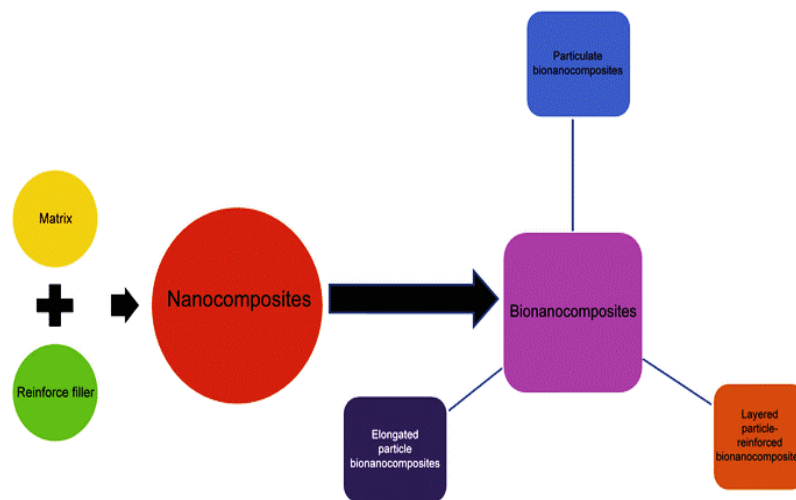


Figure I. 5 : Types de bionanocomposites [35].

I.5.2. Constituants

I.5.2.1. Matrice

Des polymères, des métaux, des céramiques sont fréquemment utilisés comme matrice. L'ajout d'un renfort est utile pour améliorer les caractéristiques mécaniques. Elle protège le renfort vis-à-vis des agressions extérieures. La matrice doit donc être déformable et posséder une bonne compatibilité avec le renfort. Compte tenu de ces contraintes, les matrices utilisées sont souvent des polymères, modifiés par différents adjuvants et additifs : greffe de tête polaire, agents de moulage, stabilisants, antioxydants, pigments, etc. [36].

I.5.2.2. Nanocharge

La matrice peut être organique (polymère) comme elle peut être métallique ou encore céramique. Le renfort, se présente généralement sous la forme de particules, fibres, tissus etc. L'incorporation de ces renforts dans la matrice apporte des propriétés spécifiques au produit final, notamment une grande amélioration des propriétés mécaniques [37].

Il existe deux grandes familles de nanocharges, organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques et magnétiques [36].

I.6. Nanocharge inorganique de type oxyde métallique

Dans cette catégorie, on s'intéresse à l'oxyde de zinc (ZnO), utilisé pour l'élaboration de nanobiocomposites à base de PHBV.

I.6.1. L'oxyde de zinc

I.6.1.1. Structure cristallographiques

L'oxyde de zinc c'est un composé inorganique de formule chimique (ZnO), connu sous forme naturelle sous le nom de « Zincite » mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive [38]. Dans les conditions standards, ZnO se présente sous la structure hexagonale compacte de type Wurtzite (figure. 1), c'est la plus stable thermodynamiquement [39]. La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° . Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa [40].

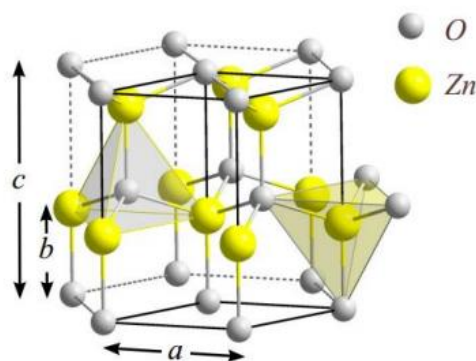


Figure I.6 : Représentation de la structure wurtzite de ZnO [41].

I.6.1.2. Propriétés

L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain [42]. Il est insoluble dans l'eau, les solvants et les huiles de paraffine neutre. Ce produit est en revanche hautement soluble dans les substances acides et alcalines fortes. Les propriétés chimiques de ZnO empêchent la croissance des divers types de moisissures [43]. ZnO présente une grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité ou encore faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [44].

I.6.1.3. Applications

L'oxyde de zinc est un matériau non-toxique et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat très intéressant pour une variété d'applications pratiques. Actuellement, l'oxyde de zinc est l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications technologiques sous forme de couches minces. Le ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue à présent dans plusieurs domaines pratiques tels que les guides d'ondes et les transducteurs piézoélectriques mais aussi dans différents autres domaines tels que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) ou les varistors. Le ZnO est un composé inorganique utilisé comme additif dans de nombreux matériaux (céramiques, verre, ciment, adhésifs...) [45].

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée de 3 à 5% permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc.

L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets.

Le ZnO entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension.

L'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau grâce à ses propriétés multiples.

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation et particulièrement ses propriétés antibactériennes qui le prédestine à son utilisation dans l'emballage alimentaire et l'industrie chimique et pharmaceutique [46-47]. En effet, Dans ces domaines, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans la fabrication des produits cosmétiques surtout ceux destinés à la protection contre le soleil, du fait de leur capacité à absorber les rayons UV.

Les nanomatériaux en tant qu'antibactériens sont très prometteurs et suscitent un grand intérêt car ils pourraient combler les lacunes là où les désinfectants par exemple ont une activité limitée. Les nanomatériaux antimicrobiens actuellement utilisés (c'est-à-dire les métaux, les oxydes métalliques et les nanoparticules organiques) présentent une diversité de propriétés de composition chimique intrinsèques et modifiées. Dans l'emballage alimentaire, les films de nanocomposite à base de ZnO peuvent également être utilisés. Ainsi, il n'est pas surprenant qu'ils aient de nombreux modes d'action [48].

I.6.2.Synthèse

Des nanostructures de ZnO sous forme de couche mince et sous forme de poudre ont été obtenues par différentes méthodes de synthèse. On trouve dans la littérature trois types d'approches pour leurs synthèses : les méthodes physiques, les méthodes chimiques et sol-gel [49].

I.6.2.1. Méthodes physiques

Beaucoup de travaux sur la synthèse de l'oxyde de zinc par voie physique ont été publiés. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite : les dépôts en phase vapeur (PVD), dépôt par évaporation thermique et dépôt par ablation laser [50].

I.6.2.2.Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes

les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont : dépôt par spray pyrolyse, la méthode hydrothermale et la synthèse par voie organométallique, électrodéposition et sol gel[50].

La synthèse par procédé sol gel est l'une des méthodes les plus utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc. Cette méthode permet d'obtenir des objets homogènes de compositions contrôlées et de grande pureté à basse température. La synthèse par procédé sol gel transforme une solution de sel ou d'alcoxyde métallique en suspension colloïdale (sol). Ce sol peut soit resté stable soit évoluer en système semi-rigide (le gel) [50].

I.7. Agents de couplage silane

a) Structure chimique

Les agents de couplage à base de silane sont largement utilisés pour augmenter l'adhésion interfaciale entre les charges et les polymères [51]. D'un point de vue chimique, les silanes sont des composés de silicium organiques et inorganiques synthétiques et peuvent être divisés en deux types : fonctionnels et non fonctionnels. Les silanes fonctionnels ont des groupes fonctionnels réactifs aux deux extrémités moléculaires qui peuvent réagir avec deux surfaces chimiquement dissemblables.

La formule générale d'un agent de couplage silane présente généralement les deux classes de fonctionnalité. X est un groupe hydrolysable typiquement un groupe acyloxy, halogène ou amine. Après l'hydrolyse, un groupe silanol réactif est formé, qui peut se condenser avec d'autres groupes silanol [52].

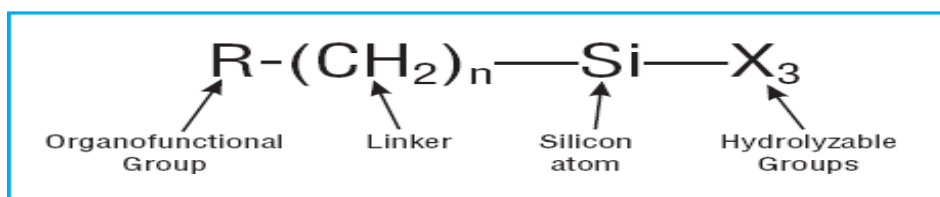


Figure I.7: Structure du silane [53].

b) Applications

Les agents de couplage silane ont la capacité de former une liaison durable entre des matériaux organiques et inorganiques. Les rencontres entre des matériaux dissemblables impliquent souvent au moins un membre siliceux ou ayant une chimie de surface [54].

Les silanes sont des matériaux polyvalents utilisés dans une large gamme d'applications comprenant des promoteurs d'adhérence, des agents de couplage, des agents de réticulation, des agents de dispersion, et modificateurs de surface. Promoteurs d'adhésion Lorsqu'il est ajouté à des adhésifs ou utilisé comme apprêt sur substrats, les silanes offrent souvent une amélioration spectaculaire de l'adhérence, en réduisant l'attaque de l'humidité à l'interface [53].

En raison de la possession de ces deux types de groupes réactifs, les silanes sont capables de fournir une liaison chimique entre un matériau organique et un matériau inorganique. Cette propriété unique des silanes est utilisée pour le traitement de surface des produits en fibre de verre, l'amélioration des performances des plastiques renforcés de fibres par l'adjonction directe à la résine synthétique, l'amélioration des peintures et autres matériaux de revêtement et adhésifs, la modification des propriétés de surface des charges inorganiques, l'apprêtage de surface de divers matériaux de substrat, etc. Les matériaux dentaires représentent un défi permanent pour les silanes et les silanes joueront un rôle essentiel dans le développement des matériaux. Cet aperçu présente une description des silanes, de leur chimie, de leurs propriétés, de leur utilisation et de certaines des principales expériences cliniques.

En dentisterie. La majorité des résultats cliniques indiquent que les silanes jouent un rôle important dans le processus d'adhésion [53].

I.8. Etat d'art sur les nanocomposites PHAs/ZnO/silane

La nanotechnologie joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la qualité de vie en raison de ses applications polyvalentes dans de nombreux domaines de recherche. À cet effet, de nombreuses études ont été réalisées sur la synthèse de nanobiocomposites en particulier du système en poly (hydroxyalkanoate)/ZnO, ainsi que la modification des charges par silane, dont nous rapportons quelques résultats.

Des nanocomposites Poly(amide-imide) (PAI)/ZnO ont été fabriqués par ultrasons [55]. Ce pendant la surface des nanoparticules de ZnO a été modifiée avec un agent de couplage, amino-propyl-triéthoxy silane. Ensuite, l'effet de la modification de surface sur la dispersion des nanoparticules, la stabilité thermique et résistance au UV des nanocomposites obtenus ont été étudiés. Les nouveaux nanocomposites obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques ; microscopie électronique à balayage à émission de champ et la microscopie électronique à transmission. Les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) indiquent que l'incorporation de nanoparticules de ZnO améliore la stabilité thermique des nanocomposites. Puisque les nanocomposites obtenus contiennent de l'acide aminé phénylalanine et du ZnO, ils devraient

être biocompatibles et biodégradables. D'autre part, les micrographies du MET ont confirmé que les particules de ZnO-KH550 étaient bien dispersées dans la matrice polymère avec un diamètre de 30 nm à 50 nm. Ce résultat est en accord avec la valeur calculée à partir de la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus indiquent que l'effet de l'agent de couplage joue un rôle important dans la dispersion des nanoparticules.

Des recherches ont été effectuées pour étudier les interactions de différentes nanoparticules modifiées avec du (3-aminopropyl) triéthoxy silane (APTES) et de les mettre en relation avec la morphologie et les propriétés finales des nanocomposites de PHBV [56]. Les composés ont été préparés par traitement à l'état fondu dans une extrudeuse à double vis avec 3 % en masse de nanoparticules et les nanocomposites résultants ont été caractérisés physiquement et mécaniquement pour évaluer l'effet des différents groupes réactifs disponibles pour les interactions au sein de la matrice polymère. Les nanocomposites préparés avec soit la montmorillonite non modifiée (Mt) soit la forme modifiée (m-Mt). La structure molaire, les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites élaborés ont été évaluées. Les résultats de la stabilité thermique, indiquent une diminution des températures de dégradation caractéristiques des nanocomposites en par rapport au PHBV pur. De plus, ces résultats indiquent que la stabilité thermique du PHBV diminue en présence d'un amino-silane en fonction de la réactivité des groupes amino qui sont libres d'interagir avec le PHBV. Néanmoins, les résultats mécaniques obtenus avec l'ajout du m-Mt ont montré que l'allongement à la rupture a augmenté de 1,7 % à 5,0 %, tout en maintenant les valeurs de résistance au choc du PHBV pur. Ceci indique un degré d'interaction différent entre le PHBV et le m-Mt.

Des nanobiocomposites à base de PHBV et d'oxyde de zinc ont été préparés par voie solution aux taux de charge 1, 2,4 et 8% en masse [57]. La morphologie et les propriétés thermiques, mécaniques, antibactériennes et barrières des nanobiocomposites ont été analysées. L'étude de la morphologie par MEB et MET révèle que les nanoparticules de ZnO sont dispersées d'une manière homogène au sein de la matrice PHBV pour les faibles taux de charge 1,2 et 4% en masse. Les nanoparticules de ZnO présentent une forme quasi sphérique avec un diamètre d'environ de 75µm. Par contre, le nanobiocomposite au taux de charge de 8% en masse présente une mauvaise dispersion avec formation d'agrégats. Les résultats ont montré que le ZnO agit comme agent nucléant et contribue, à l'augmentation de la température de cristallisation, du taux de cristallinité tout en réduisant la taille des cristallites. Une meilleure stabilité thermique a été enregistrée en présence de ZnO, accompagnée d'une augmentation de

la température de transition vitreuse et du module d'Young. Les nanobiocomposites PHBV/ZnO présentent une faible absorption d'eau et une perméabilité réduite à l'oxygène et à la vapeur d'eau et une activité antibactérienne aux agents bactériens pathogènes tels que, *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*.

Les résultats d'une autre étude ont montré que l'effet du ZnO sur la cristallisation du PHBV était moins intense [58]. Également il a été montré que des nanoparticules d'oxyde de zinc incorporées dans des échafaudages poreux en PHBV fabriqués par la technique de frittage laser sélectif peuvent fournir des sites de nucléation pour l'empilement ordonné des chaînes de polymère, améliorant ainsi la cristallinité du PHBV [59]. De plus, grâce à ses propriétés intéressantes et plus particulièrement son caractère antibactérien, l'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé comme renfort dans les matrices polymères biodégradables, telles que le PHB et PHBV, destinées à des applications dans l'emballage alimentaire [58].

Les travaux publiés sur les composites à base de ZnO montrent généralement que l'ajout de charges permet d'améliorer la stabilité thermique des matériaux par rapport aux matrices seules, la résistance mécanique et la résistance à l'usure, l'étanchéité et la résistance à la corrosion, et les propriétés antibactériennes des bionanocomposites [60]. L'ajout de particules de ZnO peut engendrer une séparation de phase et par conséquent, affecter le comportement thermique et mécanique des nanocomposites [61]. Les principaux inconvénients de l'incorporation des nanoparticules dans les polymères sont l'agglomération et les incompatibilités des nanoparticules avec la matrice organique [62].

CHAPITRE II :
MATERIELS ET
METHODES

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés pour la préparation des différentes formulations de nanobiocomposite à base de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec un oxyde métallique, l'oxyde de zinc (ZnO) incorporé à un taux massique de 3%. Ensuite, on détaillera le procédé de modification des nanoparticules de ZnO à l'aide d'un agent de couplage silane. Puis on expliquera le procédé de mise en œuvre des films par voie solvant. Enfin leur caractérisation par des différentes techniques (IRTF, EDX, MEB).

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV)

La matrice utilisée est le copolymère Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV, commercialisé par la société Tianan Biopolymer « Chine » sous le nom Enmat Y1000P contenant 3% en mole de 3HV et se présente sous forme de granulés. Les principales propriétés de ce copolymère telles qu'elles sont données par la fiche technique du fournisseur sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés du PHBV [63].

Propriété	Valeur
Cristallinité (%)	50
Point de fusion (°C)	170-176
Température de transition vitreuse(Tg)(°C)	6
Densité (g/cm ³)	1,25
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Limite d'élasticité (MPa)	39
Module de Young(GPa)	2,8-3,5
Allongement à la rupture (%)	2

II.1.2. Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé inorganique qui se présente sous forme de poudre blanche. Le tableau suivant illustre quelques propriétés générales de ZnO utilisé.

Tableau II.2: Quelques propriétés générales du ZnO utilisé.

Propriété	Valeur
Densité (kg/dm ³)	5,61
Masse (g/mol)	81.38
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83,17
Solubilité dans H ₂ O à 29 °C	0,00016 g/100 ml

II.1.3. Agent de couplage-Silane

Pour la modification de la charge oxyde de zinc (ZnO) nous avons utilisé un agent de couplage de type : Triéthoxy (octyl) silane, de formule chimique C₁₄H₃₂O₃Si. Sa structure chimique est présentée en figure II.1 et ses propriétés sont résumées dans le tableau II.3.

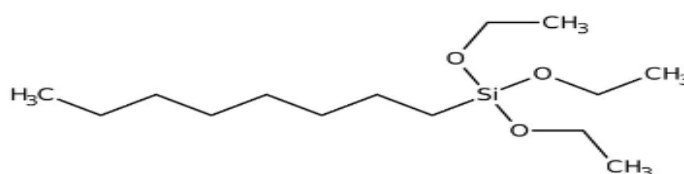


Figure II.1: La structure moléculaire d'agents de couplage.

Tableau II.3: Propriétés des agents de couplage

Propriété	Valeur
Densité (g/ml)	0,88
Masse (g/mol)	276.49
Point d'ébullition (°C)	100

II.3. Les solvants utilisés

II.3.1. Chloroforme

Afin d'obtenir des films homogènes de nanocomposites à base de PHBV et ZnO, par voie solvant (casting), on a utilisé dans notre travail le trichlorométhane connu sous le nom commerciale chloroforme, de formule brute : CHCl_3 .

II.3.2. Toluène

Le toluène, également appelé méthylbenzène (C_7H_8) ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique. Il est couramment utilisé en tant que réactif ou solvant, notamment dans le milieu industriel. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, ou résines (naturelles ou de synthèse). Dans les conditions normales, c'est un liquide transparent à l'odeur caractéristique, rappelant celle du dissolvant pour peinture ou celle du benzène apparenté.

II.3.4. Ethanol

L'éthanol, ou alcool éthylique est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions.

II.3.5. Tétrahydrofurane

Le tétrahydrofurane ou 1,4-époxybutane, appelé plus simplement THF $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne et comme catalyseur. Il a une température d'ébullition plus grande que la plupart des éthers.

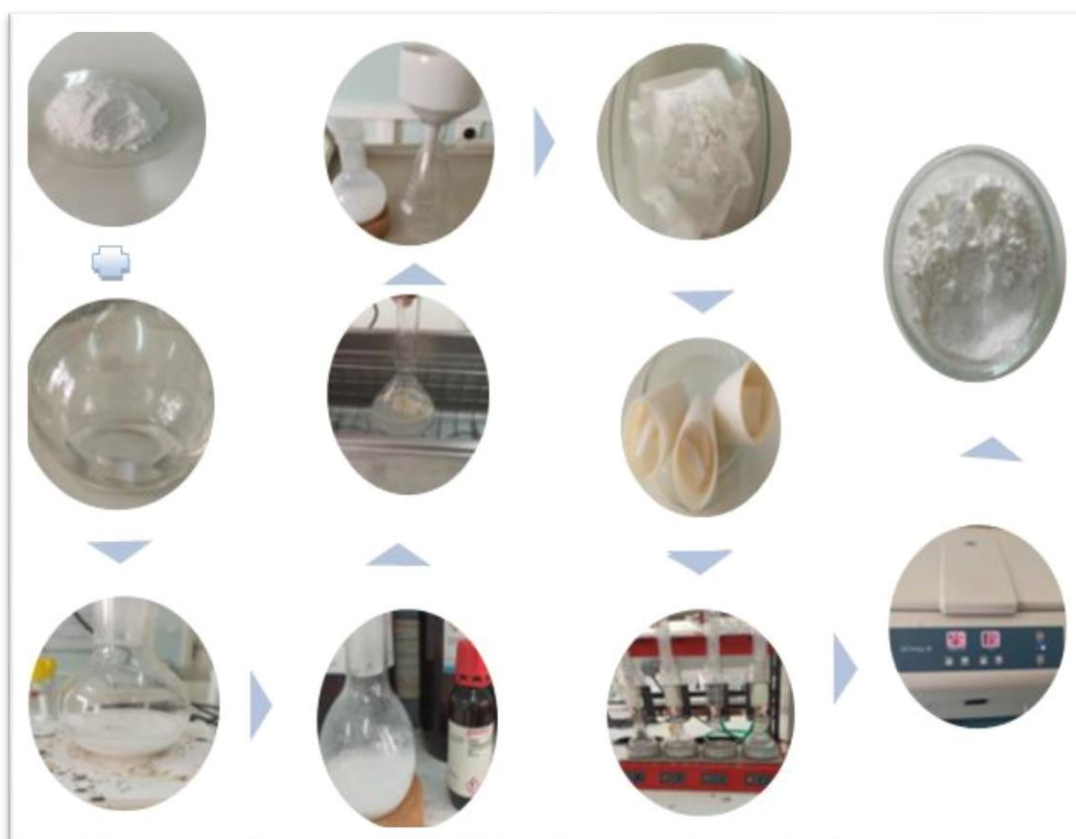
II.4. Modification du ZnO par Silane

Dans cette partie de modification des nanoparticules ZnO par un modificateur de couplage, on a proposé deux protocoles différents, cela est décrit comme suivant :

➤ Protocole 1: Premièrement on sèche le ZnO dans une étuve pendant 24h à une température de 60°C . Dans un ballon on mélange 10ml d'eau distillée, 20ml éthanol ,40ml toluène et 10 g de ZnO à l'aide d'un agitateur pendant 5min à température ambiante. Après on ajoute 12,5 ml de triéthoxy (octyl) silane à la suspension et on procède à l'agitation dans un bain ultrason pendant 10min jusqu'à l'obtention d'une suspension jaune-transparente. Puis on filtre la suspension obtenue. Après le filtrat a été lavé avec de l'éthanol à l'aide d'un appareil à soxhlet pendant 24 heures puis centrifugé pendant 25min à une vitesse 25000 tr/mim, en utilisant

du THF pour éliminer les molécules de silane n'ayant pas réagi. Enfin la poudre obtenue est séchée à 60°C pendant 24h.

➤ Protocole 2: Les nanoparticules de ZnO ont été modifiées en utilisant le même agent de couplage. La procédure typique est la suivante : 3,0 g de nanoparticules de ZnO, 15 ml de triethoxy(octyl) silane et 150 ml d'éthanol absolu ont été versés dans un ballon à trois cols de 250 ml. Ensuite, il a été porté à reflux à 70 °C pendant 5 h sous agitation magnétique et barbotage d'azote. Après centrifugation pour le séparer de la suspension à l'aide d'une centrifugeuse à 5000 rpm pendant 15 min, un précipité blanc a été recueilli. Le précipité (nanoparticules de ZnO modifiées) a été lavé avec de l'alcool pendant 12 heures en utilisant un système à reflux à l'aide d'un Soxhlet pour éliminer l'excès de silane. Enfin, le précipité a été séché sous vide à température ambiante pendant 12 h.



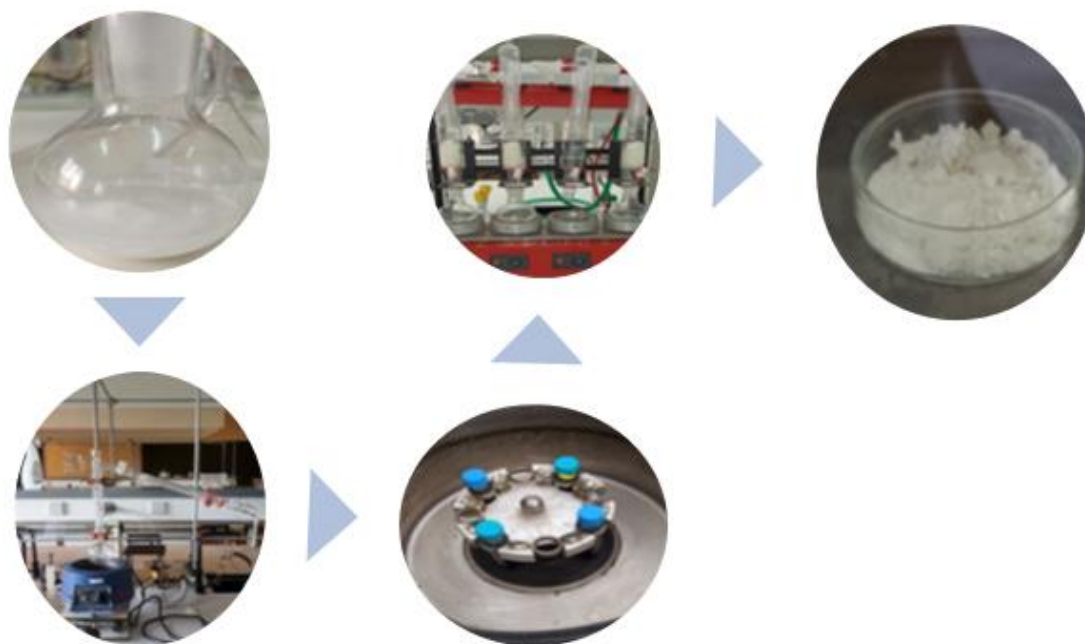


Figure. II.2: Différentes étapes de la modification du ZnO selon les protocoles 1 et 2.

II.5. Préparation des films

Le polymère ainsi que la nanocharge, sont préalablement étuvés pendant 24h à une température de 60°C. Nos matériaux sont élaborés par la voie solvant qui s'agit de dissoudre des granules de PHBV, ZnO et ZnO modifié dans du chloroforme pour préparer des films. Les désignations des films élaborés sont regroupées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Désignations des films élaborés

Formulations	Désignations
PHBV Vierge	PHBV
Nanocomposite PHBV avec ZnO non modifié	PHBV/3ZnO
Nanocomposite PHBV avec ZnO modifié avec silane	PHBV/3ZnO-S

II.5.1. Film de PHBV pur

On dissout 2,5g de PHBV dans 50ml de chloroforme mis dans une fiole jaugée, pour garantir une bonne dissolution du PHBV. La fiole jaugée est maintenue sous chauffage à environ 60°C pendant 3h avec l'agitation en continu à l'aide d'un bain ultrason de fréquence de 50 kHz. Après le chauffage, la solution obtenue est versée dans des boîtes à pétrie couvertes et laissées sous hôte ; pour une durée de deux jour pour permettre l'évaporation du solvant. Une

fois les films de PHBV formés, on les range dans du papier aluminium et on les met dans des sachets de congélation, pour les conserver et éviter toutes réactions de photooxydation.



Figure II.3: Différentes étapes de la préparation des films de PHBV pur.

II.5.2. Films PHBV/3ZnO

On mélange 0,075g de ZnO dans 50ml de chloroforme mis dans une fiole jaugée, et on agite à froid pendant 30 minutes, à l'aide d'un bain à ultrason. Après on ajoute 2,425g de PHBV à la solution, qui est maintenue sous chauffage à environ 60°C pendant 2h30min à l'aide d'un bain ultrason de fréquence de 50 kHz. La solution obtenue est versée dans des boîtes de pétrie couvertes laissées sous hôte deux jour pour permettre l'évaporation du chloroforme. Enfin les films obtenus sont conditionnés de la même manière que les films de PHBV vierge.



Figure II.4: Différentes étapes de la préparation des films de PHBV/3ZnO.

II.5.3. Films nanobiocomposite PHBV/ZnO modifié

Le même protocole est utilisé pour la préparation des films de PHBV/3ZnO, la seule différence est le remplacement du ZnO pur par un ZnO modifié par l'agent de couplage (silane).

II.7. Techniques de caractérisation**II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon analysé [64].

L'analyse par spectroscopie IRTF a été réalisée au niveau de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia avec un appareil IR Affinity-1 SHIMADZU, sur une gamme d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les particules de ZnO sont conditionnées sous forme de dispersion dans une pastille de KBr dont la concentration est de 2,5% et les films sont directement observés en mode absorbance.

II.7.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [65].

L'analyse de la morphologie des échantillons des différentes formulations a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL S840A. Vu la sensibilité du MEB, les surfaces à analyser doivent être soigneusement préparées, pour éviter justement toute bavure sur la surface à analyser. On plonge l'échantillon dans l'azote liquide puis on procède à sa fracturation.

II.7.3. Spectroscopie dispersive en énergie

La spectroscopie dispersive en énergie (EDX), peut être réalisée par un microscope électronique à balayage ou par un microscope électronique en transmission (MET). Or la

résolution est directement corrélée à l'élargissement du faisceau électronique à l'intérieur de l'échantillon, appelée poire d'interaction. Cette poire correspond à la profondeur sondée par le faisceau électronique dans l'échantillon. La spectroscopie EDX permet de déterminer les différents éléments atomiques qui composent un échantillon. Cette technique est basée sur les interactions inélastiques, c'est-à-dire sur les réactions d'ionisation des atomes de l'échantillon lorsqu'il est soumis au bombardement électronique.

L'analyse EDX peut fournir des informations qualitatives via le mode cartographie. Cependant il est possible d'obtenir une analyse quantitative en utilisant le mode profil. En effet, en chaque point parcouru sur la surface de l'échantillon par le faisceau, un spectre dispersif en énergie est enregistré. Il contient toute l'information chimique de chaque pixel analysé. C'est la position en énergie ainsi que l'intensité des raies caractéristiques obtenues sur ce spectre EDX qui nous permet de déterminer la composition des différents éléments présents dans la zone sondée par le faisceau d'électrons. Elle est donnée en pourcentage atomique le plus souvent [66].

II.7.4. Test de polarité

Ce test nous permet de comparer l'affinité de l'oxyde de zinc non modifié et modifié avec l'agent de couplage silane vis à vis deux solvants de caractère différents à savoir le toluène qui est apolaire et l'eau qui est polaire. Pour ce faire on a préparé trois tubes à essais :

- Premier tube utilisé comme témoin : on mélange 10ml d'eau distillé et 10 ml toluène.
- Deuxième tube : on dissout 50 mg de ZnO non modifié dans 10ml d'eau distillée et 10 ml de toluène.
- Troisième tube : on dissout 50 mg de ZnO modifié dans 10ml d'eau distillée et 10 ml de toluène.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion.

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur la caractérisation de la modification du ZnO par le Triethoxy (octyl) silane, de formule chimique $C_{14}H_{32}O_3Si$ avec deux protocoles différents. Ensuite les résultats de la caractérisation des nanobiocomposites PHBV/3ZnO (3% en masse), qui ont été élaborés par voie solvant seront également abordés.

III.1. Modification de la charge par silane

III.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

La modification de la structure chimique se manifeste par l'apparition, la disparition ou encore le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IRTF. Alors avant de discuter les changements de structure, on présente les spectres de Triethoxy (octyl) silane ($C_{14}H_{32}O_3Si$) et de l'oxyde de zinc non modifié.

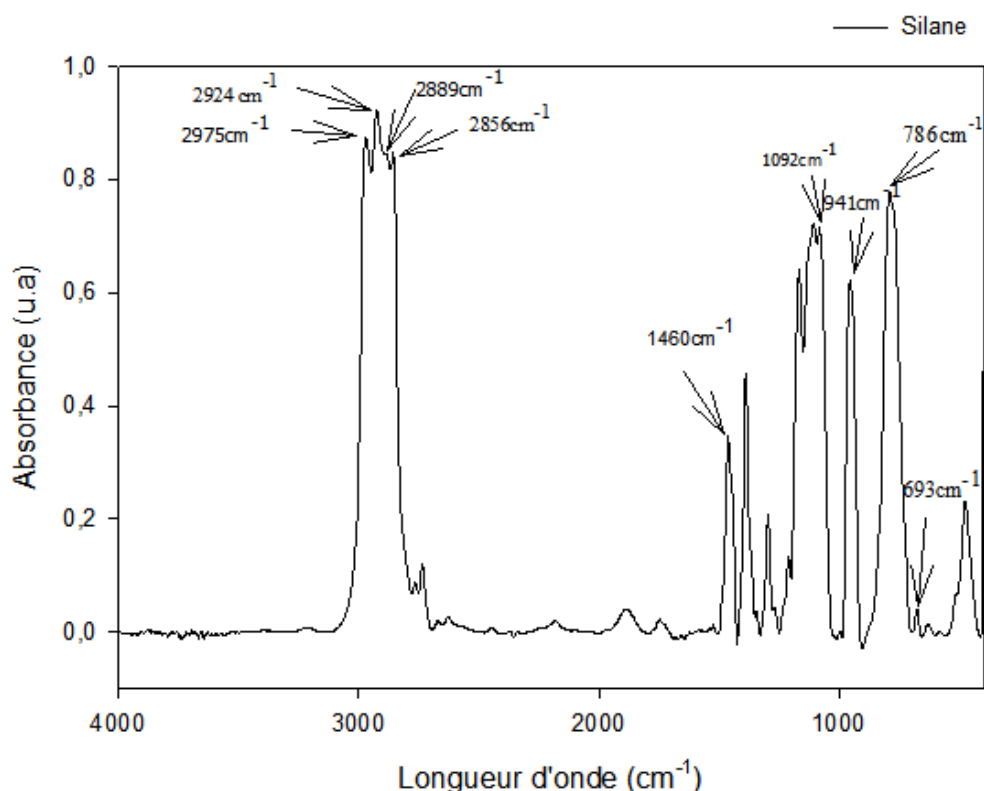


Figure III.1 : Spectre IRTF de Triethoxy(octyl) silane ($C_{14}H_{32}O_3Si$).

La figure III.1 présente le spectre IRTF du Triéthoxy (octyl) silane ($C_{14}H_{32}O_3Si$). Les bandes à 2924 , 2856 , 2889 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement asymétrique du C-H (groupe CH_3), l'étirement asymétrique du C-H (groupe CH_2) et aux groupes alkyles [$-(CH_2)_n-$] [66]. Le pic vibrationnel caractéristique à 2975 cm^{-1} a été attribué à l'élongation du groupement C-H (CH_3) [67]. Un pic à 1460 cm^{-1} est révélé et est attribué à la vibration de flexion symétrique du groupe CH_3 [68]. Le pic identifié à 786 cm^{-1} est dû à la liaison Si – O (C) (vibration d'étirement symétrique), le pic à 941 cm^{-1} a été signalé comme caractéristique des liaisons Si–O–C dans le silane [69]. Le pic 693 cm^{-1} est attribué à la vibration symétrique de la liaison Si-O [66].

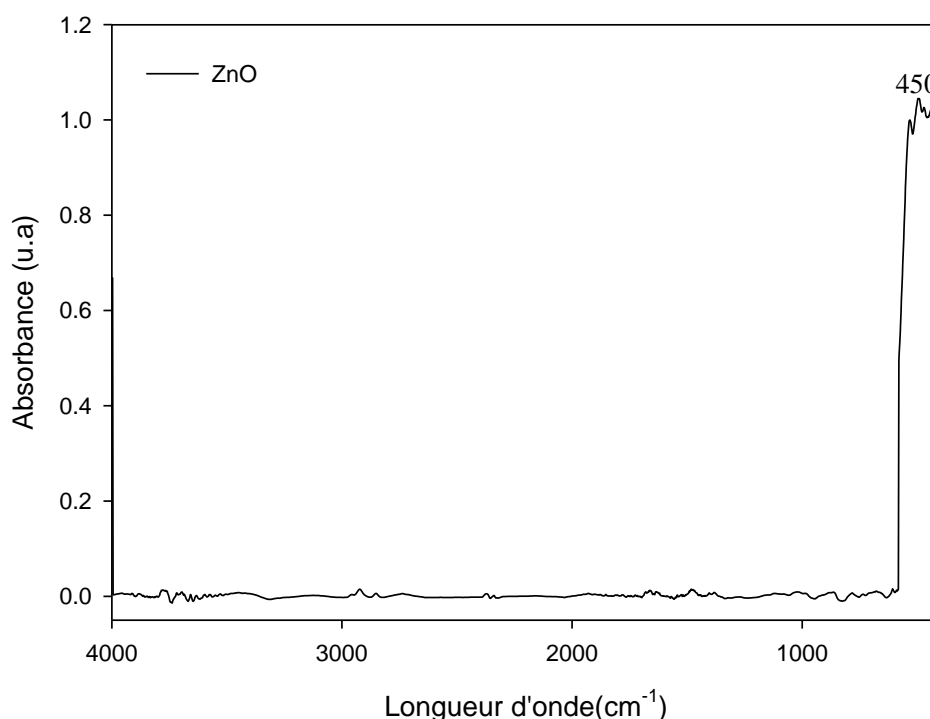


Figure III.2 : Spectre IRTF du ZnO.

La figure III.2 illustre le spectre IRTF du ZnO entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'analyse de ce spectre révèle la présence d'une bande de haute intensité près de 450 cm^{-1} attribuée à l'étirement de la liaison Zn–O [70]. Ce résultat est en accord avec la littérature [66] indiquant que les oxydes métalliques donnent généralement une absorption dans la région de l'empreinte, c'est-à-dire au-dessous de 1000 cm^{-1} provenant des vibrations interatomiques. Après la modification chimique par l'agent de couplage Triéthoxy (octyl) silane, le changement de la structure chimique du ZnO a été confirmé par spectroscopie FTIR comme le montre les figures III.3 et III.4.

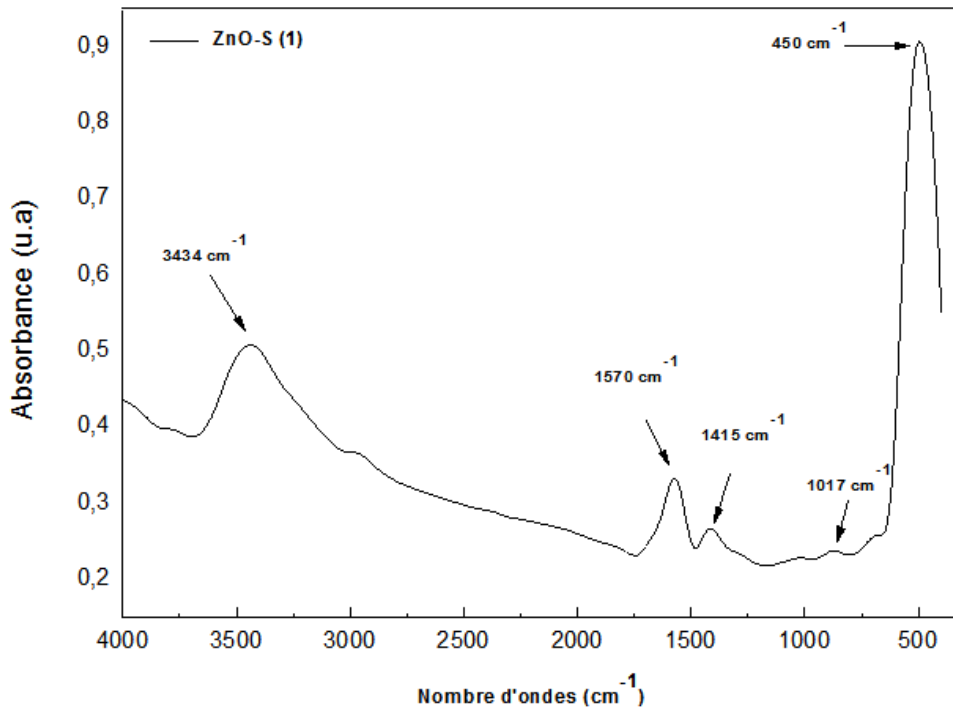


Figure III.3 : Spectre IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy (octyl) silane selon le protocole (1).

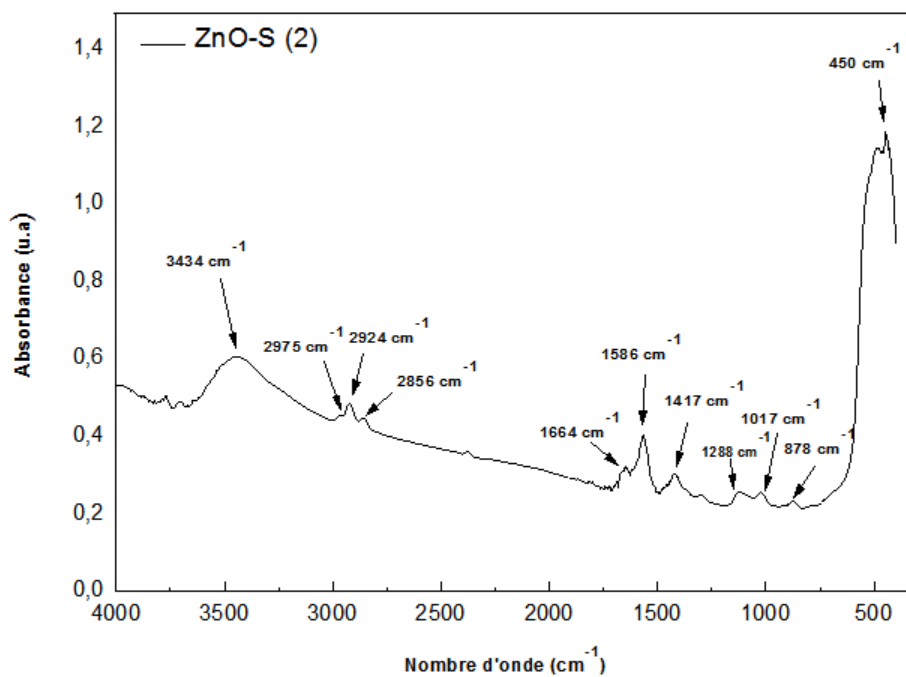


Figure III.4 : Spectre IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy(octyl) silane selon le protocole (2).

D'après la figure III.3, on observe dans le spectre du ZnO-S(1) qui reflète le protocole (1), l'existence d'un pic large et de forte intensité près de 450cm⁻¹ assigné aux groupements ZnO.

Également on constate l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à savoir une bande large centrée à 3434 cm^{-1} qui confirme la présence de groupes hydroxyle (OH) à la surface du ZnO et une autre bande centrée à 1570 cm^{-1} qui se réfère à l'étirement de groupement alkyle C-H. On retrouve aussi une bande à 1415 cm^{-1} attribuée aux groupements carbonyle -C=O, ainsi qu'une bande à 1017 cm^{-1} de très faible intensité attribuée à l'étirement asymétrique de Si-O.

La figure III.4 présente le spectre IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy(octyl) silane selon le protocole (2). On remarque, l'existence d'un pic large à 3434 cm^{-1} qui confirme la présence de groupes OH à la surface du ZnO. Le pic large et de forte intensité près de 450 cm^{-1} est pointé vers l'étirement de la liaison Zn-O. On observe également, l'apparition des pics du groupe alkyle du silane, qui sont les bandes à 2974 , 2924 , 2856 cm^{-1} attribuées à la vibration d'étirement asymétrique du C-H (groupe CH_3), l'étirement asymétrique C-H (groupe CH_2) et aux groupes alkyles $[-(\text{CH}_2)_n-]$. Les pics à 1664 cm^{-1} et 1417 cm^{-1} sont attribués aux groupements carbonyle -C=O et la bande centrée à 1586 cm^{-1} se réfère à l'étirement C-H à partir de groupe alkyle [71]. De plus, en comparaison avec la littérature [68-72] on trouve les mêmes résultats, avec les pics à 1017 , 450 - 500 cm^{-1} qui ont été attribués aux liaisons Si-O-Si et un pic de 878 cm^{-1} (liaison covalente Si-O-Zn) qui confirme la formation de la liaison ZnO-S.

La figure III.5 présente les spectres IRTF du ZnO modifié par Triéthoxy(octyl) silane selon les deux protocoles. On observe l'apparition de nouvelles bandes de la chaîne alkyle du silane ainsi que les pics des liaisons ZnO-S et Si-O-Zn dans ZnO-S(2), en comparaison avec le spectre du ZnO pur, signe que les groupes fonctionnels de l'agent de couplage silanes ont griffés à la surface des nanoparticules de ZnO. Contrairement au ZnO-S (1) où on remarque les pics caractéristiques de Triéthoxy (octyl) silane sont moins visibles, signe que le deuxième protocole est plus réussi.

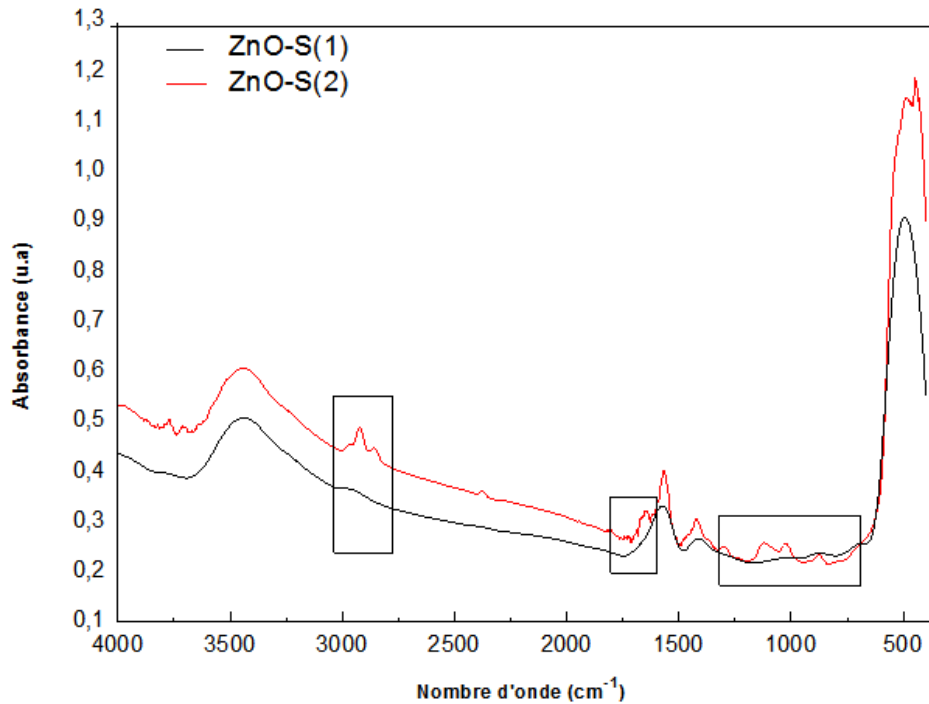


Figure III.5 : Spectres IRTF du ZnO modifié par Triethoxy(octyl) silane selon les deux protocoles.

III.1.2. Test de la polarité

Dans cette section, on a utilisé un test de solubilité qui est la plus simple méthode à réaliser, afin de mettre en évidence l'efficacité des différents traitements de surface, est d'observer l'affinité des particules de ZnO non modifié et modifié dans un mélange de solvant biphasique immiscible.

La figure III.6 représente une photographie du test de polarité du ZnO non modifié et modifié, et on peut remarquer que dans le tube témoin, on a l'apparition de deux phases immiscibles. Le toluène est au dessus vu qu'il a une plus faible densité. Dans le deuxième tube, ou on a ajouté la poudre de ZnO pur, on observe que ce dernier est quasiment insoluble dans le mélange de deux solvants eau/toluène. On constate que la poudre de ZnO se dépose au fond de la phase aqueuse, en formant une couche mince. Cela est dû à l'affinité et la compatibilité entre le ZnO et l'eau qui sont polaires tous les deux [73].

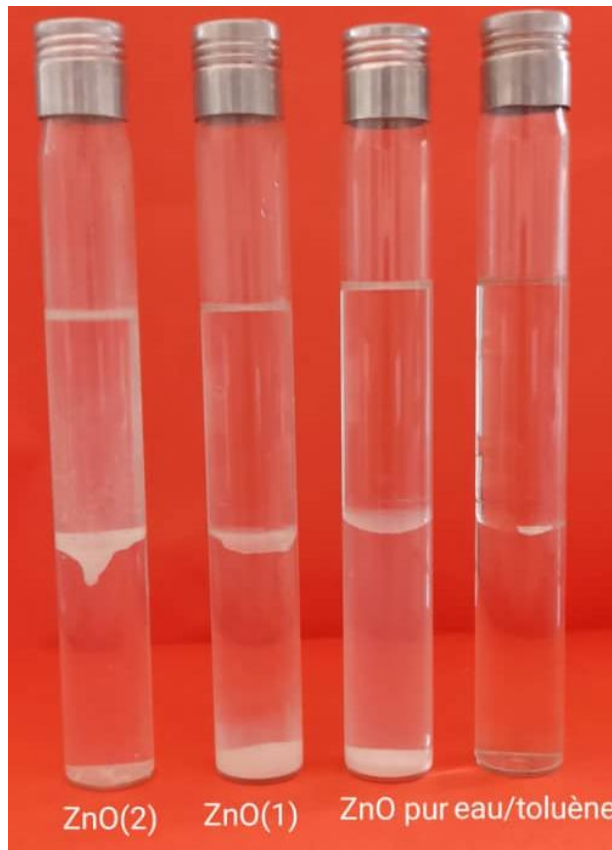


Figure III.6 : Stabilité de la dispersion de ZnO non modifié et modifié dans un mélange eau-toluène.

Pour le troisième tube, on observe que la poudre de ZnO modifiée selon protocole (1) (ZnO-S (1)) se dépose au fond de la phase eau, aussi on remarque une couche extra fine (des traces de la poudre) au milieu des deux phases indiquant une légère affinité entre le ZnO modifié et le toluène de caractère apolaire. Ceci peut être expliqué par le greffage de l'agent de couplage Triéthoxy (octyl) silane qui contient une chaîne alkyle apolaire sur le ZnO engendrant un changement de caractère du ZnO. D'après ce résultat on conclut qu'une partie du ZnO est faiblement modifiée par le silane.

Enfin, dans le quatrième tube, la poudre de ZnO modifiée selon le protocole (2) (ZnO-S (2)) se place à l'interface eau/toluène en formant au milieu une couche fine plus épaisse que celle obtenue par la modification selon le protocole (1). Ce changement d'affinité confirme la réussite du greffage et la modification de la chimie de surface du ZnO par le silane qui contient des chaînes alkyl apolaire. Ce résultat corrobore les résultats rapportés en littérature [74-75], affirmant que le but de la modification de ZnO avec un précurseur de silane est d'obtenir des groupes fonctionnels de silane qui peuvent changer la surface du matériau, d'un caractère

hydrophile à un caractère hydrophobe. C'est-à-dire d'une nature polaire à une nature apolaire. Cela indique la formation rapide d'une liaison covalente entre la surface de l'oxyde et le silane.

D'après ce test on peut dire qu'une fraction plus importante de ZnO est modifiée et un taux de greffage plus élevé est obtenu en utilisant le protocole (2). On conclut que le protocole (2) est plus efficace en comparaison avec protocole (1) d'où la nécessité de poursuivre notre étude et caractérisation sur la poudre de (ZnO-S(2)).

III.1.3. Analyse de la structure chimique par EDX

Le profil EDX montre l'analyse chimique des nanoparticules de ZnO avant et après modification par Triéthoxy (octyl) silane. Le spectre EDX du ZnO non modifié est illustré en figure III.7. Ce dernier présente des pics caractéristiques des éléments chimiques zinc et l'oxygène.

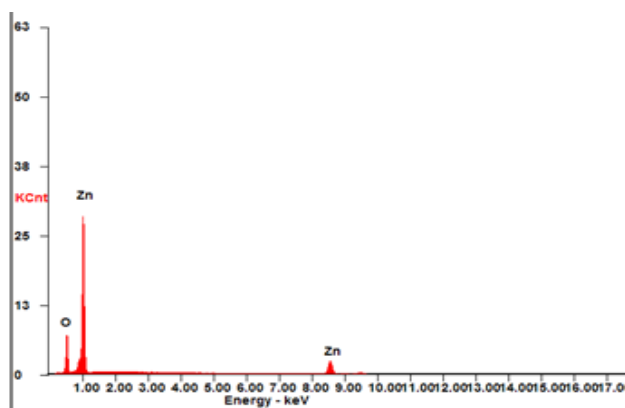


Figure III.7 : Spectre EDX des nanoparticules de ZnO.

Les résultats de l'EDX sont en accord étroit avec les données de la littérature [76-77]. L'analyse quantitative, illustrée dans le tableau III.1, montre que l'oxyde de zinc est composé principalement du zinc et d'oxygène avec un pourcentage massique de 82% et 18% respectivement, ces données confirment la haute pureté des nanoparticules de ZnO utilisées.

Tableau III.1 : Composition élémentaire des nanoparticules de ZnO.

Éléments	m%	at %
O K	17,62	46,64
Zn K	82,38	53,36
Total	100	100

Les résultats de l'analyse quantitative EDX pour le ZnO modifié (ZnO-S (2)) sont résumés dans le tableau III.2 qui donne les différents pourcentages des éléments. L'analyse chimique élémentaire par spectroscopie (EDX) effectuée sur les nanoparticules de ZnO modifié illustré en figure III.8, relèvent la présence d'éléments zinc (Zn), oxygène (O), carbone (C) et silicium (Si).

Tableau III.2 : Pourcentages massiques m % et atomiques % at des éléments chimiques du ZnO modifié.

Éléments	C K		O K		Si K		Zn K	
	m %	at %	m %	at %	m %	at %	m %	at %
	2,31	7,36	19,47	46,65	0,12	0,17	78,1	45,81
	1,25	4,32	16,67	43,37	0,13	0,19	81,96	52,15
	1,27	4,67	13,53	37,46	0,14	0,23	85,06	57,64
Moyenne	1,61	5,45	16,55	42,49	0,13	0,19	81,70	51,86
Ecart-type	2,10	1,35	2,42	3,80	0,008	0,024	2,84	4,83

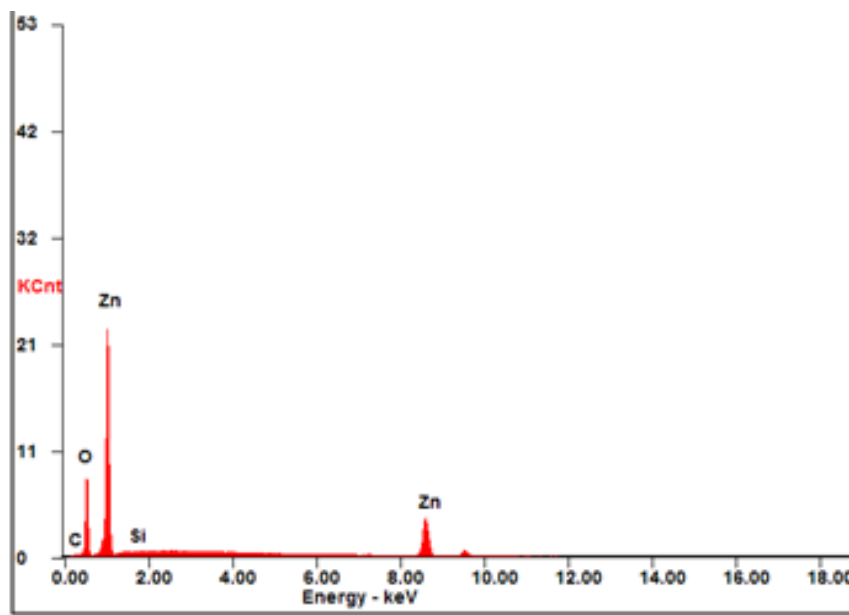


Figure III.8 : Spectre EDX des nanoparticules de ZnO modifié.

D'après les résultats du tableau III.2, on déduit que la teneur en carbone est ($1,61 \pm 2,10\%$ en masse et $5,45 \pm 1,35\%$ en pourcentage atomique). La présence du carbone dans la composition élémentaire du ZnO modifié est principalement due au greffage de la chaîne alkyl de l'agent de couplage Triéthoxy (octyl) silane sur la structure du ZnO. Les résultats montrent également la présence de l'élément (Si) dans les nanoparticules de ZnO modifié avec une très faible teneur $0,13 \pm 0,008\%$ en masse et $0,19 \pm 0,024\%$ en pourcentage atomique.

III.2. Caractérisation des nanocomposites PHBV/ZnO

Cette section est consacrée à la caractérisation des nanobiocomposites obtenus.

III.2.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

La figure III.9 illustre le spectre IRTF du PHBV vierge. L'analyse de ce spectre révèle la présence de pics caractéristiques, on cite notamment [78] [79] [80] : dans la région 4000 à 2500 cm^{-1} , on observe la présence d'un pic assez étroit situé à 3435 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison -OH . Une série de bandes avec des pics centrés à 2965 , 2935 et 2875 cm^{-1} ; qui sont attribuées respectivement, aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation asymétrique du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3 .

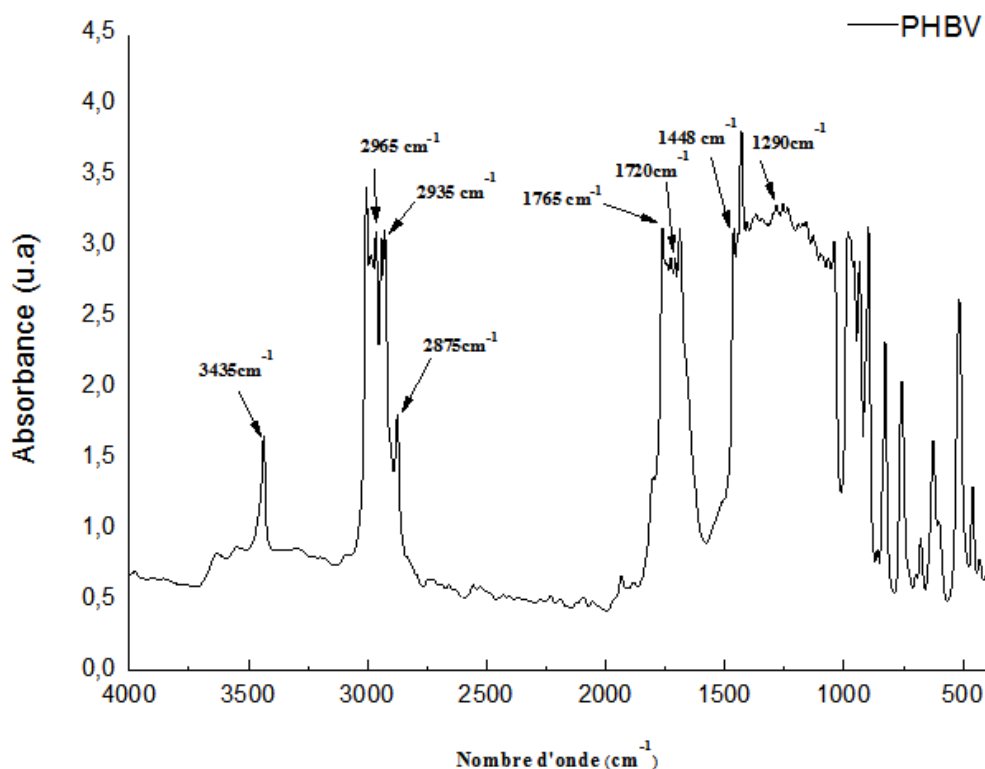


Figure III.9 : Spectre IRTF du PHBV vierge.

Dans la région 2000 à 1000 cm^{-1} on trouve une bande à 1720 cm^{-1} avec une très faible intensité attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters. Une autre bande très intense centrée à 1765 cm^{-1} est attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des acides carboxyliques. Le pic à 1448 cm^{-1} est attribué aux variations de déformation dans le plan asymétrique du CH_3 . Le pic à 1290 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C–O–H. Enfin, une série de pics caractéristiques de variations d'élongation des liaisons C-C sont caractérisés par les bandes d'absorption localisées entre 800 et 1000 cm^{-1} .

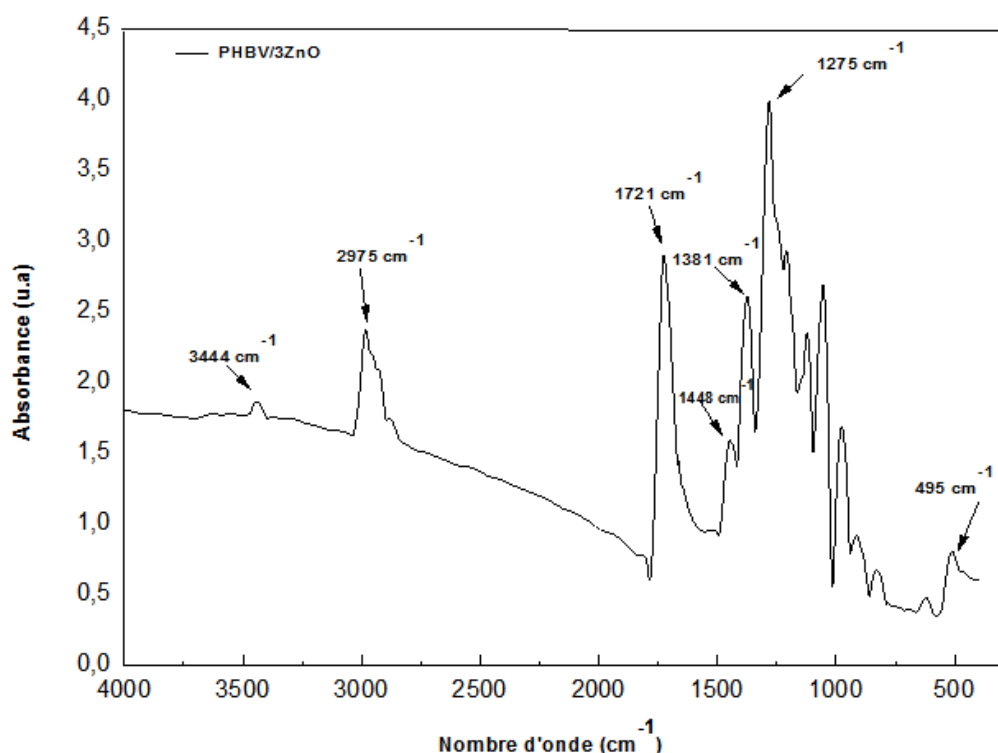


Figure III. 10: Spectre IRTF du nanobiocomposite PHBV/3ZnO.

La figure III.10 montre le spectre FTIR du nanocomposite PHBV/3ZnO. D'après le spectre du PHBV vierge on a observé un pic à 1720 cm^{-1} correspondant à la vibration C = O. Dans le cas de nanobiocomposite, on observe le même pic mais avec une intensité plus élevée en comparaison avec le PHBV pur [79]. Ceci peut s'expliquer par l'existence de fortes interactions entre les groupes hydroxyle de la surface du ZnO et le CO des groupes ester du PHBV. Le pic situé à 2975 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_3 . Dans la région 1000-1400 cm^{-1} , le spectre IRTF du nanobiocomposite PHBV/3ZnO présente de nouveaux pics, un à 1448 cm^{-1} est attribué aux variations de déformation dans le plan asymétrique du CH_3 , un autre pic à 1381 cm^{-1} correspondant à la déformation asymétrique du CH_3 , et un pic à 1275 cm^{-1} attribué à la vibration d'étirement

asymétrique de la liaison C-O-C. On a enregistré sur tout le spectre la présence d'une bande large et intense, localisée à 495cm^{-1} attribuée à la liaison Zn-O [81]. Ce dernier pic, confirme la présence de la charge dans le polymère.

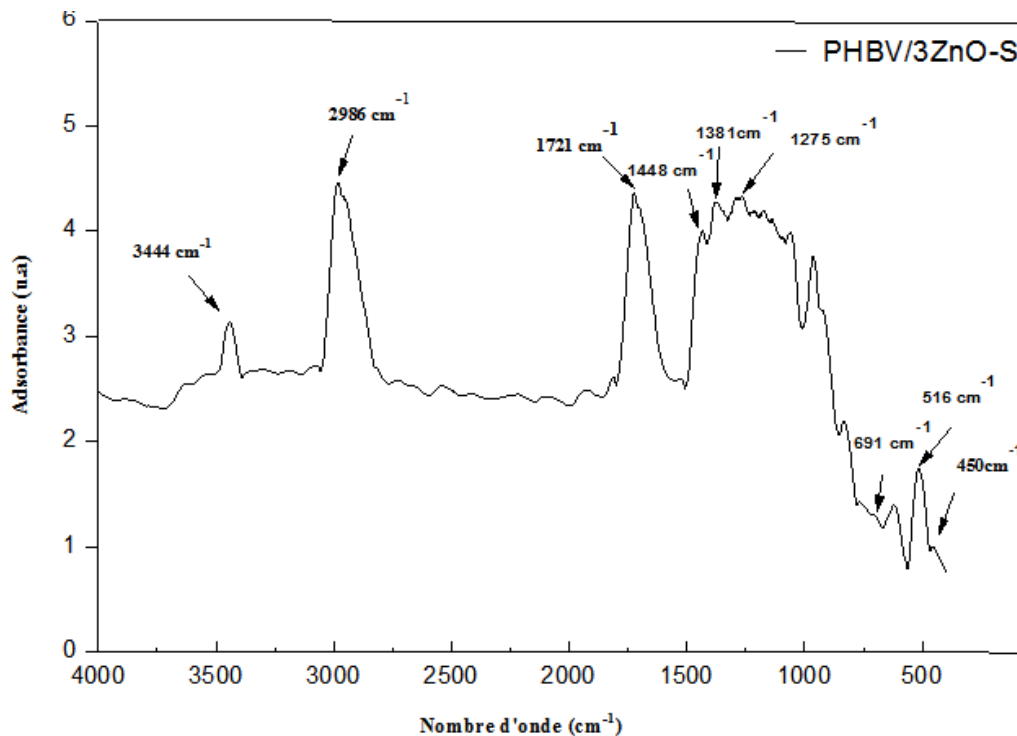


Figure III. 11 : Spectre IRTF du nanobiocomposites PHBV/3ZnO-S.

La figure III.11 montre le spectre FTIR du nanobiocomposite PHBV/3ZnO-S. D'après ce spectre on observe la présence des mêmes bandes d'absorption caractéristiques du PHBV/ZnO. De plus la comparaison entre les spectres du nanobiocomposite PHBV/3ZnO et PHBV/3ZnO -S en figure III.12, montre, dans la zone encadrée, un pic avec une intensité plus élevée à 2986cm^{-1} dans le PHBV/3ZnO-S qui est due à la chaîne alkyl du silane. On note également, l'apparition d'un nouveau pic en comparaison avec PHBV/3ZnO, situé à 691cm^{-1} mais avec une faible intensité attribuée à la liaison Si-O et un autre pic avec une intensité plus élevée à 516cm^{-1} dû à la formation de la liaison covalente Si-O- Zn dans le spectre du PHBV/3ZnO-S [82].

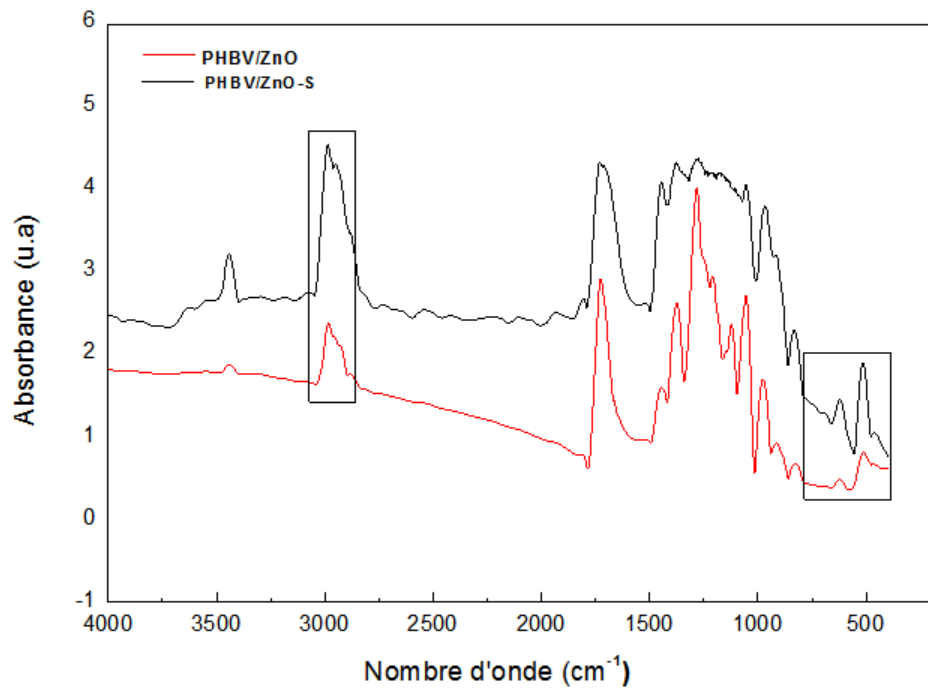


Figure III. 12 : Spectre IRTF du nanobiocomposites PHBV/3ZnO et PHBV/3ZnO-S.

III.2.2. Etude de la morphologie par (MEB)

La micrographie MEB du PHBV vierge et de nanobiocomposite PHBV/3ZnO sont présentées en la figure III.13 et III.14 respectivement.

D'après la figure III.13, on remarque que la micrographie du PHBV présente une surface irrégulière caractérisée par la présence de plusieurs pores, formés suite à l'évaporation du chloroforme lors de la mise en œuvre et son degré de cristallinité élevé.

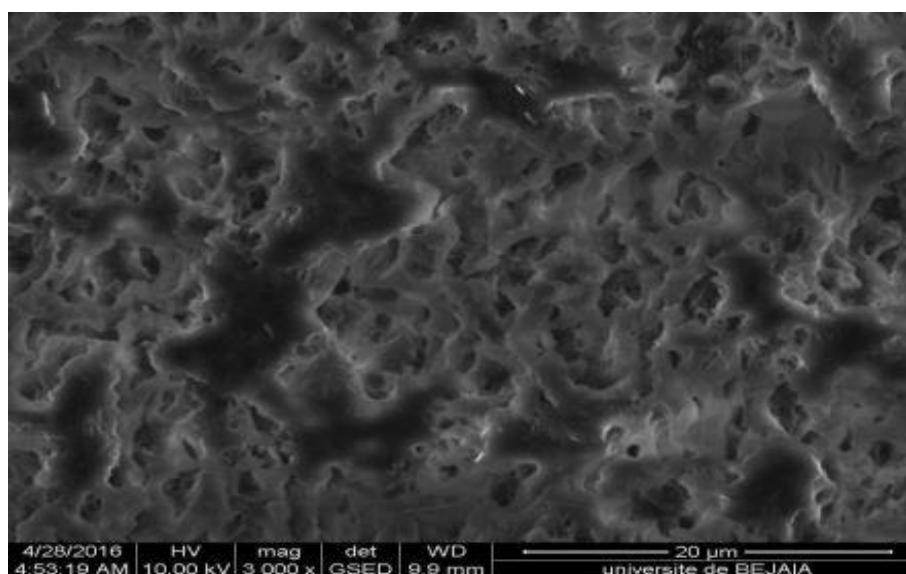


Figure III.13 : Micrographie MEB du PHBV vierge.

La micrographie MEB du bionanocomposite PHBV/ZnO au taux de charge 3% est illustrée en figures III.14. D'après l'image, on constate que les particules de ZnO se sont imprégnées et distribuées d'une manière homogène au sein de la matrice PHBV. Ceci indique une bonne adhésion interfaciale entre le PHBV et la nanocharge ZnO.

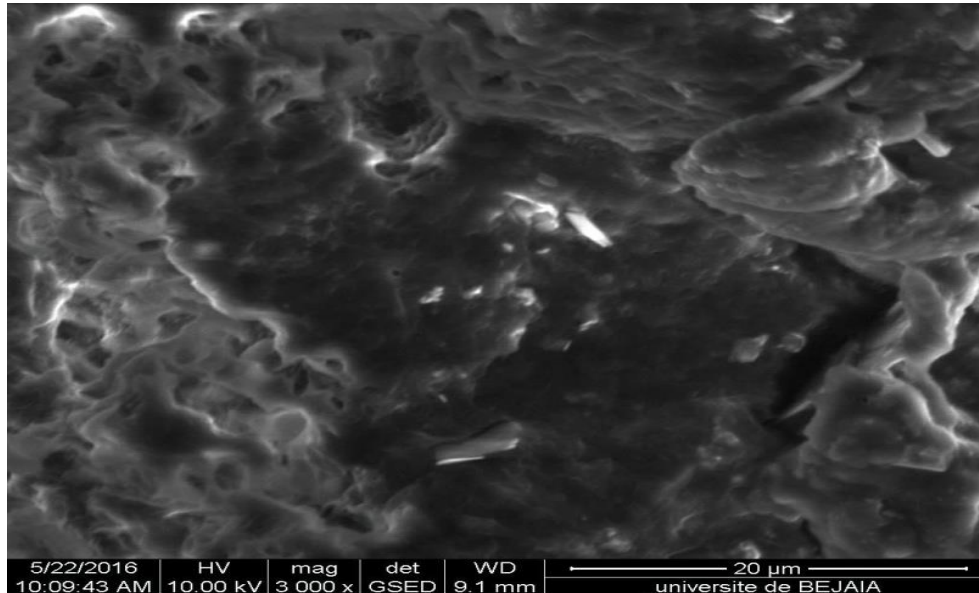


Figure III.14 : Micrographie MEB des films PHBV/3ZnO.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était, le traitement de surface de l'oxyde de Zinc (ZnO) par l'agent de couplage Triethoxy(octyl)silane, ensuite l'élaboration et la caractérisation de nanobiocomposites PHBV/ZnO au taux de charge 3 % en masse. Ainsi que l'étude de l'effet de l'ajout de la charge ZnO sur la morphologie et la structure chimique des nanobiocomposites à base de PHBV est examiné.

L'analyse IRTF du ZnO modifié révèle la réussite du traitement de surface par Triethoxy(octyl) silane. En effet, les spectres IRTF montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorptions attribuées aux groupements alkyles (-CH, [-C(CH₂)_n-]), aux groupements Si-O-Si et aux groupements Si-O-Zn. Le test de solubilité dans un mélange de solvant biphasique immiscible (eau-toluène) révèle la formation d'une couche épaisse à l'interface des deux solvants assignant d'un changement de caractère hydrophile du ZnO à un caractère hydrophobe. Ceci peut être expliqué par le greffage de l'agent de couplage Triethoxy (octyl) silane qui contient une chaîne alkyle apolaire sur le ZnO.

En parallèle, l'analyse élémentaire par EDX montre que l'oxyde de zinc, avant traitement par l'agent de couplage Triethoxy (octyl) silane, est composé principalement du zinc et d'oxygène avec un pourcentage massique de 82% et 18%, respectivement, ces données confirment la haute pureté des nanoparticules de ZnO. Après modification, l'analyse EDX révèle la présence du carbone (C) et du silicium (Si) due au greffage de l'agent de couplage Triethoxy (octyl) silane sur la structure du ZnO, c'est-à-dire la formation de la liaison ZnO-S.

Dans la partie caractérisation des nanobiocomposites, l'analyse IRTF des films nanobiocomposites PHBV/3ZnO a montré l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption localisée à 495 cm⁻¹ attribuée à la liaison Zn-O. Ce qui indique un changement dans la structure chimique de la matrice PHBV apporté par l'incorporation de l'oxyde métallique ZnO. Pour les films nanobiocomposites PHBV/3ZnO-S, les spectres IRTF montrent l'apparition de nouveaux pics en comparaison avec le PHBV/3ZnO, attribués aux groupements Si-O et Si-O-Zn du silane.

D'autre part, l'étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), a permis de constater une amélioration significative de l'adhésion interfaciale et une dispersion homogène des particules de l'oxyde métallique ZnO dans la matrice PHBV.

Perspectives

En complément de ce travail, il serait intéressant :

- D'étudier d'autres types d'agents de couplage et de traitement de surface.
- D'étudier la morphologie de nanobiocomposites élaborés par tests rhéologiques et par MET pour voir clairement l'état de dispersion à l'échelle nanométrique.
- D'étudier les propriétés thermiques et mécaniques des nanobiocomposites élaborés.
- D'étudier la durabilité de ces matériaux dans différents environnements.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] D Rutot, P Dubois, (2004). Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut. Chimie nouvelle - N° 86 p.67-68.
- [2] M Deroine, (2014). Etude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. Thèse de doctorat, l'université de Bretagne-sud, France.
- [3] V Siracusa , P Rocculi, S Romani, M D Rosa ,(2008). Biodégradable Polymers for Food Packaging: aReview. Trends Food Sci. V.19, Issue 12, P. 634-643.
- [4] L Hassaini, (2016). Étude de la Morphologie et des Propriétés de Biocomposites Poly (3-Hydroxybutyrateco-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/Farine de Grignons d'Olive. Thèse de doctorat. Université de Bretagne Sud, Université Abderrahmane Mira – Bejaïa.
- [5] P Rivero, C R Hernandez, (2017). Polyhydroxyalcanoates : une alternative bio aux plastiques traditionnels, Toulouse, France. Innovations Agronomiques .58 p.99-112.
- [6] A. Anžlovar, A. Kržan, E. Žagar, (2017). Degradation of PLA/ZnO and PHBV/ZnO composites prepared by melt processing. Arabian Journal of Chemistry. V. 11, Issue 3, P. 343-352.
- [7] S Bruzaud, A Bourmaud, (2007). Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrateco-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. Polymer Testing. 26. p. 652–659.
- [8] C Bonduelle, (2008). Hétérocycles oxygénés : Synthèse, réactivité et application à la préparation de polymères biodégradables. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. p.1-15.
- [9] R Chandra ; R Rustgi, (1998). Biodegradable polymers Delhi College of engineering. indialog. 23, no 7, p. 1273-1335.
- [10] Les biopolymères ou bio-based polymers, entre prodige écologique et réalité industrielle, (2021). Première Vision Paris.
- [11] N Jarroux, (2020). Les biopolymères : différentes familles propriétés et applications Réf : am3580 v1.

- [12] B Hilaire, (2006). Matériaux polymères biodégradables et applications, note synthèse II Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques. Ademe. p.1-2/16.
- [13] L Averous, 2004. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, vol. 44, N° 3, p. 231-274.
- [14] H Askanian , (2011). Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- [15] S Gaudin, (2008). Étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [16] N Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, (2006). Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. Biotechnologie, agronomie, société et environnement. Vol 10. N° 3, P 185-196.
- [17] GU Ji-Dong, (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. Biodeterioration & Biodegradation. 52. p. 69 – 91.
- [18] F Idir, (2015). Étude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles. Mémoire de master. Université de Bejaïa. P.7-8.
- [19] C P Djuikom noutsu, Valorisation des fractions de la production d'éthanol de maïs en bioplastique. Thèse de doctorat. École de technologie supérieure. Université du Québec. Canada.
- [20] M Mansouri, (2017). Étude des propriétés thermiques et mécaniques des biopolymères sous faisceau d'électrons. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. p.4-10.
- [21] S Chaoui. Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale, thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif. p.28-32.
- [22] S Bruzard, P Lemechkopha, (2018). La biotechnologie au service de la chimie pour obtenir des polymères bactériens biodégradables. Chimie durable. N°427-428 P.6-65.
- [23] A O Betancourt, (2008). Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse. Mémoire. Université de Québec à Montréal. p.8-26.

- [24] S Philip, T Keshavarz, I,Roy,(2007). Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with arange of applications. J. Chem. Technol. Biot. 82 p. 233–247.
- [25] E Grousseau, (2012). Potentialités de production de Poly-Hydroxy-Alcanoates (PHA) chez Cupriavidusnecator sur substrats de type acides gras volitifs : études cinétiques et métaboliques. Thèse de doctorat. Toulouse, INSA.p.13-16.
- [26] L Ariagna, R Briso , Á Serrano-Aroca, (2018). Poly (3- Hydroxybutyrate- co -3-Hydroxyvalérate) stratégies d'amélioration pour les applications avancées. Polymers 10, 732. p 1-28.
- [27] S Kennouche, (2016). Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'hallowyite et évaluation de leurs performances. Matériaux. Université Montpellier, Université A. Mira (Bejaïa, Algérie).
- [28] Ojumu, T.V.1*, Yu, J.2, Solomon B.O.3, (2003). Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. African Journal of Biotechnology Vol. 3 (1), p. 1824.
- [29] A Chikh, (2018) Étude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite, préparation, caractérisation physico-mécanique et durabilité. Université de Bretagne Sud, Université Abderrahmane Mira - Bejaïa.P.6-8.
- [30] M Ibrahim, I Alsafadi, D Alamry, A Khalid et al, (2020). Propriétés et applications des biocomposites poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate). Journal des polymères et de l'environnement. p. 1-21.
- [31] AP Bonartsev , GA Bonartseva , IV Reshetov , M P Kirpicnikov ,et KV Shaitan,(2019). Application des polyhydroxyalcanoates en médecine et activité biologique du poly(3-hydroxybutyrate) naturel. 11(2), p .4–16.
- [32] H. Attayebi, (2011). Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymer par rhéo-spectroscopie. Thèse de doctorat. Université de Laval Québec p.4-5.
- [33] A Bergeret,P Krawczak, (2006). Liaison renfort/matrice - Définition et caractérisation. AM5305 v1.
- [34] M Alexandre, P Dubois, (2020) Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, a review journal. University of Mons-Hainaut, Belgium. 28 P.1-26.

- [35] R K Saini¹, A K Bajpai¹, E Jain, (2017), Fundamentals of bionanocomposites, Government Model Science College, Jabalpur, India, 2 Saint Louis University, Saint Louis.N°12.p.1-24.
- [36] D Dupins, O Mathieu, S Boucard, (2007). Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Ed. Techniques Ingénieur.
- [37] S Lasmi, (2014). Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice mémoire de magister, université de Sétif. P.8.
- [38] A Dahmoun, S Gherbi, (2013). Élaboration et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (cbd). Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.p.4-13.
- [39] N Krunks, Enn Mellikov, (1995) Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method, Thin Solid Films. Vol 270, Issues 1–2, 1 p. 33-36.
- [40] S Chelouche, (2012). Propriétés des fenêtres optiques ZnO/Al pour cellules solaires en couches minces à base de cigs, université Ferhat Abbas Sétif. p.16.
- [41] S Brochen, (2012). Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat. L'université de grenoble, Français. P.22-26.
- [42] R DADI, (2019). Synthèse de nanoparticules d 'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne. Thèse de doctorat. Université Paris-Nord-Paris XIII.p.43-46.
- [43] C BYL, (2015). Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de ZnO pour des applications thermoélectriques. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.p.45-60.
- [44] A S Doumbia, (2012). Développement de filaments nanocomposites à base de polylactide PLA application aux textiles antibactériens. L'université des sciences et technologie Lille. p.34-40.
- [45] A Taabouche, (2015). Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine. p.4-5.
- [46] A Hafdallah, (2007). Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, mémoire de magister. Université de tebessa.p.12-20.

- [49] H Bozetine Hocine, (2017), Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, thèse de doctorat, université mouloud Mammeri, Tizi ouzo. p.11-13.
- [48] A Moustaghfir, (2004). Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. 2004. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. p.9-17.
- [49] Y Ghozlane Habba, (2017). Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement, détection de gaz et dépollution de l'eau. Matériaux. Université Paris-Est, France. p.42- 45.
- [50] Y Boudiaf, W Rehab, (2020). Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO pure et dopées avec le Ga par la méthode sol-gel, mémoire de master. Université Mohamed Khider Biskra. p.9-26.
- [51] A Barry et al, (2003). Silane coupling agents: connecting across boundaries. Morris ville Gelest. p. 9-12.
- [52] M Zakir, U Ashraf, Tian et al, (2016). The role of silane coupling agents and universal primers in durable adhesion to dental restorative materials-A review. Current Oral Health Reports, vol. 3, no 3, p. 244-253.
- [53] S Goyal et al. (2006). Silanes Chemistry and applications. The Journal of Indian Prosthodontic Society, vol. 6, no 1, p. 14.
- [54] John Z. Lu Qing lin Wut Harold S. McNabb, Jr, (1998) chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments' society of wood science and technology state-of-the-art:review. IA 5001 1- 1021. P.89.
- [55] S Mallakpour, M Madani1, (2011). Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly (amide-imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties. Iran. Bulletin of Materials Science. vol. 35. P. 333-339.
- [56] Tales, S Daitxet al, (2015). Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV, Brazil. vol:115. p. 157-164.

- [57] A M Díez-Pascual, A L Díez-Vicente, (2014). ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging. *ACS Appl Mater Interface*. 6(12):9822-9834.
- [58] C Shualet et al, (2020). Enhanced Crystallinity and Antibacterial of PHBV Scaffolds Incorporated with Zinc Oxide, *China Journal of Nanomaterials*. Vol: 2020, 12 p.
- [59] T Bekat, Mualla Oner,(2017). Effects of ZnO crystals synthesized in presence of CMI biopolymer on PHBV properties,From the journal *Pure and Applied Chemistry Pure Appl. Chem*. 89(1): p 89–96.
- [60] F Z Benabid, (2016). Caractérisation morphologique des nanocomposite PEHD/ZnO, conference paper. Université de Sétif.
- [61] F Z Benabid, (2020). Dielectric Properties of Some Polymers/ Metal Oxide Nanocomposites Using Fast Technique University of Setif, *Revue Roumaine de Chimie* 65(11).p.1017-1025.
- [62] K. Jena 1, R Narayan, K.V.S.N. Raju, (2015). Hyderabad Surface functionalized zinc oxide (ZnO) nanoparticle filled organic–inorganic hybrid materials with enhanced thermo-mechanical properties. *Progress in Organic Coatings*. 89.p. 82–90.
- [63] ENMAT Injection Molding Grade Y1000P last updated, (2011). Technical Data Sheet & Processing Guide. P.1.
- [64] R Elaidani, (2012). Effet de vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/ Nomex utilisé dans les vêtements de protection contre les incendies Thèse doctorat, Université du Québec Montréal. p.64.
- [65] J Ruste, (2013). Microscopie électrique à balayage – principe et équipement, Ingénieur INSA. Docteur ingénieur senior EDF. P865 v3.
- [66] M Serege, (2017). Développement d’une nouvelle technique d’analyse pour les nanostructures gravées par plasmas (S) TEM EDX quasi in-situ. *Micro et nanotechnologies/Microélectronique*. Université Grenoble Alpes. p. 59.
- [67] B Abdolmaleki, A Mallakpour, S Borandeh, (2012). Effect of silane-modified ZnO on morphology and properties of bionanocomposites based on poly(ester-amide) containing tyrosine linkages *Polym. Bull* 69. P. 15-28.

- [68] S W Cendron, D S Azambuja, (2016). Revêtements à base de TEOS/acide phosphonique comme traitement anticorrosion pour l'alliage. ISSN 1517-7076. vol 21 n.4. p. 943-952.
- [69] V Purcar et al, (2017). The Effect of Different Coupling Agents on Nano-ZnO Materials Obtained via the Sol–Gel Process *Nanomaterials (Basel)* 7 (12). p.7.
- [70] C Bressy, N Van Giang, F Ziarelli, A Margailan, (2012). New Insights into the Adsorption of 3-(Trimethoxysilyl)- propylmethacrylate on Hydroxylated ZnO Nanopowders. Université du Sud Toulon-Var. *Langmuir* 28. p. 3290-3297.
- [71] A C Janaki, E Sailatha, S Gunasekaran, (2015). Synthesis, Characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 144. P. 17–22.
- [72] W Jondi et al, (2015). Highly active and selective catalysts for olefin hydrosilylation reactions using metalloporphyrins intercalated in natural clays. *Journal Reaction Chemistry & Engineering* p.1-10.
- [73] K3 K Jena, R Narayan, K V S N Raju, (2015). Surface functionalized zinc oxide (ZnO) nanoparticle filled organic–inorganic hybrid materials with enhanced thermo-mechanical properties, *Progress in Organic Coatings*.89 P.82–90.
- [74] T Cossuet,(2018). Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l’opto-électronique. Génie chimique. Université Grenoble Alpes. P.116.
- [75] M Laurenti, S Stassi, G Canavese, V Cauda, (2016). Surface Engineering of Nanostructured ZnO Surfaces. *Advanced materials interfaces*, vol 4, Issue 2. p. 1-31.
- [76] B Arkles, Y Pan, Y Mi Kim, (2009). The Role of Polarity in the Structure of Silanes Employed in Surface Modification, *Silanes and Other Coupling Agents*, Leiden Vol. 5 p.52-63.
- [77] SK Rajan, KN Marimuthu, M Priya, (2012). Synthesis of ZnO nanorods by Dip Coating Method. *Arch Appl Sci Res* 4 P. 1996–2000.
- [78] E Waleed. N Mahmoud, (2010). Synthesis and optical properties of Ce-doped ZnO hexagonal nanoplatelets. *Journal of Crystal Growth* vol 12, Issue 21. P. 3075-3079.

- [79] A Buzarovska, A Grozdanov, (2009). Crystallization kinetics of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends thermal properties and hydrolytic degradation, *Journal of Materials Science* 44(7). P. 1844-1850.
- [80] Y Ke, Y J Wang, I Renb, Q C Zhao, W Huang, (2010). Modified PHBV scaffolds by in situ UV polymerization structural characteristic, mechanical properties and bone mesenchymal stem cell compatibility *Acta Biomater* 6(4):1329-1336.
- [81] Y. Xuanweng, (2010). Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition. *Polymer Testing* 29 P. 579–587.
- [82] R Naphade, J Jog (2012), Electrospinning of PHBV/ZnO Membranes Membranes : Structure and properties. *India Fibers and Polymers*, vol.13 N 6. P. 692-697.
- [83] R.Y. Hong et al, (2009). Synthesis surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, *China, Powder Technology* 189.p. 426-432.

Résumé :

La modification du ZnO par l'agent de couplage Triethoxy (octyl)silane et l'élaboration de films à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et de nanobiocomposites PHBV/ZnO à 3% en masse ont été effectués ; et leur caractérisation a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie EDX et test de polarité. Cette étude confirme le greffage du silane sur les nanoparticules de ZnO. L'analyse IRTF des films nanobiocomposites comparés avec celle du PHBV vierge a montré une nouvelle bande d'absorption ce qui indique un changement dans la structure de la matrice PHBV apportée par l'introduction de l'oxyde métallique ZnO. Enfin, l'étude de la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB), a permis de constater une amélioration significative de l'adhésion interfaciale et une dispersion homogène entre les particules de l'oxyde métallique ZnO et la matrice PHBV.

Mots clés : oxyde métallique (ZnO), PHBV, silane, nanobiocomposite.

Abstract:

The modification of ZnO by triethoxy (octyl) silane coupling agent and the elaboration of films based on virgin poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and PHBV / ZnO nanobiocomposites at 3% in mass were carried out; and their characterization was made by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), EDX spectroscopy and polarity test. This study confirms the grafting of the silane onto the ZnO nanoparticles. IRTF analysis of nanobiocomposite films compared with that of virgin PHBV showed a new absorption band which indicates a change in the structure of the PHBV matrix brought about by the introduction of the metal oxide ZnO. Finally, the study of the morphology by scanning electron microscope (SEM), showed a significant improvement in the interfacial adhesion and a homogeneous dispersion between the particles of the metal oxide ZnO and the PHBV matrix.

Key words: metal oxide (ZnO), PHBV, silane, nanobiocomposite.