

N°

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2022

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



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

Haddouche Cylia

Tani Rania

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

Filière : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Thème :

"L'effet de l'ajout de nanocharge sur le mécanisme de dégradation des matériaux bionanocomposites"

Devant le jury composé de :

HALEM Zohra

MCB

UAMOB

Président

IGGUI Kahina

MCA

UAMOB

Encadreur

BERRICHE Lakhdar

MCB

UAMOB

Examinateur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Tout d'abord nous remercions le bon ALLAH qui nous a donné vie et santé afin que notre mémoire puisse voir le jour.

Nous remercions chaleureusement et exceptionnellement, notre promotrice M^{me} IGGUI Kahina de nous avoir donné l'honneur de nous encadrer, pour son aide, ses conseils précieux, son orientation et sa grande disponibilité.

Nos remercions le président *Madame* HALEM.Z et membres de jury *Monsieur* BERRICHE.L pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Nous remercions s'adresse vers la direction du département de chimie de l'U.A.M.O.B et l'ensemble des enseignants.

Nous remercions l'ensemble du personnel du laboratoire de chimie pour leurs aides.

Nous remercions vivement tous ceux qui nous ont aidé durant cette année.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon très cher père :

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et nuits, pour mon éducation et mon bien être, ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère mère :

Affable, honorable, aimable : tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de prier pour moi.

A mes grands-parents que j'adore tant, que dieu vous procure une bonne santé et une longue vie.

Une spéciale dédicace pour mon mari Facine que dieu le garde pour moi.

A mes merveilleuses sœurs, et toute ma famille et ma deuxième famille qui par leur soutien et leur amour, m'ont appris à épanouir et à sourire afin d'être ce que je suis aujourd'hui je leur témoigne toutes mes sincères reconnaissances et je profite de l'occasion pour leur dire : « je vous aime très fort ».

Exceptionnellement à ma promotrice madame Tggui.kahina

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

A ma binôme Haddouche cylvia et sa famille.

A mes fidèles chères amies : « Cylvia, Selma, et Rima », je leurs souhaite un avenir fleurissant.

Tani Rania

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie

Symbole de tendresse, celle qui s'est sacrifiée pour mon

Bonheur et réussite, à ma mère.

A mon père, école de mon enfance qui a été mon

Ombre durant toutes mes années d'études, et qui veillé tout

Au long de ces années de ma vie à m'encourager et à me protéger

Que dieu les gardes et les protéger.

Une spéciale dédicace pour mon mari Bachir et sa famille spécialement

Ma belle-mère.

A mes merveilleuses sœurs et leur maris et leurs enfants, pour leurs soutiens,

Amour et soins.

Sans oublier ma grande mère

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

A mes très chères amies : Rania, Zineb, Tounes.

Exceptionnellement à ma promotrice Aggou Kahina.

A ma binôme Rania et ainsi à sa famille.

Sans oublier tous mes camarades de promotion.

Haddouche Oylia

Liste des abréviations

ASTM: American Society for Testing and Materials

ATG: Analyse thermogravimétrique

C30B : Cloisite® 30B.

CEN : Comité Européen de Normalisation

DRX : Diffractométrie des Rayons X.

E : Module de Young.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

OMMT : Montmorillonite organomodifiée (Organomodified Montmorillonite).

PCL : poly caprolactone.

PHA : Polyhydroxyalcanoate

PHB : Poly3-hydroxybutyrate

PHV : Poly3-hydroxyvalérate

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

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

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

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

Td : Température de début de décomposition.

Tg : Température de transition vitreuse.

UV : Ultra-violet.

Liste des figures

Figure I.1 : Les familles des polymères biodégradables	5
Figure I.2 : Structure chimique des polyhydroxyalcanoates (PHA)	9
Figure I.3 : Formule générale des polyhydroxyalcanoates (PHA)	9
Figure I.4 : Voies de biosynthèse des poly(3-hydroxyalcanoates).	10
Figure I.5 : Structure chimique des homopolymères, PHB, PHV et leur copolymère PHBV.	11
Figure I.6 : Schéma illustrant les différentes structure de nanocomposite à matrice polymère.	14
Figure I.7 : Structure d'une argile	15
Figure I.8 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres	16
Figure I.9 : Structure multi-échelle de la montmorillonite	17
Figure I.10 : structure de Cloisite®30B.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.1 : Structure chimique du PHBV	23
Figure II.2 : Structure de la Cloisite 30B.....	23
Figure II.3 : Structure moléculaire du chloroforme.....	24
Figure II.4 : Film de PHBV.....	25
Figure II.5 : Appareil d'analyse IRTF Jasco 2400.	27
Figure II.6 : appareil de UV-Vis Spectrophotomètre.	29
Figure II.7 : Test de solubilité (PHBV/Chloroforme).	30
Figure III.1 : Spectre IR-TF du PHBV vierge.....	31
Figure III.2 : Spectres IR-TF du PHBV vierge et nanobiocomposites PHBV/3C30B à différents taux de charge (1%, 3% et /5% en masse).	32
Figure III.3 : Spectres IRTF du PHBV vierge à différents temps d'exposition : a) spectre totale, b la région des carbonyles.	34
Figure III.4 : spectre IR-TF de PHBV vierge et des nanocomposites après 12 semaine temps d'exposition, dans différentes régions.....	35

Figure III.5: spectre IR-TF de PHBV vierge et nanobiocomposites (PHBV/1C30B,PHBV/3C30B et PHBV/5C30) à différents temps d'exposition dans les régions des carbonyles	37
Figure III.6 : Spectres DRX du PHBV vierge.....	38
Figure III.7 : Diffractogramme DRX du PHBV vierge enregistré à des différents temps d'exposition	39
Figure III.8 : Diffractogrammes DRX du PHBV vierge, PHBV/3C30B à des différents temps d'exposition dans la région 0-40 (°).....	40
Figure III.9 : Diffractogrammes DRX du PHBV vierge et PHBV/3C30B à des différents...	41
Figure III.10 : Spectres ATG du PHBV vierge et du nanobiocomposite PHBV /1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B avant exposition.	42
Figure III.11 : Spectres ATG de la PHBV/1C30B et PHBV/3C30B après exposition.....	43
Figure III.12 : Résultat test de solubilité du PHBV.....	44

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Principaux caractéristiques du PHBV (PHI 002)	22
Tableau II.2 : principaux caractéristiques de la Cloisite 30B	24
Tableau III.1 : l'évolution de l'absorbance dans UV –visible après exposition.	37

Sommaire

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

Chapitre I :Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralité sur les polymères biodégradables.....	3
I.2.1. Aspect générale sur les polymères	3
I.3. Les polymères biodégradables	4
I.3.1. Définition	4
I.3.2. Familles de polymères biodégradables	4
I.3.3. Propriétés.....	6
I.3.4. Applications	7
I.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)	8
I.4.1. Structure et synthèse (PHAs)	8
I.4.2. Biosynthèse des PHAs	9
I.5. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	11
I.5.1. Définition	11
I.5.2. Propriétés.....	11
I.5.3. Applications	12
I.6. Les nano-biocomposites à matrice polymère.....	12
I.6.1. Définition des nano-composites	12
I.6.2. Typologies des nano-composites	13
I.7. Les argiles	14
I.7.1. Définition	14
I.7.2. Structure	15
I.7.3. Propriétés des argiles.....	16

I.7.4. La montmorillonite (MMT)	16
I.7.4.1. Cloisite30B (C30B)	17
I.8. Vieillissement des polymères	18
I.8.1. Définition	18
I.8.2. Type de vieillissement.....	18
I.8.2.1. Vieillissement physique.....	18
I.8.2.2. Vieillissement chimique	18
a) Photo-oxydation.....	19
b) thermo-oxydation.....	19
c) Vieillissement hydro-thermique	20
d) Biodégradation.....	20

Chapitre II :Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Introduction	22
II.2. Matériaux utilisés	22
II.2.1. Poly (3-hydroxybutyrate-Co -3-hydroxyvalerate) (PHBV).....	22
II.2.2. Cloisite (C30B)	23
II.2.3. Chloroforme	24
II.2.4. Matériels utilisés	24
II.3. Préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B	25
II.4. Le vieillissement naturel.....	25
II.5. Techniques de caractérisation.....	26
II.5.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	26
II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)	27
Principe	27
II.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	28

II.5.4. Spectroscopie UV-Visible	28
Principe	28
Appareillage	29
II.5.5. Test solubilité.....	29

Chapitre III : Résultats et discussion

III .1.Introduction	31
III.2. Caractérisation de la structure chimique par l'analyse IR-TF.....	31
III .2 .1.Avant exposition au vieillissement naturel.....	31
III .2 .2 .Après exposition au vieillissement naturel.....	33
III.3. Analyse par spectroscopie UV visible	37
III.4. Analyse de la structure par DRX.....	37
III.5. Analyses par thermogravimétrie ATG	41
III.5.1. Avant exposition au vieillissement naturel.....	41
III.5.2 .Après exposition au vieillissement naturel.....	42
III.6. Teste de solubilité.....	43
Conclusion générale	45
Références bibliographiques	47

Introduction générale

Introduction générale

Dans notre environnement les matières plastiques ont acquis une position majeure en raison de leurs bonnes propriétés [1]. En effet, elles couvrent plusieurs secteurs et très nombreuses applications aussi diversifiés : l'emballage, l'agriculture, le bâtiment, l'automobile, l'électronique et aussi le biomédical [2].

D'autre part ; ces matières plastiques présentent des limitations inhérents à leurs qualités telles que la durabilité entraînant des problèmes environnementaux comme la gestion des déchets. Bien que des solutions aient été mises en place, comme le recyclage, ces derniers sont coûteux et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte plus efficace. Par ailleurs, un second problème lié à l'utilisation de ces matériaux est leurs origine, sont principalement dérivés du pétrole, ce qui implique qu'ils représentent une source potentielle d'apport de CO₂ dans l'atmosphère [1].

Avec ces problèmes, reste le développement des polymères biosourcés et polymères biodégradables l'innovation la plus prometteuse.

Parmi les polymères biodégradables, les polyhydroxyalcanoates (PHAs) sont une classe prometteuse en raison de leurs propriétés proche à celles des thermoplastiques et leur caractère biodégradable. Cependant l'utilisation commerciale des PHAs est restreinte à cause de leurs faibles propriétés mécaniques et thermiques. A cet effet, les chercheurs et les scientifiques ont proposés des solutions pour remédier à ces inconvénients à savoir la préparation de nanobiocomposites ou mélange de polymères (blends) [3]. Toutefois l'étude de la durabilité de ces matériaux est indispensable afin de prévoir leur durée de vie et de définir les mécanismes de dégradation mis en jeu après exposition à des facteurs extérieurs tels que : UV, O₂, humidité....etc.

A cet effet, l'objectif principale de notre travail est l'étude de l'effet de l'ajout de nanocharge sur le mécanisme de dégradation des matériaux nanobiocomposites. Des nanobiocomposites à base de polymère PHBV et l'argile lamellaire (C30B) incorporées à différentes taux de charge 1%, 3% et 5% ont été préparés et exposés au vieillissement naturel pendant 12 semaines .

Introduction générale

Notre mémoire se divise en trois principaux chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à une revue bibliographique dont la quelle on présente les polymères biodégradables, les argiles, les nanobiocomposites ; les différents types de vieillissements avec un état de l'art sur les travaux réalisés .
- **Le deuxième chapitre** porte sur la présentation des différents matériaux utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées ;
- **Le troisième chapitre** illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

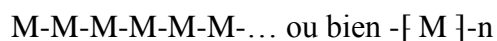
Dans ce chapitre nous allons présenter la famille des polymères biodégradable, leurs propriétés et domaines applications. Egalement une étude bibliographique sur le PHBV et les nanocomposites à matrice biopolymères et renfort à base d'argile (PHA, les argiles et C30B) sera réalisée. À la fin de ce chapitre, les différents types de vieillissements des matériaux polymères ainsi que les mécanismes de leurs dégradations seront examinés.

I.2. Généralité sur les polymères biodégradables

I.2.1. Aspect générale sur les polymères

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille plus petite, ces petites molécules qui se combinent les unes aux autres sont appelées monomères et la liaison qui lie entre elles sont dite liaison covalente et les réactions par les quelles elles se combinent sont appelées polymérisation [4].

Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation (Dp). Les polymères sont en général polymoléculaires, c'est à dire qu'ils sont composés de mélanges de molécules de tailles différentes, donc de Dp différents [5].



Avec :

M : Monomère ou (motif de répétition).

n : Degré de polymérisation (n est un entier >0).

Les termes « polymère » et « macromolécule » sont fréquemment confondus. Un polymère est organique (le plus souvent) ou inorganique. Un polymère peut être naturel ; artificiel : obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (exemples : acétate de cellulose) ; ou synthétique, préparé par polymérisation de molécules monomères (exemples : polystyrène).

Il existe deux grands types de polymères qui sont :

- **Les homopolymères** : Obtenus par la répétition d'une seule unité répétitive (polymérisation d'un monomère du même type moléculaire) par exemple le poly (3-hydroxybutérate) (PHB).

- **Les copolymères :** Obtenus par la répétition de différents monomères par exemple le poly (3-hydroxybutérate –co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [6].

I.3. Les polymères biodégradables

I.3.1. Définition

Le terme biodégradable s'applique aux polymères dérivés de ressources renouvelables ou non renouvelables qui peuvent être convertis à partir des molécules plus petites et moins polluantes produites par des micro-organismes vivants comme les bactéries, les champignons et les algues. La biodégradation d'un polymère dépend de facteurs environnementaux spécifiques (température, humidité, oxygène, pH) .Le résultat final de cette dégradation doit être de l'eau (H₂O), du dioxyde de carbone(CO₂) ou du méthane (CH₄) .

Selon l'origine des matières premières on distingue deux classes de polymères biodégradables [5]:

- Les polymères biodégradables d'origine fossile
- Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (PHAs).

I.3.2. Familles de polymères biodégradables

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables que l'on peut classer de différentes manières en fonction de leurs origines (ressources fossiles ou renouvelables), de leur nature chimique ou encore de leur processus de biodégradation, d'après la figure I-1, on retrouve :

- Polymères biodégradables issus de ressources fossiles : ce sont des polymère d'origine fossile (issus du pétrole) aux quels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité, les plus connus et utilisés sont les polyesters aliphatiques tels que la poly(ε-caprolactone) (PCL), obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone correspondante, l'ε-caprolactone catalysée par un catalyseur à base d'étain , l'octoate d'étain .
- Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables : ils sont obtenus de différents origine à savoir les biosourcés .

Il en existe trois sortes :

1. Biopolymères naturels : Cette famille est composée de trois sous familles : les polysaccharides (amidon, chitosane, etc.), les protéines (soja, caféine, etc.) et les élastomères hydrocarbonés (caoutchouc naturel).

2. Biopolymères issus de la biotechnologie : sont produits par polymérisation chimique. On les appelle aussi polymères synthétiques ou chimio synthétiques, ils sont obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales. Le plus connu est le PLA (polyacide lactique) provenant de la polycondensation de l'acide lactique [7] .

3. Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés : comme la famille des poly(hydroxyalcanoates (PHAs), telsque le PHB, PHV, PHBV etc. Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie) [8,9].

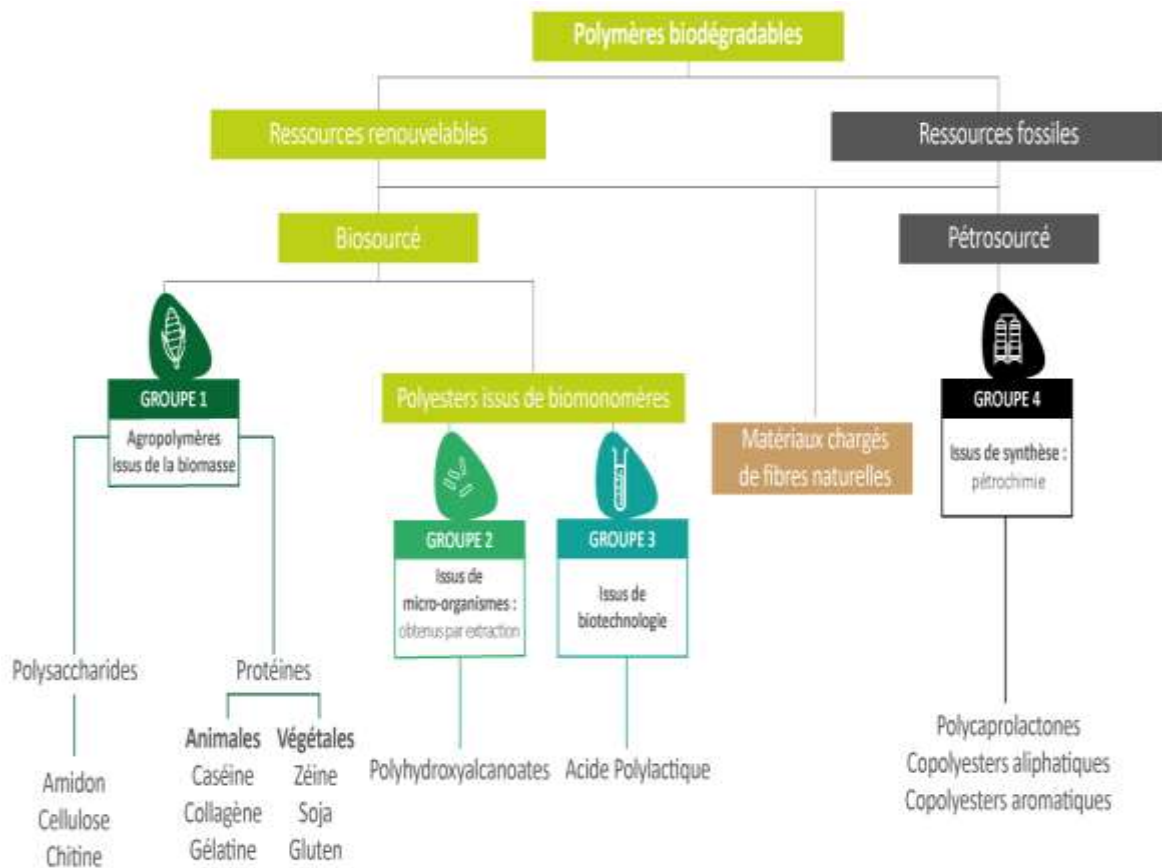


Figure I.1 : Les familles des polymères biodégradables [10].

I.3.3. Propriétés

Les polymères biodégradables présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des matières plastiques, on peut citer :

➤ Biodégradabilité : la biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. Elle est liée à la vitesse de disparition du produit en milieu biologique naturel, température, humidité et oxygénation. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du dioxyde de carbone (CO₂), méthane (CH₄) et /ou de l'eau(H₂O) [11].

➤ Compostabilité : le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température.

➤ Perméabilité : la plupart des polymères biodégradables comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène [9]. Ce qui leur confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité aux gaz (vapeur d'eau) est très importante surtout en ce qui concerne les emballages alimentaires, mais pourrait être un inconvénient. Cette propriété a également trouvé l'application dans l'emballage des produits humides qu'ils fabriquaient a fin de continuer à sécher dans les étapes de stockage et de transport [12].

➤ Biocompatibilité et biorésorbabilité : un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner.

En plus de la biocompatibilité, les polymères biodégradables sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques .

➤ Propriétés chimiques : les fonctions chimiques qui sont présent et sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec des autres molécules. 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 fonctionnement et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [9].

I.3.4. Applications

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. En effet, trois grands secteurs d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : le biomédical, l'emballage et l'agriculture.

➤ Médecine et pharmacie : les applications actuelles des polymères biodégradables comprennent notamment les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structure poreuse en ingénierie tissulaire, car ils ont généralement une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable. Les polymères biodégradables sont également utilisés comme matrices implantables pour la libération contrôlée de médicaments dans le corps ou en tant que fils résorbables. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires. [7, 13]

➤ L'agriculture : les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement des 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. Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencements. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Les polymères biodégradables sont utilisés aussi dans l'horticulture comme filets, attaches, sacs d'engrais, enveloppes d'ensilage et récipients jetables. [11, 14].

➤ L'emballage est le plus attrayant pour les matériaux biodégradables en raison des grands enjeux économiques mais également des recherches pour améliorer les principales caractéristiques fonctionnelles des emballages (faible barrière à la vapeur d'eau, résistance...). Dans le domaine de l'emballage alimentaire, on trouve des produits comme, par

exemple, les barquettes destinées aux fruits et légumes, des pots de yaourt en PLA, des films et filets pour fruits [9,7].

I.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)

I.4.1. Structure et synthèse (PHAs)

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables, produit par fermentation en présence de certaines espèces de microorganismes (bactéries) [15]. Ils forment une famille de polyesters thermoplastiques biodégradables fournissant une alternative prometteuse aux polymères issus de la pétrochimie, tant du point de vue de leur mode de synthèse, de leur propriétés d'usage ou de leur impact environnemental [16,17]. Leur formule chimique générale est donnée sur la Figure I.2.

D'après la figure I.3, l'illustration symbolise une cellule microbienne contenant des PHA sous forme de corps d'inclusion granulaires ("carbonosomes").

R : affiche la chaîne latérale des monomères PHA .

n : le nombre de groupes méthylène dans les monomères squelettes, et x : représente le degré de polymérisation. L'astérisque (*) indique le centre chiral de la plupart des monomères.

Blocs de construction PHA (monomères) abordés dans cette revue : blocs de construction scl-
PHA :

R = CH₃, n = 1 : 3-hydroxybutyrate (3HB) ; R = H, n = 2 : 4-hydroxybutyrate (4HB) achiral

R = C₂H₅, n = 1 : 3-hydroxyvalérate (3HV) ; Blocs de construction mcl-PHA : R = C₃H₇, n = 1 : 3-hydroxyhexanoate (3HHx);

R = C₄H₉, n = 1 : 3-hydroxyoctanoate (3HO) ; R = C₄H₈, n = 1 : 3-hydroxy-!-hepténoate (insaturé);

R = C₈H₁₆, n = 1 : 3-hydroxy-!-undécénoate (saturateur) [19].

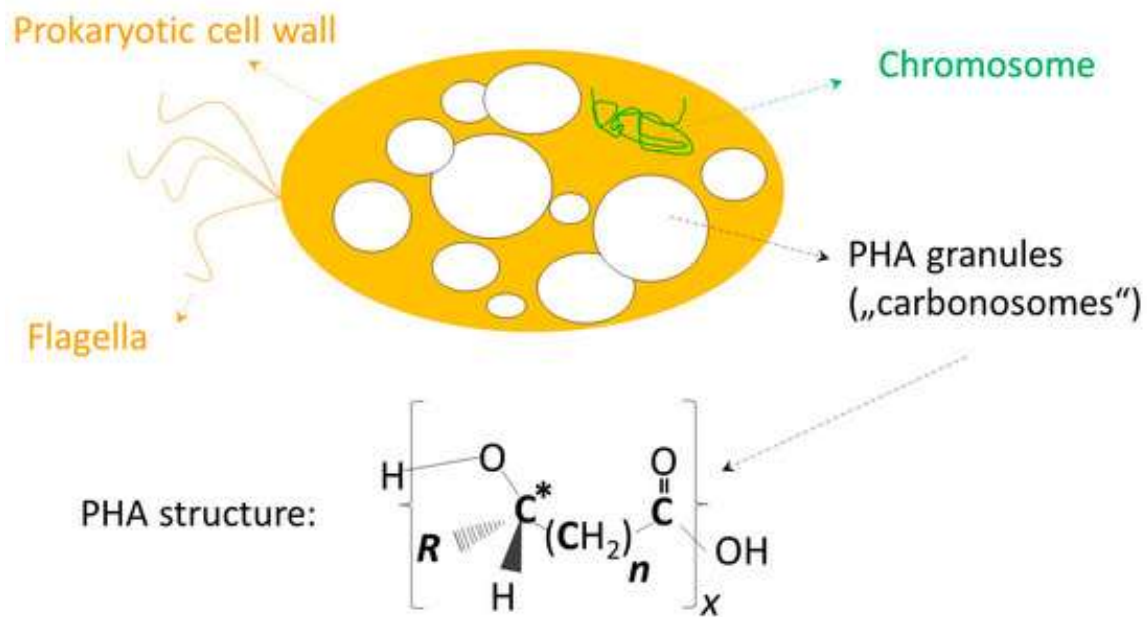


Figure I. 2: Formule générale des polyhydroxyalcanoates (PHA) [18].

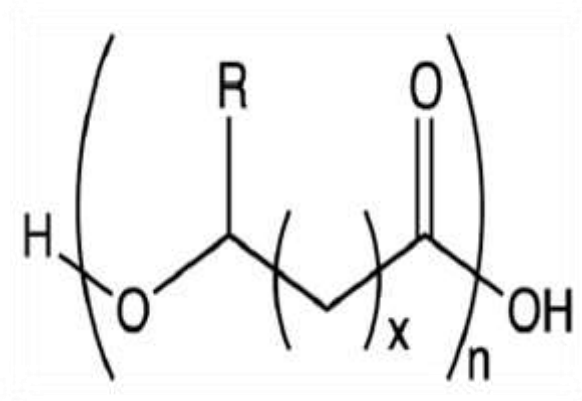


Figure I. 3: Formule générale des polyhydroxyalcanoates (PHA) [18].

I.4.2. Biosynthèse des PHAs

Les familles de PHAs sont constituées de groupes qui appartiennent à plusieurs polymères créés par des modes de synthèse similaires. Les deux PHAs les plus simples et pertinents pour des applications pratiques, sont l'homopolymère PHB et le copolymère PHBV. Ce dernier est constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxybutyrique et d'un monomère d'acide valérique. Les polyhydroxyalcanoates de haute masse molaire sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules, sous la forme d'inclusions insolubles, par une grande variété de bactéries [20].

Les bactéries fabriquent et stockent le PHA dans leur cytoplasme afin de pallier les carences en éléments nutritifs nécessaires à la division de la cellule et lorsqu'elles sont mises en présence d'une importante source de carbone (acides gras, alcanes, carbohydrates simples, déchets issus de mélasse de betterave et de canne...). La polymérisation est assurée par une enzyme, nommée « PHA synthase » ou protéine PhaC, dont il existe différents types. Une autre enzyme, nommée « PHA dépolymérase », permet de dépolymériser les inclusions de PHA. Cette protéine induit la polymérisation du (R)-3-hydroxyacylCoenzyme A, molécule intermédiaire des cycles de dégradation des glucides et des acides gras, en PHAs. La figure I.4 résume les voies de synthèse des PHAs [21].

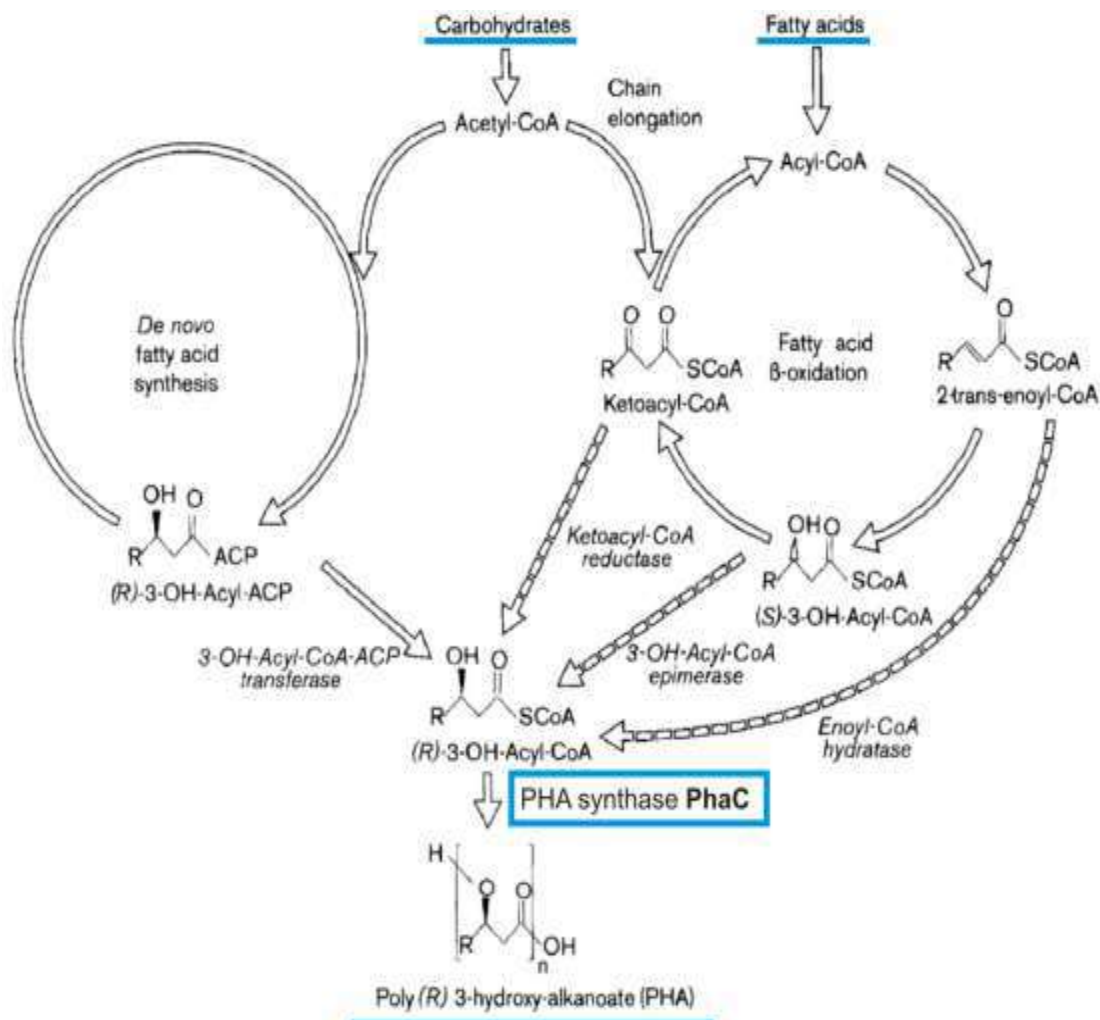


Figure I. 4 : Voies de biosynthèse des poly(3-hydroxyalcanoates).

I.5. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

I.5.1. Définition

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) est un polymère de type polyhydroxycanoate à été fabriqué par la première fois en 1983 par Imperial Chemical Industries (ICI) , commercialement est nommé par : Biopol [22].

C'est un plastique biodégradable, non toxique et biocompatible produit naturellement par des bactéries et une bonne alternative à de nombreux polymères synthétique non biodégradable. C'est un polymère hautement cristallin avec un point de fusion de 108 °C et une température de transition vitreuse comprise entre -5 °C et 20 °C , il est obtenu par la copolymérisation de l'acide 3-hydroxybutanoïque et de l'acide 3-hydroxypentanoïque la figure I-5 illustre la structure chimique des homopolymères, PHB, PHV et leur copolymère PHBV. [23,24].

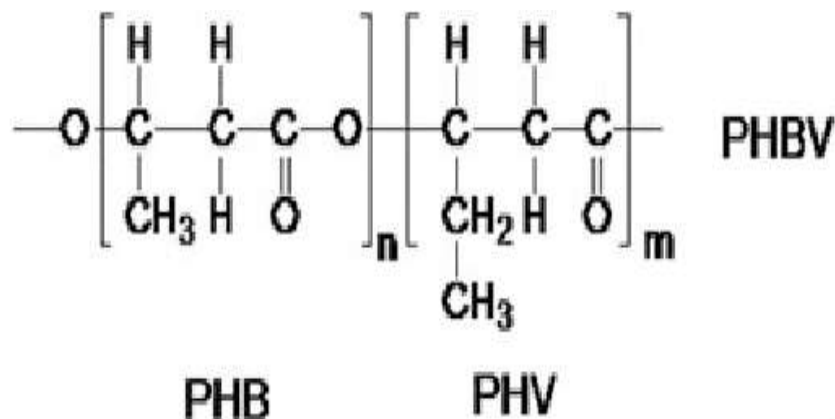


Figure I.5: structure chimique des homopolymères, PHB, PHV et leur copolymère PHBV.

I.5.2. Propriétés

Le PHBV possède des bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs, aussi des propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le domaine de l'emballage. Le PHBV comprend des propriétés très variable suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère), on générale plus un PHA sera composé de chaîne longues, plus le polymère sur ductile. Le PHBV est un polymère hautement cristallin il possède un degré de cristallinité compris entre 50 et 70% , ce taux diminue également en fonction du pourcentage de copolymère HV.

La température de fusion du PHBV diminue en fonction du taux de H(v)(t) et il a une température de transition vitreuse comprise entre -5 °C et 20 °C . Le copolymère pur est également cassant, moins que le PHB. L'allongement à la rupture est inférieur à 15 % et le module d'élasticité est de 1,2 GPa. La température de ramollissement du PHBV est plus faible, sa grande imperméabilité à l'eau constitue une propriété intéressante dans le domaine de l'emballage [25].

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et sa propriété de biodégradable en fait de lui un thermoplastique idéal, en plus il se métabolise complètement et rapidement d'autre part il est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité.

I.5.3. Applications

Le PHBV est utilisé premièrement dans les applications industrielles, il est très diversifiée mettant en valeur la polyvalence du matériau, comme : emballages alimentaires (sacs de stockage, sacs à provisions, films, pièces automobiles, carton enduit, bouteilles d'eau, etc [7]. PHBV il est utilisé pour la fabrication de dispositifs médicaux biocompatibles et résorbables en raison de sa biocompatibilité et de sa biodégradabilité élevée. En raison des caractéristiques physico-chimiques supérieures, en milieu biologique, le PHBV se dégrade à un rythme plus lent que le PHB, faisant du copolymère une plate-forme intéressante de libération de médicaments à long terme, par exemple, encapsulant des médicaments antinéoplasiques pour le traitement du cancer [11].

I.6. Les nano-biocomposites à matrice polymère

Historique

Les premiers travaux concernant l'ajout d'argiles lamellaires dans une matrice thermoplastique ont d'ailleurs été effectués par l'entreprise Toyota dans les années 90, par une équipe qui a pu polymériser in situ des monomères vinyliques en présence d'argile lamellaire (Usuki et al., 1992)[26].

I.6.1. Définition des nano-composites

Les nano-composites sont des nouvelles catégories des polymères, des composites pour lesquels au moins l'un des constituants affiche des dimensions de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, la matrice est généralement peut être de nature élastomère, thermodurcissable ou

thermoplastique et le renfort nanométrique (nature et de forme très variée) de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques.

Un tel matériau peut se présenter sous la forme de particules, de trichites, de fibres, de tubes etc [27].

Les nano-composites sont constitués de :

- Matrice
- Nano-charge (particules globulaires, particules tubulaires ou Nanoparticules lamellaires) [28].

I.6.2. Typologies des nano-composites

En général, le renfort nanométrique est dispersé dans la matrice lors de l'élaboration du composite. Le taux massique de nanoparticules introduit est souvent très faible (entre 0,5 % et 5 %) à cause du seuil de percolation faible. Ceci est typiquement le cas pour les nanoparticules non-sphériques avec un facteur de forme élevé (par exemple, les argiles sous forme de feuillets,

Selon le constituant de la matrice, il existe plusieurs types de nano-composite :

- ❖ Nano-composites matricepolymère ;
- ❖ Nano-composites à matrice céramique ;
- ❖ Nano-composites à matrice métallique.

Parmi les charges utilisées comme renfort, se trouvent : les argiles lamellaires sous forme des feuillets tels que les montmorillonites (MMT). En se basant sur la force de l'interaction entre la matrice polymère et les couches silicates de l'argile lamellaires trois types de structures différentes de nanocomposites sont thermodynamiquement réalisables comme illustré en Figure I.6

1. Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases séparément non miscibles .
2. Nanocomposite intercalé (intercalated nanocomposite) : une /ou plusieurs chaînes de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Résultat une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. Nanocomposite exfolié (exfoliated nanocomposite) : Sont des structures dé laminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère.

La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [29].

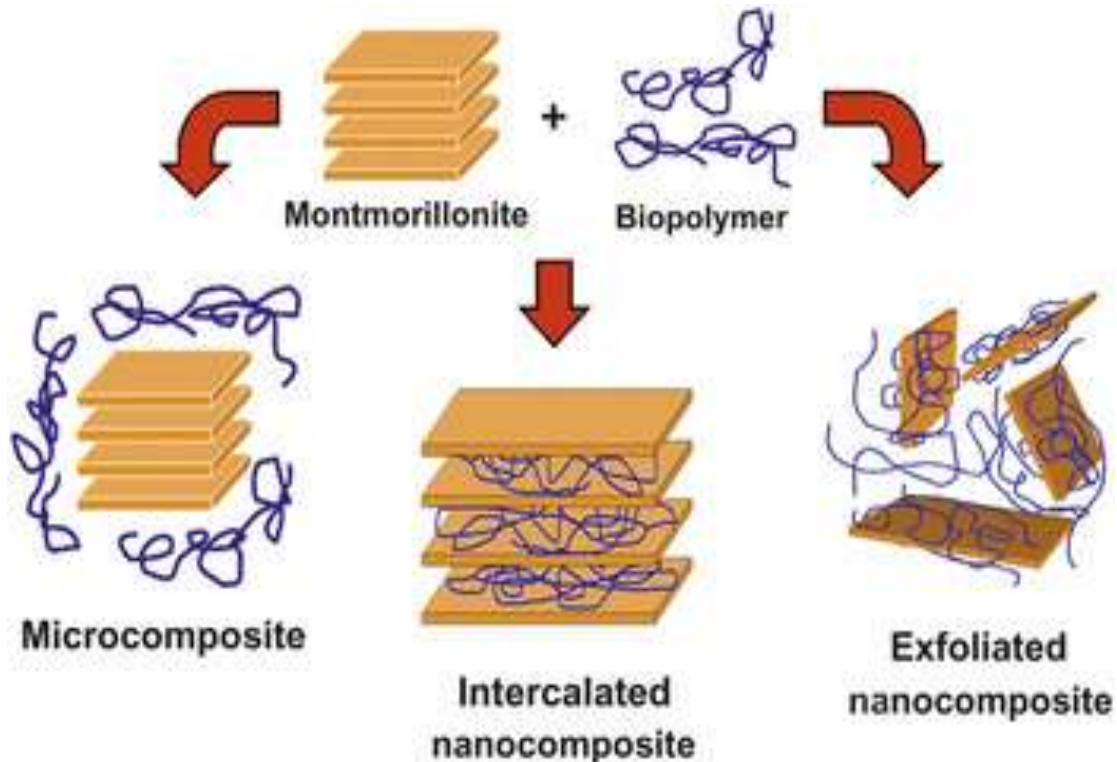


Figure I.6 : Schéma illustrant les différentes structure de nanocomposite à matrice polymère [30].

I.7. Les argiles

I.7.1. Définition

Le mot argile a une origine grecque, il vient du terme argilos dérivé d'Argos qui signifie blanc ; et selon la définition latine, l'argile "argilla", se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2 \mu\text{m}$). Les roches argileuses sont roches sédimentaires composées par une large part de minéraux spécifiques qui leurs confèrent leurs caractéristiques, des minéraux variés pouvant induire l'une ou l'autre des propriétés de l'état argileux. Parmi les minéraux non spécifiques les plus courants, figurent les oxydes ou les hydroxydes d'un certain nombre d'éléments, la silice, feldspaths, des carbonates et des phosphates. L'argile est principalement produite par l'altération des roches, suivie par une évolution continue sur le temps à l'échelle géologique [31].

On trouve deux types d'argile :

- Les argiles d'altération (gisement primaire) : décomposition de la roche mère (granite, gneiss, feldspath) sous l'action de l'eau, du CO_2 ou de la chaleur.
- Les argiles de sédimentation (gisement secondaire) : décomposition de la roche mère puis transport et sédimentation [31].

I.7.2. Structure

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (notamment les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium) présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates, composé par le mots "phullon" issu du grec signifiant: qui a l'aspect de feuille)[32]. Leur microstructure est constituée de couches tétraédriques et octaédriques comme illustré en figures I-7 et I-8.

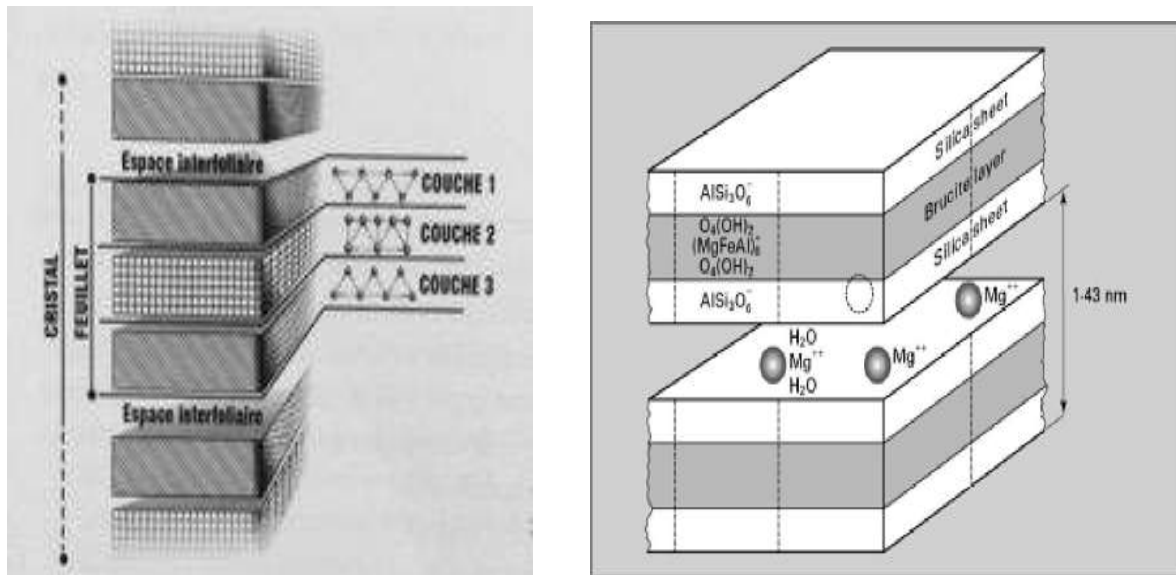


Figure I.7 : Structure d'une argile [33].

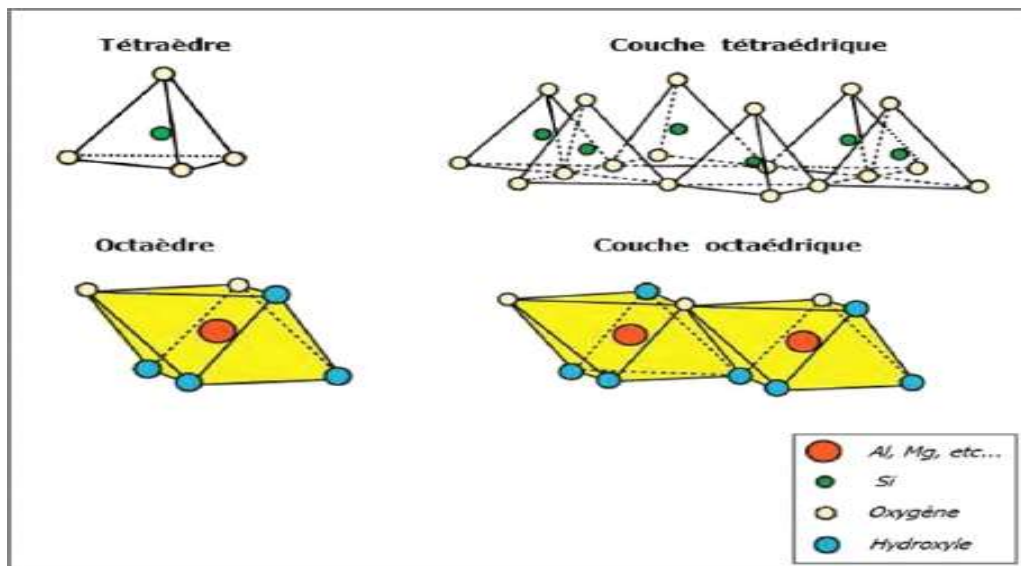


Figure I.8 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [34].

I.7.3. Propriétés des argiles

Les argiles se caractérisent par quelques propriétés principales : leurs formes, leurs surfaces spécifiques, l'adsorption d'eau ou du gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques [35].

I.7.4. La montmorillonite (MMT)

La montmorillonite est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites elle est utilisée comme renfort à l'échelle nanométrique pour la réalisation des nanocomposites [36].

La montmorillonite est une argile de type 2/1, dite encore TOT (pour tétraèdre/octaèdre/tétraèdre). Cela signifie qu'un feuillet de montmorillonite est formé de trois couches possède une structure bidimensionnelle figure I.9

- une couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$: 7 atomes pour 6 sommets + l'aluminium au centre. Les OH^- et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.
- deux couches tétraédriques qui recouvrent de chaque côté la couche octaédrique à sa base; SiO_4 : 5 atomes pour 4 sommets + le silicium au milieu. Les atomes d'oxygène étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche [37].

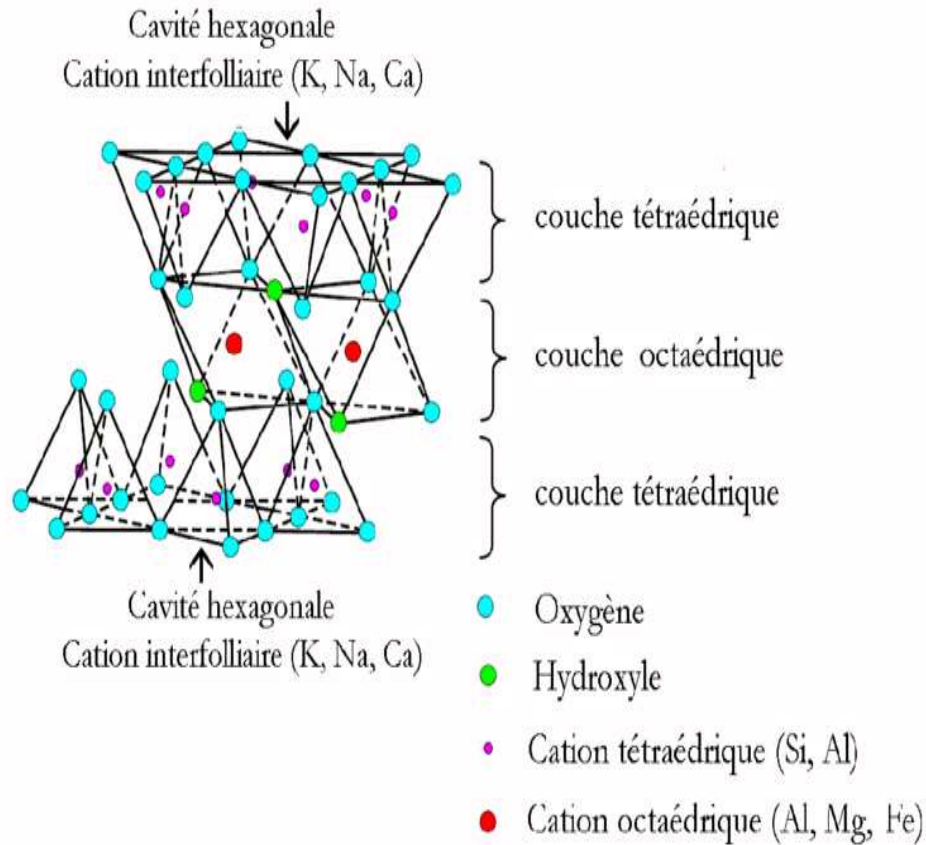


Figure I. 8 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [Le Pluart et al. (2004)].

I.7.4.1. Cloisite[®]30B (C30B)

C'est une montmorillonite organophile commercialisée sous le nom Cloisite[®]30B modifiée :Na où l'ion Sodium a été remplacé par un ammonium quaternaire, contient deux courts groupements hydroxyéthyls qui est polaire, la présence d'un caractère amphiphile de ses fonctions alcool polaire d'un part, et de chaîne alkyl organophil d'un autre part, c'est la conséquence de la bonne interaction des chaînes de polymère dans les galeries de la C30B[38].

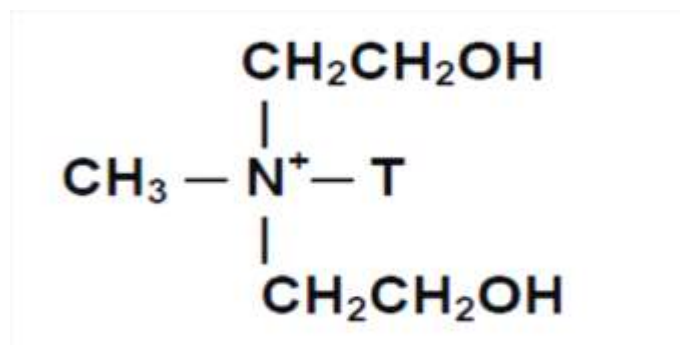


Figure I.9 : Structure de Cloisite[®]30B.

I.8. Vieillissement des polymères

I.8.1. Définition

Le vieillissement d'un matériau c'est la modification significative lente et irréversible de sa structure chimique sous l'effet de plusieurs facteurs à savoir :

- la nature même du polymère, lui conférant une certaine instabilité intrinsèque
- sous l'influence de facteurs de l'environnement avec lequel il interagit : humidité, température, rayonnements UV...etc.
- sous l'effet d'application des sollicitations extérieures sur le matériau : compression, flexion, étirement etc [39].

I.8.2. Type de vieillissement

Il y a deux grandes catégories de vieillissement de polymère : le vieillissement chimique et le vieillissement physique [39].

I.8.2.1. Vieillissement physique

Il cause des modifications de la structure chimique des macromolécules .Il collecte les phénomènes de vieillissement ou phénomènes de relaxations sous contrainte mécanique .Ce dernier est liés au transfert (pertes ou des gains) de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface. On trouve dans ce type de vieillissement :

- vieillissement par transfert de masse où une substance entre ou sort matériau.
- Vieillissement par relaxation structurale [40].

I.8.2.2. Vieillissement chimique

C'est une évolution de la structure chimique du matériau polymère (macromolécules) sous l'influence de son environnement. Il est considéré comme irréversible puisque l'action des phénomènes mis en jeu est très souvent la coupure de certaines chaînes moléculaires. [41]. On distingue :

- Photo-oxydation
- Thermo-oxydation
- Hydro-thermique

- Biodégradation

a) Photo-oxydation

C'est la dégradation qui peut entraîner une photo-oxydation et conduire à des scissions de chaînes moléculaires, en présence d'oxygène ou d'azote. L'effet est facilité par l'énergie radiante la lumière (rayons UV) donc est un changement chimique qui réduit le poids moléculaire du polymère

En conséquence de ce changement le matériau devient plus fragile et créer des microfissures. La photo-oxydation peut aussi donner lieu à la production de chromophores avec les mêmes effets que ceux cités précédemment. L'étude du couplage UV/humidité est largement répandue dans la littérature, et on comprend que les microfissures résultantes de la photo-oxydation vont favoriser la diffusion de l'eau à la surface du composite [42].

Les hydroperoxydes sont les premiers produits observables à température ambiante, qui peuvent initiés, le mécanisme de photooxydation, sont instables thermiquement et photochimiquement et se décomposent pour donner des macroradicaux alcoyles et des radicaux hydroxyles.

L'action des contraintes chaleur, dioxygène, +/- UV suit des processus radicalaires, la cause de la formation de fonctions chimiques oxydées telles que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques. La coupure des chaînes macromoléculaires est le résultat le plus courant, mais pour certains polymères, des réactions de réticulation peuvent se produire. Le phénomène de coupures de chaînes va être exacerbé en présence de rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm) en raison de la décomposition photochimique des cétones (réactions de Norrish)[43].

b) thermo-oxydation

Défini comme des changements structuraux irréversibles associés sous l'effet de l'oxygène et de la température .En effet, les vitesses des réactions d'oxydation dépendent du polymère, de la concentration d'oxygène et de la température [44].

Le mécanisme standard d'oxydation qui est composé de trois étapes essentielles [45] :

1. Amorçage;
2. Propagation;
3. Terminaison.

Le vieillissement thermo-oxydation induit généralement :

- Modifications des propriétés mécanique, associée aux coupures de chaîne du réseau macromoléculaire provoquées par la réaction de thermo-oxydation, comportant une légère augmentation des molécules de rigidité locaux, une diminution de la température de transition vitreuse et une fragilisation des surfaces directement exposées à l'environnement.
- Changement évident de densité et de masse, liées aux départs des produits volatils issus des réactions chimiques, conduisant à des déformations anélastiques d'origine chimique [44].

c) Vieillessement hydro-thermique

Le vieillissement hydro-thermique basé sur l'existence d'un solvant (généralement l'eau) à une température donnée. Quand on place le matériau composite à matrice polymère dans un milieu humide ou en immersion à l'état moléculaire, il absorbe de l'eau, gazeux ou liquide jusqu'à atteindre une teneur d'équilibre. Il convient alors de déterminer le comportement hydrophile du matériau et de ses constituants.

L'absorption des molécules d'eau au sein d'un matériau à matrice polymère peut survenir dans les zones singulières (défauts structuraux) ou dans le réseau macromoléculaire de la matrice. La présence de molécules d'eau dans le matériau va induire de phénomène physique qui sera à l'origine de la modification de sa structure macromoléculaire et/ou un phénomène chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse) [42].

d) Biodégradation

La biodégradation peut être définie par la décomposition de matières organique par l'action des microorganismes (bactéries enzymes, champignons) ou d'autres agents biologiques. Il s'agit d'une fragmentation avec modification de la structure chimique et des propriétés mécaniques. Le matériau est transfert en dioxyde de carbone (CO₂), en eau(H₂O), et/ou méthane(CH₄), et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus. À partir de milieu la biodégradation peut être aérobie ou anaérobie.

Les conditions de ces réactions successivement:



❖ Cpolymère \rightarrow CO₂ + CH₄ + résidus + biomasse [46].

Il existe deux principaux mécanismes mis en jeu de la biodégradation d'un matériau : l'oxydation et l'hydrolyse. Généralement la réaction d'oxydation est provoquée par le rayonnement UV supporté par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil et la réaction d'hydrolyse peut être d'origine chimique ou biologique [47].

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

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 dans notre étude. En suite on détaillera le procédé de mise en œuvre des films de PHBV et de nanobiocomposites PHBV/C30B chargés à différents taux de charge (1 , 3 et 5%). Puis on expliquera la méthode d'exposition des échantillons aux essais de vieillissement naturel. Enfin on donnera un bref aperçu des différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

II.2. Matériaux utilisés**II.2.1. Poly (3-hydroxybutyrate-Co -3-hydroxyvalerate) (PHBV)**

Le polymère utilisé est le PHBV de grade PHI 002 commercialisé par Nature PHBV. Le PHBV est un polyester de famille poly(hydroxyalcanoates) et sa structure chimique est illustrée en figure **II.1**.

Les principales caractéristiques du PHBV extraites de sa fiche technique sont regroupées dans le tableau II.1 ci-dessous.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques du PHBV (PHI 002) [48].

Propriétés	Valeurs
Cristallinité (%)	50
Point de fusion (°C)	170-175
Température de transition vitreuse(Tg) (°C)	5
Densité (g/cm ³)	1,25
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Contrainte de traction à la rupture (MPa)	35
Modul de young (E) (GPa)	2,8-3,5
Allongement à la rupture (%)	2

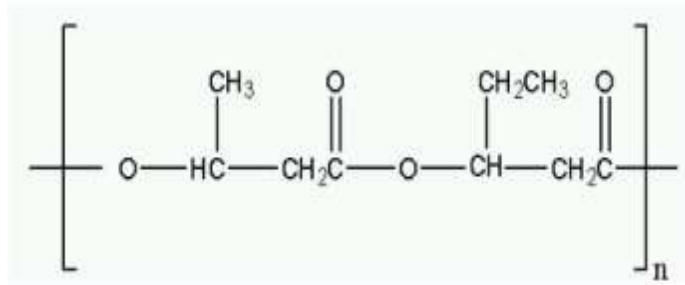


Figure II.1: Structure chimique du PHBV [49].

II.2.2. Cloisite (C30B)

La Cloisite30B fait partie des argiles naturelle de type montmorillonite organiquement modifiées, qui appartient à un groupe de plusieurs types de cloisites : Cloisite 6A, 15A, 20A, 10A et 25A. Elle est produits par Southern Clay Productes (USA). Elle présente un groupement méthyle, deux courts groupements de type hydroxy éthyle polaire et une chaîne hydrocarbonée en C18 (~65% C18 ; ~30% C16 ; ~5% C14) un sel d'ammonium quaternaire (tallow alkyl bis (2-hydroxyethyl) methylammonium) [50].

Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est le plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tel que le PHBV. Les caractéristiques de C30B prises à partir de sa fiche technique sont rassemblées dans le tableau II.2 suivant et sa structure chimique est illustrée en figure II .2 .

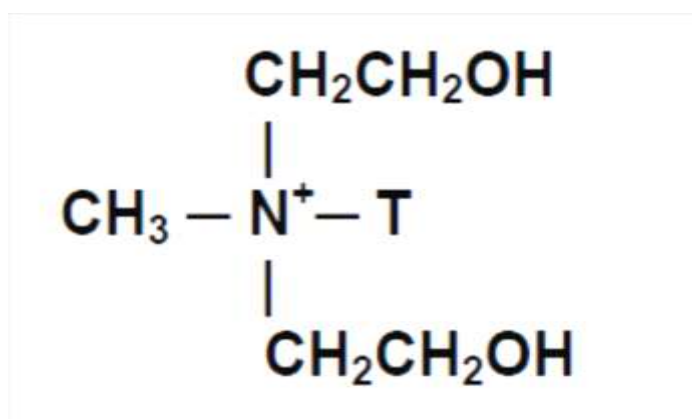


Figure II.2 : Structure de la Cloisite 30B [51].

T : Représente une chaîne hydrocarbonée

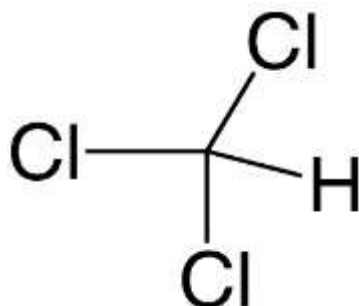
Tableau II 2 : principaux caractéristiques de la Cloisite 30B [52].

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

II.2.3. Chloroforme

Le chloroforme est un solvant utilisé pour dissoudre les films de PHBV et nanobiocomposites PHBV/C30B .Le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

Formule général	CHCl ₃
Masse moléculaire : M (g/mol)	119.38
Température d'ébullition (°C)	61. 2
Densité (g/cm ³)	1,478

**Figure II.3** : Structure moléculaire du chloroforme.

II.2.4. Matériels utilisés

- Les verreries (bêcher, boites à pétrie) ;
- La balance ;
- Agitateur magnétique ;
- Plaque chauffante ;
- Le thermomètre ;

II.3. Préparation des films nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B

Les films du PHBV et de nanobiocomposite (PHBV/C30B) aux taux de charge 1, 3 et 5 (% en masse) ont été préparés à l'état fondu dans une extrudeuse rotative à partir d'un mélange maître de PHBV/20% Cloisite 30B (Masterbatch) selon le protocole décrit par IGGUI et al [53]. Les films présentaient une épaisseur moyenne d'environ 500 μm et une largeur 80 mm (voir figure II.4), Avant exposition aux conditions de vieillissement naturelles films ont été séchés à 60 °C et stockés dans un dessiccateur.

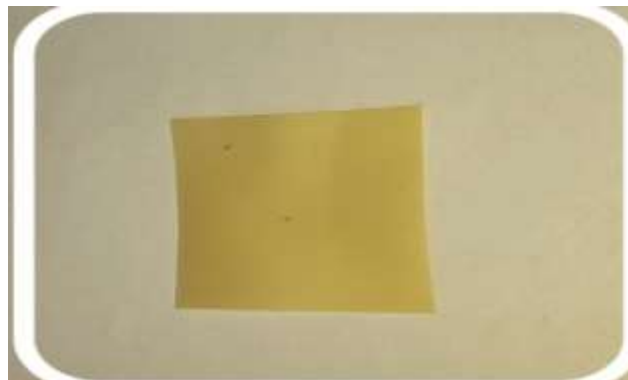


Figure II.4 : Film de PHBV.

II.4. Le vieillissement naturel

Le vieillissement naturel des polymères est un processus très complexe et influencé par plusieurs éléments : la température, l'humidité, l'énergie de solaire, les pluies et les polluants atmosphériques...etc. Parmi ces paramètres, l'humidité et l'énergie de solaire (principalement le rayonnement ultraviolet).sont les deux éléments importants au cours du vieillissement naturel [54].

Les films du PHBV et de nanobiocomposites PHBV/C30B (1,3 et 5 % en masse), ont été exposés au vieillissement naturel sur une armature inclinée de 45° et orientée vers le sud

selon la norme ASTM D1435 [55]. L'exposition a été réalisée à Bejaia (Algérie) pendant 12 semaines et des prélèvements réguliers ont été effectués et caractérisés par différentes techniques.

II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

$$A = \zeta \cdot L \cdot C \quad (2)$$

Avec :

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

L(en m) : longueur du trajet optique.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde aux quelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [56].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle *Jasco2400*, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 Pour les films, dans l'intervalle de 4000 à 400 nm.



Figure II.5 : Appareil d'analyse IRTF Jasco 2400.

II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Principe

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [57].

La distance interfoliaire est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$\lambda n = d \sin \theta$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

θ ou angle de Bragg : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre de type AXS D8 advance commercialisé par la société Bruker, muni d'une cathode en Cu de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm et d'un détecteur type vantec. L'analyse est effectuée en mode réflexion directement sur les films de PHBV et les nanobiocomposites PHBV/C30B aux taux de charge 1, 3 et 5%. La plage d'angles balayée était comprise entre $1,5^\circ$ et 60° avec un pas de $0,007^\circ$ et un temps de mesure de 24,5 s.

II.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes. L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la stabilité thermique des matériaux polymères [58].

La décomposition thermique des formulations étudiées a été enregistrée dans un intervalle de température 25-700 °C à 20°C/min et sous flux d'azote à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer de type thermogravimétrique analyser (Pyris Diamond).

II.5.4. Spectroscopie UV-Visible

Principe

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

Absorption du rayonnement dans le domaine UV-visible.

Le principe de la spectrométrie d'adsorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500nm [59].

Appareillage

Le spectre est enregistré à l'aide d'un KLAB, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région $800-200\text{ cm}^{-1}$. L'analyse est faite sur des solutions de PHBV et PHBV/C30B préparés dans le chloroforme.



Figure II.6 : appareil de UV-Vis Spectrophotomètre.

II.5.5. Test solubilité

Dans un bécher on met une quantité de PHBV de masse d'environ de 1 g, on ajoute 25 ml de chloroforme. Le mélange est porté sous agitation et chauffé à température de 62°C pendant 3 heures. Ce test nous permet d'estimer la solubilité et films et de calculer le taux de gel.

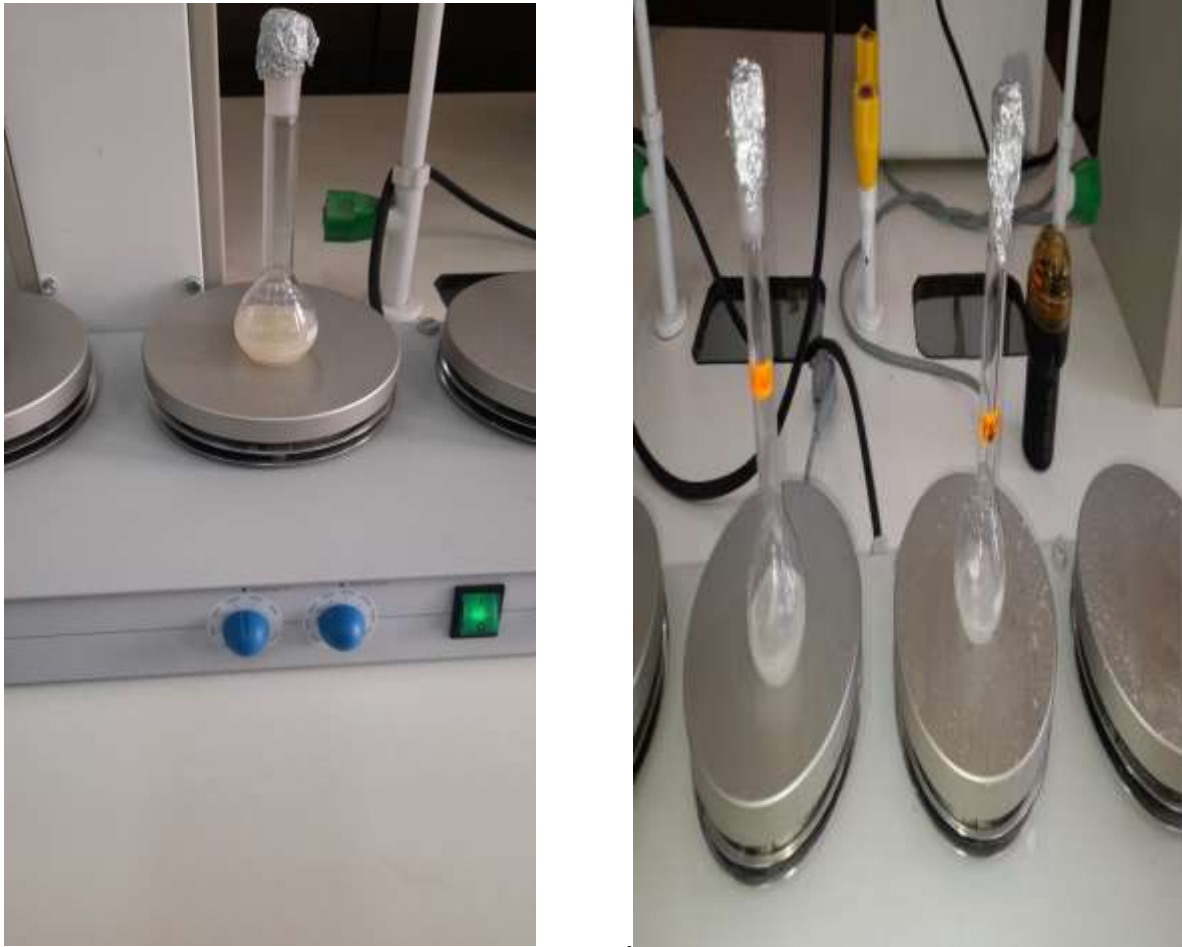


Figure II.1 : Test de solubilité (PHBV/Chloroforme).

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1 .Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur l'effet du vieillissement naturel des films PHBV vierge et des nanobiocomposés PHBV/C30B préparés à l'état fondu, à différents taux de charge 1,3 et 5% en masse.

Nous avons procédé à la caractérisation de l'effet du vieillissement sur la structure chimique à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF), la spectroscopie UV. Après nous avons caractérisé la structure cristalline des échantillons par diffraction des rayons X(DRX). Enfin la stabilité thermique a été analysé par la thermogravimétrie (ATG/DTG).

III.2. Caractérisation de la structure chimique par l'analyse IR-TF

III.2.1.Avant exposition au vieillissement naturel

Les spectres IR-TF représentent l'évaluation de l'absorbance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). La figure III.1 présente le spectre IR-TF du PHBV vierge.

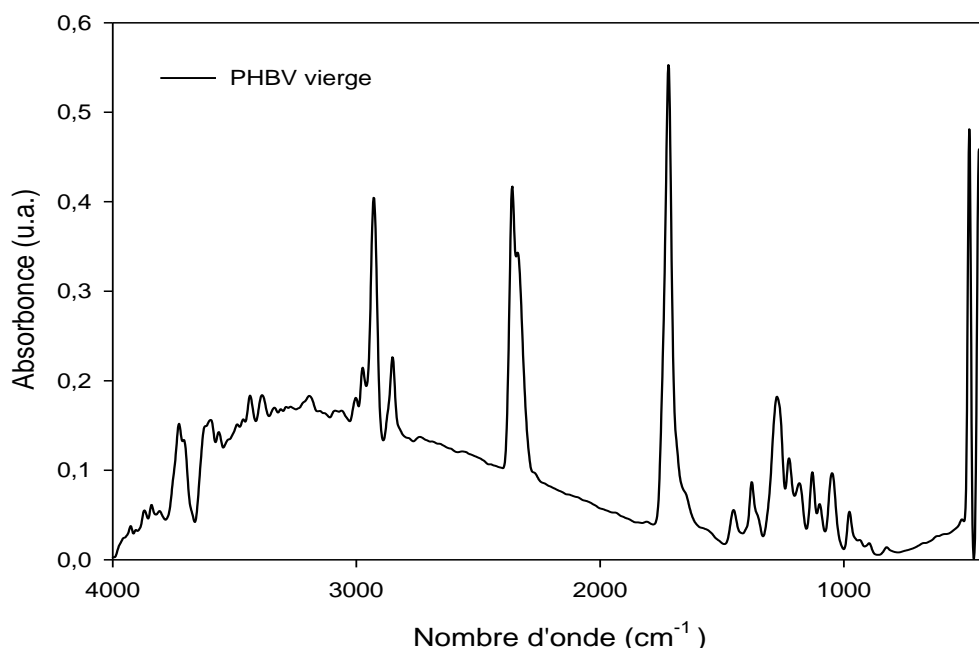


Figure III 1: Spectre IR-TF du PHBV vierge.

D'après la figure III.1, on remarque sur le spectre IR-TF du PHBV vierge l'existence de plusieurs bandes d'absorption, notamment [60 ,61] :

- Un pic assez étroit situé à $3706,51\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison -OH .
- Une bande large avec un pic centré à 2934 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_3 .
- Une large bande centrée à 1720 cm^{-1} attribuée à l'absorption des groupements carbonyles (C=O) des esters présents dans le PHBV.
- Une large bande avec des pics à 1444 cm^{-1} et 1272 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation du CH_3 , élongation du groupement C-O respectivement.
- Une série de pics entre 1000 et 400 cm^{-1} caractéristiques de la vibration d'élongation des liaisons C-C et C-H .

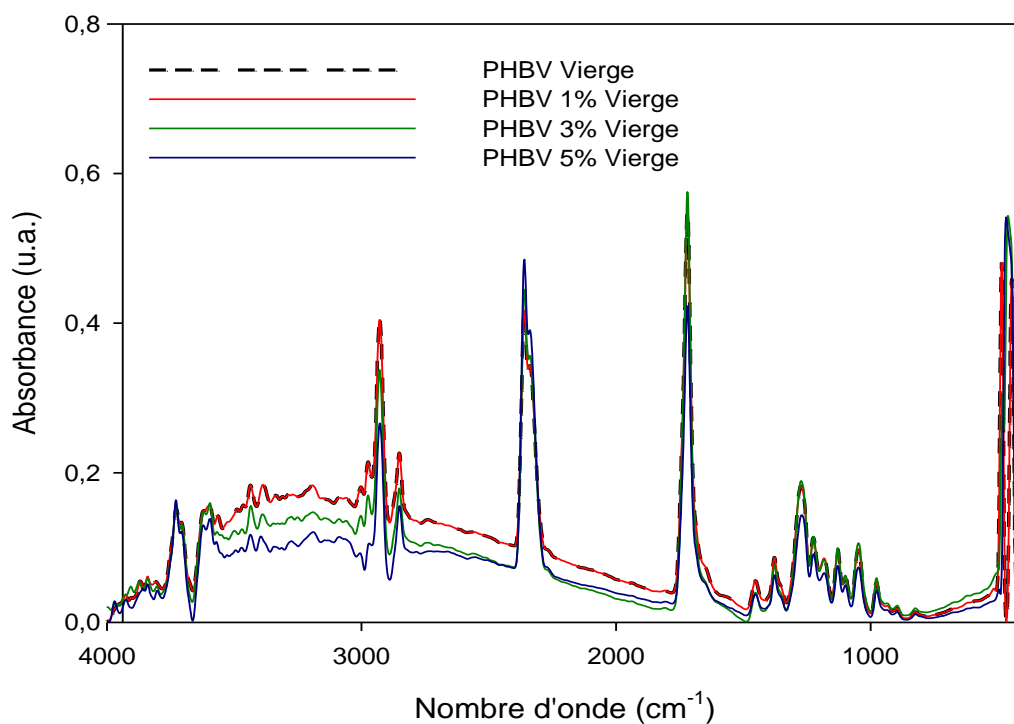


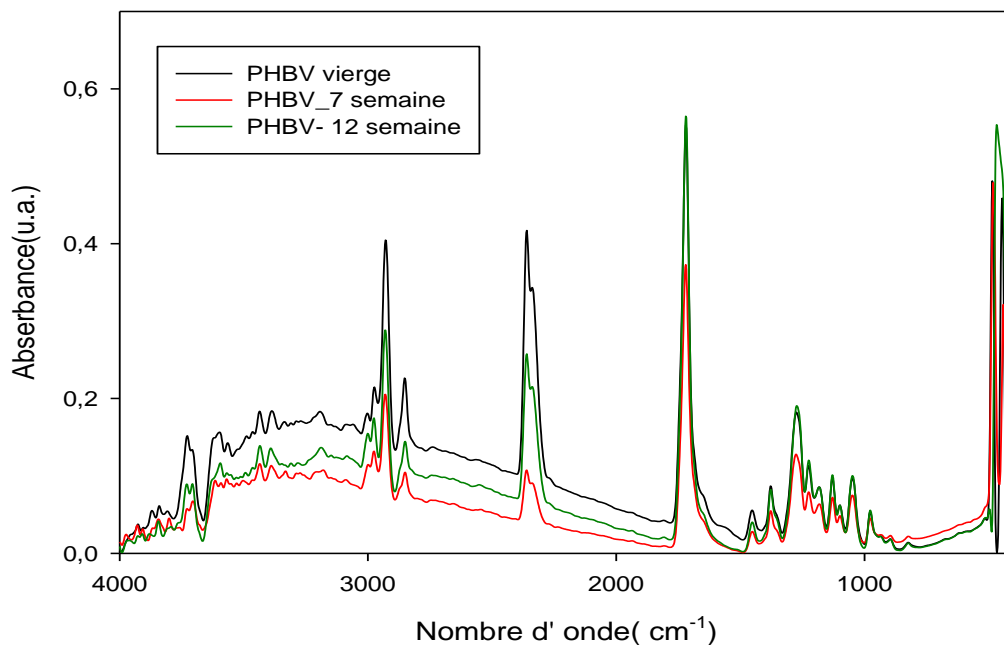
Figure III 2 : Spectres IR-TF du PHBV vierge et nanobiocomposites PHBV/3C30B à différents taux de charge (1%, 3% et /5% en masse).

D'après les différents spectres obtenus, on observe la même allure des quatre spectres indiquant l'appariation des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques. On conclut que l'ajout de la C30B n'a pas modifié la structure chimique du PHBV.

III.2.2. Après exposition au vieillissement naturel

La figure III.3 montre les spectres IRTF du PHBV vierge à différents temps d'exposition.

Le spectre totale du PHBV (figure a) et le spectre enregistré dans la région des carbonyles (figure b), avant exposition et après 7 et 12 semaines d'exposition au vieillissement naturel, montre que la structure chimique du polymère est affectée. En effet nous pouvons observer une diminution de l'intensité des bandes d'absorbances. Le pic à 1721 cm^{-1} correspondant aux groupements carbonyles son intensité diminue avec l'augmentation du temps d'exposition. Même phénomène est observé pour les bandes caractéristiques des groupements CH_3 situés à 2923 cm^{-1} et des groupements hydroxyles situés à 3200 cm^{-1} .



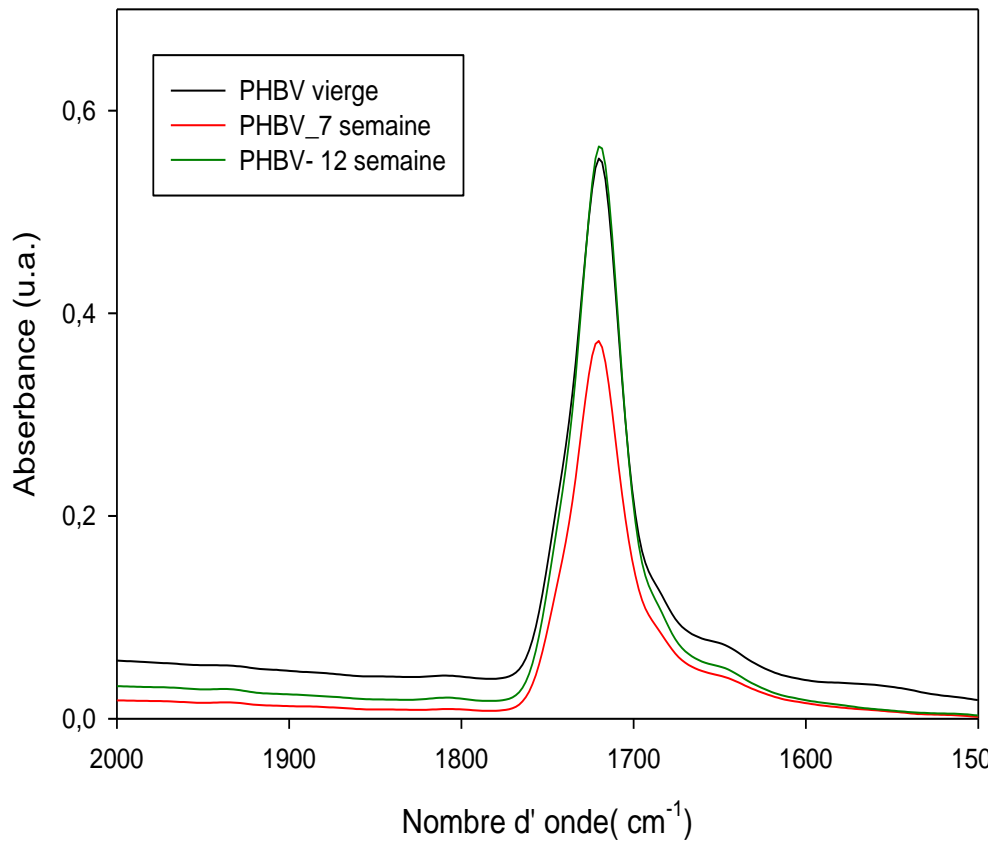


Figure III 3 : Spectres IRTF du PHBV vierge à différents temps d'exposition : a) spectre totale, b la région des carbonyles.

La Figure III.4-a montre le spectre total de PHBV vierge et des nanocomposites après 12 semaines temps d'exposition. L'analyse des spectres dans différentes régions a permis de tracer les courbes présentées en figures III.3 (b, c et d).

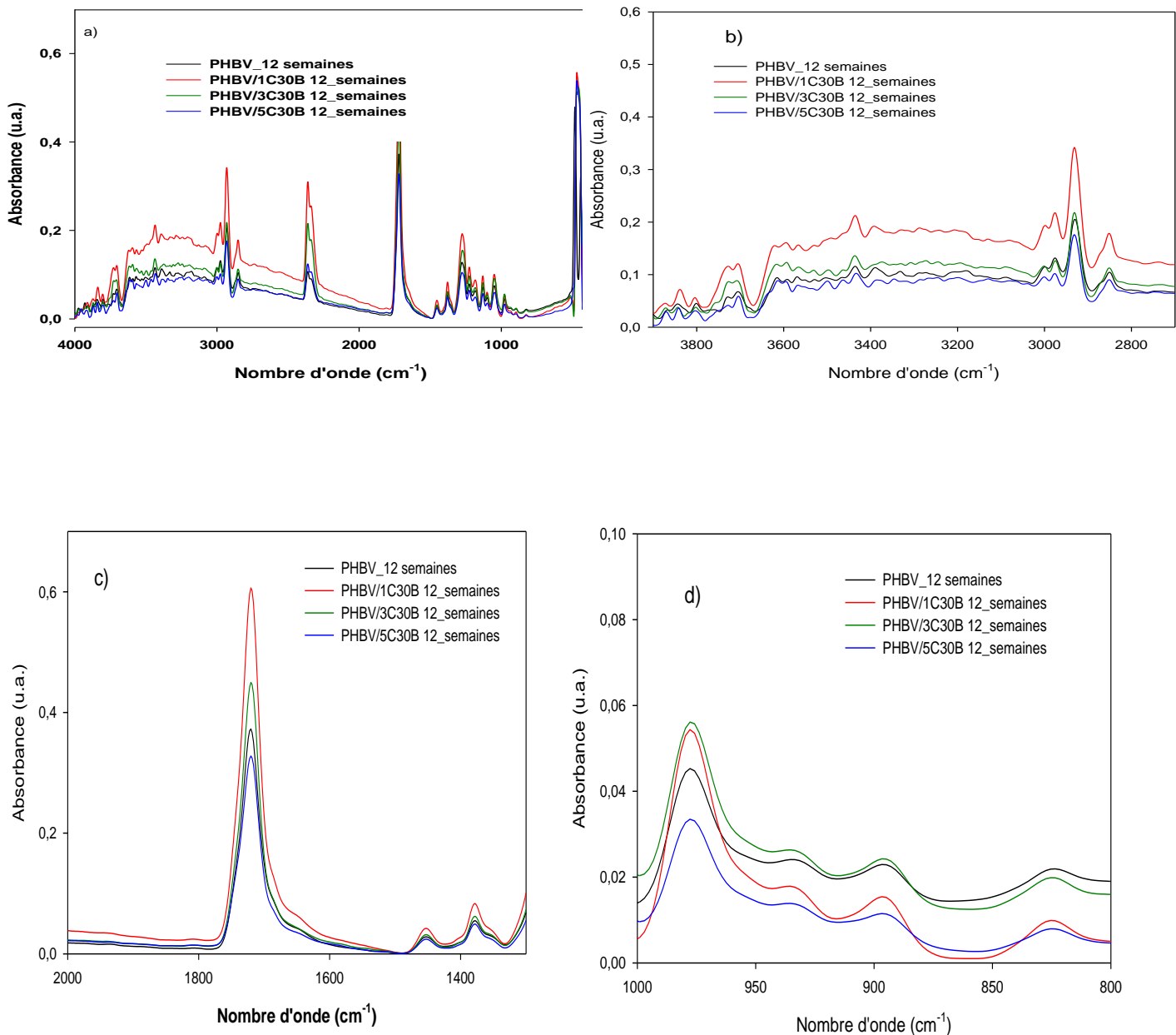


Figure III 4 : spectre IR-TF de PHBV vierge et des nanocomposites après 12 semaine temps d'exposition, dans différentes régions.

D'après la figure III.4, on constate, dans le spectre IR-TF, aucune apparition ou disparition des bandes caractéristiques des échantillons exposés au vieillissement naturel.

Par contre Les nanobiocomposites PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B présentent des bandes caractéristiques plus intense en comparaison au PHBV vierge. Cette augmentation dépend du temps d'exposition et du taux de charge. Ce résultat indique une modification de la structure chimique des échantillons exposés au vieillissement naturel.

Par exemple dans la région des carbonyles l'intensité de la bande caractéristique des groupements esters et C=O située à $\lambda_{\max} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ augmente, de même pour les bandes caractéristiques des groupements hydroxyles et des alkyles situées au alentour de 3500 cm^{-1} et 1400 et 1200 cm^{-1} respectivement.

La figure III.5 qui montre les spectres IRTF du PHBV et nanocomposites à différents taux de charge, révèle que le mécanisme de dégradation en présence de la C30B n'est pas modifié. En effet on observe les mêmes phénomènes en comparaison avec le PHBV. Toutefois la nanocharge C30B induit un effet catalytique et augmente la cinétique de dégradation et ceci dépend du taux de charge incorporé.

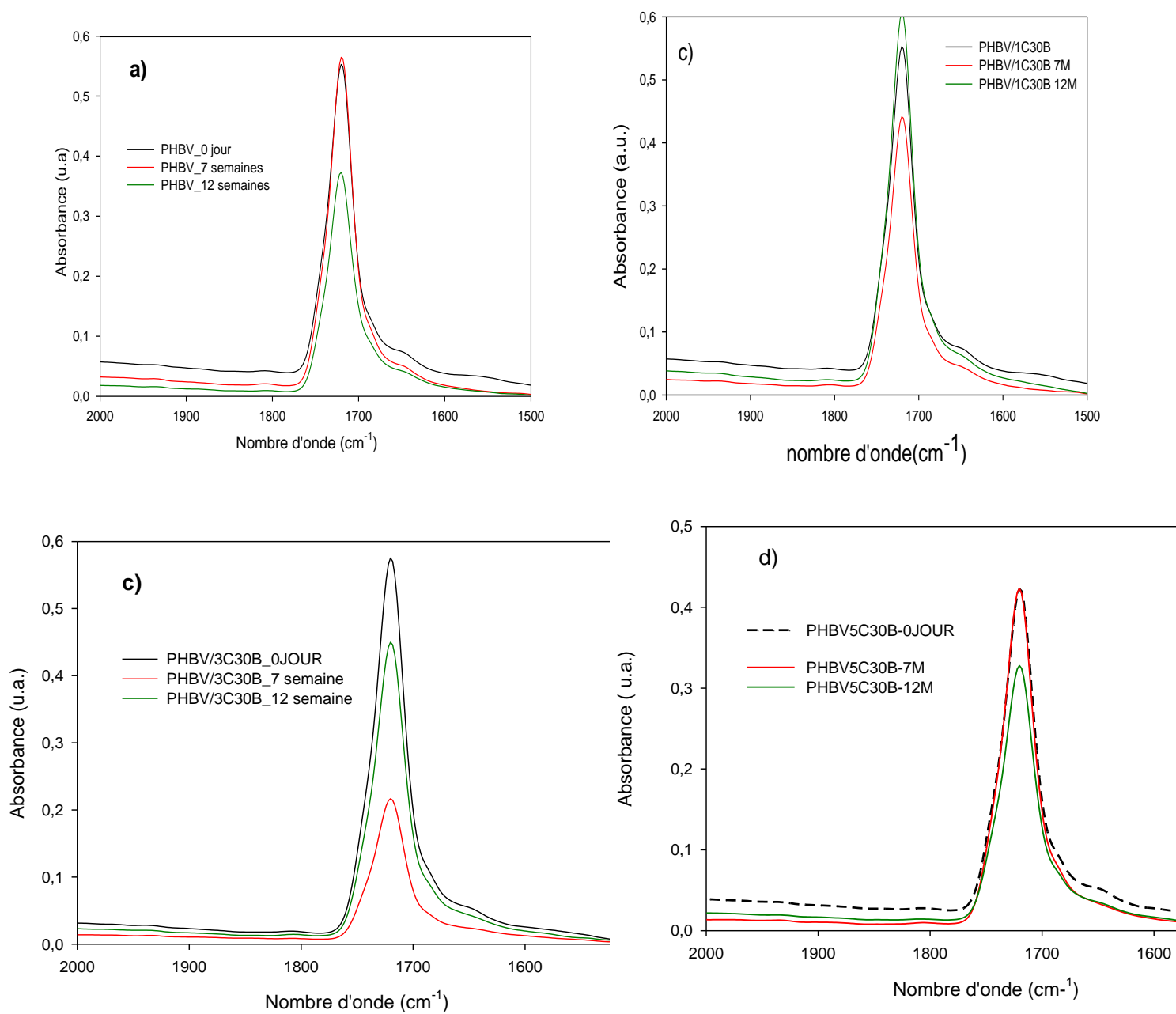


Figure III 5 : spectre IR-TF de PHBV vierge et nanobiocomposites (PHBV/1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B) à différents temps d'exposition dans les régions des carbonyles.

III.3. Analyse par spectroscopie UV visible

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la longueur d'onde et de l'absorption dans UV des échantillons PHBV vierge et nanobiocomposites, à différents taux de charge (0, 1, 3 et 5% en masse), avant et après temps d'exposition.

D'après les résultats du tableau, avant exposition, le PHBV vierge enregistre une longueur d'onde d'adsorption autour de 228 nm et une absorbance de 4, cette valeur est attribuée à la transition électronique des groupements carbonyle (C=O) des ester [62,63]. On remarque que l'intensité de cette bande diminue avec l'incorporation de Cloisite 30B, ce résultat peut être attribué aux interactions polymère /charge. En outre, après exposition, les valeurs des absorbances enregistrées dans le cas des nanobiocomposites PHBV /3C30B et PHBV/5C30B diminue et sont moins élevées par rapport au PHBV. Cela indique une modification de la structure chimique des échantillons, cette modification dépend du taux de charge et du temps d'exposition.

Tableau III.1: l'évolution de l'absorbance dans UV –visible après exposition.

Formulation	Temps exposition (semaines)	Loguer d'onde (nm)	Absorbance (u.a)
PHBV	0	228	4.0000
	12		4.0000
PHBV/1C30B	0	226	3.4741
	12		3.4740
PHBV/3C30B	0	226	3.0929
	12		2.9775
PHBV/ 5C30B	0	226	3.2034
	12		3.1435

III.4. Analyse de la structure par DRX

Les diffractogrammes DRX du PHBV avant et après exposition au vieillissement naturel sont portés en figures III.6 et III.7 ci-dessous. Le diffractogramme du PHBV vierge, avant

exposition, montre la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles $2\theta=13.57^\circ, 16.716^\circ, 21.9^\circ, 26.28^\circ$.

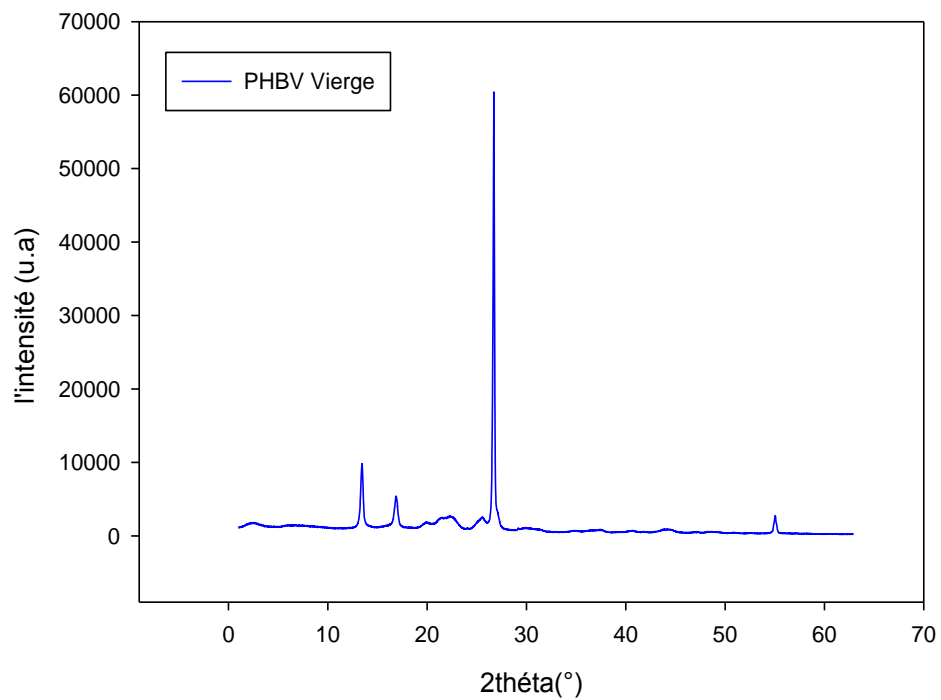


Figure III.6 : Spectres DRX du PHBV vierge.

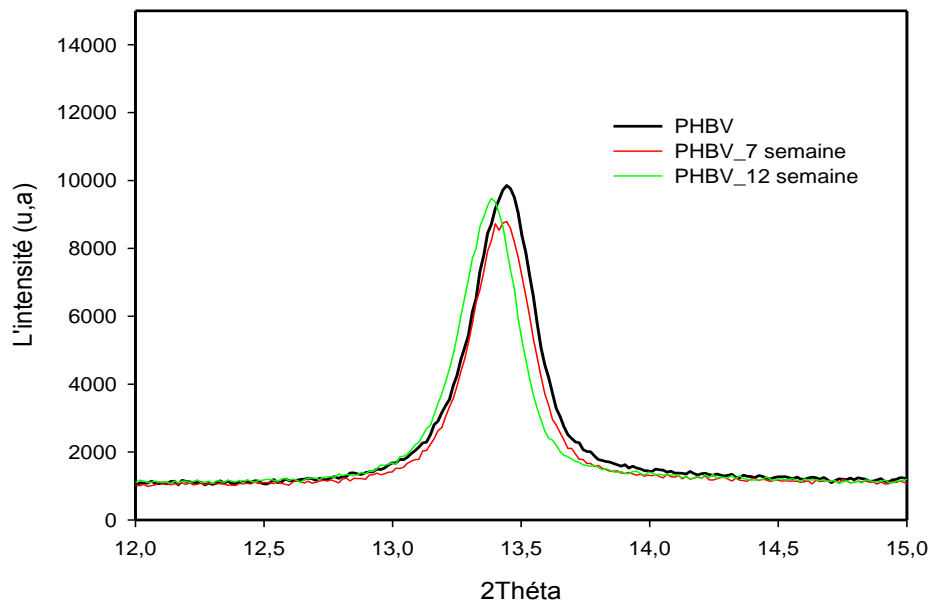


Figure III.7: Diffractogramme DRX du PHBV vierge enregistré à des différents temps d'exposition .

Après exposition, l'observation des différents spectres du PHBV vierge, nous permet de dire que les diffractogrammes obtenus présentent les mêmes pics de diffraction. Ce pendant on remarque une diminution de l'intensité des spectres DRX du PHBV vierge dans la région de 12- 15 °, illustré en figure III.7. Ce résultat indique un changement dans la structure cristalline du PHBV après vieillissement.

Dans le cas de nanobiocomposite PHBV/3C30B, les diffractogrammes présentés en figure III.8 et III.9, n'ont montré aucune présence de nouveaux pics caractéristiques, ce qui suggère que l'ajout de la charge n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du PHBV, Par contre on remarque une diminution de l'intensité de ces pics avec un léger décalage pour certains après exposition au vieillissement.

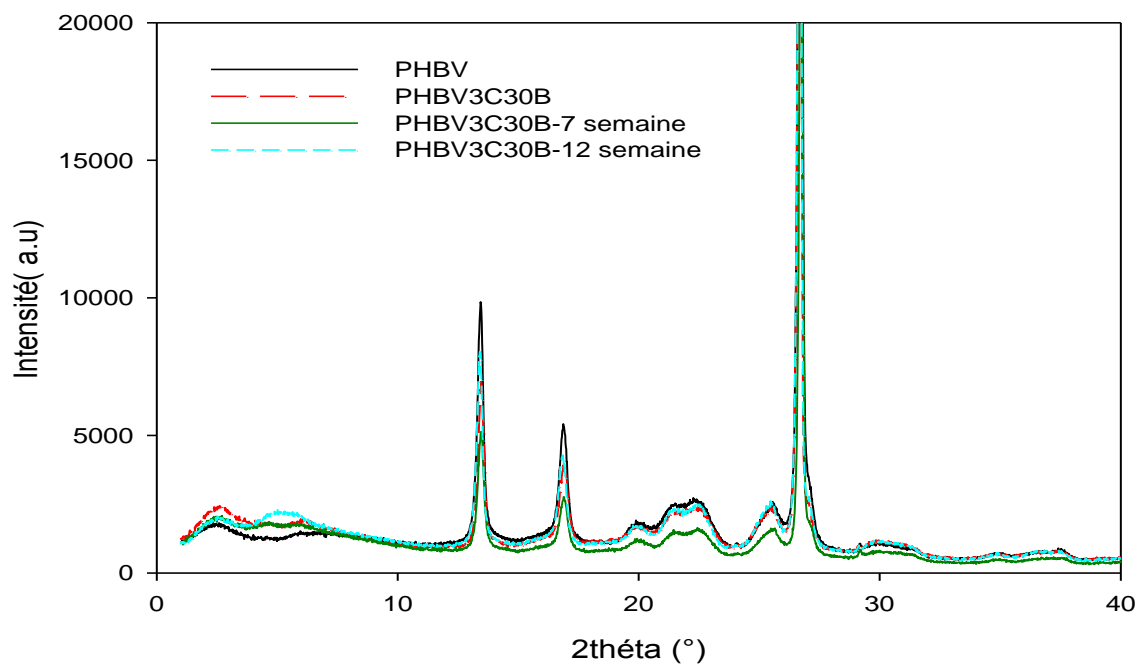
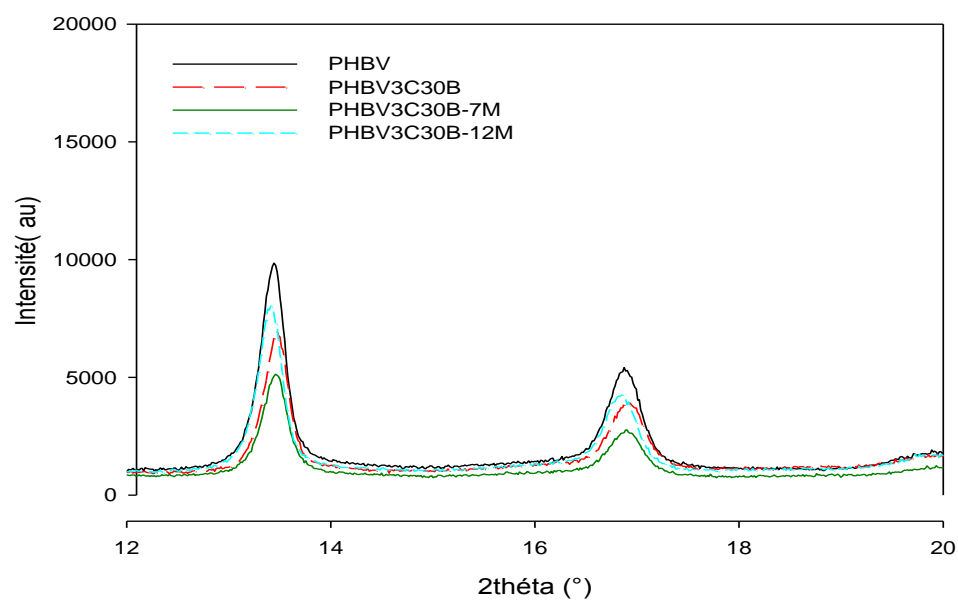


Figure III.8 :Diffractogrammes DRX du PHBV vierge, PHBV/3C30B à des différents temps d'exposition dans la région 0-40 (°).



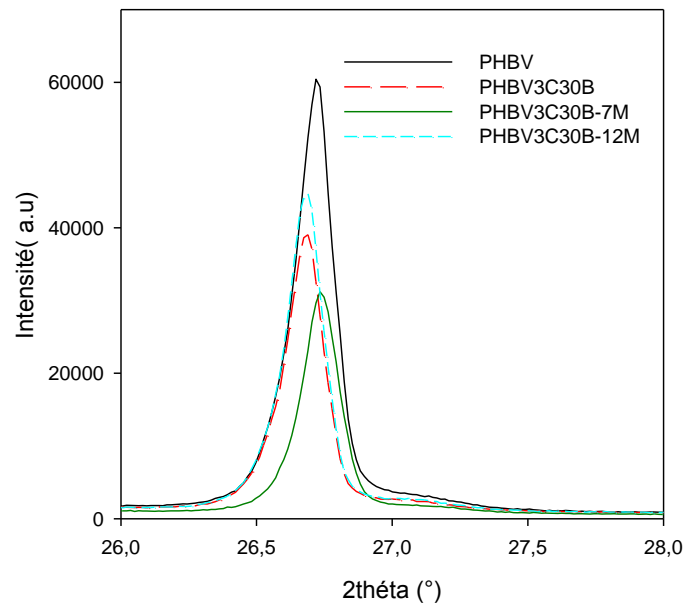


Figure III.9 : Diffractogrammes DRX du PHBV vierge et PHBV/3C30B à des différents temps d'exposition dans les régions des petits angles.

III.5. Analyses par thermogravimétrie ATG

III.5.1. Avant exposition au vieillissement naturel

La stabilité thermique du PHBV et de nanobiocomposites a été analysée par thermogravimétrie ATG.

Les courbes de perte de masse en fonction de la température sont décrites en figure III.10 celles-ci montre que la dégradation thermique des différents échantillons se fait en une seule étape. En effet, un palier est observé dans le domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à la température de début de décomposition ($T=252^{\circ}\text{C}$) qu'est dû à la dégradation thermique, Au de là de cette température, on note une chute brutale de masse, attribuée à la diminution de la masse molaire du PHBV, A partir de 292°C la masse reste stable et traduit la dégradation totale du polymère. Dans cas des nanobiocomposites, on constate que les thermogrammes ATG sont décalés vers haute températures indiquant une augmentation de la stabilité thermique. Cette amélioration de la stabilité est due à la présence de la nanocharge C30B qui a un effet barrière par chemin de tortuosité.

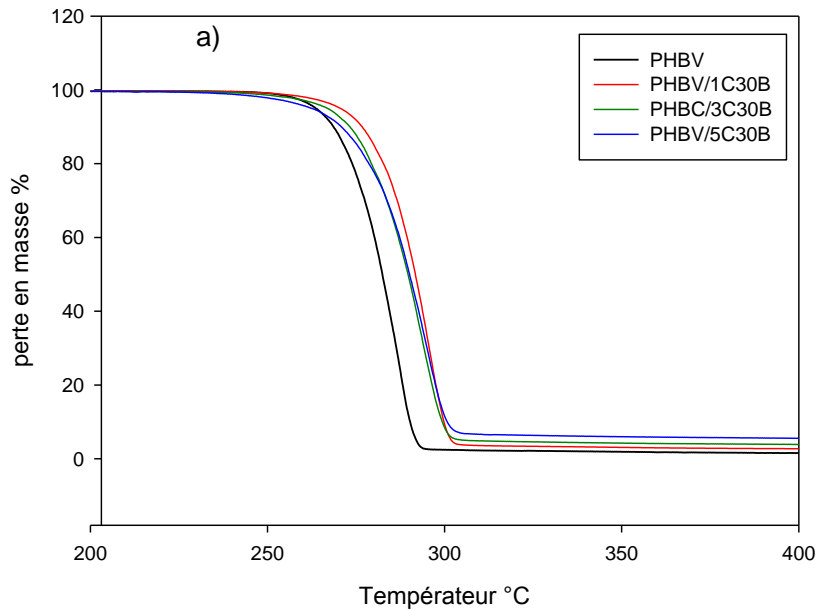


Figure III.10 :Spectres ATG du PHBV vierge et du nanobiocomposite PHBV /1C30B, PHBV/3C30B et PHBV/5C30B avant exposition.

III.5.2 .Après exposition au vieillissement naturel

Les figures III.11 (a et b), Présentent les thermo grammes ATG des nanobiocomposites PHBV/1C30B et PHBV/3C30B, respectivement, à différente temps d'exposition. D'après les figures, on constate que les nanobiocomposites subissent une perte de masse en une seule étape dans l'intervalle de température allant de 250 à 290 °C. On constate aussi un décalage des thermogrammes ATG vers les basses températures, indiquant une diminution de la stabilité thermique.

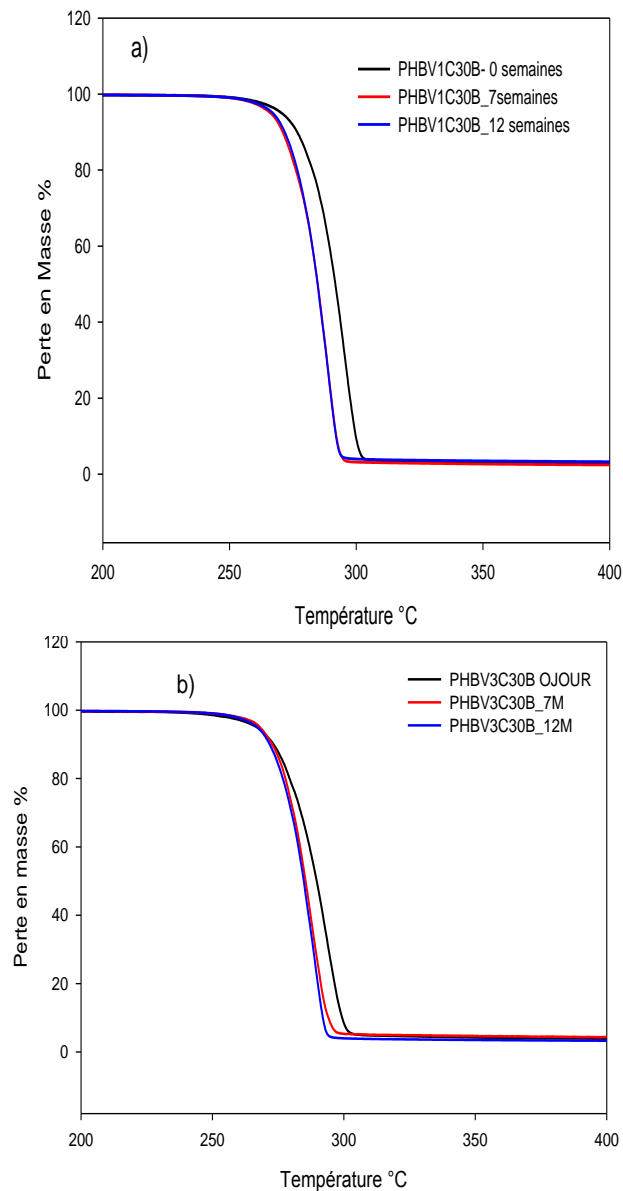


Figure III.11 : Spectres ATG de la PHBV/1C30B et PHBV/3C30B après exposition.

III.6. Test de solubilité

Le test de solubilité nous permet de vérifier la présence d'une fraction gélifiante. La présence de cette fraction peut être due à la réticulation du polymère pendant le vieillissement. Par contre la solubilité totale de polymère indique le déroulement de scission de chaîne pendant le mécanisme de dégradation. Pendant notre étude, nous avons réalisé ce test au laboratoire sur des échantillons du PHBV et de nanobiocomposite (PHBV/3C30B) exposés au vieillissement naturel pendant 12 semaines. Le test consiste à faire dissoudre 1g de polymère

dans un solvant approprié, dans notre cas le chloroforme, en le chauffant à une température de 62°C pendant 3 heures.

D'après la figure III.12 qui montre le résultat du test sur PHBV, on observe l'obtention d'une solution limpide, indiquant que le polymère est totalement dissout et l'absence de fraction gélifiant. La même observation a été enregistrée pour le nanobiocomposite PHBV/3C30B. D'après cette observation, on peut supposer que le mécanisme de dégradation soit celui de scission de chaîne.



Figure III.12 : Résultat test de solubilité du PHBV.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, notre travail consistait à étudier l'effet du vieillissement naturel sur la structure chimique et la stabilité thermique des nanobiocomposites PHBV/C30B, l'effet du taux de charge sur le mécanisme de la photooxydation sera également examiné.

Les nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B ont été élaborés à différents taux de charge à savoir : 1%, 3% et 5% en masse. Les échantillons de nanobiocomposites ont été exposés aux conditions de vieillissement naturel pour une période de trois mois. Les changements induits au cours du vieillissement naturel sur la structure chimique et la stabilité thermique ont été suivies par différentes techniques telles que : IR-TF, UV, DRX et ATG /DTG.

Avant exposition aux conditions de vieillissement naturel, on conclut que :

→L'ajoute de C30B a affecté la structure cristalline du PHBV

→ Les films nanobiocomposites C-PHBV/C30B montre une amélioration significative de la stabilité thermique en présence de la Cloisite 30B. Cette amélioration de la tenue thermique est attribuée à l'effet barrière joué par la Cloisite 30B

Après exposition aux conditions de vieillissement naturel, les résultats obtenus montrent que la structure chimique et la stabilité thermique des nanobiocomposite ont été affectées. De plus que le taux d'incorporation de la nanocharge semble influencer la cinétique de photooxydation.

→Les résultats IR-TF ont révélé que l'effet du vieillissement naturel est hétérogène et les spectres montrent une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques particulièrement dans la région des carbonyles et des hydroxyles. Cette diminution dépend du temps d'exposition et de taux de charge. Les résultats ont montré que le mécanisme de dégradation n'est pas modifié en présence de la C30B, mais cette dernière joue un rôle catalytique en accélérant la cinétique de dégradation.

→Les analyses par spectroscopie UV-Visible ont révélé une diminution de l'absorbance avec l'augmentation du temps d'exposition et du taux de charge.

→ Les spectres DRX indiquent que la structure cristalline est légèrement affectée au cours d'exposition au vieillissement naturel.

Conclusion générale

→L'analyse thermogravimétrique (ATG /DTG) montre une diminution de la stabilité thermique qui dépend du taux de charge.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Rutot.D ,Dubois. Philippe , chimie des matières renouvelables, " les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?", N°86. 2004.
- [2] Vincente. B, "Développement de mélanges à base de Polylactide à durée de vie contrôlée. Étude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre. Matériaux ". École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français.
- [3] <https://cordis.europa.eu/article/id/151411-greener-polymers/fr>
- [4] Gacem.A ,Etude de la dégradation hydrolytique du nanobiocomposite PHBV /C30B,mémoire master ,université AKLI MOAND OULHADJ _BOUIRA , 2021.
- [5] Ademe, "Matériaux polymères biodégradables et applications " Note de SynthèseII. 2006.
- [6] Avérous.L, Pollet.E , "Environmental Silicate Nano-Biocomposites,Green Energyand Technology " , Springer-Verlag London. 2012.
- [7] Isabelle. V and Lan. T , "Biodegradable Polymers , Materials " 2009, 2, 307-344; doi:10.
- [8] Averous.L, Boquillon. N, 2004. "Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours "; Carbohydrate Polymers 56, 111-122.
- [9] Holy.N.R, Michel P, Philippe. D, 2006; " Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique "; Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 10, 185-196.
- [10] <https://www.elixbio.com/les-biodegradables/>
- [11] Kennouche.S , "Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances ". Matériaux.Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2016.
- [12] <https://www.techniques-ingenieur.fr/les-biopolymeres-differentes-familles-proprietes-et-applications>.

- [13] Malafaya P. B, Silva G. A, Reis R. L , 2007, "Natural–origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications "; *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59, 207-233.
- [14] Asrar .J, Gruys.KJ , 2002; " Biodegradable Polymer (Biopol); Biopolymers ". Vol. 4, Polyesters III. Applications and Commercial Products. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 53-81.
- [15] Lemechko.P, Bruzaud. S, "Des polymères bactériens biodégradables obtenus à partir de ressources renouvelables : l'biotechnologie au service de la chimie". *L'Actualité Chimique*, Numéro spécial « Chimie durable » 2018, 427-428, 60-65.
- [16] Deroiné.M, César.G, Le Duigou.A, Davies.P, Bruzaud.S, Polym.J, "Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments". 2015, 23, 493-505.
- [17] Deroiné.M et al, "Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)," *Polym. Degrad. Stab.* 2014, 105, 237-247.
- [18] <http://spc.ac-amiens.fr/680-le-pha-un-bioplastique-bacterien.html>
- [19] Martin.K , "Biodegradable and Biocompatible Polyhydroxy-alkanoates (PHA): Auspicious Microbial Macromolecules for Pharmaceutical and Therapeutic Applications *Molecules* ". 2018, 23, 362; doi:10.3390/molecules23020362.
- [20] Thibaut.G. "Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide(PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA). ", Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [21] Caroline.J. Beuguel, "Potentiels des poly-hydroxyalcanoates (PHAs) bactériens pour l'encapsulation de molécules à visée thérapeutique "; *Microbiologie et Parasitologie*. Université de Bretagne occidentale- Brest, 2018.
- [22] <https://en.wikipedia.org/wiki/PHBV#Structure> .
- [23] Ben Meziane.H , Djemaoune.L , "Etude des Composites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate)(PHBV) /Alfa et Cellulose ", Université du Bejaia, 2014.
- [24] Avella.M, Immirzi.B, Malinconico.M , Martuscelli.E, Volpe, M.G, " Reactive blending methodologies for Biopol. *Polym. Int* ". 1996, 39, 191-204.

Références bibliographiques

- [25] Shen L, Haufe J, Patel MK, " Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ".The Netherlands: 2009.
- [26] Guillaume.N, "Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire Etude de la relation procédé - Structure ". Paris ,2016.
- [27] MINES .P.T , "Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire Etude de la relation procédé-structure ",Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University, 2016.
- [28] Cherifi.Y , " Etude de vieillissement naturel de nanocomposites à base de PHA et d’Halloysite Algérienne ", Université de Dlada 1.2018.
- [29] Illaik.A , "Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère/ hydroxydes doubles lamellaire (HDL) ",Université BLAISE PASCAL, 2008, D.U. 1858
- [30] MRS Bulletin, 2011. Next-Generation Biopolymers: Advanced Functionality and Improved Sustainability , Volume 36 , pp. 703 - 710
- [31] Hernot. F, "L’argile, Son Utilisation A L’officine ",Université Angers, 2016.
- [32] El Hachimi.A , "ArgileetMinéraux Argileux : PropriétésPhysico-Chimiqueset Propriétés Colloïdes ",Université AbdelmalekEssaadi -Master fondamentale Chimei 2013.
- [33] White.E Robert, "*Principles and Practice of Soil Science : The Soil as a Natural Resource* ", (2004) ; 348 pages.
- [34] Gautier.M, " *Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets* ", Thèse de doctorat. Université d'Orléans (2008), 276 pages.
- [35] Alexandre.M , Philippe.D, 2000 , " Polymer-layered silicate nanocomposites:preparation, properties and uses of a new class of materials ", Materials Science andEngineering 28, 1-63.
- [36] Boulechfar.C, Magister, Université mentouri constantine, Faculte des sciencesexactes,Departement de chimie Magister, 2007.

- [37] Nadège Follain¹, Sébastien .A, Serge.B, Jérémie.S, Stéphane. M, "Nanocomposites polyamide 6/montmorillonite : Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau ",Comptes Rendus des JNC 17 – Poitiers.France(2011).
- [38] Fermas.Kh, "Etude des nanocomposites binaires PBAT/NANOCHARGES et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboratio et caractérisation ",Université de Bejaia, 2013.
- [39] Colin.E, Richaud.C , Monchy-Leroy et Verdu.J(2009). "Couplages dans le vieillissement desmatériaux organiques " ;volume 97, Number 5, 325-337.
- [40] Charlotte.J , " Vieillissement des bio-polymères: étude structurale et fonctionnelle. Alimentation et Nutrition ", Université de Lorraine, 2013. NNT : 2013LORR0293
- [41] Richaud.E, Verdu .J (2002). " vieillissement chimique des polymères-cinétique de dégradation ",v2.AM3152.technique d'ingénieur 2011.
- [42] Matthias Rouch, " Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin. Matériaux ", Normandie Université, 2018.
- [43] Jacques.L et Sandrine.T , "Vieillissementdes matériaux polymères et descomposites ", l'actualité chimique - avril 2015 - n° 395.
- [44] Gigliotti.M, Grandidier.J.C, Marie.C , " Couplage thermo-chimico-mécanique : thermo-oxydationVieillissement de matériaux composites à matrice organique " ,2014.AM5323 v1. technique d'ingenieur.
- [45] El Aidani.R , " Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies ",2012.
- [46] Sahnoune.M, Ghougut.N , " Les effet du vieillissement naturel sur les propriétés de nano-biocomposites PHBV/Cloisite30B ",mémoire master Université Abderrahmane Mira-Bejaia,212.
- [47] Monika.k.(2016). "dégradation of plastics for clear environment" ,Vol.5, Not.3.
- [48] Kennouche.S,"Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly (Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/ nanotubes d ' halloysite et évaluation de leurs dérivés ",Université de Montpellier/Université A. MIRA – BEJAIA, 2018 .

Références bibliographiques

- [49] : [En ligne]; disponible sur le site : [https://www.compositec.com/compositecpromotion/les-materiaux-composites\(10/04/2019\)](https://www.compositec.com/compositecpromotion/les-materiaux-composites(10/04/2019)).
- [50] Issaadi.K , "Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge ", Université A.MIRA-Bejaia, 2015.
- [51] "Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc."
- [52] Fiche technique de la "Cloisite® 30B établie selon la fournisseur Southern Clay Products"(Texas, USA).
- [53] Iggui.k *et al.*, "A biodegradation study of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ organoclay nanocomposites in various environmental conditions," Polym. Degrad. Stability, Elsevier, 2015.
- [54] Houili .A , "LABORATION ET CARACTERISATION D'UN BIOCOMPOSITE A BASE DE : AMIDON/CHARGE NATURELLE ",mémoire master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [55] ASTM D 1435, Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.
- [56] GARDETTE Jean-Luc, "Caractérisation des polymères par spectrométrie optique", Techniques de l'ingénieur, 1998.
- [57] Broll. N, C "aractérisation de solides cristallisés par diffraction X ", Techniques De l'ingénieur, 1996 .
- [58] MAROIS.Y ,ZHANG.Z,VERT.M et Coll,BIOMED.LMATER.Res,(2000).
- [59] Dominique.B, Philippe.B,"Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible", Technique d'ingénieur, 2007.
- [60] J. Li, M. F Lai, J. Liu, "Control and Development of Crystallinity and Morphology in Poly(β -hydroxybutyrate-co- β hydroxyvalerate)/Poly(propylenecarbonate)Blends", 2005.
- [61] Yun-Xuan Weng, Xiu-Li Wang, Yu-Zhong Wang. "Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions", Polymer testing,(30) : p. 372–380, 2011.52
- [62] Zaidi.L , Bruzaud.S, Kaci.M, Bourmaud.A, Gautier.N, Grohens.Y, " The effects of gamma irradiation on the morphology and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites.Polymer Degradation and Stability", 98_348, 2012.

Références bibliographiques

- [63] Zembouai.I,et al," Gamma irradiation effects on morphology and properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/ Polylactide Based Blends in the presence of compatibilizer and Cloisite30B" , Polymer Testing 49, 29 ,2016

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'effet de l'ajoute de nanocharge sur le mécanisme de dégradation des matériaux bionanocomposites à base poly (hydroxybuterate-Co-hydroxyvalerate) (PHBV). Les films de bionanocomposite à différentes taux de charge 1,3 et 5% de Cloisite C30B ont été préparés à l'état fondu puis exposés au vieillissement naturel pendant 12 semaines. Les résultats obtenus ont montré que le mécanisme de dégradation du PHBV n'est pas modifié en présence de la C30B, mais cette dernière joue un rôle catalytique en accélérant la cinétique de dégradation. Les analyses par spectroscopie UV-Visible ont révélé une diminution de l'absorbance avec l'augmentation du temps d'exposition et du taux de charge. Les résultats DRX et IRTF révèlent des changements dans la structure cristalline et chimique du PHBV et du bionanocomposite qui dépendent du temps d'exposition et du taux de charge. Ces changements structuraux sont accompagnés d'une diminution de la stabilité thermique.

Mot Clés : PHA ,PHBV , Cloisite 30B , Nanobiocomposites , Vieillissement naturel .

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة تأثير إضافة مادة النانوفيلر على آلية تحلل المواد المكونة من مركبات ثنائية النواة المعتمدة على بولي (هيدروكسي بوتيرات-CO-hydroxyvalerate) (PHBV). تم تحضير أغشية المركب الحيوي بمعدلات تحميل مختلفة 1, 3, و 5% Cloisite C30B في الحالة المنصهرة ثم تعريضها للشيخوخة الطبيعية لمدة 12 أسبوعاً. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن آلية تحلل PHBV لا يتم تعديلها في وجود C30B ، ولكن الأخير يلعب دوراً تحفيزياً من خلال تسريع حركية التحلل. أظهرت التحليلات التي أجريت بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية انخفاضاً في الامتصاصية مع زيادة وقت التعرض ومعدل التحميل. تكشف نتائج DRX و IRTF عن تغيرات في التركيب البلوري والكيميائي لـ PHBV والمركب الحيوي التي تعتمد على وقت التعرض ومعدل التحميل. هذه التغييرات الهيكلية مصحوبة بانخفاض في الاستقرار الحراري.