



**HAL**  
open science

# Étude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : préparation, caractérisation physico-mécanique et durabilité

Amirouche Chikh

## ► To cite this version:

Amirouche Chikh. Étude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : préparation, caractérisation physico-mécanique et durabilité. Matériaux. Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2018. Français. NNT : 2018LORIS496 . tel-02148277

**HAL Id: tel-02148277**

**<https://theses.hal.science/tel-02148277>**

Submitted on 5 Jun 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITÉ BRETAGNE SUD  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

- ÉCOLE DOCTORALE N° 602  
*Sciences pour l'Ingénieur*  
Spécialité : « Génie des Matériaux »

Par

« **Amirouche CHIKH** »

« **Etude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides  
PHBV/PBS/sépiolite : Préparation, Caractérisation physico-mécanique  
et Durabilité** »

Thèse présentée et soutenue à Béjaia (ALGERIE), le 12/12/2018  
Unité de recherche : PTR1  
Thèse N° : 509

## Rapporteurs avant soutenance Composition du Jury :

Djafer BENACHOUR	Professeur Université Sétif (Algérie)
Mustapha KACI	Professeur Université de Bejaia (Algérie)
Yve GROHENS	Professeur Université de Bretagne Sud
Christelle DELAITE	Professeur Université de Mulhouse

Directeur de thèse	
Stéphane BRUZAUD	Professeur Université de Bretagne Sud
Aida BENHAMIDA	Professeur Université de Bejaia

**Titre : Etude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : Préparation, Caractérisation physico-mécanique et Durabilité**

**Mots clés :** PHBV, PBS, Mélange de polymères, Recyclage

**Résumé :** Ce travail de recherche consiste à étudier les relations structure-propriétés de mélanges biopolymères à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et polybutylène succinate (PBS). Il est divisé en trois parties. La première partie est consacrée à l'étude des propriétés des mélanges PHBV/PBS préparés par voie fondue en fonction de la composition en termes de morphologie, propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et barrières. Les résultats obtenus ont été discutés par rapport aux polymères de base. La deuxième partie est consacrée à la compatibilisation des mélanges PHBV/PBS et l'amélioration des interactions à l'interface. Les effets de l'incorporation de la sépiolite à 5% en masse et du PHBV greffé avec l'anhydride maléique (PHBV-g-MA) à 5% en masse ont été étudiés en termes de propriétés.

Les résultats ont montré un effet synergique entre le compatibilisant et la nanocharge sur les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques des mélanges PHBV/PBS. Enfin, une étude sur le recyclage a été menée à travers une évaluation des effets du nombre de cycles d'excursion sur les propriétés des matériaux. Les résultats ont montré qu'après 6 cycles d'extrusion, la dégradation thermo-mécanique du PHBV est significativement réduite en présence du PBS.

**Title : Study of PHBV/PBS blend and PHBV/PBS/sepiolite hybrid blend : Preparation, physico-mechanical characterization and durability**

**Keywords :** PHBV, PBS, Blends, Compatibilization, Morphology, Properties.

**Abstract :** The main objective of this work was to study the structure-properties relationships of biopolymer blends based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) and polybutylene succinate (PBS). The work was devised into three parts. The first part was devoted to the study of the properties of PHBV/PBS blends prepared by melt compounding at different weight ratio in terms of properties: morphology, rheological, mechanical, thermal and barriers properties. The results obtained were discussed on terms of properties and compared with the neat polymers. The second part was devoted to the study of compatibility of PHBV/PBS blends aiming at improving the interactions at the interface between the two components. The effects of both sepiolite (5% wt.) and PHBV-g-MA (5% wt.) were studied in terms of properties characterizations.

The results showed a synergy effect between the compatibilizer PHBV-g-MA and the nanofiller sepiolite though an increase in thermal, mechanical and rheological properties. The last part treated the recyclability of PHBV/PBS through the study of the effects of repeated excursion cycles on the properties of materials. The results showed that after 6 reprocessing cycles the thermo-mechanical degradation of PHBV is significantly reduced in the presence of PBS.

## Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaïa et l'institut de recherche Dupuy de Lôme (IRDL) de l'Université de Bretagne Sud en France.

Ce travail a été encadré par Madame **Aida BENHAMIDA**, Professeur à l'Université de Guelma et Monsieur **Stéphane BRUZAUD**, professeur à l'Université de Bretagne Sud à Lorient. Je tiens à leur adresser mes plus sincères remerciements et ma plus grande reconnaissance pour leur encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité malgré leurs nombreuses autres responsabilités. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux. J'ai apprécié vos conseils et remarques pertinentes. Je tiens à exprimer ma reconnaissance pour vos soutiens quotidiens durant le travail de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur **Djafer BENACHOUR**, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je suis honoré que Monsieur **Mustapha KACI**, professeur à l'Université de Béjaïa, ait accepté de participer à ce jury de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur **Yves GROHENS**, professeur à l'Université de Bretagne Sud pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail.

Je remercie vivement, Madame Cristelle DELAITE, Professeur à Université de Haute-Alsace, Mulhouse pour avoir accepté de donner de son temps, pour examiner ce travail et participer au jury.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du LMPA et de l'IRDL pour leur soutien continu durant mes années de formation durant lesquelles nous avons travaillé dans une ambiance agréable.

Que le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) algérien et l'organisme **EGIDE** à travers le programme de bourse **PROFAS B+** trouvent en ces lignes l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'appui financier accordé à ce travail. Je voudrais enfin remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail. J'ai une pensée pour chacune d'entre elles sans les citer et je leur adresse du plus profond de mon cœur mes sincères remerciements.

## Abréviations

PHA : Polyhydroxyalcanoate  
P(3HB-co-3HV) : Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)  
PHB : Poly(3-hydroxybutyrate)  
PBS : Polylactide (ou acide polylactique)  
DCP : Peroxyde de dicumyle  
AM : Anhydride maleique  
ATG : Analyse thermogravimétrique  
IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  
DRX : Diffraction des rayons X  
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage  
MEB : Microscope électronique à balayage  
 $\Phi$  (%) : Fraction volumique  
 $\lambda$  (nm) : Longueur d'onde  
 $2\theta$  (°) : Angle de diffraction  
 $T_c$  (°C) : Température de cristallisation  
 $T_f$  (°C) : Température de fusion  
 $T_g$  (°C) : Température de transition vitreuse  
 $\Delta H_c$  (J/g) : Enthalpie de cristallisation  
 $\Delta H_f$  (J/g) : Enthalpie de fusion  
 $\Delta H_0$  (J/g) : Enthalpie de fusion théorique pour un polymère 100% cristallin  
 $\chi_c$  (%) : Taux de cristallinité  
OTR : Taux de transmission d'oxygène (mL m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)  
 $\Delta P$  : Différence de pression partielle à l'oxygène (Pa)  
OP : Coefficient de perméabilité à l'oxygène (mL m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>)  
WVP (g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) : Coefficient de la perméabilité à la vapeur d'eau  
WVTR (g. m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) : Débit de transmission de la vapeur d'eau  
e (m) : Epaisseur de film (Mm).  
 $\omega$  (Hz) : Fréquence angulaire  
 $\gamma$  (%) : Déformation  
G' (Pa) : Module élastique  
G'' (Pa) : Module visqueux  
 $\eta^*$  : Viscosité complexe  
E (MPa) : Module d'Young  
 $\delta_y$  (MPa) : Contrainte à la rupture  
 $\epsilon_b$  (%) : Elongation à la rupture

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	3
I.1. INTRODUCTION .....	3
I.2. LES POLYMERES BIODEGRADABLES .....	3
I.3. LES POLYHYDROXYALCANOATES .....	5
I.4. LE POLYBUTYLENE SUCCINATE .....	7
I.4.1. Synthèse du poly(butylène succinate) .....	8
I.4.1.a. Polymérisation par réaction directe entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol .....	8
I.4.1.b. Polymérisation par transestérification .....	9
I.4.1.c. Polymérisation par polycondensation directe et extension de chaînes .....	9
I.4.1.d. Polymérisation du PBS par voie enzymatique .....	10
I.5. NANOCHARGE DE TYPE SEPIOLITE .....	11
I.6. MELANGES DES POLYMERES .....	13
I.6.1. La morphologie des mélanges polymères .....	13
I.6.2. Compatibilisation des mélanges de polymères .....	14
I.7. LES MELANGES PHBV/PBS .....	15
I.8. CONCLUSION .....	17
I.9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	18
CHAPITRE II: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	21
II.1. MATIERES PREMIERES .....	21

II.1.1. Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) .....	21
II.1.2. Le poly(butylène succinate) (PBS) .....	22
II.1.3. La sépiolite .....	22
II.1.4. Anhydride maléique (AM) et Peroxyde de dicumyle (DCP) .....	23
II.2. PROCÉDES DE MISE EN OEUVRE .....	23
II.2.1. Mélangeur interne .....	24
II.2.2. Extrusion mono-vis .....	25
II.2.3. Préparation des éprouvettes par moulage par injection .....	26
II.2.4. Broyage et compression .....	27
II.2.4.1. Broyeur .....	27
II.2.4.2. Presse hydraulique .....	28
II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	29
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	30
II.3.2. Mesures rhéologiques .....	31
II.3.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	32
II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	34
II.3.5. Essais de traction .....	35
II.3.6. Résistance au Choc .....	35
II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	35
II.3.8. Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF) .....	36
II.3.9. Propriétés barrières à la vapeur d'eau .....	36
II.3.10. Propriétés barrières à l'oxygène .....	37
II.3.11. Nanoindentation .....	38
II.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	42

**CHAPITRE III: ETUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DES PROPRIETES  
THERMIQUES, RHEOLOGIQUES ET BARRIERES DES MELANGES PHBV/PBS  
..... 44**

III.1. INTRODUCTION .....	44
III.2. RESULTATS ET DISCUSSION .....	44
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X .....	44
III.2.2. Etude de la morphologie des mélanges PHBV/PBS par MEB .....	45
III.2.3. Propriétés rhéologiques .....	47
III.2.4. Propriétés thermiques .....	49
III.2.4.a. Calorimétrie différentielle à balayage .....	49
III.2.4.b. Analyse thermogravimétrique .....	51
III.2.5 Propriétés barrières .....	52
III.2.2.a Perméabilité à la vapeur d'eau .....	52
III.2.2.b. Perméabilité à l'oxygène .....	53
III.3. CONCLUSION .....	54
III.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	55
CHAPITRE IV: EFFET DU COMPATIBILISANT (PHBV-G-MA) ET DE LA SEPIOLITE SUR LA MORPHOLOGIE DES MELANGES POLY (3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3- HYDROXYVALERATE) / POLY (BUTYLENE SUCCINATE) .....	58
VI. INTRODUCTION .....	58
IV.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	59
IV.2.1. Extraction selective .....	59
IV.2.2. Microscopie électronique à balayage .....	60
IV.2.3. Propriétés rhéologiques .....	63
IV.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage .....	70
IV.4. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	74
CHAPITRE V : ÉVALUATION DE LA RECYCLABILITE DES MELANGES DE POLY (3- HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) / POLY (BUTYLENE SUCCINATE): INFLUENCE COMBINEE DE LA SEPIOLITE ET DU COMPATIBILISANT .....	80

V.1. INTRODUCTION .....	80
V.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	81
V.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage .....	81
V.2.2. Analyse thermogravimétrique .....	83
V.2.3. Microscopie électronique à balayage .....	85
V.2.4. Propriétés rhéologiques .....	87
V.2.5. Propriétés mécaniques .....	91
V.2.6. Résultats de la nanoindentation .....	94
V.3. CONCLUSION .....	96
V.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	98
CONCLUSION GENERALE .....	102

**Figure.I.1** : Taux de production mondiale par type de matériaux.

**Figure.I.2** : Production des bioplastiques

**Figure.I.3**: Structure chimique du PHBV

**Figure.I.4** : Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire du PHBV

**Figure.I.5** : Structure chimique du PBS

**Figure.I.6** : Synthèse du PBS par réaction directe par a) estérification puis par b) transestérification.

**Figure.I.7** : Transestérification entre le butandiol et le diméthylester de l'acide succinique.

**Figure.I.8** : Molécules bifonctionnelles utilisées pour le couplage de chaînes de PBS.

**Figure.I.9** : Schématisation des deux voies adoptées par Sugihara et al. pour la synthèse du PBS par voie enzymatique.

**Figure.I.10** : Rapport aire sur volume ( $\frac{A}{V}$ ) en fonction du facteur de forme  $a$  ( $a = \frac{L}{d}$ ) pour des particules cylindriques d'après FISCHER.

**Figure.I.11** : Particules cylindriques de type feuillet et fibre

**Figure.I.12**: Structure des canaux intercristallins de la sépiolite.

**Figure.I.13** : Microscopie MET de fibres de sépiolite (échelle 0.2  $\mu\text{m}$ ) et d'amas (échelle 1  $\mu\text{m}$ ).

**Figure.I.14** : Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée (a), les phases A et B sont co-continues (b) ou la phase A est continue (c).

**Figure. II.1** Structure chimique de PHBV

**Figure II.2** : Dimensions de l'élément de base de la sépiolite

**Figure II.3** : Structure chimique de l'anhydride maléique (AM)

**Figure II.4** : Structure chimique de peroxyde de dicumyle (DCP)

**Figure II.5** : Mélangeur interne – (a) chambre de malaxage et (b) Pales contra-rotatives du mélangeur interne.

**Figure II.6** : Extrudeuse mono-vis Brabender OHG Duisburg-Allemagne.

**Figure II.7** : Presse à injection plastique de type Battenfeld HM 80-210 S Unilog B6.

**Figure II.8** : Presse hydraulique de type Daraggon.

**Figure II.9** : Principe de la loi de Bragg .

**Figure II.10** : Image d'un rhéomètre de type Anton Paar MCR 301.

**Figure II.11** : Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

**Figure II.12 :** Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 822 METTLER

**Figure II.13 :** MEB modèle Joël JSM-

**Figure II. 14 :** Dispositif expérimental utilisé lors des essais de la perméabilité à la vapeur d'eau sous la norme ISO 7783.

**Figure II.15 :** Dispositif OxySense 5250I équipé d'une chambre de perméation.

**Figure II.16:** Courbe charge-décharge en régime élasto-plastique, avec en abscisse le déplacement de l'indent sur la surface (profondeur de l'indentation) et en ordonnée la charge appliquée.

**Figure II.17:** Schéma d'un nanoindenteur.

**Figure II.18 :** Image en MEB de la pointe d'indentation normalisée de type Berkovich  $\times 170$ .

**Figure.III.1 :** Spectres de diffraction X du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS.

**Figure.III.2.** Micrographies MEB des surfaces fracturées du PHBV et du PBS.

**Figure.III.3.** Micrographies MEB de la surface fracturée du mélange PHBV/PBS 75/25.

**Figure.III.4.** Micrographies MEB de la surface fracturée du mélange PHBV/PBS 50/50.

**Figure.III.5.** Évolution de la viscosité complexe à 175 °C sous 0.5% de contrainte de cisaillement dynamique du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS.

**Figure.III.6.** Evolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS à  $T = 175^\circ\text{C}$ .

**Figure.III.7 :** Thermogrammes de DSC du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS enregistrés après un deuxième chauffage à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Figure.III.8 :** Thermogrammes de DSC du PHBV, de PBS et des mélanges PHBV/PBS obtenus après refroidissement à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Figure.III.9 :** Courbes ATG et DTG du PHBV, PBS et des mélanges PHBV/PBS.

**Figure III.10 :** Evolution de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS.

**Figure.III.11 :** Evolution de la perméabilité à l'Oxygène (OP) du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS

**Figure IV.1 :** Taux de continuité du PHBV dans les mélanges PHBV/PBS.

**Figure IV.2 :** Micrographies MEB des surfaces fracturées du PHBV et du PBS

**Figure.IV.3.** Micrographies MEB de la surface fracturée: A) PHBV/PBS 75/25, B) PHBV/PBS 75/25 avec 5% de sépiolite, C) PHBV/PBS 75/25 avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

**Figure.IV.4.** Micrographies MEB de la surface de fracture: A) PHBV/PBS 50/50, B) PHBV/PBS 50/50 avec 5% de sépiolite, C) PHBV/PBS 50/50 avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g -MA.

**Figure IV.5.** Évolution de la viscosité complexe à 175 °C sous 0.5% de contrainte de cisaillement dynamique: A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

**Figure. IV.6.** Evolution du module de conservation à 175 ° C sous 0,5% de contrainte de cisaillement dynamique: A) PHBV / PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

**Figure. IV.7.** Evolution du module de perte à 175 ° C sous 0,5% de la contrainte de cisaillement dynamique: A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS50 / 50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

**Figure. IV.8.** Spectres IR-TF du PHBV, PHBV-g-MA, PBS et sépiolite (4000-500  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Figure. IV.9.** Spectres IR-TF du PHBV, PBS, PHBV/PBS 75/25, PHBV/PBS/sépiolite 75/25/5 et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA 75/25/5/5. (a): 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et (b): 1000-700  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure. IV.10.** Spectres IR-TF du PHBV, PBS, PHBV/PBS 75/25, PHBV/PBS/sépiolite 50/50/5 et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA 50/50/5/5. (a): 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et (b): 1000-700  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure. IV.11.** Thermogrammes DSC du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS, PHBV/PBS/sépiolite et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA (2ème chauffage). A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

**Figure. IV.12.** Thermogrammes DSC du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS, PHBV/PBS/sépiolite et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA (durant le refroidissement à 10°C/min). A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA

**Figure V.1.** Courbes ATG des mélanges et des nanocomposites après les cycles de recyclage.

**Figure V.2.** Micrographies MEB de la surface de fracture du PHBV/PBS: a) après le premier cycle, b) après sixième cycle.

**Figure V.3.** Micrographies MEB de la surface de fracture du PHBV/PBS/sep: a) après le premier cycle, b) après le sixième cycle.

**Figure V.3.** Micrographies MEB de la surface de fracture du PHBV/PBS/sep/PHBV-g-MA: a) après le premier cycle, b) après le sixième cycle.

**Figure. V.5.** Évolution de la viscosité complexe du PHBV et du PBS après les 1er, 3ème et 6ème cycles d'extrusions à 175 °C sous 0,5% de déformation au cisaillement dynamique.

**Figure. V.6.** Evolution de la viscosité complexe des échantillons après les 1er, 3ème et 6ème cycles de retraitement à 175 °C sous 0,5% de déformation au cisaillement dynamique.

**Figure. V.7.** Evolution du module de conservation des échantillons après les 1er, 3ème et 6ème cycles de retraitement à 175 ° C sous 0,5% de déformation au cisaillement dynamique.

**Figure. V.8.** Module de traction en fonction du nombre de recyclage pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

**Figure. V.9.** Résistance à la traction en fonction du nombre de cycles pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

**Figure. V.10.** Déformation à la rupture en fonction du nombre de cycles pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

**Figure. V.11.** Résistance aux chocs en fonction du nombre de cycles pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

**Figure. V.12.** Cartographie du module calculé du PHBV/PBS/Sep/PHBV-g-MA: a) premier cycle, b) troisième cycle, c) sixième cycle.

## Liste des tableaux

**Tableau II.1 :** Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P (données Tianan)

**Tableau II.2 :** Principales caractéristiques physicochimiques du PBS (Bionolle 1903MD)

**Tableau II.3** Caractéristiques d'une fibre de la sépiolite PANGEL S9

**Tableau II.4 :** Caractéristiques du Brabender W 50 EHT

**Tableau III.1.** Caractéristiques thermiques du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS déterminées par DSC.

**Tableau III.2 :** Propriétés thermiques déterminées par ATG.

**Tableau IV.1.** Caractéristiques thermiques du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS, du PHBV/PBS/sépiolite et du PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA déterminées par DSC.

**Tableau V.1** Propriétés thermiques déterminées à partir des thermogrammes DSC pour le PHBV, le PBS et leurs mélanges durant les différents cycles de recyclage.

**Tableau V.2:** Températures de décomposition à 5, 10% de perte de poids, taux de résidu à 700 °C et température correspondant à la vitesse maximale de dégradation (Tmax) du PHBV, du PBS et de leur Mélanges.

**Tableau V.3:** Valeurs du module et de la dureté déterminées par nanoindentation.

## Introduction générale

L'Homme a toujours utilisé les polymères naturels (coton, laine, soie...) sous forme de matériaux. Cependant, depuis la découverte de la polymérisation et la production des polymères synthétiques, ceux-ci sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne et il est désormais difficile de s'en passer. En un siècle la production des matières plastiques a connu une évolution exponentielle, cette consommation accrue a généré plusieurs problèmes : la raréfaction de la ressource car non-renouvelable (pétrole et gaz) et la pollution de notre environnement. C'est pourquoi les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés ne rivalisent pas encore avec celles des polymères pétrochimiques classiques tels que le polyéthylène et le polypropylène. Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des polymères biosourcés, de multiples défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères.

Parmi la classe des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables, les polyesters sont sans doute ceux qui ont l'avenir le plus prometteur afin de remplacer les polyoléfines. Parmi eux, on peut notamment citer les poly(hydroxyalcanoate)s (PHA) ou encore le poly(acide lactique) (PLA) qui est produit à l'échelle industrielle par des sociétés telles que NatureWorks (Etats-Unis) ou PURAC Biomaterials (Hollande). Le poly(butylène succinate) (PBS) est également un polyester très intéressant puisque nombre de ses propriétés sont proches de celles du polyéthylène. Ce polymère est principalement produit sur le marché asiatique par des sociétés comme Showa Denko (Japon), Mitsubishi Chemical (Japon) ou encore Hexing Chemical (Chine). Bien que le PBS soit en majorité issu de la pétrochimie, de nombreux moyens sont développés pour obtenir un PBS en partie ou totalement biosourcé.

Cependant, leur coût est encore trop élevé et certaines de leurs propriétés sont encore trop faibles pour qu'ils puissent se substituer aux polymères issus du pétrole. Les PHA ont notamment un comportement mécanique fragile et une stabilité thermique médiocre.

Le mélange de polymères est une approche qui permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés recherchées. De nombreux auteurs ont montré que l'ajout de nanocharges minérales à un mélange de polymères biodégradables permet de les stabiliser et améliorer leur

compatibilité, car pour de faibles taux de renfort (moins de 10 % en masse), l'utilisation de charges permet d'obtenir, grâce à une augmentation considérable de l'interface renfort/matrice, des matériaux présentant des propriétés améliorées, d'où cet intérêt pour les nanobiocomposites.

C'est dans ce contexte qu'est né le sujet de cette thèse qui est partagée en cinq chapitres :

Dans le **1<sup>er</sup> chapitre** les polymères biodégradables seront brièvement décrits et les principales caractéristiques et propriétés du PHBV, du PBS et de la sépiolite seront présentées ainsi qu'un état de l'art sur les travaux réalisés sur les mélanges PHBV/PBS

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

Le **3<sup>ème</sup> chapitre** de cette thèse concerne l'étude des mélanges PHBV/PBS préparés par voie fondue sur toute une gamme de composition et la mise en évidence des différentes relations structure-propriétés. La caractérisation morphologique et structurale, la miscibilité, les propriétés thermiques, les propriétés barrières et enfin les propriétés rhéologiques des mélanges seront abordées.

Le **4<sup>ème</sup> chapitre** concerne l'étude des effets du compatibilisant (PHBV-g-MA) et de la sépiolite sur la morphologie et les propriétés des mélanges PHBV/PBS

Le **5<sup>ème</sup> chapitre** est consacré à l'évaluation de la recyclabilité des mélanges PHBV/PBS et de l'influence combinée de la sépiolite et du compatibilisant sur le recyclage

---

## CHAPITRE I

### Etude bibliographique

#### I.1. Introduction

Les polymères biodégradables sont actuellement en plein essor de par leurs nombreuses applications à hautes valeurs ajoutées, tel que les matériaux à usage médical (sutures, broches, prothèses chirurgicales...) ou à usage pharmaceutique (matrice à libération contrôlée de principe actif...), et doivent désormais investir d'autres domaines tels que l'automobile, le bâtiment ou l'emballage (qui est un des secteurs les plus demandeurs de matière plastique) afin de remplacer les polymères à hauts tonnages industriels (polyéthylène PE, poly(chlorure de vinyle) PVC, poly(éthylène téréphtalate) PET...).

L'utilisation accrue des matières plastiques engendre une importante quantité de déchets qui demande à être traitée. Il existe différentes manières pour procéder au traitement de ces déchets : le recyclage, l'incinération ou l'enfouissement en décharges, chacune de ces méthodes se trouve limitée par différents problèmes qu'ils soient techniques, environnementaux, économiques ou sociétaux.

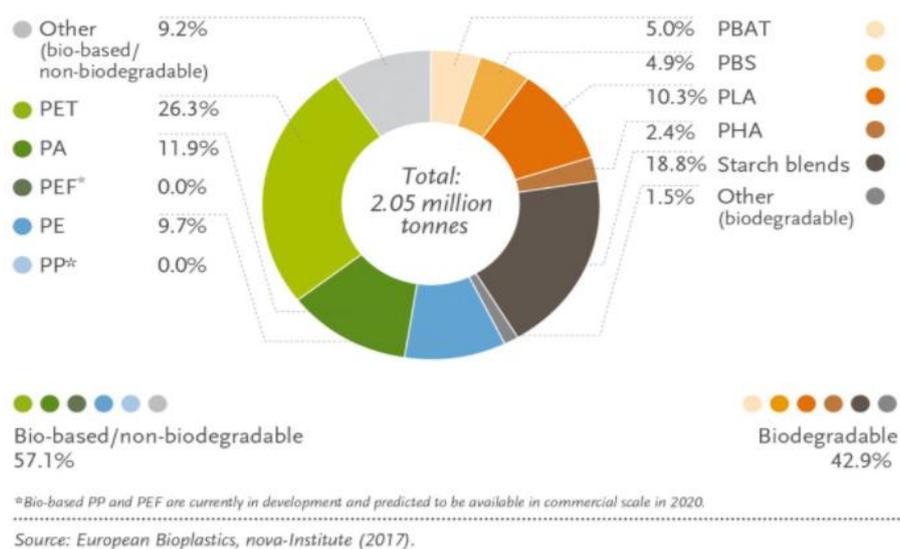
Dans cette optique, l'utilisation des polymères biodégradables semblent être la solution la plus prometteuse pour faire face à ces nombreux inconvénients notamment le défi écologique qui devient l'une des préoccupations majeures de toutes les sociétés du monde car la préservation de la planète et de la biodiversité est primordiale afin de garantir un environnement sain pour les générations futures.

Cependant, les propriétés des polymères biodégradables doivent être améliorées afin d'élargir et diversifier leur domaines d'applications et pour cela le recours aux composites et nanocomposites biodégradables est une voie vers cet objectif. En effet, l'ajout de charges minérales ou organiques dans les matrices biodégradables permet de moduler leurs propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques, et élargir ainsi leurs champs d'utilisations.

#### I.2. Les 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, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement la convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse. Différentes sources peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. La source peut être végétale ou

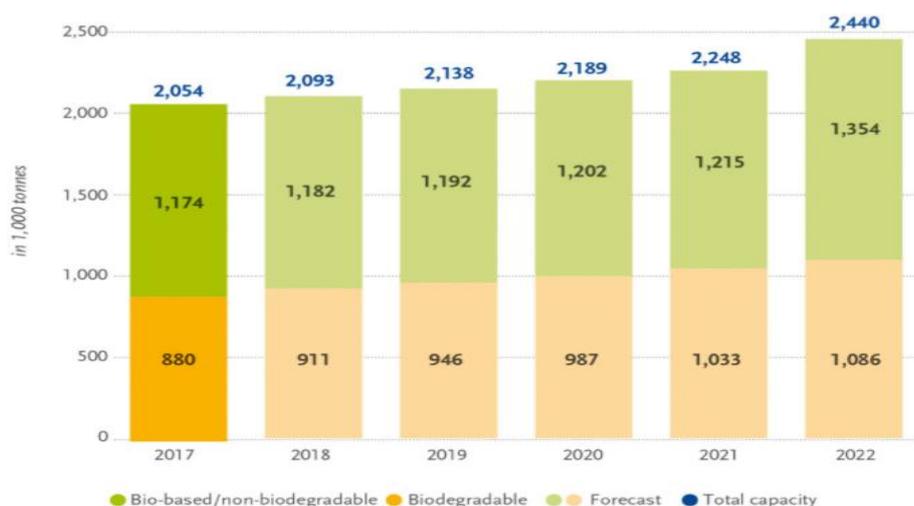
animale. Le terme polymère biodégradable s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère (PLA). La figure I.1 montre la production mondiale par type de polymère qu'il soit biodégradable ou non biodégradable (mais bio-sourcé).



**Figure.I.1** : Taux de production mondiale par type de matériaux. [1]

Le marché mondial des biopolymères est en croissance, même si la production de ces matériaux ne représente que 0,10 % du total des plastiques produits dans le monde. Leur production annuelle devrait passer d'environ 2 millions de tonnes en 2017 à environ 2.4 millions de tonnes en 2022 (**Figure I.2**).

Au vu des prévisions énoncées, il est évident que ces bioplastiques biodégradables ne pourront à court et moyen terme remplacer l'ensemble des polymères utilisés au quotidien.



**Figure I.2** : Production des bioplastiques [1]

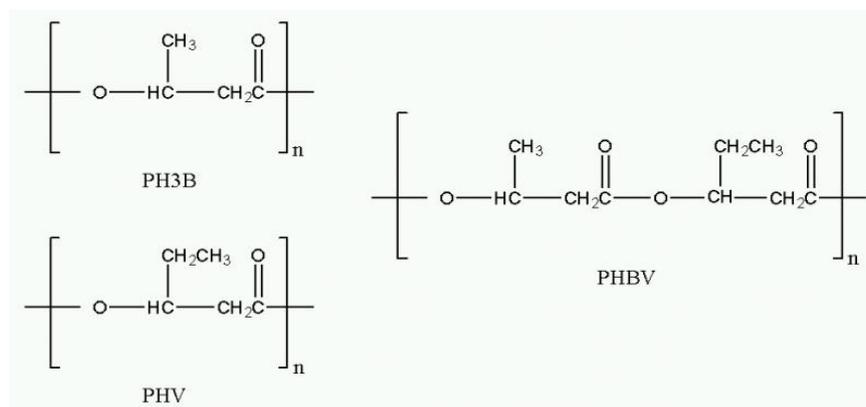
### **I.3. Les poly(hydroxyalcanoates)**

Les poly(hydroxyalcanoates) produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire [2], ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces polymères, qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoigne, sont sensibles à la dégradation par les microbes: les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone.

Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHA. Le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que polyester thermoplastique biodégradable. Ce polyester fut commercialisé au début des années 1980. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à une plus grande échelle. Ces polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de biosynthèse [3]. Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

- **Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)**

Le PHBV, fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité et sa biocompatibilité [4]. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ses deux monomères. L'acide 3-hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation de la cristallinité qui se traduit par : une augmentation de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, et de la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [5].



**Figure I.3 :** Structure chimique de PHBV

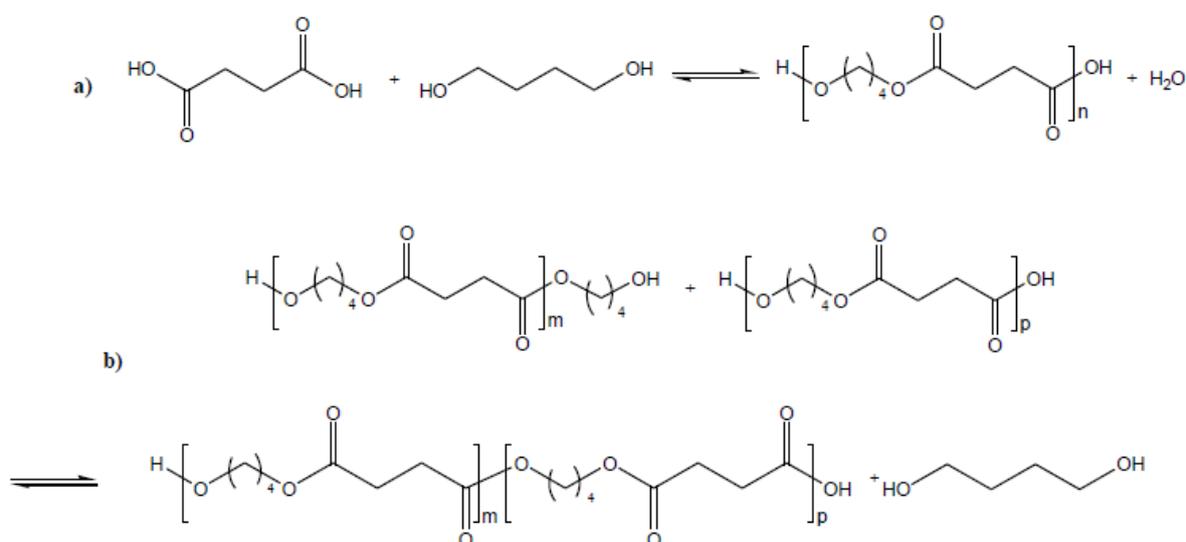
Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser ce polymère pour la confection d'une multitude d'objets pour des applications industrielles. En effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner [6]. Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant sa fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant [7]. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour [8]. De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester) [9]. Ces auteurs ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours de la mise en oeuvre est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes produite exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes (**Figure I.4**), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position



produire 3000 t/an. Différentes voies de synthèse peuvent être envisagées pour produire du PBS, dont les principales sont abordées ci-après.

### I.4.1.a. Polymérisation par réaction directe entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol

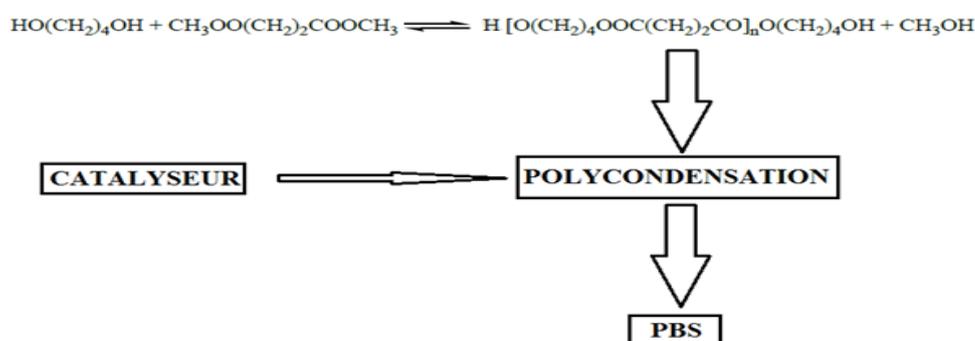
La polycondensation directe est une méthode basée sur des quantités stoechiométriques d'acide succinique et de butane-1,4-diol en présence de catalyseur. La polymérisation directe peut être effectuée de deux manières : i) polymérisation en masse (voie fondue) de l'acide succinique et du butanediol, ii) polymérisation en solution (voie solution) des deux réactifs. Les catalyseurs utilisés pour la synthèse du PBS sont en majorité à base de titane qui est un métal reconnu pour sa grande activité catalytique pour la synthèse des polyesters [14].



**Figure.I.6** : Synthèse du PBS par réaction directe par a) estérification puis par b) transestérification.

### I.4.1.b. Polymérisation par transestérification

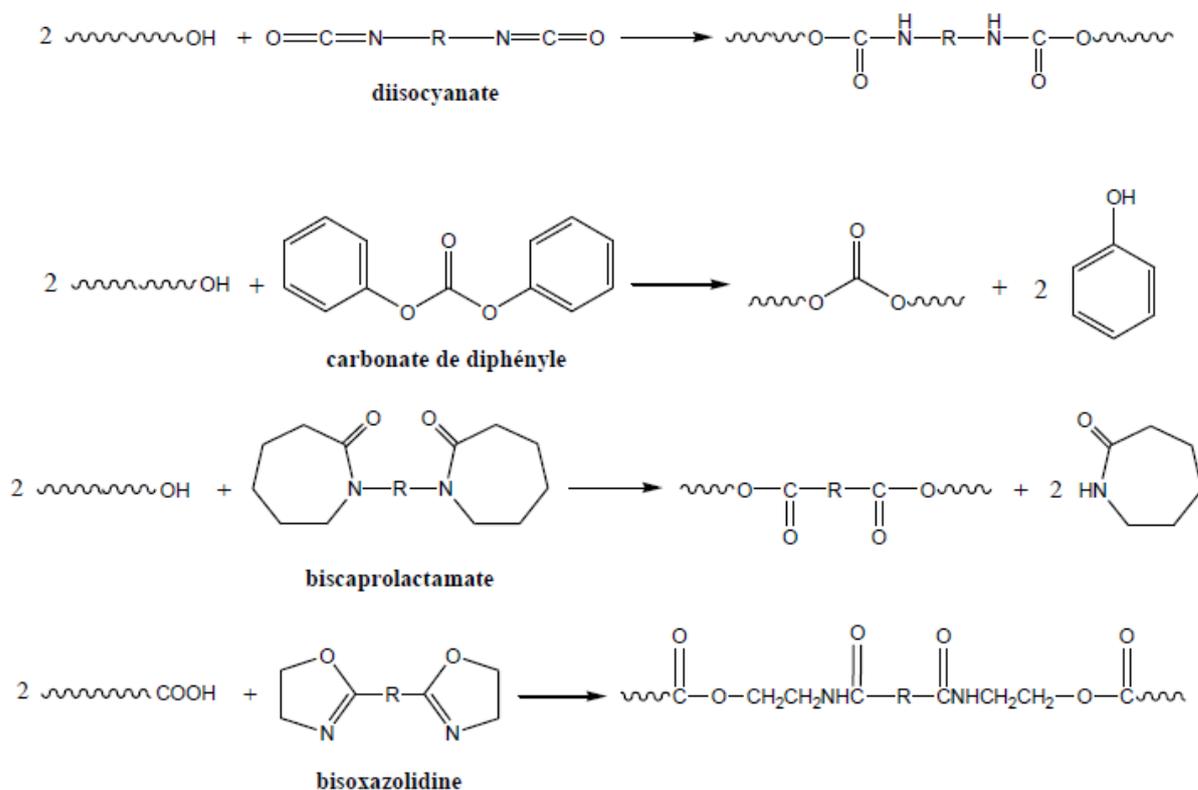
La transestérification implique une réaction entre le succinate de diméthyle et le butandiol en présence de catalyseur suivi d'une polycondensation en masse ou en solution [15].



**Figure.I.7** : transestérification entre le butandiol et le diméthylester de l'acide succinique.

### I.4.1.c. polymérisation par polycondensation directe et extension de chaînes

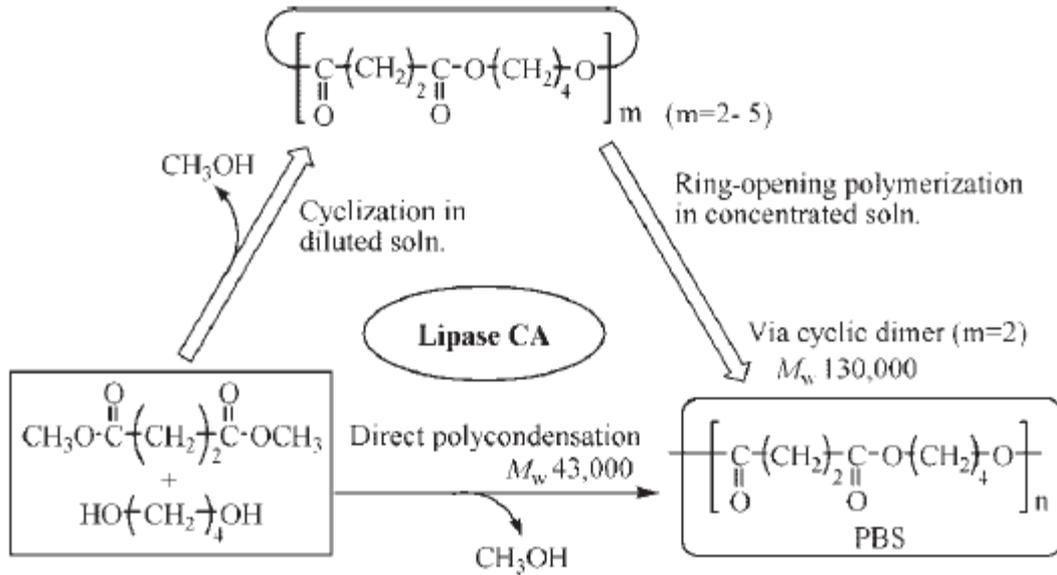
La polymérisation par couplage de chaînes est une autre méthode qui permet de produire des PBS de haute masse molaire. Comparée à la polymérisation par réaction directe entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol, une étape supplémentaire est nécessaire pour améliorer la masse molaire du PBS. Idéalement, l'extendeur de chaînes reliera deux prépolymères ou plus (pour les PBS ramifiés ou branchés) fonctionnalisés en bouts de chaîne par des fonctions acide ou hydroxyle [16]. Il existe différents extendeurs de chaînes pour avoir un PBS de haut poids moléculaire (**Figure.I.8**)



**Figure.I.8** : Molécules bifonctionnelles utilisées pour le couplage de chaînes de PBS.

### I.4.1.d. Polymérisation du PBS par voie enzymatique

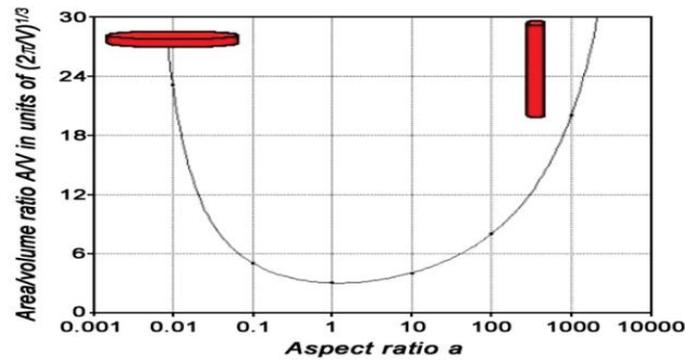
Le PBS peut être synthétisé en utilisant des lipases (**Figure.I.9**), la lipase est un catalyseur renouvelable avec une très forte activité catalytique [17]. Ce procédé permet de travailler dans des conditions plus douces que les méthodes décrites précédemment et évite également la présence des résidus, issus des catalyseurs, dans le produit final.



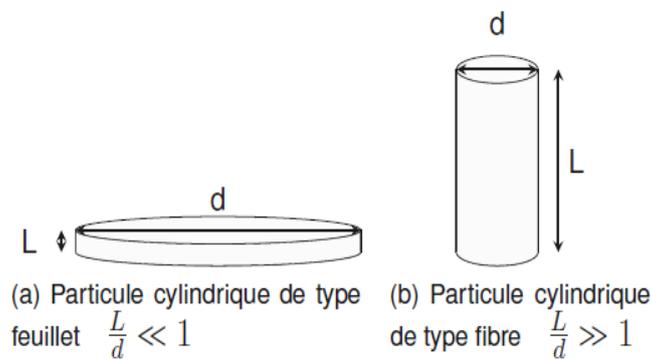
**Figure.I.9** : Schématisation des deux voies adoptées par Sugihara et al. [17] pour la synthèse du PBS par voie enzymatique.

### I.5. Nanocharge de type sépiolite

Parmi l'abondante littérature consacrée aux nanocomposites polymère/argile, une majeure partie s'est concentrée sur les silicates lamellaires et notamment sur la montmorillonite. Cependant, la préparation de nanocomposites homogènes est sérieusement limitée par la forte propension qu'ont les feuillets à s'agglomérer (difficile d'obtenir une structure exfoliée), du fait de leur surface de contact très importante [18]. FISCHER [18] montre que pour des facteurs de forme identique ( $a = \frac{L}{D}$ ) les nanofibres sont plus faciles à disperser que les feuillets, du fait de leur surface de contact relativement faible, comparativement à celle des nanofeuillets. De plus, le renforcement potentiel par des fibres est, pour un composite unidirectionnel, théoriquement plus important que celui que pourraient apporter des feuillets [19].



**Figure.I.10** : Rapport aire sur volume ( $\frac{A}{V}$ ) en fonction du facteur de forme  $a$  ( $a = \frac{L}{d}$ ) pour des particules cylindriques d’après FISCHER [18].

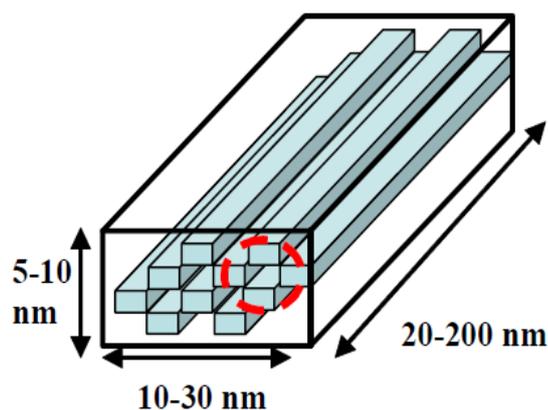


**Figure.I.11** : Particules cylindriques de type feuillet et fibre

On distingue deux types de minéraux argileux fibreux:

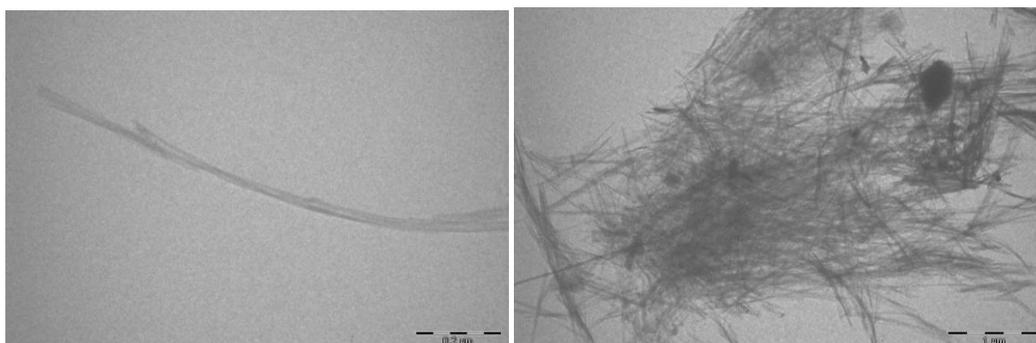
- la sépiolite au sein de laquelle les particules ont la forme de fibres flexibles.
- la palygorskite (appelée aussi attapulgite) dans laquelle les particules ont la forme d’aiguilles rigides.

La sépiolite est un silicate naturel de magnésium hydraté qui appartient au groupe des phyllosilicates comme beaucoup d’argiles. Sa structure est de type :  $Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 6(H_2O)$  [20]. L’élément de base de la sépiolite est constitué de deux couches d’unités tétraédriques de silice, unies à une couche octaédrique de magnésium par des atomes d’oxygène. Cette structure particulière fournit des canaux intercrystallins de direction longitudinale (**Fig. II.4**), dans lesquels de nombreux types de fluide peuvent pénétrer, d’où l’intérêt de ce support pour différentes applications demandant une absorption de tels fluides. Cette particularité offre donc une surface spécifique très importante [21].



**Figure.I.12** : Structure des canaux intercrystallins de la sépiolite.

Les caractéristiques moyennes d'une fibre de sépiolite sont une surface spécifique de 200 à 300 m<sup>2</sup>/g, une longueur allant de 20 à 200 nm, une largeur de 10 à 30 nm et une épaisseur de 5 à 10 nm. Initialement, la sépiolite se trouve sous forme d'amas contenant plusieurs dizaines voire centaines d'unités (**Fig. II.5**) [22].



**Figure.I.13**,: Microscopie MET de fibres de sépiolite (échelle 0.2 µm) et d'amas (échelle 1 µm) [22].

## I.6. Mélanges des polymères

Le mélange de polymères est un concept qui implique le mélange de deux polymères ou plus pour obtenir des propriétés désirées ou optimisées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de nouveaux modes de polymérisation [23]. Les propriétés des mélanges dépendent de plusieurs paramètres. Souvent la miscibilité des constituants n'est pas forcément recherchée car la plupart des polymères sont non miscibles. Dans ce-cas-là, le terme adéquat est compatibilité et beaucoup de travaux de recherche sont consacrés pour améliorer la compatibilité entre les constituants du mélange.

### I.6.1. Morphologie des mélanges polymères

De par leur nature macromoléculaire, la plupart des polymères sont immiscibles. Ainsi, le mélange de deux polymères donne un système hétérogène avec deux phases distinctes car la miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique gouvernée par l'énergie libre de mélange,  $\Delta G_m$  qui est définie comme :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m.$$

$\Delta H_m$  étant l'enthalpie de mélange,  $T$  la température et  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange. Un mélange miscible est un système homogène vérifiant l'inéquation suivante :  $\Delta G_m < 0$ .

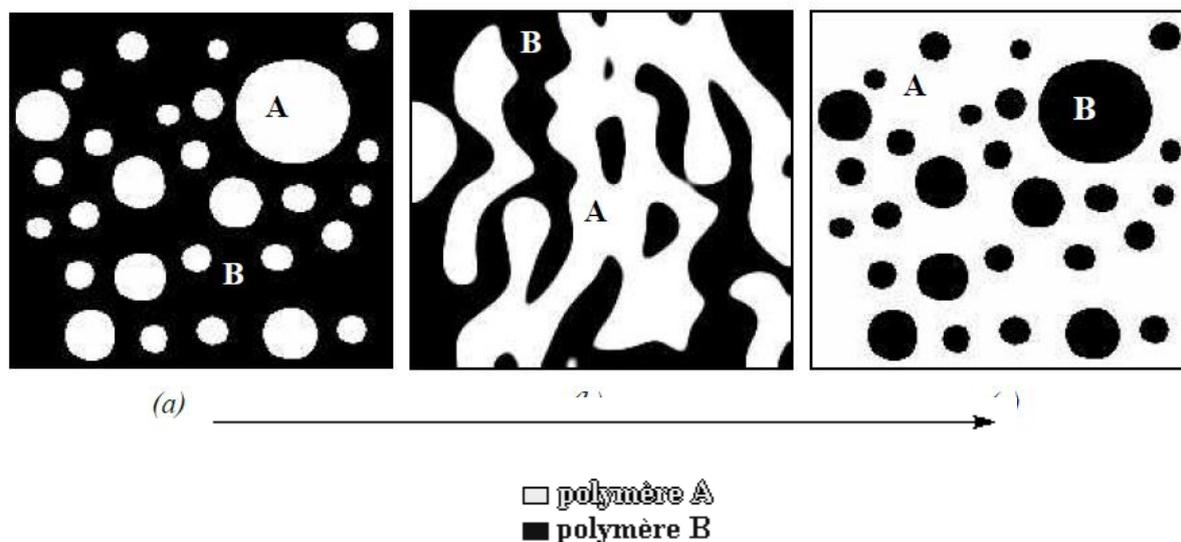
En général, la morphologie de ces mélanges multiphasés dépend fortement de leur composition, des propriétés viscoélastiques de chaque constituant, de la tension interfaciale entre les phases et des conditions de mélange.

Aux faibles concentrations, ces mélanges présentent une morphologie constituée d'inclusions (la phase dispersée) contenues dans une matrice (la phase continue). Selon les conditions de mélangeage de l'ensemble {matrice + inclusions}, les inclusions peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou fibrillaire.

Les mélanges binaires de polymères présentent globalement deux types de morphologie: phase dispersée dans matrice ou co-continuité. A mesure que la quantité de phase dispersée augmente au-dessus du seuil de percolation, la continuité de la phase dispersée augmente et atteint une région de co-continuité. La co-continuité dans un système A/B peut être définie comme une gamme de concentration où chaque phase est continue.

Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont résumées sur les illustrations de la **Figure I.14**. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères A et B pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- Une morphologie particulaire où le polymère B est dispersé au sein du polymère A
- Une morphologie co-continue où les deux phases sont interconnectées
- Une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère A dans le polymère B.



**Figure.I.14:** Selon les paramètres rhéologiques et les fractions volumiques des composants A et B, la phase A est dispersée (a), les phases A et B sont co-continues (b) ou la phase A est continue (c).

### I.6.2. Compatibilisation des mélanges de polymères

Cette compatibilisation peut se faire par un procédé physique ou chimique, ce qui permet de modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, et d'obtenir une bonne stabilité des phases (en évitant la séparation des constituants du mélange). A travers la compatibilisation les objectifs recherchés sont : la diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion (mouillage), la stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du mélange et l'augmentation de l'adhésion interfaciale entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange. La compatibilité des mélanges peut être obtenue par différents procédés :

- Addition d'autres polymères et/ou charges (non réactive),
- Réseaux de polymères interpénétrés (IPN),
- Addition de copolymère séquencé / copolymérisation partielle, ou
- Extrusion réactive in situ.

### I.7. Les mélanges PHBV/PBS

Les premiers travaux portant sur les mélanges PHBV/PBS se sont focalisés sur l'étude de la miscibilité et de la cristallinité.

En 2003, **Qiu et al.** [24] ont étudié la miscibilité et la cristallisation des mélanges PHBV/PBS préparés par voie solvant à partir d'une solution de chloroforme à température ambiante. D'après leurs analyses en DSC, les mélanges PHBV/PBS ne présentent qu'une seule température de transition vitreuse aux alentours de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  relative au PBS. Cependant, la  $T_g$  du PHBV n'est pas visible dans le mélange car elle est masquée par la cristallisation froide du PBS dans les mélanges PHBV/PBS. En effet, les mélanges présentent deux température de fusion distinctes ce qui indique que les deux polymères soient immiscibles. Par ailleurs, pour le mélange PHBV/PBS de composition 20/80, la température de cristallisation du PHBV n'est pas détectée et cela est expliqué par le fait que la cristallisation du PHBV est gênée par la forte présence du PBS (80 % en masse). Les auteurs ont également montré que l'ajout de PBS diminue le taux de cristallinité du PHBV.

**En 2009, Zhu et al.** [25] ont étudié la miscibilité, la cristallisation, la morphologie, les propriétés thermiques ainsi que les propriétés mécaniques des mélanges de poly (3-hydroxybutyrate co-4-hydroxybutyrate) (P3/4HB) et de PBS réalisés par voie solvant. Les auteurs ont constaté que bien que les deux polymères sont immiscibles, les mélanges contenant moins de 30 % en masse de PBS présentent une meilleure compatibilité. Ils ont également montré que le taux de cristallinité du P3/4HB et du PBS augmente dans les mélanges (P3/4HB)/PBS et que l'ajout du PBS améliore la stabilité thermique du (P3/4HB). La présence du PBS à moins de 30 % en masse permet d'améliorer les propriétés mécaniques du (P3/4HB). Par exemple, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture présentent un maximum pour les compositions à 5 et 10 % en masse de PBS avec une augmentation estimée à 60-80 % et 20 %, respectivement, en les comparant au P3/4HB.

**Piming Ma et al.** [26,27] ont mélangé du PHBV (ou du PHB) et du PBS à l'état fondu dans un mélangeur interne. Une compatibilisation in-situ du mélange PHBV/PBS (80/20) a été réalisée en incorporant du dicumyle de peroxyde (DCP) comme initiateur de radicaux à différents taux (0-1 %). Ces auteurs ont constaté que l'ajout de 0,5 % en masse de DCP provoque une diminution de la taille des nodules de PBS dans le mélange de composition 80/20 et une amélioration de l'adhésion interfaciale et des propriétés mécaniques des mélanges polymères. L'ajout de DCP provoque une augmentation de l'allongement à la rupture, qui passe d'environ 8% pour le PHBV/PBS de composition 80/20 à environ 400 % en présence de 0,5 % de DCP. Afin de vérifier la formation de copolymère réticulé PHBV-g-PBS, les auteurs ont effectué des mesures du taux de gel en fonction du taux de DCP. Les résultats ont montré que pour un taux de DCP fixé à 0,5 %, la formation de la fraction gélifiée

est proportionnelle aux taux de PBS dans les mélanges et qui atteint 25 % en masse pour 50 % de PBS. Ces résultats montrent que le PBS est plus réactif avec le peroxyde.

En 2012, **Zhang et al.** [28] ont étudié la miscibilité, la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges ternaires PHBV/PLA/PBS préparés par voie fondue dans une mini-extrudeuse. Les auteurs ont montré que les mélanges à base de PLA/PHBV/PBS présentent un allongement à la rupture plus élevé que les polymères seuls ou en mélanges binaires. Une amélioration de la ténacité et de la rigidité des mélanges ternaires avec le PHBV comme matrice a également été notée. Les analyses viscoélastiques en DMA suggèrent une certaine miscibilité entre le PHBV et le PLA, tandis que ces derniers présentent une compatibilité limitée avec le PBS. Les mélanges ternaires avec le PHBV comme matrice présentent une meilleure stabilité thermique.

**Phua et al.** [29] ont étudié les propriétés mécaniques et thermiques des mélanges PHBV/PBS préparés par voie fondue dans un mélangeur interne. Les résultats ont montré une augmentation du module de conservation des mélanges PHBV/PBS comparé à celui du PBS pur. L'allongement à la rupture des mélanges est largement supérieur à celui du PHBV pur. Ceci indique que le mélange du PHBV avec du PBS permet d'obtenir des propriétés supérieures à celles des deux polymères de base. En ce qui concerne la stabilité thermique du PHBV, celle-ci est améliorée avec l'ajout du PBS.

**Kennouche et al** [30] ont étudié les mélanges de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et de poly (butylène succinate) (PBS) à différents rapports pondéraux (80/20, 50/50 et 20/80) ainsi que les nanocomposites PHBV/PBS/nanotubes d'halloysite. Des morphologies typiques co-continues et nodulaires ont été obtenues avec les mélanges. Ensuite ils ont étudié l'effet de l'agent de compatibilisant PHBV greffé anhydride maléique (PHBV-g-MA) et de l'halloysite (HNT) sur la microstructure nodulaire et les propriétés thermiques des nanocomposites PHBV/PBS/HNT. Les clichés MEB ont montré une dispersion améliorée des nodules de PBS dans les mélanges immiscibles PHBV/PBS 80/20, en raison de l'effet de diffusion qu'ont joué les chaînes de PHBV-g-MA à l'interface PHBV/PBS. L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie par flux de combustion par pyrolyse ont montré une meilleure stabilité thermique et une réaction au feu du PHBV dans les mélanges PHBV/PBS par rapport au PHBV seul. L'incorporation de HNT dans les mélanges diminue leur stabilité thermique, mais améliore significativement la réaction au feu.

## **I.8. Conclusion**

Les polymères biodégradables sont de plus en plus pris en compte, mais l'application de ces polymères est limitée en raison de leur rapport qualité/prix insatisfaisant. Dans le cas du PHBV et du PBS, en raison de leurs caractéristiques et de leurs prix relativement élevé, les deux polymères ne peuvent toujours pas satisfaire aux exigences pour des applications étendues. Dans cette thèse, le mélange est choisi comme approche pour améliorer les propriétés de ces matériaux. La maîtrise de la morphologie et l'amélioration des propriétés interfaciales sont d'une importance capitale dans les mélanges de polymères car la plupart des mélanges sont non miscibles. L'ajout de nanocharges minérales pour l'obtention de bionanocomposites permet d'améliorer certaines propriétés des polymères biodégradables, dans ce chapitre on a vu l'avantage qu'ont les argiles fibreuses sur les argiles lamellaires d'où le choix opportun de la sépiolite comme renfort dans cette étude. Il existe plusieurs stratégies de compatibilisation qui sont appliquées sur différents mélanges de polymères biodégradables. Un nombre important d'études est consacré aux effets de la compatibilisation et son influence sur les propriétés des mélanges. Cette veille bibliographique a montré que peu d'études ont été consacrées aux mélanges PHBV/PBS et certaines propriétés ont été peu explorées ou restent encore inexplicées. Dans cette thèse, on tentera d'approfondir la connaissance de ce mélange très prometteur en adoptant une nouvelle stratégie de compatibilisation.

**I.9. Références bibliographiques**

- [1] Bioplastics market data, European-bioplastics, [Http://www.europeanbioplastics.Org/market/](http://www.europeanbioplastics.org/market/). (2017).
- [2] P. Lemechko, A. Chikh, I. Zembouai, L.F. Magali, A. Elain, M. Kaci, S. Bruzard, Les polyhydroxyalcanoates : De la biomasse au matériau, GFP. (2017).
- [3] P. Lemechko, A. Elain, M. Le Fellic, S. Bruzard, Biosynthèse de polyhydroxyalcanoates à partir d'effluents industriels et de bactéries marines, GFP. (2016).
- [4] A. Elain, A. Le Grand, Y.-M. Corre, M. Le Fellic, N. Hachet, S. Bruzard V. Le Tilly, et al., Valorisation of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates (PHA) production, *Ind. Crops Prod.* 80 (2016) 1–5.
- [5] K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Synthesis , structure and properties of polyhydroxyalkanoates : biological polyesters, 25 (2000) 1503–1555.
- [6] L. Shen, J. Haufe, M.K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, The Netherlands. (2009).
- [7] L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1601–1608.
- [8] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 523–545.
- [9] Q.S. Liu, M.F. Zhu, W.H. Wu, Z.Y. Qin, Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 18–24.
- [10] M.C. Sin, S.N. Gan, M.S.M. Annuar, I.K.P. Tan, Thermodegradation of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates) produced by *Pseudomonas putida* from oleic acid, *Polym. Degrad. Stab.* (2010).
- [11] S.S. Ray, M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 962–1079.
- [12] L. Averous, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, Elsevier, 2013.
- [13] J. Xu, B. Guo, Poly ( butylene succinate ) and its copolymers : Research ,development and industrialization, *Biotechnol J.* 5 (2010) 1149–1163.
- [14] N. Jacquél, F. Freyermouth, A. Rousseau, J.P. Pascault, P. Fuertes, Synthesis and

- Properties of Poly ( butylene succinate ): Efficiency of Different Transesterification Catalysts, *J. Polym. Sci. PART A Polym. Chem.* (2011) 5301–5312.
- [15] V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, C. Panayiotou, Biodegradable aliphatic polyesters . Part I . Properties and biodegradation of poly ( butylene succinate-co -butylene adipate ), *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 367–376.
- [16] T. Fujimaki, Processability and properties of aliphatic polyesters , “ BIONOLLE ”, synthesized by polycondensation reaction, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 209–214.
- [17] S. Sugihara, K. Toshima, S. Matsumura, New Strategy for Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly ( butylene succinate ) via Cyclic Oligomers, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 203–207.
- [18] H. Fischer, Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, *Mater. Sci. Eng. C.* (2003) 763–772.
- [19] M. A. van ES, Polymer-clay nanocomposites: the importance of particle dimensions. Thèse de doctorat, Delft Univ. (2001) 38–40.
- [20] A. ÁLVAREZ : Sepiolite: Properties and uses. In A. SINGER et E. GALÀN, éditeurs : *Palygorskite — Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*, volume 37 de *Developments in Sedimentology*, (1984) 253–287.
- [21] A. ÁLVAREZ, J. SANTARÉN et A. Esteban-Cubillo coll. : Chap. 12 – Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In E. GALÀN et A. SINGER, éditeurs : *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*, volume 3 de *Developments in Clay Science*, (2011) 281–298.
- [22] E. RUIZ-HITZKY : Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 86–91.
- [23] Koning, C. Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 707–723.
- [24] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide), *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 2799–2806.
- [25] W. Zhu, X. Wang, X. Chen, K. Xu, Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/ poly(butylene succinate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* (2009).
- [26] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang, Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromol. Mater. Eng.* (2012).

- 
- [27] P. Ma, X. Cai, W. Wang, F. Duan, D. Shi, P.J. Lemstra, Crystallization Behavior of Partially Crosslinked Poly ( b -hydroxyalkonates )/ Poly ( butylene succinate ) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–8.
- [28] K. Zhang, A.K. Mohanty, M. Misra, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 3091–3101.
- [29] Y.J. Phua, A. Pegoretti, T.M. Araujo, Z.A.M. Ishak, Mechanical and thermal properties of poly ( butylene succinate )/ poly ( 3- hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate ) biodegradable blends, *J Appl Polym Sci.* 132 (2015) 1–10.
- [30] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J.C. Quantin, A.S. Caro-Bretelle, C. Delaite, et al., Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 75 (2016) 142–162.

## CHAPITRE II

## Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux, les procédures ainsi que les diverses techniques de caractérisation utilisées. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés sont fournies, suivies par la présentation des méthodes de mise en œuvre des échantillons à base de mélanges et des nanocomposites. Enfin, les techniques de caractérisation des différents échantillons élaborés sont décrites en détails.

## II.1. Matières premières

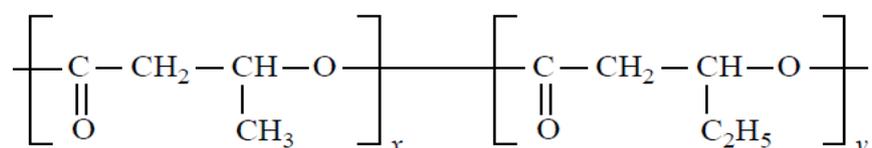
## II.1.1. Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

La matrice utilisée est le copolymère Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) commercialisé par la société Tianan Biologic Material (Chine) sous le nom Enmat® Y100P, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le **tableau II.1** :

**Tableau II.1** : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000P (données Tianan)

Propriétés	Valeurs
Densité	1,25
Température de fusion	165-175°C
Température de dégradation	200°C
Température de transition vitreuse	5°C
Indice de fluidité [190°C / 2,16 kg]	15 à 30 g/10 min

La structure chimique du PHBV est présentée en **Figure II.1**



**Figure II.1** : Structure chimique du PHBV.

## II.1.2. Le poly(butylène succinate) (PBS)

Le PBS utilisé est fourni en granulés de couleur blanche par Showa Denko K.K. (Japan) sous l'appellation commerciale Bionolle 1903MD. Les principales caractéristiques physicochimiques du PBS données par le fournisseur sont regroupées dans le **tableau II.2**

**Tableau II.2** : Principales caractéristiques physicochimiques du PBS (Bionolle 1903MD)

Propriétés	Valeurs
Taux de cristallinité	35-45 %
Température de fusion	114 °C
Température de transition vitreuse	-32 °C
Densité	1,26
Allongement à la rupture	660%

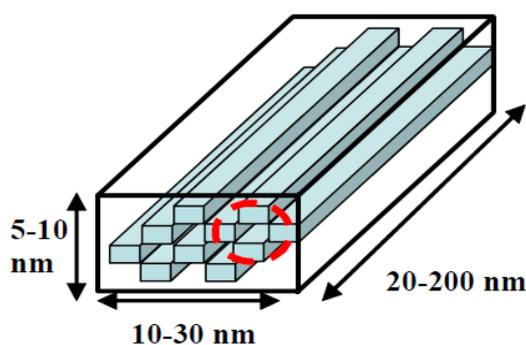
### II.1.3. La sépiolite

La nanocharge minérale utilisée est la sépiolite commercialisée par la société Tolsa, S.A (Espagne) sous le nom PANGEL S9. La sépiolite est un silicate de magnésium hydraté, de formule  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{O}_{30}(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et elle fait partie du groupe des phyllosilicates. Les caractéristiques de la sépiolite sont regroupées ans le **tableau II.3** :

**Tableau II.3** Caractéristiques d'une fibre de la sépiolite PANGEL S9

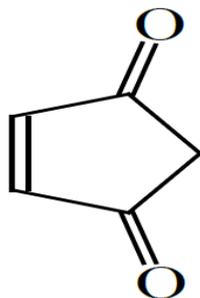
Propriétés	Valeurs
Surface spécifique	200 m <sup>2</sup> /g
Longueur	0.2-4 μm
Largeur	10-30 nm
Epaisseur	5-10 nm
Capacité d'échange cationique	20-40 meq/100g

Les dimensions de l'élément de base de la sépiolite et la structure des canaux intercrystallins sont représentées dans la **Figure II.2**.

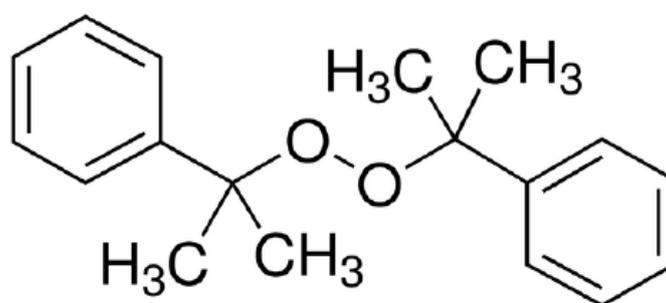
**Figure II.2** : Dimensions de l'élément de base de la sépiolite [2]

### II.1.4. Anhydride maléique (AM) et Peroxyde de dicumyle (DCP)

L'anhydride maléique et le peroxyde de dicumyle utilisés dans cette étude sont commercialisés par Sigma-Aldrich. Les structures chimiques de l'anhydride maléique et du peroxyde de dicumyle sont représentées dans la **figure II.3** et la **figure II.4** respectivement.



**Figure II.3** : Structure chimique de l'anhydride maléique (AM)



**Figure II.4** : Structure chimique de peroxyde de dicumyle (DCP)

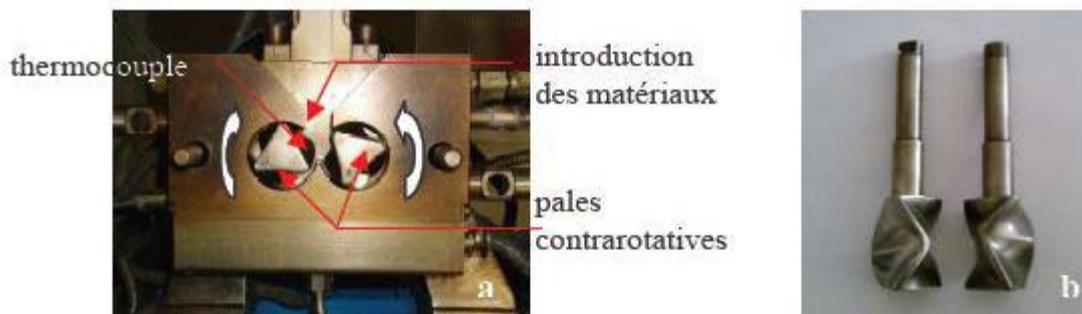
## II.2. Procédés de mise en œuvre

Pour la préparation des échantillons, plusieurs étapes de transformations ont été menées telles que la réalisation des mélanges PHBV/PBS par voie « fondu » dans un mélangeur interne, le broyage des extrudats, et la mise en forme des granulés par moulage par compression ou par injection. Nous présentons dans cette partie les différents procédés de mélange et de mise en forme utilisés.

### II.2.1. Mélangeur interne

Le mélangeur interne de type Brabender (Plasti-corder, Brabender W 50 EHT) a été utilisé dans la préparation des mélanges de PHBV/PLA selon les compositions rapportées en **Tableau II.6**. Il a été aussi employé pour la préparation de mélanges nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite en absence et en présence du PHBV-g-AM utilisé comme agent compatibilisant. Comme illustré en **Figure II.5**, le malaxeur possède une chambre de malaxage (**Figure II.5a**) et deux rotors contrarotatifs (**Figure II.5b**). Ce réacteur isochore permet d'imposer un malaxage de type tangentiel à une vitesse de cisaillement donnée. Cet

appareil permet également de mesurer la température de la matière ainsi que le couple moteur exercé par le fluide sur les pales du rotor. Les principales caractéristiques du mélangeur interne sont présentées dans le **Tableau II.5** :



**Figure II.5** : Mélangeur interne – (a) chambre de malaxage (b) Pales contra-rotatives du mélangeur interne.

**Tableau II.4** : Caractéristiques du Brabender W 50 EHT

Volume de la chambre	55 cm <sup>3</sup>
Masse de l'échantillon	40-70 g
Couple maximum	200N.m
Température maximal	500°C

### Mode opératoire :

#### Préparation de mélanges PHBV/PBS

Les granulés de PHBV et PBS sont préalablement étuvés pendant 24 heures à 60°C afin de diminuer au maximum le taux d'humidité. Les deux polymères sont ensuite pesés préalablement selon les compositions massiques présentées en **Tableau II.5** puis, mélangés manuellement avant d'être incorporés dans le mélangeur interne. La chambre et les pales du mélangeur sont mises en rotation. Une fois le mélange terminé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu à l'aide de spatules avant de la refroidir à température ambiante. Le mélange est broyé. Pour éviter toute contamination, la chambre et les rotors sont nettoyés avant de préparer de nouveaux échantillons. Les différents paramètres ajustables sont la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange qui sont fixés comme suit : 180°C, 50 tr/min et 8 min, respectivement.

**Tableau II.6:** Code et composition des mélanges PHBV/PLA.

Composition	Code
PHBV: 100% en masse	PHBV
PBS: 100% en masse	PBS
PHBV: 75% et PBS: 25% en masse	75/25
PHBV: 50% et PBS: 50% en masse	50/50

### Procédé de synthèse de PHBV-g-MA

Le greffage de l'AM sur le PHBV a été réalisé selon le procédé décrit par Salim et al. [3]. Le PHBV-g-MA a été préparé par voie « fondu » à 180°C dans un mélangeur interne en mélangeant 48,5 g de PHBV avec 1,5 g d'AM et 0,75 g de peroxyde de dicumyle. La vitesse du rotor a été fixée initialement à 30 tr/min pendant 3 min, puis portée progressivement à 40 tr/min pendant 5 min quand l'AM et le dicumyle de peroxyde ont été ajoutés. Enfin, les échantillons ont été récupérés et séchés sous vide à 100°C pour éliminer l'AM en excès.

### Préparation des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite

La nanocharge minérale et les granulés de PHBV et PBS sont préalablement étuvés sous vide à 60°C pendant 24 h avant toute transformation. Différentes formulations à base de PHBV/PBS sont mélangées manuellement. Ensuite la sépiolite est ajoutée au mélange à des concentrations de 5 % en masse. Les échantillons de nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite compatibilisés ont été préparés en ajoutant 5% en masse de PHBV-g-MA.

Les paramètres opératoires sont la température de la chambre, la vitesse de rotation et le temps de mélange qui sont fixés comme suit : 180°C, 50 tr/min et 8 min, respectivement.

### **II.2.2. Extrusion mono-vis**

Pour étudier l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur les propriétés des matériaux, une extrudeuse mono-vis de type Brabender OHG Duisburg, illustrée en **Figure II.6** a été utilisée.



**Figure II.6** : Extrudeuse mono-vis Brabender OHG Duisburg-Allemagne.

Les granulés de PHBV et de PBS préalablement étuvés à 60°C pendant 24 h sont mélangés manuellement en tenant compte des compositions rapportées en **Tableau II.6** avant d'être introduits dans une extrudeuse mono-vis ayant le profil de températures suivant : 175, 180, 180 et 180 °C et une vitesse de rotation de 30 tr/min. Après refroidissement à l'air libre, les extrudats sont broyés et les granulés sont réintroduits de nouveau dans l'extrudeuse. Six passages ont été réalisés sur des échantillons de formulations à base de PHBV, du PBS et du mélange PHBV/PBS : 50/50. Les changements dans la structure chimique, la morphologie et les propriétés physiques induits par le recyclage ont été évalués par plusieurs techniques d'analyses.

### **II.2.3. Préparation des éprouvettes par moulage par injection**

Une presse à injection plastique de type Battenfeld HM 80-210 S Unilog B6, présentée en **Figure II.7** a été utilisée pour préparer des éprouvettes pour des tests mécaniques de traction et des barreaux de choc après chaque cycle d'extrusion. La presse à injection possède une force de fermeture de 55 tonnes. Un moule a été spécialement conçu pour la réalisation de barreaux de type ISO 179 (80 mm de longueur, 10 mm de largeur et 4 mm d'épaisseur) utilisables pour les essais de choc Charpy.



**Figure II.7** : Presse à injection plastique de type Battenfeld HM 80-210 S Unilog B6.

## **II.2.4. Broyage et compression**

### **II.2.4.1. Broyeur**

Afin de faciliter les étapes ultérieures de mise en forme des mélanges et de granuler les morceaux de polymères issus principalement du mélangeur interne, un broyeur a été utilisé. Il permet d'obtenir des petits granulés d'une taille comprise entre 2 et 5 mm.

### **II.2.4.2. Presse hydraulique**

La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des films pour les tests de perméabilité aux gaz. La presse hydraulique utilisée est manuelle et constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants comme illustré en **Figure II.8**.



**Figure II.8 :** Presse hydraulique de type Daraggon.

Les échantillons préalablement broyés et étuvés sont répartis dans des moules adaptés pour chaque type de caractérisation (discs pour les tests rhéologiques, films pour les tests de perméabilité aux gaz ...), qui sont protégés par un film de Téflon et placés entre deux plaques métalliques à 180°C. Après une phase de préchauffage des plaques de 3 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène, une pression de 100 bars est exercée pendant 3 minutes, puis l'ensemble est refroidi à la température ambiante.

### **II.3. Techniques de caractérisation**

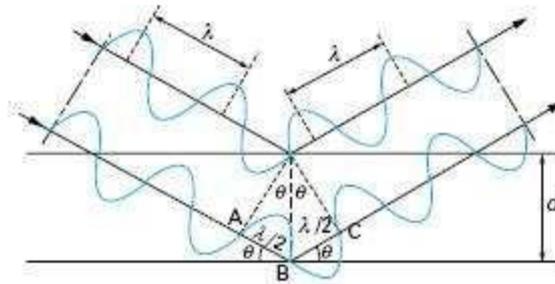
La connaissance détaillée des mélanges PHBV/PLA élaborés nécessite l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les mesures rhéologiques et les tests de perméabilité aux gaz. Les propriétés thermiques et viscoélastiques, le comportement au feu et les propriétés mécaniques des échantillons élaborés ont été étudiés par ATG, DSC, et les tests mécaniques.

La morphologie des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite avec et sans comptabilisant PHBV-g-MA a été analysée par des observations au MEB et des mesures rhéologiques. D'autres techniques analytiques ont été également utilisées pour déterminer les propriétés barrières et les propriétés thermomécaniques des échantillons nanocomposites. Les modifications induites par le recyclage sur la structure, la morphologie, la masse molaire, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PHBV, du PBS et du mélange PHBV/PBS : 50/50 ont été suivies par IRTF, DSC, ATG, MEB et mesures rhéologiques.

### II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

#### Principe

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg (**Figure II.9**) [4].



**Figure II.9** : Principe de la loi de Bragg .

#### Appareillage

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

L'indice de cristallinité ( $\chi_c$ ) est calculé en utilisant la procédure suivante: une ligne de base est faite entre deux points qui sont choisis de telle sorte que tous les pics de diffraction ont un minima à ces points. Le pic amorphe est dessiné arbitrairement avec une ligne reliant les deux points extrêmes minimums de la ligne de base et le minima des pics cristallins. Le rapport de l'aire des pics cristallins sur la surface totale au-dessus de la ligne de base, multiplié par 100 donne la valeur de l'indice cristallinité [5].

### II.3.2. Mesures rhéologiques

#### Principe

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau polymère à l'état fondu. Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement) linéaire ou sinusoïdale, à un taux de cisaillement ou à une fréquence donnée, et enregistrer la force normale et le couple correspondants. Les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité et les modules élastiques et visqueux, qui sont alors fonction de la déformation et de la contrainte appliquées sont alors obtenues. Les propriétés rhéologiques des nanocomposites sont directement reliées à l'état de dispersion des feuillets. Cette méthode d'analyse rend compte de la structure multiéchelles des nanocomposites. Les informations obtenues peuvent également nous permettre, après étalonnage aux moyens d'autres techniques, de qualifier la qualité de l'état d'exfoliation et de dispersion des matériaux analysés. Toutefois, cet outil d'analyse doit être utilisé avec prudence car certains auteurs signalent des changements de morphologies durant l'analyse :

- Sous forte sollicitation, les particules se désorganisent et s'orientent avec le flux de matière.
- Lorsque la sollicitation reste faible, et pendant des temps longs, la structuration des nanocharges évolue vers un état thermodynamiquement plus stable, caractérisé par une augmentation des distances interfoliaires et par la formation d'un réseau percolé de nanocharges.

#### Appareillage

Le comportement rhéologique des mélanges PHBV/PBS obtenus a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre dynamique de cisaillement en rotation (Rheometer Anton Paar MCR 301). Les mors sont de géométrie plan/plan de diamètre 25 mm en mode oscillatoire à 175°C, ce qui permet d'évaluer les propriétés viscoélastiques tels que les modules de conservation et de perte, et la viscosité complexe. La déformation imposée est de 2%. Elle est déterminée de façon à rester dans le domaine linéaire lors du balayage en amplitude. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 180°C sous forme de disque d'environ 1,5 mm d'épaisseur. Les modules élastiques  $G'$  et  $G''$  ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,01 Hz. Avant chaque test, le four est préchauffé à la température de mesure, puis le disque de polymère (d'épaisseur 1,5 mm) est placé entre les deux plans parallèles du rhéomètre. Le four est refermé et la température est maintenue pendant 2 min pour fondre le polymère. L'entrefer est alors fixé à

1 mm. Le four est ensuite ouvert pour procéder à l'ébavurage, puis rapidement refermé. Après la stabilisation de la température, on démarre le test rhéologique.

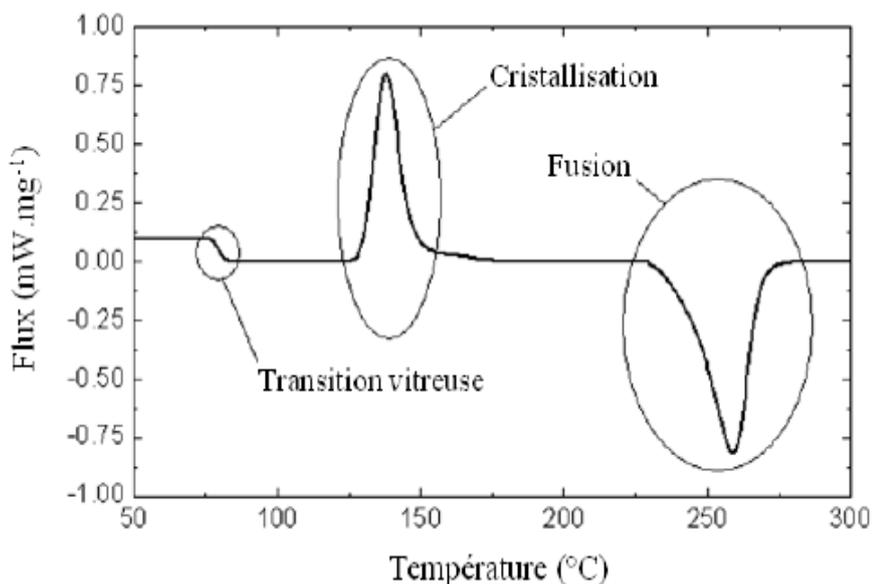


**Figure II.10** : Image d'un rhéomètre de type Anton Paar MCR 301.

### II.3.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

#### Principe

L'analyse enthalpique différentielle (AED), plus connue sous la dénomination de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer les températures des changements d'état physique tels que les températures de fusion et de cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins et la température de transition vitreuse (**Figure II.11**).

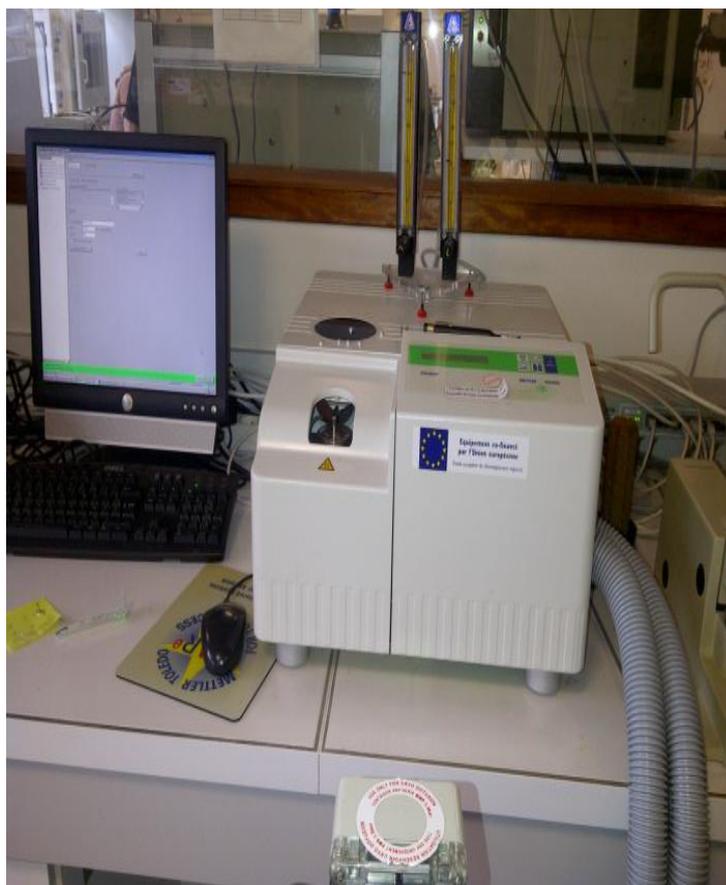


**Figure II.11** : Changements d'état physique détectés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le principe repose sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon à analyser et une référence inerte à la même température. Il existe deux méthodes différentes de mesure : la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance. Les appareils de DSC à flux de chaleur sont munis d'un four unique dans lequel sont placées les capsules de référence et de l'échantillon ; ils mesurent la différence de température entre les deux capsules et la convertissent en flux de chaleur. Les calorimètres fonctionnant par compensation de puissance sont équipés de deux fours indépendants et thermiquement isolés l'un de l'autre et mesurent la puissance calorifique nécessaire pour maintenir une différence de température entre les deux fours égale à 0.

#### Appareillage

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



**Figure II.12** : Calorimètre différentiel à balayage (DSC) 822 METTLER.

L'indice de cristallinité de PHBV, de PBS et des mélanges PHBV/PBS peut être déterminé à partir des équations suivantes:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times \frac{100}{\varphi} \quad (II.1)$$

Où,  $\varphi$  est la fraction massique de la phase dispersée dans les mélanges,  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de fusion (J/g) calculée à partir du pic de fusion dans la courbe DSC et  $\Delta H_m^0$  est la chaleur de fusion pour un PHBV complètement cristallin (146.6 J/g) [7], et pour un PBS complètement cristallin (200 J/g) [8].

#### II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ATG des différents échantillons de PHBV, PBS et des mélanges ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type SETARAM TG-DTA 92-10 dans l'intervalle de température +25 - +650 °C à 10°C /min sous un flux d'azote. Une masse moyenne de 10 mg de chaque échantillon a été utilisée.

### **II.3.5. Essais de traction**

La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des différents échantillons est effectuée à l'aide d'une machine de traction de type MTS Synergie RT1000, à 23°C et 48% d'humidité selon la norme standard ISO 527. La vitesse de déformation est maintenue constante et égale à 1mm/min. Une moyenne de cinq essais a été réalisée pour chaque échantillon.

### **II.3.6. Résistance au Choc**

#### Principe

L'essai de choc Charpy permet de déterminer la résistance au choc d'un matériau, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à sa rupture. Un mouton-pendule est utilisé pour réaliser ce type d'essai. Dans le cas du choc Charpy, le barreau à tester est placé sur deux appuis simples et est sollicité en mode flexion. Le pendule est lâché d'un angle et la mesure de l'angle de remontée après l'impact permet de calculer l'énergie de rupture. L'essai est conduit selon la norme standard ISO 179.

#### Appareillage

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine de choc CEAST 9050 sur des barreaux de dimensions 75 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>, obtenus par compression ou par injection. 10 barreaux (obtenus par injection) ont été testés afin de vérifier la reproductibilité des essais.

### **II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

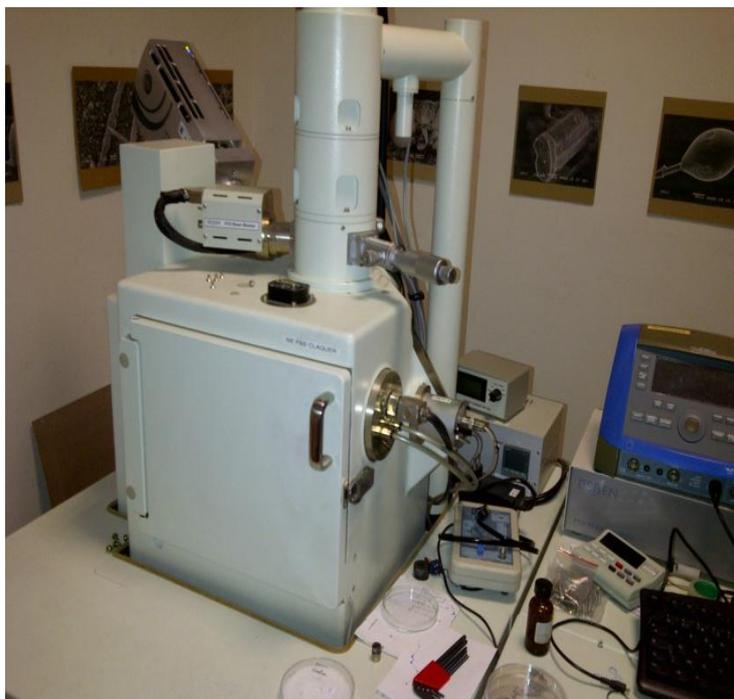
#### Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie. Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » (Secondary Electron) et donne une information topographique de l'échantillon.

#### Appareillage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la miscibilité des mélanges PHBV/PBS. L'appareillage utilisé est un microscope électronique à balayage de Modèle Joël JSM-6031. La surface fracturée des échantillons dans l'azote liquide est mise

dans la position parallèle au faisceau d'électrons. Toutefois, la surface de l'échantillon est préalablement métallisée par une couche mince d'or à l'aide d'un pulvérisateur.



**Figure II.13** : MEB modèle Joël JSM-6031.

### **II.3.8. Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF)**

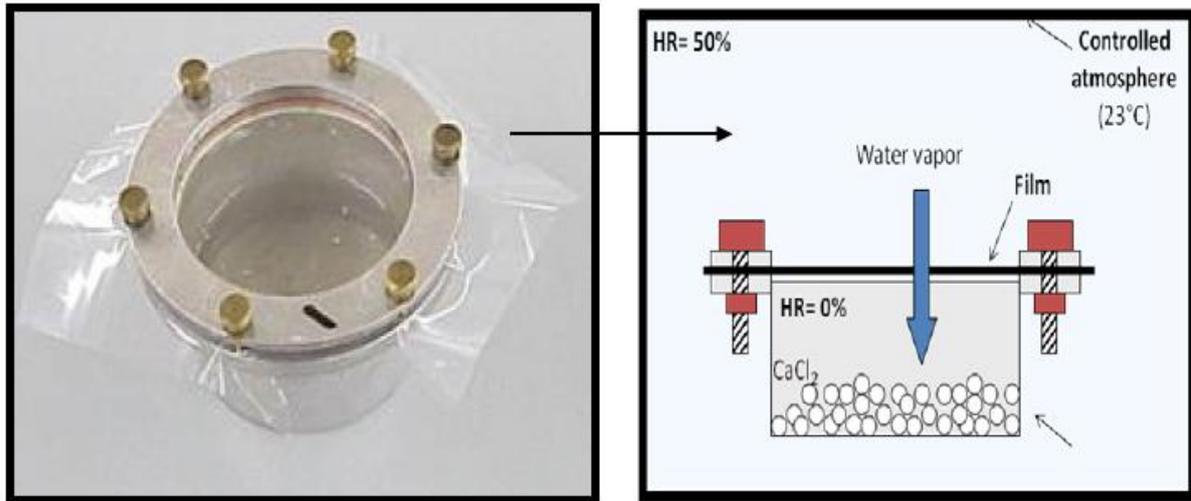
Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle «Perkin Elmer » avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et 40 accumulations. Le spectrophotomètre est relié à un microordinateur qui effectue les transformations mathématiques nécessaires et enregistre les spectres entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### **II.3.9. Propriétés barrières à la vapeur d'eau**

La perméabilité à la vapeur d'eau sur des films de PHBV, de PBS et de mélanges PHBV/PBS d'environ  $150 \mu\text{m}$  d'épaisseur a été étudiée en utilisant la méthode «Cup method », sous la norme ISO 7783. Le dispositif expérimental est simple. Il est constitué d'un récipient cylindrique rempli avec une poudre de chlorure de calcium séchée et scellée du film étudié. Pour notre test, on a utilisé  $10 \text{ g}$  de la poudre  $\text{CaCl}_2$  comme déshydratant, tandis que la température et l'humidité relative sont à  $23^\circ\text{C}$  et  $50\%$ , respectivement. Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la masse d'eau dans la poudre séchée avec le temps. Le taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR) est ensuite calculé à partir de la pente du profil d'absorption de masse en fonction du temps, dès que l'état d'équilibre est atteint en utilisant l'équation II.2 [9,10]:

$$WVP = \frac{WVTR \times e}{\Delta P} \quad (II.2)$$

WVP est le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau exprimée en  $g^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$ , WVTR est le débit de transmission de la vapeur d'eau en  $g. m^{-2}.s^{-1}$ , e est l'épaisseur du film en m et  $\Delta P$ , la différence de pression partielle de la vapeur d'eau en Pa. A partir des conditions expérimentales,  $\Delta P$  de la vapeur d'eau est  $1,4 \cdot 10^3$  Pa calculée à 23°C et 50% d'humidité relative.



**Figure II. 14** : Dispositif expérimental utilisé lors des essais de la perméabilité à la vapeur d'eau sous la norme ISO 7783.

### II.3.10. Propriétés barrières à l'oxygène

Les essais de perméabilité à l'oxygène ont été réalisés en utilisant un dispositif OxySense 5250I équipé d'une chambre de perméation (**Figure II.15**). Toutes les expériences ont été réalisées à 23°C et 50% d'humidité relative. La chambre de perméation est constituée d'un cylindre divisé en deux compartiments. L'un d'entre eux est équipé d'un capteur UV sensible au ratio d'oxygène. Le second compartiment est purgé avec l'azote. La procédure expérimentale consiste à suivre la consommation d'oxygène avec le temps. Comme la valeur du taux de transmission d'oxygène (OTR) déterminée dépend de l'épaisseur du film et de la pression partielle entre atmosphères riches et pauvres en oxygène, les résultats sont normalisés par l'équation (II.3) [9,10]:

$$OP = \frac{OTR \times e}{\Delta P} \quad (II.3)$$

OP est le coefficient de perméabilité à l'oxygène ( $mL m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$ ), OTR est le taux de transmission d'oxygène ( $mL.m^{-2}.s^{-1}$ ), e est l'épaisseur du film (m) et  $\Delta P$ , la différence de

pression partielle à l'oxygène (Pa). Dans notre expérience,  $\Delta P$  à l'oxygène a la valeur de 0,21 atm, soit  $2,127 \cdot 10^4$  Pa.

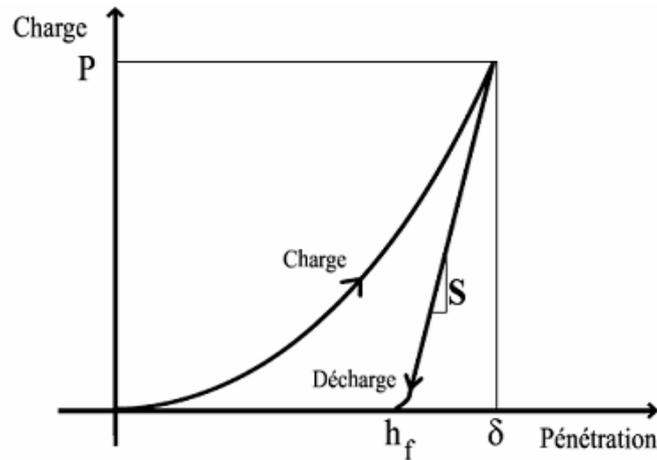


**Figure II.15** : Dispositif OxySense 5250I équipé d'une chambre de perméation.

### II.3.11. La nanoindentation

La nanoindentation est une technique permettant l'évaluation de certaines des propriétés d'un matériau par l'enfoncement d'une pointe (indenteur) dans un échantillon.

Cela demande des appareils très sensibles et très précis. En effet, la mesure par nanoindentation nécessite d'appliquer et de contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de micros-newtons. L'avantage de la nanoindentation est sa capacité à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres [11]. Les indentations, à cette échelle, permettant d'évaluer les propriétés mécaniques telles que la dureté  $H$ , le module d'élasticité  $E$  et la tangente delta. Ces propriétés sont déduites des courbes de charge/décharge (**Figure II.16**).



**Figure II.16** : Courbe charge-décharge en régime élasto-plastique, avec en abscisse le déplacement de l'indenteur dans la surface (profondeur de l'indentation) et en ordonnée la charge appliquée.

L'analyse de la courbe expérimentale de déplacement de l'indenteur en fonction de la charge (courbe charge-déplacement) permet de déduire les propriétés mécaniques de la surface du matériau. La charge appliquée (en  $\mu\text{N}$ ) lors de l'indentation et la profondeur de pénétration de l'indenteur sont mesurées tout au long du cycle de charge-décharge [12]. A partir de la courbe de charge, la dureté (nommée  $H$ ) du matériau (en  $\text{GPa}$ ), qui est définie par le rapport entre la charge maximale appliquée ( $P_{\text{max}}$ ) et l'aire de contact de l'empreinte projetée ( $A(h_c)$ ), peut être déterminée. La dureté s'écrit par définition :

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A(H_c)} \quad (\text{II. 4})$$

La courbe de décharge dépend du caractère élastique du matériau. Le module d'Young peut être calculé en mesurant la rigidité du matériau ( $S$ ) qui correspond à la tangente prise au sommet de la courbe de décharge (**figure II.16**). Selon le modèle de W.C. Oliver et G.M. Pharr [13] qui relie la rigidité ( $S$ ) à l'aire de l'empreinte ( $A$ ) et au module d'Young réduit ( $E_r$ ) du matériau, le module élastique ( $E$ ) est déduit des deux relations (5) et (6) :

$$S = \frac{dP}{dH} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{II. 5})$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

$\nu$  : le coefficient de Poisson du matériau indenté

$E_r$  : le module d'élasticité réduit (en  $\text{GPa}$ )

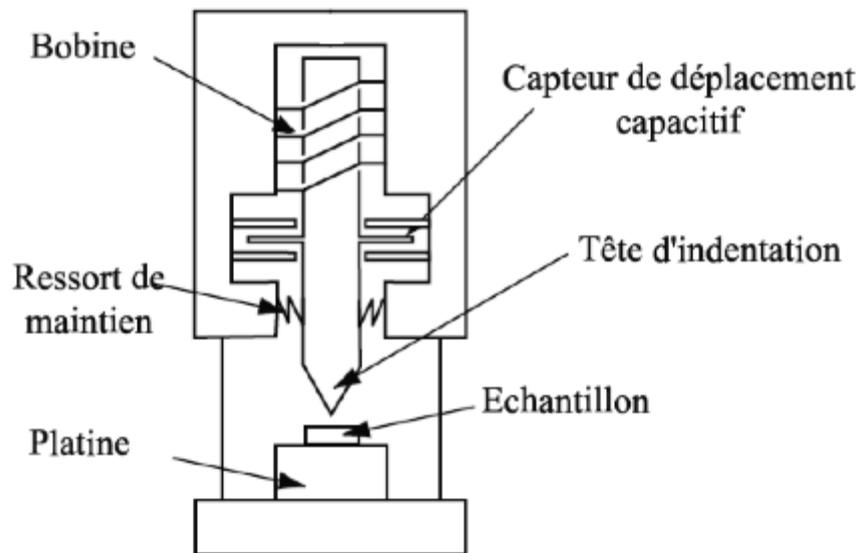
$\nu_i$  : le coefficient de Poisson de l'indenteur,  $\nu_i = 0,07$

$E_i$  : le module d'élasticité de l'indenteur,  $E_i = 1017 \text{ GPa}$

$\beta = 1,0226$  dans le cas d'un indenteur Berkovich

#### Appareillage

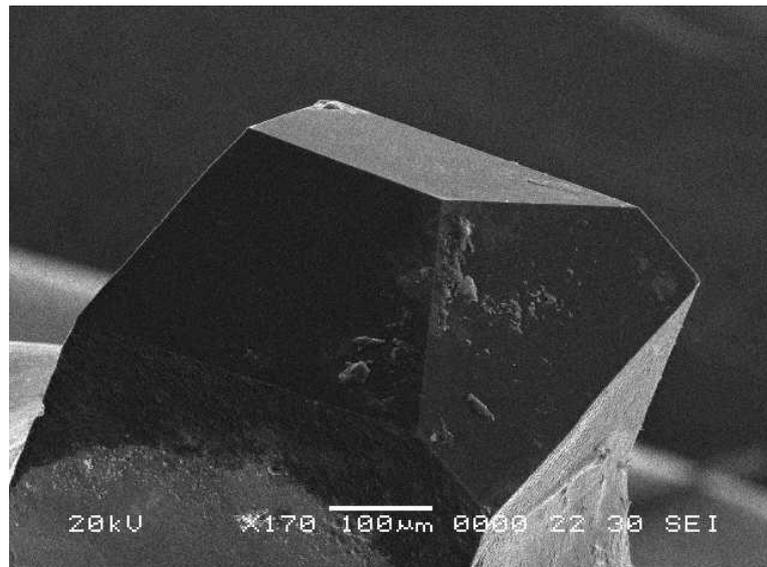
La **Figure II.17** montre une présentation schématique d'un dispositif de nanoindentation. La force  $P$  est appliquée par induction, ce qui permet de suivre sa valeur par le biais du courant circulant dans la bobine. Un capteur capacitif permet d'accéder à la mesure du déplacement absolu de la tête d'indentation au bout de laquelle se situe la pointe d'indentation. On obtient ainsi des données brutes de force et de déplacement [14].



**Figure II.17:** Schéma d'un nanoindenteur.

Les essais de nanoindentation sont effectués au moyen d'un nanoindenteur MTS NanoXPTM équipé d'une pointe Berkovich (**Figure II.18**) en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire. Un pas de  $12 \mu\text{m}$  et un enfoncement de  $1 \mu\text{m}$  entre les empreintes d'indentation est choisi pour minimiser l'interaction des zones déformées plastiquement, induites par les indentations adjacentes. La pointe choisie est en diamant, d'une part pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles et, d'autre part, pour son caractère hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure.

Le choix de l'indenteur s'est porté sur une pointe diamant de type Berkovich. Cet indenteur est couramment employé en nanoindentation de par ses propriétés mécaniques exceptionnelles et sa géométrie bien définie afin que l'empreinte soit à son tour bien définie.



**Figure II.18 :** Image en MEB de la pointe d'indentation normalisée de type Berkovich  $\times 170$ .

La préparation de l'échantillon est l'étape la plus importante du processus. En effet, une profondeur d'indentation de l'ordre de la centaine de nanomètre nécessite une rugosité de surface au moins inférieure à cette profondeur. Pour préparer cette surface au laboratoire il suffit de polir la surface de l'échantillon avec du papier abrasif, allant du grain le plus grossier jusqu'au grain le plus fin.

#### II.4. Références bibliographiques

- [1] Tao J, Song C, Cao M, Hu D, Liu L, Liu N, et al. Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends. *Polym Degrad Stab* 2009; 94:575–583.
- [2] K. Brauner and A. Preisinger, “Struktur und entstehung des sepioliths,” *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1956; 6:120–140.
- [3] Salim YS, Abdullah AA, Nasri M, Ibrahim MM. Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterisation of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers. *Bioresour Technol* 2011; 102:3626–3628.
- [4] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng* 2000; 279:1–9.
- [5] Kaci M, Sadoun T, Cimmino S. Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALSstabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering by FT-IR, DSC and WAXS Analyses. *Int J Polym Anal Charact* 2001; 6:455–464
- [6] Zembouai I, Kaci M, Bruzaud S, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polym Test* 2013; 32:842–851.
- [7] X. Wang, Z. Chen, X. Chen, J. Pan, K. Xu, Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate- co -3- hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate- co -4- hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2010) 3923-3931
- [8] A. Bourmaud, Y.-M. Corre, C. Baley, Fully biodegradable composites: use of poly-(butylene-succinate) as a matrix and to plasticize l-poly-(lactide)-flax blends, *Ind. Crops Prod.* 64 (2015) 251-257.
- [9] Corre Y-M, Bruzaud S, Audic J-L, Grohens Y. Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study. *Polym Test* 2012; 31:226–235.
- [10] 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. *Polym Degrad Stab* 2013; 98:348–355.
- [11] N. Touati, Thèse de doctorat en Science, Université de Bejaia, 2011.
- [12] X. Li, B. Bhushan, *Mater.* A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater. Charact.*, 48 (2002) 11.

[13] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments *J. Mater. Res.*, 7, 1564, 1992.

[14] A. Perriot, Thèse de doctorat. Université de Paris VI, 2005.

## Chapitre III

### Etude de la Morphologie et des Propriétés Thermiques, Rhéologiques et Barrières des mélanges PHBV/PBS

#### III.1. Introduction

L'une des réponses aux problèmes environnementaux causés par les matières plastiques est l'utilisation de plastiques qui se biodégradent en fin de vie. Dans cette optique plusieurs travaux de recherche sont menés et des polymères biodégradables sont produits et commercialisés tel que le PLA, le PHBV, le PBS, le PCL ect. Néanmoins, l'utilisation des polymères biodégradables reste limitée à certains secteurs d'activité, et pour cause, leurs couts très élevés ainsi que leurs propriétés encore limitées freinent leur essor et leur expansion dans certains domaines industriels. Plusieurs approches sont explorées pour améliorer les propriétés des polymères biodégradables dont celle qui consiste à mélanger physiquement les polymères dans le but que l'un des polymères puisse améliorer ou apporter une ou plusieurs caractéristiques qui feraient défaut dans l'autre polymère.

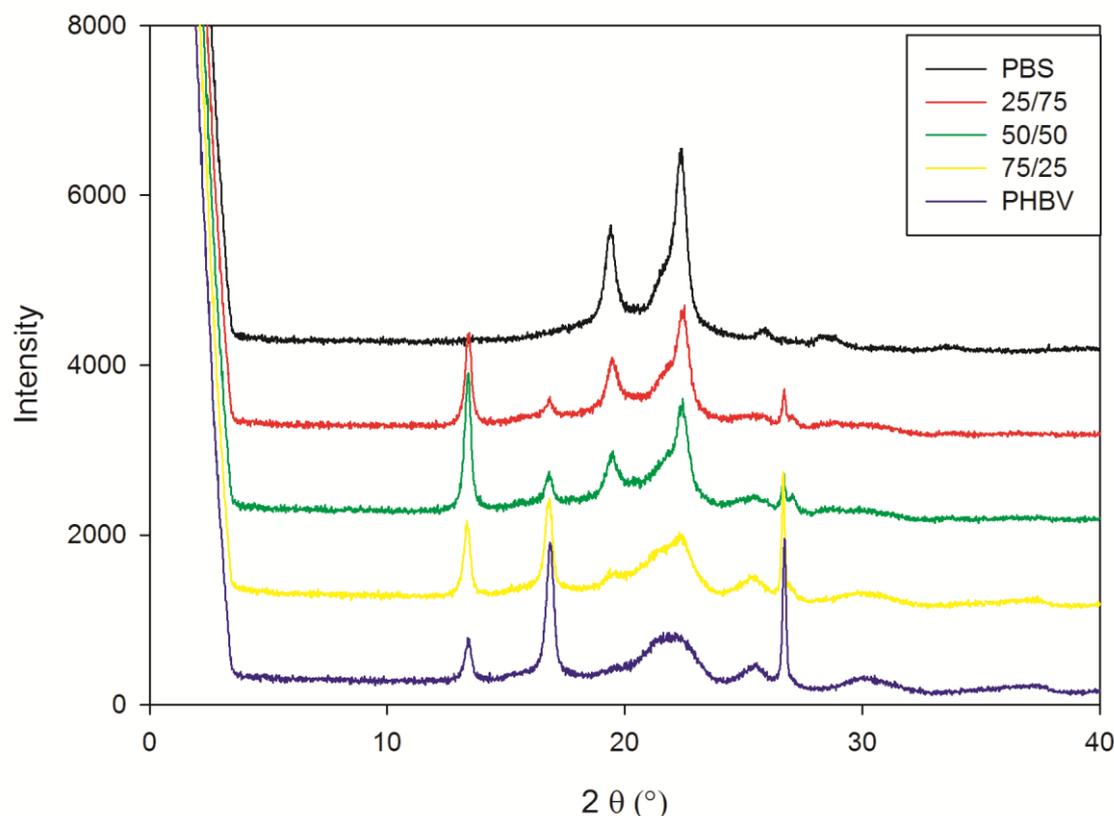
Pour améliorer les propriétés du PHBV et, élargir ses applications commerciales et surmonter la contrainte liée à sa fragilité inhérente, celui-ci est mélangé avec d'autres polymères tel que le PLA [1–4], le PCL [5], le PBAT [6], le PBS [7–10]. Ce chapitre sera consacré à l'étude de la morphologie, des propriétés thermiques, rhéologiques et barrières des mélanges PHBV/PBS.

#### III.2. Résultats et discussion

##### III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'état cristallin du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS a été analysé par DRX, la **figure.III.1** montre le diagramme de diffraction des rayons X du PHBV, du PBS et de leurs mélanges. On observe l'apparition de plusieurs pics pour le PHBV, situés à  $2\theta = 13,5^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $25,5^\circ$  et  $26,6^\circ$  qui correspondent aux plans (020), (110), (101), (111) et (121) de la structure de la maille cristalline élémentaire orthorhombique [32,33]. D'autres pics de faible intensité sont également observés aux angles  $2\theta = 20^\circ$ ,  $25,5^\circ$ ,  $27^\circ$  et  $30,4^\circ$  correspondant aux plans (021), (101), (111) et (121), respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature [34]. Le PBS dispose de pics caractéristiques situés à  $2\theta = 19,4^\circ$ ,  $21,6^\circ$  et  $22,5^\circ$  correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (021), et (110) de la phase cristalline monoclinique.

Les mélanges PHBV/PBS présentent les mêmes pics de diffraction correspondant au PHBV et PBS ce qui montre que la structure cristalline des deux composants n'est pas affectée. L'intensité de certains pics de diffraction change (augmentation ou diminution) avec la teneur des constituants des mélanges, indiquant que PHBV et PBS cristallisent séparément dans les mélanges. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par d'autres auteurs [9,11].

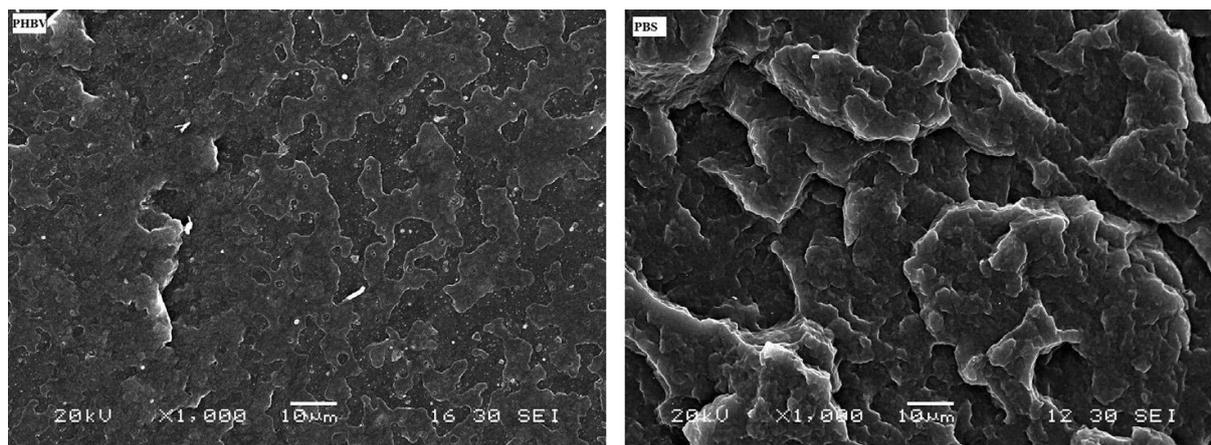


**Figure.III.1 :** Diagrammes de diffraction X du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS.

### III.2.2. Etude de la morphologie des mélanges PHBV/PBS par MEB

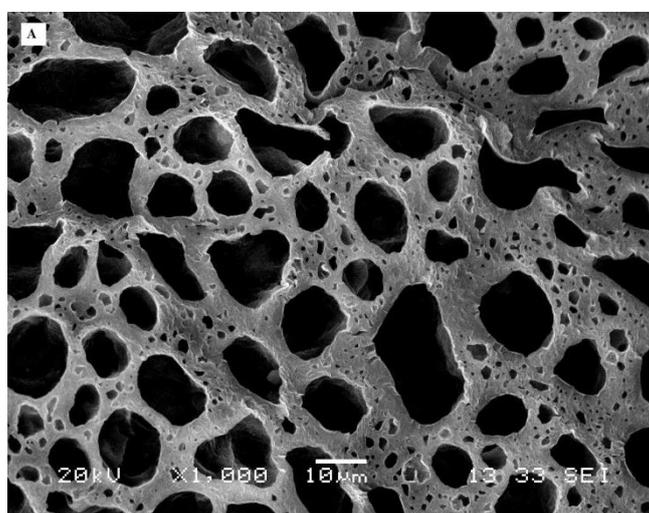
Le MEB est utilisé pour caractériser l'état de dispersion du PBS dans la matrice de PHBV et évaluer le degré de miscibilité entre les deux polymères.

Les micrographies du PHBV et du PBS montrent une surface de fracture irrégulière et rugueuse en raison de sa structure cristalline (**figure.III.2**). L'image du PHBV présente des traces blanches sur toute la surface qui sont attribuées à la présence de charges inorganiques dans le PHBV commercial,[12].

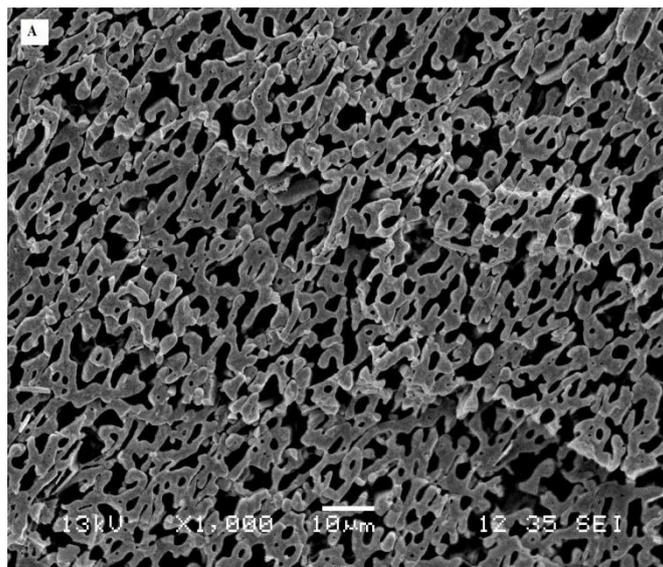


**Figure.III.2.** Micrographies MEB des surfaces fracturées du PHBV et du PBS.

Les **figures III.3** et **III.4** montrent des micrographies MEB des mélanges contenant 75% et 50% de PHBV, après extraction sélective de la phase PBS et illustrent une séparation de phase dans la morphologie des mélanges. Pour les mélanges 75/25, les images montrent clairement la dispersion des nodules PBS représentés par des trous sur les micrographies dans la matrice PHBV. Les images MEB des mélanges contenant des proportions égales de PHBV et de PBS montrent la variation de la taille des phases et une morphologie co-continue clairement confirmée dans cette micrographie (**figure.III.4**). Les nodules ont percolé et ont atteint une structure continue complète.



**Figure.III.3.** Micrographies MEB de la surface fracturée du mélange PHBV/PBS 75/25.



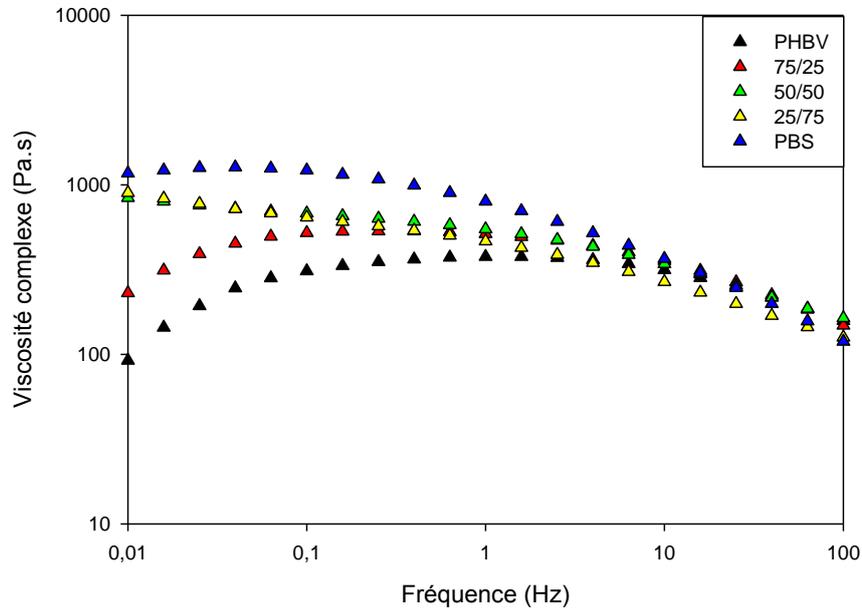
**Figure.III.4.** Micrographies MEB de la surface fracturée du mélange PHBV/PBS 50/50.

### III.2.3. Propriétés rhéologiques

Le comportement rhéologique du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS à l'état fondu a été étudié par des mesures de cisaillement dynamiques à 175 °C mené dans le domaine viscoélastique linéaire.

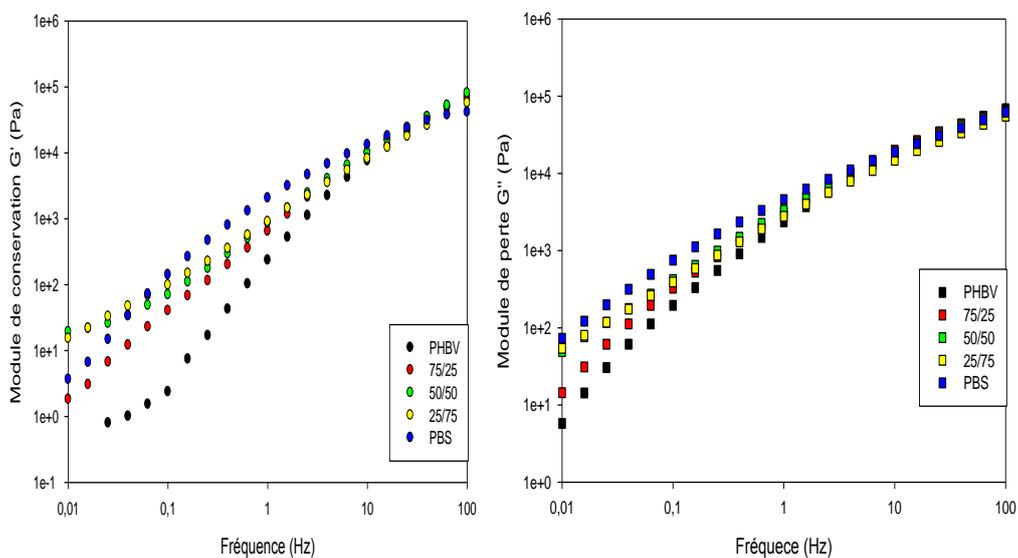
La **figure.III.5** montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents échantillons. La viscosité complexe diminue dans le temps aux basses fréquences pour le PHBV et pour le mélange PHBV/PBS 75/25, ceci est le résultat d'une dégradation partielle du PHBV au-dessus de sa température de fusion due aux effets thermomécaniques [4]. Cependant, les tests rhéologiques ne peuvent pas être effectués en dessous de 175 °C; il est important d'indiquer qu'il s'agit de la température minimale pour effectuer des mesures rhéologiques sur le PHBV du fait qu'en dessous de 175 °C il n'est pas complètement fondu. Les balayages en fréquence sont effectués depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences: les valeurs correspondant aux basses fréquences (qui sont les mesures les plus longues) sont donc mesurées à la fin de l'expérience. Le PHBV est connu pour être relativement sensible à la dégradation thermomécanique [1]. Le PBS présente un profil d'écoulement non newtonien avec un plateau à basses fréquences et un comportement de fluidisation par cisaillement lorsque la fréquence augmente. Aux basses fréquences, la viscosité complexe PBS est supérieure à celle du PHBV. Les mélanges PHBV/PBS présentent un comportement intermédiaire entre celui du PHBV et du PBS. On peut noter que le mélange PHBV/PBS 50/50 est plus stable aux basses fréquences que le mélange PHBV/PBS 75/25, associés à la plus faible proportion de PHBV dans ce dernier. Ceci suggère que la co-

continuité de la morphologie des mélanges PHBV/PBS 50/50, précédemment mise en évidence en utilisant le MEB, contribue à améliorer l'élasticité du matériau.



**Figure.III.5.** Évolution de la viscosité complexe à 175 °C sous 0.5% de contrainte de cisaillement dynamique du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS.

La **figure.III.6** représentent les variations du module de conservation ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS. On observe qu'aux fréquences élevées (100-1Hz), les valeurs de  $G'$  et de  $G''$  de tous les échantillons sont presque identiques ce qui suggère que les modules viscoélastiques suivent une loi de mélange[4,13].



**Figure.III.6.** Evolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS à  $T = 175^\circ\text{C}$ .

Pour les mélanges PHBV/PBS 50/50 et 25/75 % en masse on peut observer un épaulement sur la courbe de  $G'$  aux basses fréquences, qui correspond vraisemblablement à l'excès d'élasticité caractéristique de relaxations des phénomènes interfaciaux dans le cas de morphologies nodulaires pour le mélange 25/75 et en raison de la percolation du composant et de la formation des structures co-continues pour le mélange 50/50 [14]. Le temps de relaxation de forme des nodules augmente avec la quantité de phase dispersée et le pseudo-plateau observé est ainsi plus ou moins important. L'interface entre le PHBV et le PBS joue donc un rôle important sur la réponse viscoélastique des mélanges.

### III.2.4. Les propriétés thermiques

#### III.2.4.a. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC a été utilisée pour étudier la miscibilité éventuelle et les interactions possibles entre le PHBV et le PBS dans les mélanges. Les valeurs des enthalpies de cristallisation ( $\Delta H_c$ ), des enthalpies de fusion ( $\Delta H_m$ ), des températures de cristallisation ( $T_c$ ), des températures de fusion ( $T_m$ ) et de la transition vitreuse ( $T_g$ ) sont reportées dans le **tableau III.1**.

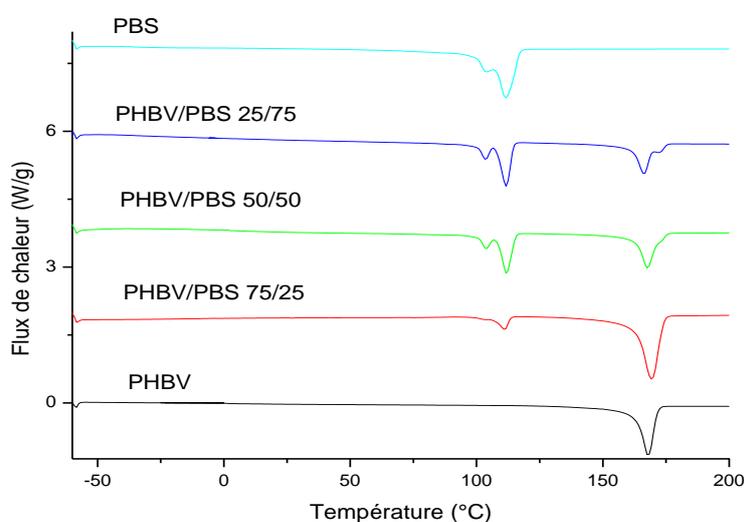
**Tableau III.1.** Caractéristiques thermiques du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS déterminés par DSC.

Samples	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )		$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )		$\Delta H_m$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )		$\Delta H_c$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )		$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	
	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS
100/0	168.7	-	113.2	-	96.1	-	83.7	-	-1.8	-
75/25	168.2	111.1	111.9	86.2	93.3	20.0	82.4	54.0	-0.5	-39
50/50	169.4	111.3	106.4	86.4	80.6	70.6	78.6	63.4	-2.0	-38.4
0/100	-	111.4	-	86.2	-	73.3	-	65.7	-	-38.1

Deux transitions vitreuses ( $T_g$ ) distinctes sont clairement observées pour l'ensemble des échantillons. Les  $T_g$  sont situées à environ 1,8 et à  $-38,1^\circ\text{C}$  pour le PHBV et le PBS respectivement. Ceci indique une immiscibilité de phase entre le PHBV et le PBS.

Les thermogrammes obtenus lors de la deuxième chauffe sont montrés sur la **Figure.III.7**. Le PHBV présente un seul pic de fusion à  $168,7^\circ\text{C}$  et une  $T_g$  à  $-1,8^\circ\text{C}$ , alors que le PBS montre

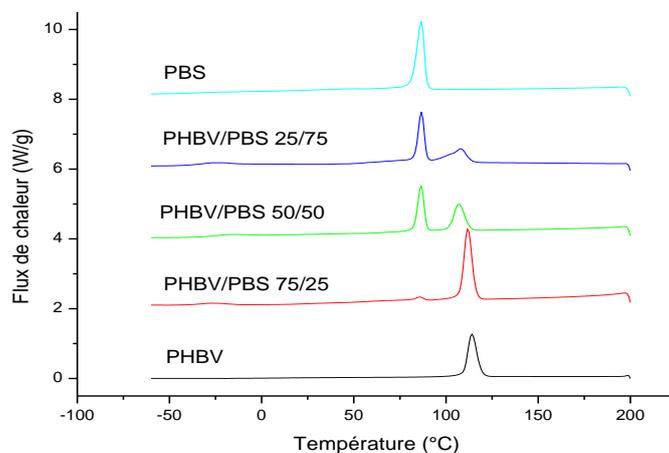
deux pics de fusion à 103°C et 111°C et une  $T_g$  à -38°C. Les deux températures de fusion du PBS sont dues à la présence de deux formes cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . La forme  $\beta$  possède un plus haut point de fusion que la forme  $\alpha$  [15,16]. Par conséquent, le point de fusion 111°C est attribué à la forme cristalline  $\beta$  et le point de fusion 103°C est attribué à la forme cristalline  $\alpha$ . Les mélanges PHBV/PBS montrent deux pics de fusion pour les différentes compositions avec un double pic pour le PBS avec les formulations 50/50. Le PHBV présente un double pic de fusion dans la composition 25/75 ce qui est associé à la présence de deux formes cristallines avec différente taille et épaisseur [4].



**Figure.III.7** : Thermogrammes de DSC du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS enregistrés après un deuxième chauffage à 10°C/min.

Les thermogrammes obtenus pour les différentes compositions pendant la phase de refroidissement après le premier chauffage sont présentés en figure.III.8. La température de cristallisation ( $T_c$ ) de la phase PHBV se déplace légèrement vers des températures plus basses avec la diminution de la quantité de PHBV dans le mélange tandis que la  $T_c$  de PBS reste relativement inchangée quelle que soit la proportion de PBS dans le mélange. Les changements dans les propriétés thermiques dans les mélanges de polymères peuvent être utilisés pour évaluer les interactions entre les différentes phases [17,18]. La diminution de  $T_c$  du PHBV dans les mélanges peut indiquer que la cristallisation du PHBV est limitée par la présence de PBS; Des résultats similaires ont également été rapportés sur le comportement de cristallisation d'autres mélanges à base de PHBV [4,19,20]. Les changements dans les pics de

cristallisation du PHBV dans les mélanges 50/50 et 75/25 peuvent être associés à l'enchevêtrement des chaînes des deux polymères [21].



**Figure.III.8 :** Thermogrammes de DSC du PHBV, de PBS et des mélanges PHBV/PBS obtenus après refroidissement à 10°C/min.

#### III.2.4.b Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les températures qui correspondent à 5% ( $T_{d5\%}$ ), 10% ( $T_{d10\%}$ ) et 50% ( $T_{d50\%}$ ) de perte de masse ainsi que le taux de résidu ont été déterminées grâce à l'analyse thermogravimétrique les résultats sont regroupés dans le tableau III.2.

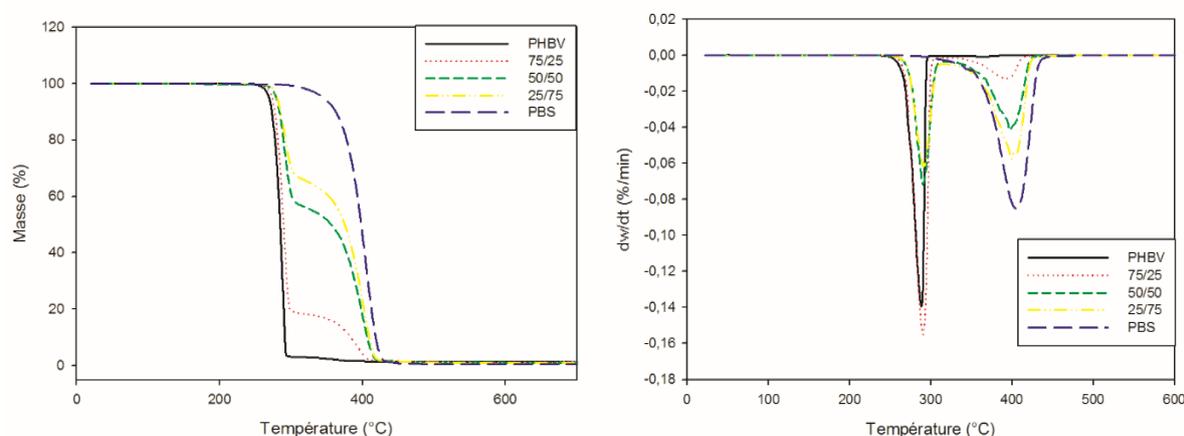
**Tableau. III.2 :** Propriétés thermiques déterminées par ATG.

formulations	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	Taux de résidu à 600°C (%)
PHBV	269	273	285	1.37
75/25	273	277	290	1.22
50/50	279	283	357	1.13
25/75	281	285	375	1.07
PBS	345	362	398	0.50

On remarque à partir de la figure.III.9 que les mélanges PHBV/PBS présentent deux stades de perte de masse bien distincts qui correspondent à la décomposition du PHBV et du PBS respectivement. Par contre, pour le PHBV et le PBS, l'allure des thermogrammes montre un processus de dégradation en une étape. La température de début de dégradation augmente avec l'augmentation du taux PBS dans le mélange ce qui signifie que la présence du PBS

améliore la stabilité thermique du PHBV [23]. On constate que le PHBV présente une masse résiduelle de 1.37 % à 600°C ce qui signifie que le fabricant a introduit de la matière inorganique dans la formulation de ce grade de PHBV [12,24]. Les thermogrammes DTG enregistre des pics dans deux gammes de températures distinctes : les premiers apparaissent dans la gamme de 242°C - 302°C et les second entre 328°C-440°C. Un léger décalage est noté au niveau de la température maximale de perte de masse vers les hautes températures et par la même un début de dégradation à plus haute température.

Une augmentation de l'échelle de température de décomposition permettrait d'améliorer la stabilité thermique de PHBV, et ainsi élargir les possibilités de transformation de ce matériau.

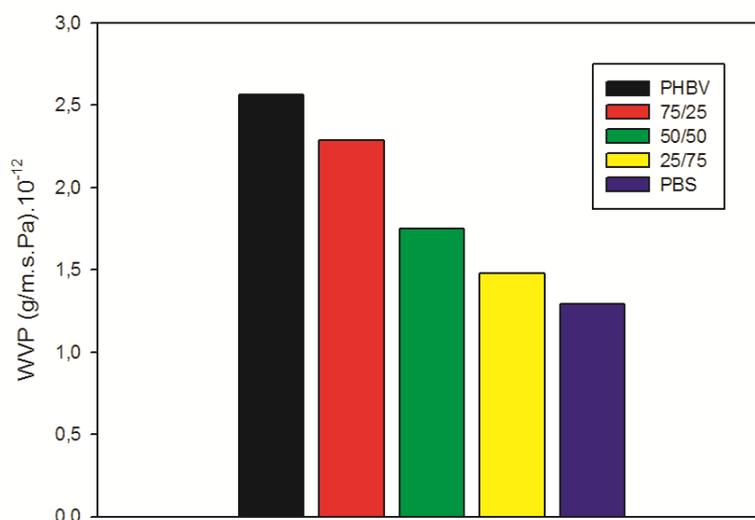


**Figure.III.9 :** Courbes ATG et DTG du PHBV, PBS et des mélanges PHBV/PBS.

### III.2.5 Propriétés barrières

#### III.2.2.a Perméabilité à la vapeur d'eau

Les données de WVP (taux de transmission de vapeur d'eau) obtenues expérimentalement sont présentées en Figure III.10. Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau mesurées sur PHBV seul sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [4,25].



**Figure.III.10 :** Evolution de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS.

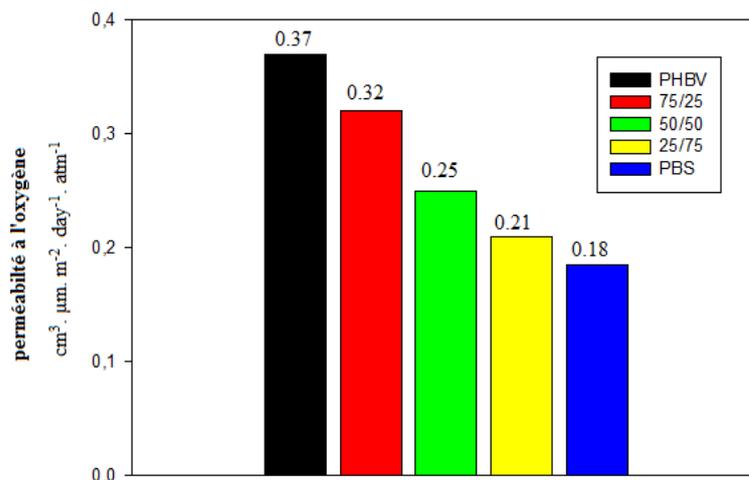
On constate que l'augmentation du taux de PBS a un effet positif sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau. Les mélanges PHBV/PBS présentent des propriétés barrières à la vapeur d'eau intermédiaire entre le PHBV et le PBS.

Pendant le transport de la vapeur d'eau à travers les mélanges PHBV/PBS, l'eau a d'abord été absorbée par un côté du film et une fois le niveau de saturation atteint, l'eau a commencé à diffuser à travers le film et le transport a eu lieu.

### III.2.2.b. Perméabilité à l'oxygène

La perméation des gaz à travers un film polymère est un phénomène complexe qui est régi par quatre processus : la sorption des molécules de gaz sur la surface du film, la dissolution du gaz dans le polymère, ensuite la diffusion du gaz à travers le film et enfin la désorption du gaz de l'autre surface du film.

Les données expérimentales sont représentées en Figure III.12. Le PBS possède des propriétés barrières à l'oxygène meilleures que le PHBV.



**Figure.III.11** : Evolution de la perméabilité à l'Oxygène (OP) du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS

En comparant les deux histogrammes de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène, (**figure.III.10** et **figure.III.11**), on remarque que les mélanges PHBV/PBS suivent quasiment les même tendances, les taux de WVP et l'OP diminuent presque de la même quantité soit : 11, 32 et 47% avec la diminution du taux de PHBV dans le mélange. Ce qui indique que les deux polymères sont dans les bonnes proportions dans les mélanges soit : 75/25, 50/50 et 25/75 % massique.

### III.3. Conclusion

Des mélanges à base de PHBV et de PBS à différents taux massique, ont été préparés en voie fondu. Cette technique de mélange est facile à mettre en œuvre et commercialement viable. Les diagrammes DRX montrent que chacun des deux constituants (PHBV et PBS) influence la cristallisation de l'autre dans les mélanges, ce résultat a été confirmé par DSC. L'ATG a montré que la présence du PBS augmente légèrement la stabilité thermique du PHBV dans le mélange. Les mélanges PHBV/PBS forment un système biphasique sur toute la gamme de composition. Cette immiscibilité est confortée par les clichés MEB. La morphologie co-continue du mélange PHBV/PBS 50/50 ainsi que la morphologie nodulaire du mélange PHBV/PBS 75/25 ont été bien mis en évidence après l'extraction par solvant. L'analyse rhéologique a montré des améliorations de la viscosité complexe du PHBV avec l'ajout de PBS, et a mis en évidence la relation entre le module de perte ( $G''$ ) et la morphologie.

**III.4. Références bibliographiques**

- [1] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, et al., Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-Mechanical Behavior, *J. Polym. Environ.* 22 (2014) 131–139.
- [2] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, A. Benhamida, Y. Corre, Y. Grohens, Material properties A study of morphological , thermal , rheological and barrier properties of Poly ( 3-hydroxybutyrate-Co-3- Hydroxyvalerate )/ polylactide blends prepared by melt mixing, *Polym. Test.* 32 (2013) 842–851.
- [3] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y.-M. Corre, Y. Grohens, Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends, *J. Polym. Environ.* 22 (2014) 449–459.
- [4] M.J. Jenkins, Y. Cao, L. Howell, G. a. Leeke, Miscibility in blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(ε-caprolactone) induced by melt blending in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>, *Polymer (Guildf).* 48 (2007) 6304–6310.
- [5] M. Nar, G. Staufenberg, B. Yang, L. Robertson, R.H. Patel, V.G. Varanasi, et al., Osteoconductive bio-based meshes based on Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends, *Mater. Sci. Eng. C.* 38 (2014) 315–324.
- [6] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide), *Polymer (Guildf).* 44 (2003) 2799–2806.
- [7] K. Zhang, A.K. Mohanty, M. Misra, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 3091–3101.
- [8] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang, Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 402–410.
- [9] Y.J. Phua, A. Pegoretti, T.M. Araujo, Z.A.M. Ishak, Mechanical and thermal properties

- of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biodegradable blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a–n/a.
- [10] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, Y. Zhang, P.J. Lemstra, Enhancement in crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly(B-hydroxybutyrate) by poly(butylene succinate), *Polym. Bull.* 71 (2014) 907–923.
- [11] Y.M. Corre, S. Bruzard, J.L. Audic, Y. Grohens, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study, *Polym. Test.* 31 (2012) 226–235.
- [12] R. Wang, S. Wang, Y. Zhang, C. Wan, P. Ma, Toughening modification of PLLA/PBS blends via in situ compatibilization, *Polym. Eng. Sci.* (2009).
- [13] M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka, Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends, *Polymer.* 45 (2004) 4095–4104.
- [14] Z. Qiu, M. Komura, T. Ikehara, T. Nishi, Poly(butylene succinate)/poly(vinyl phenol) blends. Part 1. Miscibility and crystallization, *Polymer.* 44 (2003) 8111–8117.
- [15] E.S. Yoo, S.S. Im, Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 1357–1366.
- [16] S. Zheng, J. Huang, Y. Li, Q. Guo, A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly(ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 1383–1392.
- [17] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 523–545.
- [18] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends, *Polymer.* 44 (2003) 7519–7527.
- [19] Y.S. Chun, W.N. Kim, Thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polymer.* 41 (2000) 2305–2308.

- 
- [20] S. Xie, S. Zhang, F. Wang, M. Yang, R.S. Yang, Lefebvre, Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2334–2341.
- [21] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1110–1117.
- [22] W. Zhu, X. Wang, X. Chen, K. Xu, Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/ poly(butylene succinate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* (2009).
- [23] T. Gerard, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), (2013).
- [24] L. Hassaini, M. Kaci, N. Touati, B. Stéphane, Y. Grohens, I. Pillin, The effects of PHBV-g-MA compatibilizer on morphology and properties of poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-hydroxyvalerate)/olive husk flour composites, *J. Adhes. Sci. Technol.* 30 (2016) 2061–2080.

## CHAPITRE IV

**Effet du compatibilisant (PHBV-g-MA) et de la sépiolite  
sur la morphologie des mélanges poly (3-hydroxybutyrate-co-  
3-hydroxyvalérate) / poly (butylène succinate)**

**VI.1. Introduction**

La consommation mondiale de polymères a augmenté de façon exponentielle depuis les dernières décennies. Les polymères sont utilisés dans de nombreux domaines, en particulier dans l'industrie de l'emballage. En effet, ils ont de nombreux avantages comme légèreté, faible coût et facilité de transformation. Cependant, du point de vue du cycle de vie, ils présentent également plusieurs inconvénients. Tout d'abord, ils sont principalement produits à partir de ressources non renouvelables et leur prix est très dépendant des prix du pétrole. Ensuite, les matériaux polymères ont plutôt une courte période d'utilisation, en particulier dans le secteur de l'emballage. Le développement des polymères biologiques et biodégradables apparaît comme une solution alternative prometteuse [1,2]. Parmi cette classe de polymères, les polyhydroxyalcanoates (PHA), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, peuvent constituer un candidat sérieux pour offrir une alternative aux polymères dérivés de produits pétrochimiques [3]. Les PHA sont des polyesters polyvalents produits par nombreuses espèces bactériennes comme composés de stockage intracellulaires de carbone et d'énergie [4,5]. Ils ont beaucoup d'autres avantages comme la facilité de transformation, biodégradabilité et biocompatibilité [6,7]. Cependant, pour de nombreuses applications, les propriétés de ces matériaux à base de PHA et leur coût très élevé sont insuffisants pour des applications industrielles plus développées. Pour surmonter ce problème, il existe différentes approches, on peut citer comme exemple le développement de nouveaux copolymères basé sur les PHA [3,8,9] ou l'ajout de micro ou nano charges dans la Matrice PHA [10-12]. Cependant, la méthode la plus pratique et la moins coûteuse pour développer des PHA avec des propriétés améliorées, reste le mélange de polymères [13,14]. Dans la famille des PHA, le plus répandu est le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Cependant, sa sensibilité à la chaleur et sa fragilité limitent ses applications [15]. Le Poly (succinate de butylène) (PBS) qui est un polymère synthétique biodégradable présentant une excellente souplesse semble être un candidat intéressant pour association avec le PHBV. Le PBS est habituellement synthétisé par polycondensation du 1,4-butanediol avec de l'acide succinique, qui peut être dérivé de base fossile ou ressources renouvelables [16,17], le PBS montre des propriétés mécaniques équilibrées semblables à celles du polyéthylène et d'excellentes

performances pendant le traitement thermique [18]. En outre, le PBS peut se dégrader dans divers environnements, comme l'enfouissement dans le sol, les eaux de mers ou dans un compost [19].

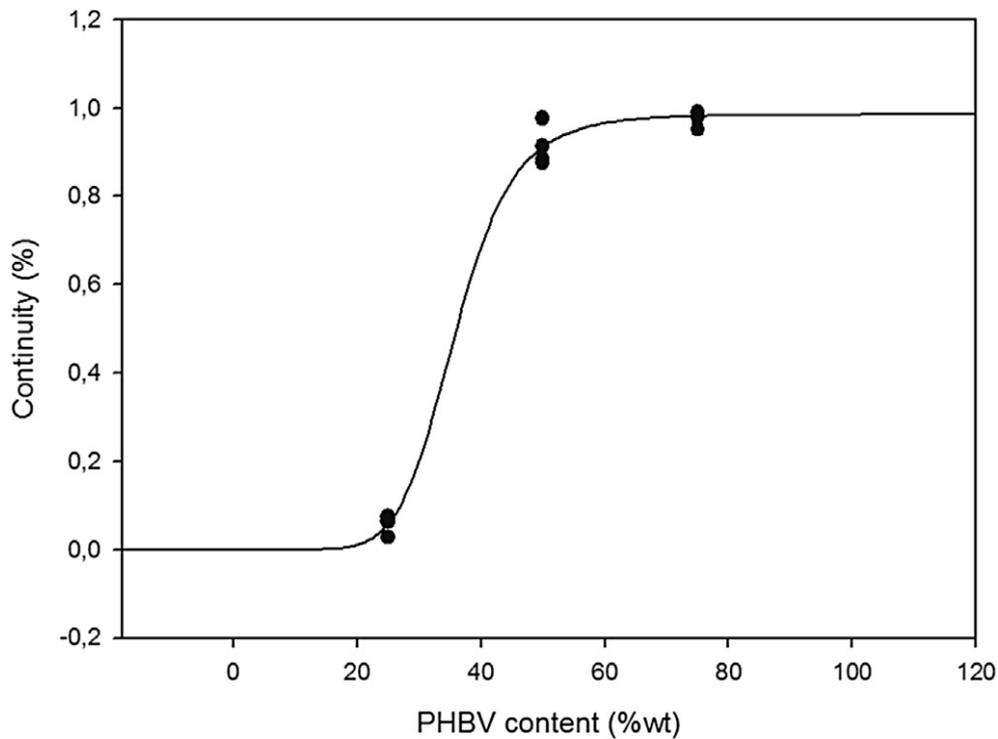
Un grand nombre de charges naturelles ou synthétiques ont déjà été testées, mais la sépiolite a été peu étudiée à ce jour, même si cette charge est un minéral de talc fibreux abondant. Les groupes silanol (Si-OH) présents à la surface externe de cette silice, sont directement accessibles à divers réactifs organiques ou inorganiques. L'utilisation d'agents de couplage a été souvent utilisée pour augmenter la résistance mécanique et chimique des composites ainsi que pour améliorer leur comportement rhéologique [25]. Cet effet était mis en évidence par une miscibilité améliorée entre les deux composants des mélanges. Par conséquent, dans le présent chapitre, l'objectif est d'étudier la morphologie des mélanges PHBV/PBS et des nanocomposites PHBV/PBS/sepiolite préparés en voie fondu ainsi que l'étude de la structure, la morphologie, le comportement thermique et les propriétés rhéologiques. L'influence de la sépiolite et du compatibilisant PHBV-g-MA sur les mélanges est évaluée et les relations structure/propriété sont étudiées pour diverses compositions des mélanges PHBV/PBS.

## **IV.2. Résultats et discussions**

### **IV.2.1. Extraction sélective**

En utilisant un solvant adéquat, l'extraction sélective des différents composants des mélanges est habituellement effectuée pour décrire en détail la morphologie [31-33]. Le PBS peut être complètement dissous dans du dichlorométhane à température ambiante, sans incidence sur la solubilité du PHBV. L'utilisation de ce solvant conduisant à une dissolution totale de la phase PBS dans le mélange PHBV/PBS nous permet de calculer le taux de continuité de chaque composant et d'observer la morphologie du mélange à l'aide de MEB.

En utilisant l'équation (1), la courbe montrant la continuité du PHBV dans les mélanges peut être tracée (figure IV.1). Trois zones différentes peuvent être distinguées. Pour les compositions contenant de faibles quantités de PHBV, le taux de continuité est proche de zéro. Lorsque la proportion de PHBV augmente, un seuil de percolation est atteint, ce qui s'explique par l'apparition des premières connexions entre les gouttelettes proches [34]. Dans la dernière zone, pour les compositions contenant des niveaux élevés de PHBV, le polymère contribue pleinement à la structure spatiale, contrairement à la zone précédente où certains nodules coexistent toujours avec la structure de percolation. Dans ce système, le PHBV semble percoler à environ 25% en poids.



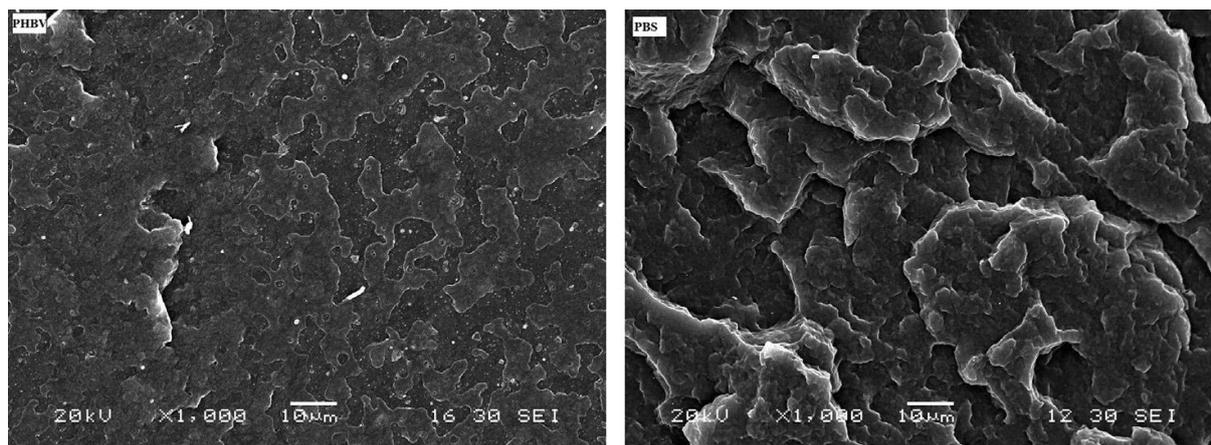
**Figure IV.1** : Taux de continuité du PHBV dans les mélanges PHBV/PBS.

Si les relations structure-propriétés des systèmes de nodules/matrices sont bien définies et bien connues, la morphologie co-continue et le processus d'inversion de phase restent encore aujourd'hui relativement inexpliqués [31]. De cette façon, une analyse MEB et des mesures rhéologiques ont été effectuées afin de mieux comprendre les différences en termes de morphologies de mélange.

#### **IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).**

Pour visualiser les morphologies et confirmer les observations antérieures après l'extraction sélective, les images MEB ont été réalisées sur les différents échantillons après la dissolution sélective du PBS.

Les micrographies du PHBV et du PBS montrent une surface de fracture irrégulière et rugueuse en raison de sa structure cristalline (**figure IV.2**). L'image du PHBV présente des traces blanches sur toute la surface qui sont attribuées à la présence de charges inorganiques dans le PHBV commercial [6].



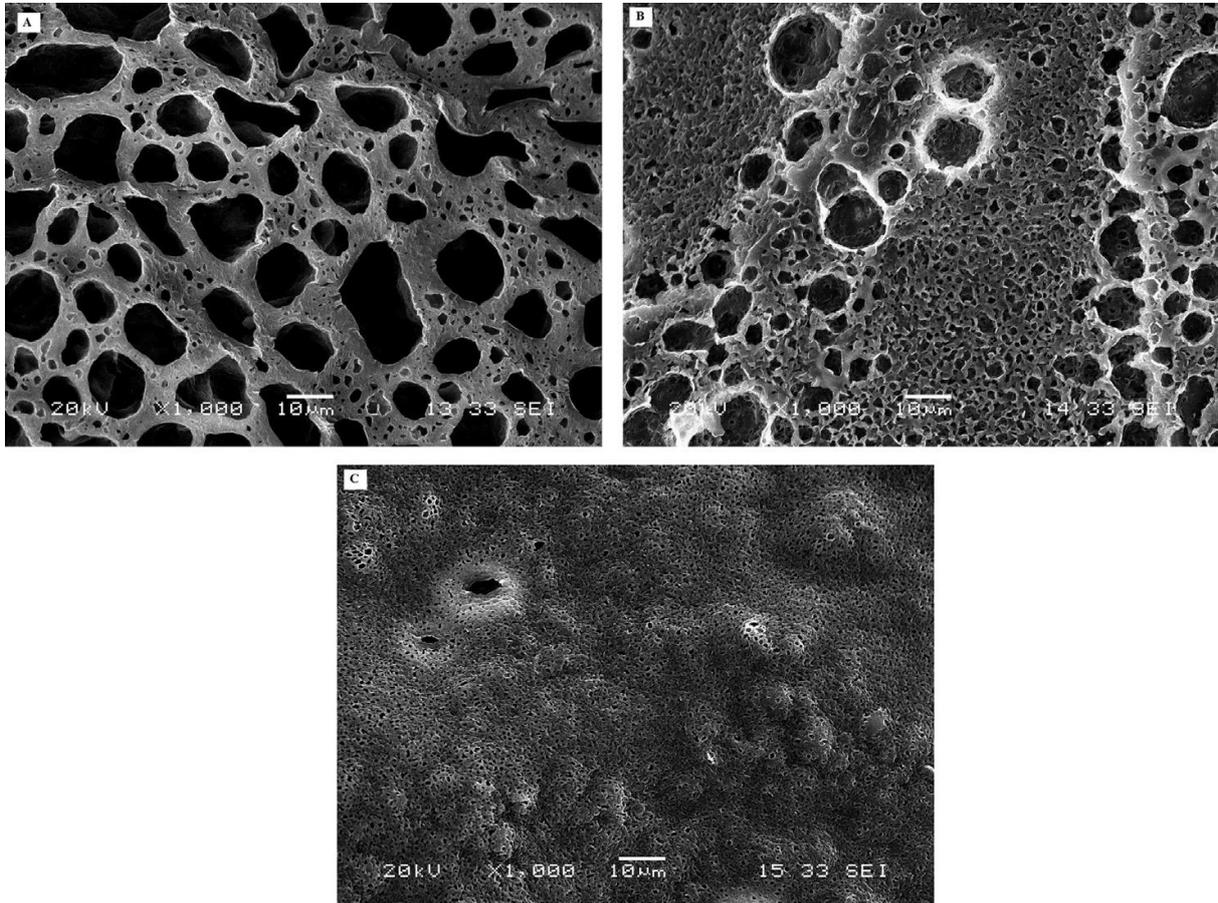
**Figure IV.2 :** Micrographies MEB des surfaces fracturées du PHBV et du PBS

Les **figures IV.3a** et **IV.4a** montrent des micrographies MEB des mélanges contenant 75% et 50% de PHBV, après extraction sélective de la phase PBS et illustrent une séparation de phase, ce qui corrobore la discussion précédente. Pour les mélanges 75/25, les images montrent clairement la dispersion des nodules PBS représentés par des trous sur les micrographies dans la matrice PHBV.

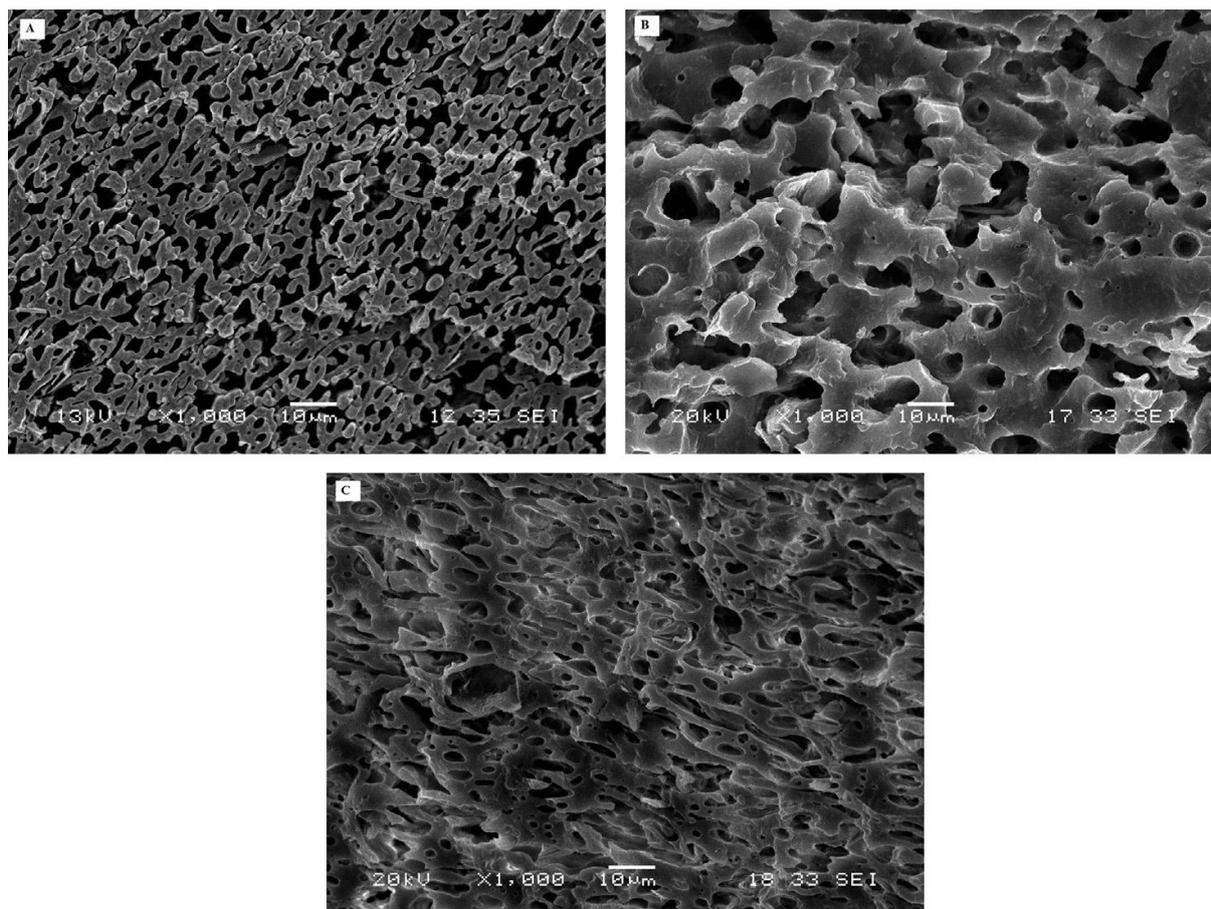
Les images MEB pour les mélanges contenant des proportions égales de PHBV et de PBS soulignent la variation de la taille des phases et une morphologie co-continue clairement confirmée dans cette micrographie (**figure IV.4a**). Les nodules ont percolé et ont atteint une structure continue complète, qui confirme le résultat de la courbe de continuité (**figure.VI.1**).

En ce qui concerne l'effet des nanoparticules de sépiolite et du compatibilisant sur la morphologie des mélanges PHBV/PBS, la comparaison des différentes micrographies montrent des changements drastiques dans la morphologie des matériaux (**figures IV.3 et IV.4**). Avec incorporation de 5% de sépiolite dans le PHBV/PBS 75/25, la dimension des nodules PBS est considérablement réduite et la phase dispersée devient plus déformée et moins discernable, comme en témoigne clairement la **figure.IV.3b**. Cet effet est encore plus prononcé lorsque 5% de PHBV-g-MA est ajouté au nanocomposite. La **figure IV.3c** révèle une morphologie quasi homogène à ce grossissement suggérant une amélioration de la miscibilité entre les deux composants du mélange en présence de la sépiolite et du compatibilisant. On peut en déduire que la sépiolite et le PHBV-g-MA ont agi de manière synergique pour produire des nodules de taille plus petite et une répartition relativement uniforme de ceux-ci au sein de la matrice PHBV. La figure 4b montre une autre morphologie pour les mélanges non compatibles ou compatibilisés PHBV / PBS 50/50. La morphologie co-continue est clairement mise en évidence dans cette micrographie en présence de sépiolite. La figure IV.4c révèle que la présence de la nanocharge et du compatibilisant entraîne la

percolation des nodules induisant une structure continue quasi complète, comme précédemment observé pour d'autres systèmes en raison de la réduction de la tension interfaciale [35]. On peut conclure que dans ce mélange, la sépiolite et le PHBV-g-MA ont également un effet synergique sur l'amélioration de la morphologie du mélange vers une structure de plus en plus continue.



**Figure.IV.3.** Micrographies MEB de la surface fracturée: A) PHBV/PBS 75/25, B) PHBV/PBS 75/25 avec 5% de sépiolite, C) PHBV/PBS 75/25 avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.



**Figure.IV.4.** Micrographies MEB de la surface de fracture: A) PHBV/PBS 50/50, B) PHBV/PBS 50/50 avec 5% de sépiolite, C) PHBV/PBS 50/50 avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

Pour tous les systèmes, nous avons observé que la présence de la sépiolite a considérablement réduit les phénomènes de coalescence et, cet effet, est encore plus prononcé en présence de l'agent compatibilisant (PHBV-g-MA) en raison de la synergie de leur action dans le mélange [25]. Ceci peut être attribué à la réduction de la tension interfaciale du système en améliorant les interactions polymère-polymère et polymère-nanoparticules [36].

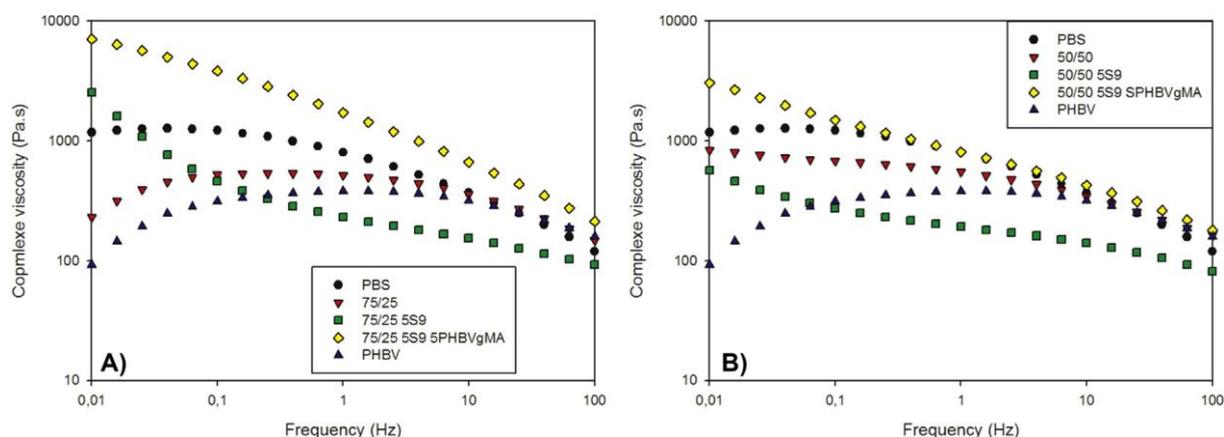
### IV.2.3. Propriétés rhéologiques

Le comportement rhéologique à l'état fondu du PHBV, du PBS, du mélange PHBV/PBS, des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite ainsi que des nanocomposites compatibilisés PHBV/PBS/Sépiolite/PHBV-g-MA a été étudié par des mesures de cisaillement dynamiques à 175 ° C mené dans le domaine viscoélastique linéaire.

La figure IV.5 montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents échantillons. La viscosité complexe diminue dans le temps aux basses fréquences pour le PHBV et pour le mélange PHBV/PBS 75/25, ceci est le résultat d'une

dégradation partielle du PHBV au-dessus de sa température de fusion due aux effets thermomécaniques [37]. Cependant, les tests rhéologiques ne peuvent pas être effectués en dessous de 175 °C; il est important d'indiquer qu'il s'agit de la température minimale pour effectuer des mesures rhéologiques sur le PHBV du fait qu'en dessous de 175 °C il n'est pas complètement fondu. Les balayages en fréquence sont effectués depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences: les valeurs correspondant aux basses fréquences (qui sont les mesures les plus longues) sont donc mesurées à la fin de l'expérience. Le PHBV est connu pour être relativement sensible à la dégradation thermomécanique [38]. Le PBS présente un profil d'écoulement non newtonien avec un plateau à basses fréquences et un comportement de fluidisation par cisaillement lorsque la fréquence augmente. Aux basses fréquences, la viscosité complexe PBS est supérieure à celle du PHBV. Les mélanges PHBV/PBS présentent un comportement intermédiaire entre celui du PHBV et du PBS. On peut noter que le mélange PHBV/PBS 50/50 est plus stable aux basses fréquences que le mélange PHBV/PBS 75/25, associés à la plus faible proportion de PHBV dans ce dernier. Ceci suggère que la continuité de la morphologie des mélanges PHBV/PBS 50/50, précédemment mise en évidence en utilisant le MEB, contribue à améliorer l'élasticité du matériau.

L'incorporation de 5% de sépiolite dans les mélanges non-compatibilisés conduit à une augmentation significative de la viscosité complexe. La comparaison des réponses viscoélastiques des mélanges PHBV/PBS 75/25 et 50/50 révèle l'effet prononcé de la sépiolite, en particulier aux basses fréquences même si cet effet est également perceptible à des fréquences plus élevées. Ce comportement est encore plus important lorsque 5% de PHBV-g-MA comme agent compatibilisant est associé à la sépiolite. Dans ce cas, les réponses viscoélastiques sont grandement affectées car elles sont les plus élevées. Par conséquent, l'incorporation de sépiolite et/ou du compatibilisant dans les mélanges PHBV/PBS induit une augmentation de la viscosité complexe pour les nanocomposites et une augmentation beaucoup plus prononcée pour les nanocomposites compatibilisés. En raison de cette structure dans laquelle les contraintes géométriques sont très élevées du fait des interactions charge-polymère et charge-charge, la relaxation des structures à basse fréquence est partiellement évitée et conduit à une augmentation très importante de la viscosité [25, 39].

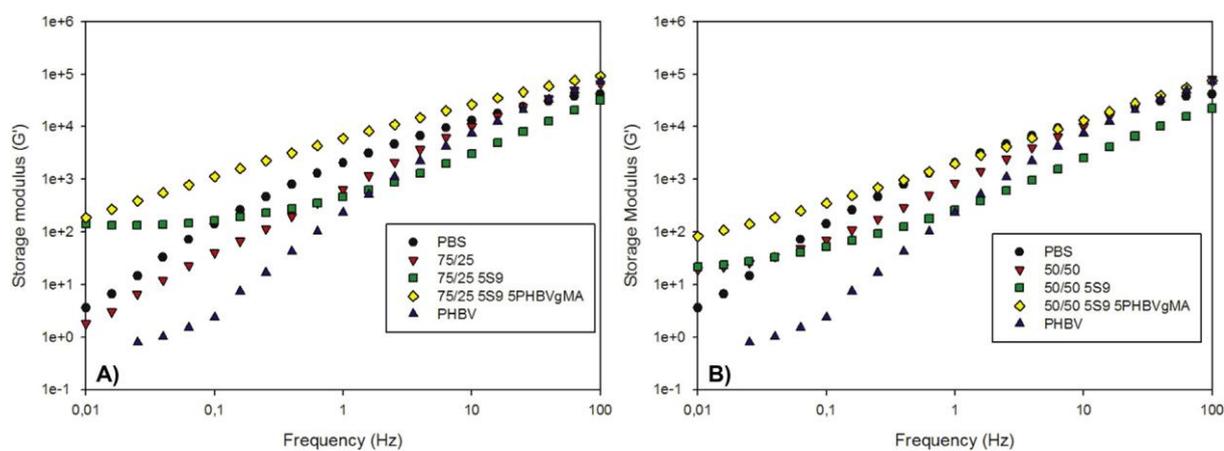


**Figure IV.5.** Évolution de la viscosité complexe à 175 °C sous 0.5% de contrainte de cisaillement dynamique: A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

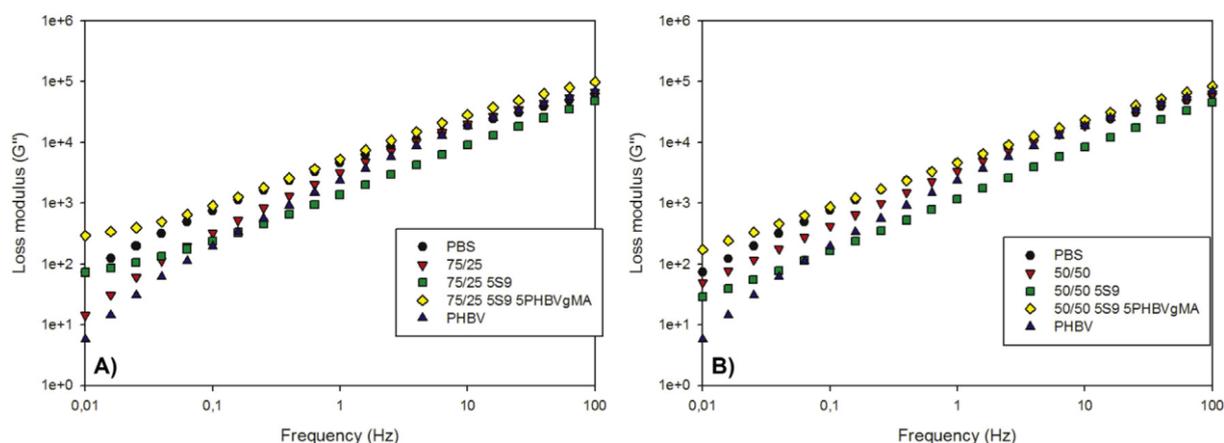
Les **figures IV.6** et **IV.7** représentent les variations du module de conservation ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) du PHBV, du PBS, du PHBV/PBS, du PHBV/PBS/sépiolite et du PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA dans la gamme de fréquences de 100-0.01 Hz. L'influence de la morphologie des différents mélanges sur  $G'$  est plus clairement mise en évidence aux basses fréquences. Les évolutions de  $G'$  pour le mélange PHBV/PBS 50/50 confirment les variations de viscosité complexe précédemment discutées. De plus, un épaulement dans la courbe  $G'$  apparaît clairement aux très basses fréquences et  $G'$  de ce mélange devient supérieur à celui du PHBV et PBS. Cela peut s'expliquer par l'existence de morphologies complexes, c'est-à-dire des morphologies partiellement continues et/ou entièrement co-continues [31]. Cela peut être dû à la percolation des composants et à la formation de structures co-continues pour le mélange 50/50 contrairement au mélange PHBV/PBS 75/25 dont la morphologie est dispersée avec une distribution significative de petits nodules de PBS dans la matrice PHBV. Le comportement bien connu des gouttelettes/systèmes matriciels est mis en évidence [32-34]. Les variations de  $G'$  sont intermédiaires entre les variations  $G'$  du PHBV et celles du PBS. Ce mélange présente plus de propriétés caoutchouteuses que le PHBV, en raison des nodules de PBS régulièrement distribués dans le PBHV.

On observe que les nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite présentent des valeurs de  $G'$  plus élevées que celles du PHBV et des mélanges dans toutes les gammes de fréquences. On peut noter que cette augmentation de  $G'$  devient plus intense lorsqu'on ajoute 5% de sépiolite aux mélanges PHBV/PBS quelle que soit la composition des mélanges et cet effet est plus accentué pour les mélanges compatibilisés. Ces fortes améliorations des propriétés viscoélastiques en présence à la fois de la sépiolite et de l'agent compatibilisant suggèrent la

formation d'une structure tridimensionnelle due au bon état de dispersion de la charge dans les mélanges, particulièrement favorisée par l'agent compatibilisant [40]. Spécifiquement, une augmentation des modules dynamiques ( $G'$  et  $G''$ ) avec l'ajout d'un agent compatibilisant aux nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite est attribuée à une augmentation de la surface de la sépiolite dispersée. En effet, la forte augmentation de  $G'$  et  $G''$  observée pour le PHBV/PBS particulièrement aux basses fréquences, avec la formation d'un quasi-plateau, est généralement interprétée comme le résultat à la fois de l'effet de confinement et des interactions interparticulaires. Les interactions interparticulaires proviennent d'interactions frictionnelles entre les tactoïdes prédominants aux basses fréquences.



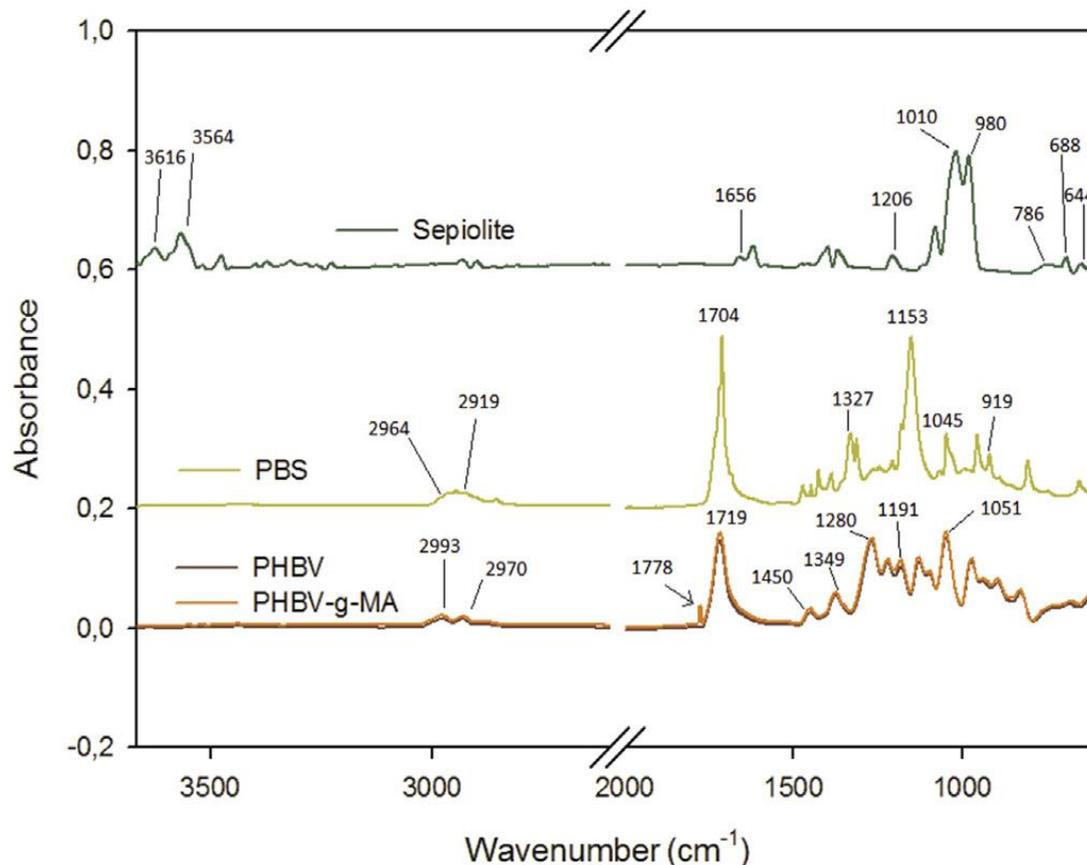
**Figure. IV.6.** Evolution du module de conservation à 175 ° C sous 0,5% de contrainte de cisaillement dynamique: A) PHBV / PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.



**Figure. IV.7.** Evolution du module de perte à 175 ° C sous 0,5% de la contrainte de cisaillement dynamique: A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50 / 50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

#### IV.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les changements dans la structure chimique dans les mélanges et les nanocomposites ont été évalués par spectroscopie FTIR. Les bandes observées à 2993 et 2970  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge du PHBV (**figure IV.8**) sont attribuées respectivement à l'élongation asymétrique et symétrique des C-H dans le groupe méthyle  $\text{CH}_3$ , la déformation asymétrique et symétrique du groupe  $\text{CH}_3$  provoque une absorption pour des nombres d'onde respectifs de 1450 et 1349  $\text{cm}^{-1}$ . La bande intense et nette à 1719  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation des groupements carbonyles C=O des parties cristallines dans le PHBV [37]. Les bandes d'absorption d'élongation C-O-C sont situées à 1191 et 1051  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1280  $\text{cm}^{-1}$  est affectée à la vibration du groupe méthylène ( $\text{CH}_2$ ). L'efficacité du processus de greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV a également été vérifiée par IR-TF (**figure IV.8**). Le pic relatif à l'absorption de la liaison carbonyle du PHBV pur est centré à 1719  $\text{cm}^{-1}$  alors que celui correspondant au groupe C=O du PHBV greffé l'Anhydride Maléique (PHBV-g-AM) apparaît à 1778  $\text{cm}^{-1}$ , à la base du pic principal. L'apparition de cette nouvelle bande sur le spectre du PHBV greffé met en évidence le greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV car cette bande est attribuée à l'élongation symétrique des fonctions carbonyle de l'anhydride maléique confirmant ainsi la réaction [41].



**Figure. IV.8.** Spectres IR-TF du PHBV, PHBV-g-MA, PBS et sépiolite (4000-500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le spectre IR-TF du PBS montre un pic à  $1153\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation du groupe C-O-C dans les liaisons ester du PBS [42]. Les bandes qui à  $1327$  et  $1045\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées respectivement aux vibrations de déformations symétriques et asymétriques des groupes  $\text{CH}_2$  dans les chaînes principales du PBS [42]. La bande au niveau de  $1704\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée aux vibrations d'élongations de C=O des groupes ester du PBS.

Sur le spectre de la sépiolite (**figure IV.8**), la bande apparaissant à  $3616\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation OH de  $\text{Mg}_3\text{O-H}$ . Les bandes à  $980$ ,  $1010$  et  $1206\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux liaisons Si-O dans les tétraèdres de silice. La bande à  $1656\text{ cm}^{-1}$  est due à la distorsion vibratoire de l'eau qui est à l'intérieur de la structure et la bande à  $3564\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence d'eau adsorbée. Enfin, les bandes situées à  $786$ ,  $688$  et  $644\text{ cm}^{-1}$  sont également attribuées aux vibrations OH de  $\text{Mg}_3\text{O-H}$ .

Les **figures IV.9** et **IV.10** montrent les spectres IR-TF de PHBV, de PBS, de mélanges PHBV/PBS et de nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite (compatibilisés et non-compatibilisés) enregistrés dans les régions spécifiques  $1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Les déplacements du pic d'absorption des carbonyles pour les mélanges PHBV/PBS dans la région de  $1800$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$  sont intéressants car les interactions peuvent influencer la position de ces bandes caractéristiques dans les mélanges. Notons d'abord que tous les changements observés avec l'incorporation de la sépiolite et/ou du compatibilisant sont relativement analogues quel que soit le type de mélanges (c'est-à-dire 50/50 ou 75/25).

Les **Figures IV.9a** et **IV.10a** révèlent que le pic d'absorption attribué à l'absorbance du groupe carbonyle reste à la même longueur d'onde pour PHBV/PBS/sépiolite et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA mais l'intensité des bandes augmente régulièrement avec l'incorporation de la sépiolite et notamment avec l'incorporation de la sépiolite et du PHBV-g-MA. Cette intensité plus prononcée peut être interprétée comme un résultat du changement de l'environnement moléculaire local au cours de la cristallisation [37]. De plus, il convient de noter qu'une nouvelle bande d'absorption pour ces composites, compatibilisée ou non, apparaît à  $1682\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupes carbonyle liés à l'hydrogène [43]. Son intensité augmente significativement avec l'ajout du compatibilisant (PHBV-g-MA), en présence de la sépiolite, ce qui indique l'existence d'interactions fortes entre les différents composants.

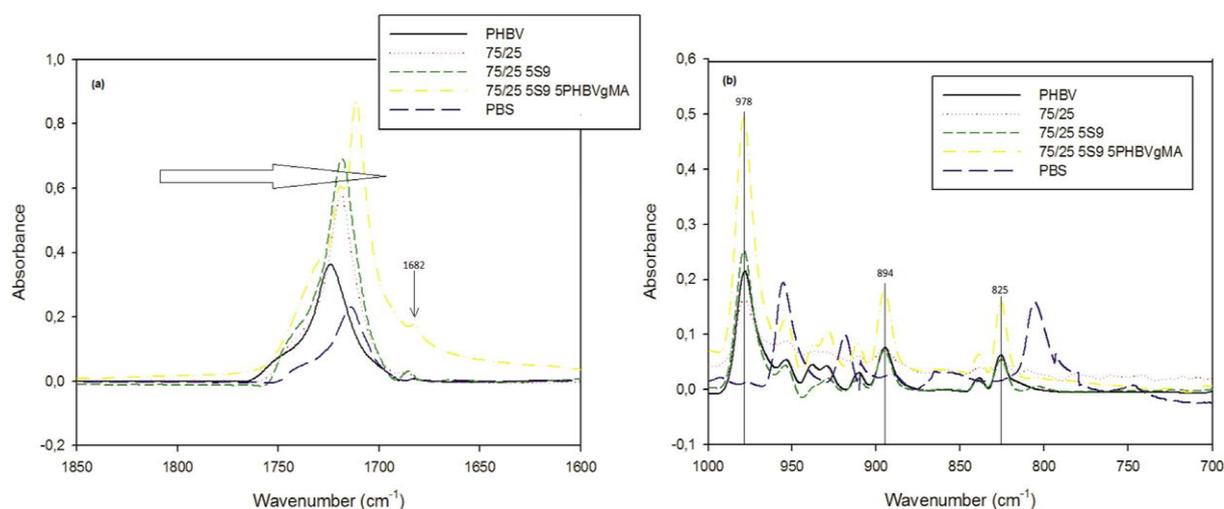
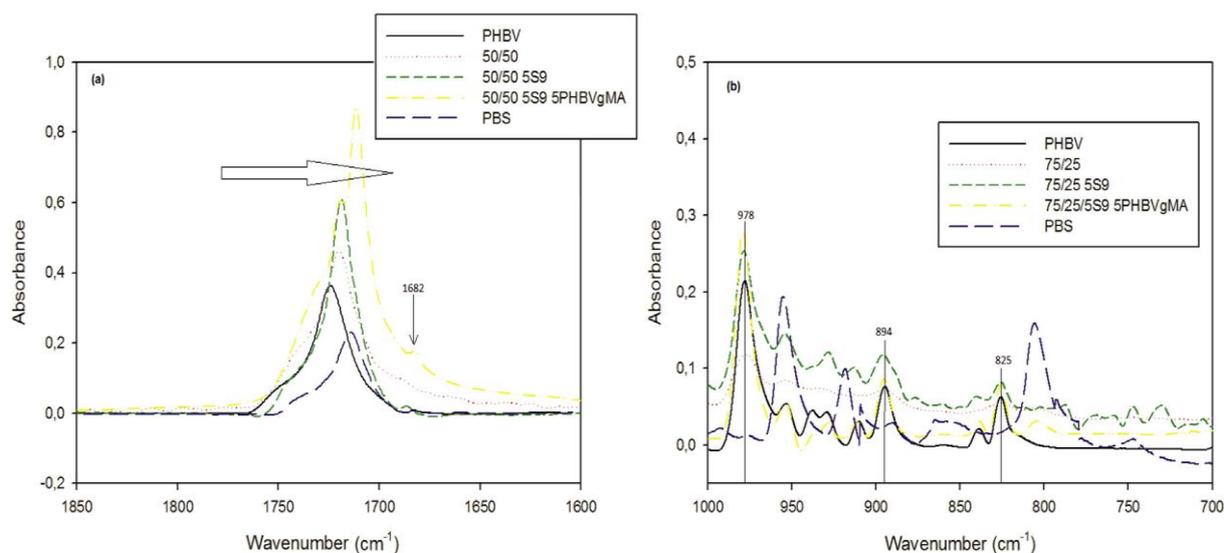


Fig. IV.9. Spectres IR-TF du PHBV, PBS, PHBV/PBS 75/25, PHBV/PBS/sépiolite 75/25/5 et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA 75/25/5/5. (a): 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et (b): 1000-700  $\text{cm}^{-1}$ .

D'après les Figures. IV.9b et IV.10b, on observe que le spectre IR-TF des échantillons présente plusieurs bandes d'absorption centrées à 978, 894 et 825  $\text{cm}^{-1}$  pour lesquelles les intensités respectives augmentent avec la compatibilisation, comme précédemment observé. Ces bandes sont attribuées au couplage de la vibration d'extension de la liaison C-C avec la vibration d'élongation des  $\text{CH}_3$  et la vibration des liaisons C-O-C de la fraction cristalline respectivement [37]. L'allure des spectres ne change pas d'un échantillon à l'autre et est assez reproductible à l'exception de la différence d'intensité de bande due à une quantité croissante de PBS dans le mélange.



**Figure. IV.10.** Spectres IR-TF du PHBV, PBS, PHBV/PBS 75/25, PHBV/PBS/sépiolite 50/50/5 et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA 50/50/5/5. (a): 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$  et (b): 1000-700  $\text{cm}^{-1}$ .

### IV.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

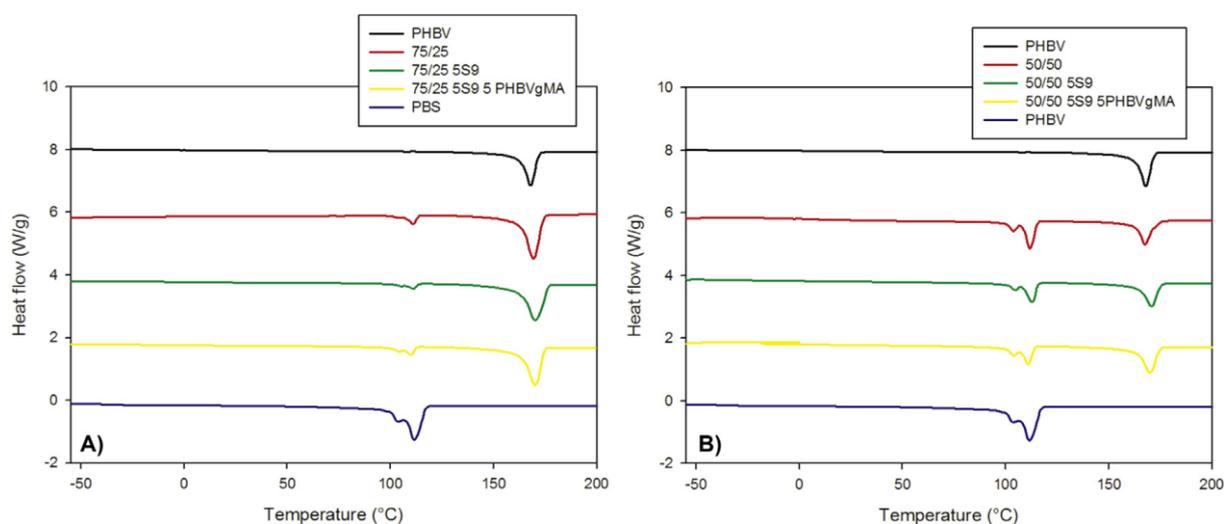
La DSC a été utilisée pour étudier la miscibilité et les interactions possibles entre le PHBV et le PBS dans les mélanges. Les valeurs des enthalpies de cristallisation ( $\Delta H_c$ ), des enthalpies de fusion ( $\Delta H_m$ ), des températures de cristallisation ( $T_c$ ), des températures de fusion ( $T_m$ ) et de la transition vitreuse ( $T_g$ ) sont reportées dans le tableau IV.1. et la figure IV.11 montrent des thermogrammes DSC enregistrés après le deuxième chauffage pour le PHBV, le PBS et leurs mélanges.

**Tableau IV.1.** Caractéristiques thermiques du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS, du PHBV/PBS/sépiolite et du PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA déterminés par DSC.

Samples	Clay (wt%)	PHBV-g-MA	$T_m$ (°C)		$T_c$ (°C)		$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )		$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )		$T_g$ (°C)	
			PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS
100/0	-	-	168.7	-	113.2	-	96.1	-	83.7	-	-1.8	-
75/25	-	-	168.2	111.1	111.9	86.2	93.1	20.0	82.4	54.0	-0.5	-39.0
	5	-	169.4	111.0	116.7	89.1	95.7	43.6	85.3	49.8	-9.8	-38.7
	5	5	169.4	110.0	115.7	88.1	97.5	48.4	93.7	37.7	-9.9	-38.1
50/50	-	-	169.4	111.3	106.4	86.4	80.6	70.6	78.6	63.4	-2.0	-38.4
	5	-	170.5	112.4	111.3	86.7	85.4	58.7	78.7	59.7	-10.0	-39.7
	5	5	169.4	111.7	113.0	87.4	89.8	60.0	83.3	52.6	-9.5	-39.6
0/100	-	-	-	111.4	-	86.25	-	73.3	-	65.7	-	-38.1

Deux transitions vitreuses ( $T_g$ ) distinctes sont clairement observées pour l'ensemble des échantillons. Les  $T_g$  sont situées à environ 1,8 et à -37,1 °C pour le PHBV et le PBS respectivement. Ceci indique une immiscibilité de phase entre le PHBV et le PBS. Cependant, on remarque une baisse de la  $T_g$  pour les nanocomposites par rapport aux nanocomposites non renforcés. La  $T_g$  du PHBV se déplace significativement vers une température plus basse en présence de la sépiolite et de PHBV-g-MA, de -2 à environ -10 °C dans le cas du 50/50, par exemple. On même temps, on note que la  $T_g$  du PBS est relativement constante quel que soit le type de mélange. Ces faits indiquent une compatibilité partielle des deux polymères dans ces conditions. Cela peut être dû au fait que la sépiolite à une influence significative sur la flexibilité des chaînes de PHBV et sur les interactions intermoléculaires, probablement expliquée par une certaine affinité entre les deux polymères. Puisque le mélange de PBS et de

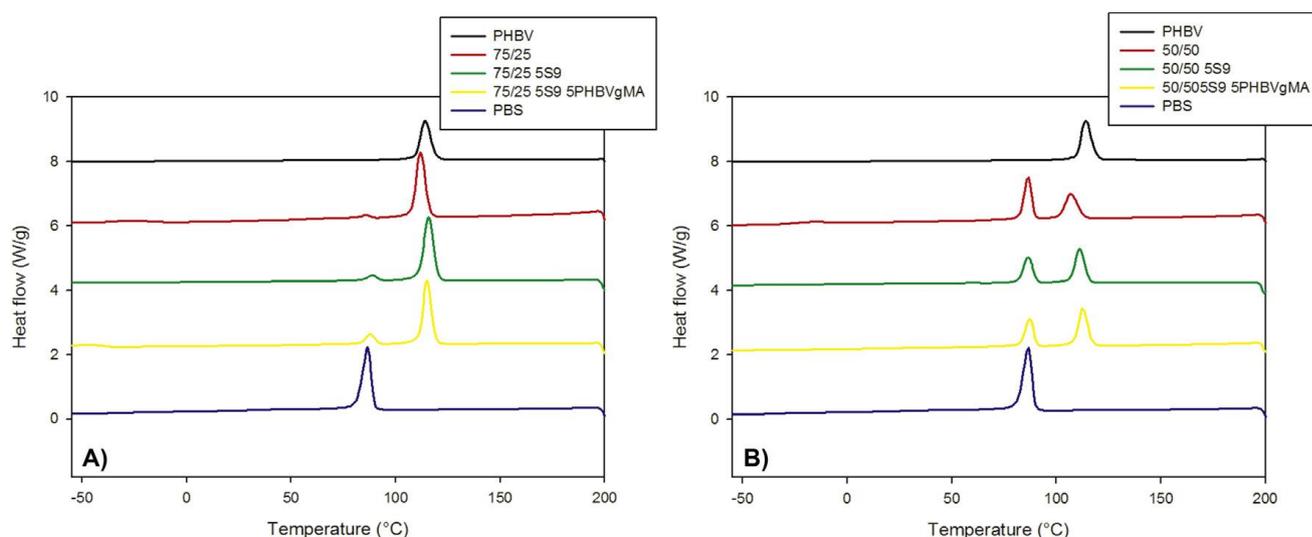
PHBV semble avoir un effet unilatéral sur la  $T_g$ , On peut supposer que le PBS agit comme plastifiant pour le PHBV, spécialement lorsque ce dernier est compatibilisé ou en présence de sépiolite. On observe également que  $T_m$  de PHBV est située à 168 °C, alors que pour le PBS deux pics de fusion apparaissent avec un pic principal à 111 °C et un pic mineur à 103 °C. Les deux points de fusion observés dans le cas du PBS sont dus à la présence de deux formes cristallines:  $\alpha$  et  $\beta$  [44,45]. La forme  $\beta$  a généralement un point de fusion plus élevé que la forme  $\alpha$ . Par conséquent, le point de fusion à 111 °C est attribué à la forme cristalline  $\beta$  du PBS et le point de fusion à 103 °C représente la forme cristalline  $\alpha$ . Les courbes DSC des mélanges PHBV/PBS montrent deux régions de fusion pour différentes compositions avec le double pic de fusion du PBS particulièrement visible pour la formulation 50/50. La proportion de PBS dans le mélange 75/25 est certainement trop faible pour observer une duplication plus significative dans le pic de fusion du PBS. Enfin, aucune influence claire du rapport PHBV/PBS n'est observée pour les températures de fusion de chaque composant du mélange.



**Figure. IV.11.** Thermogrammes DSC du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS, PHBV/PBS/sépiolite et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA (2ème chauffage). A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

Les thermogrammes obtenus pour les différentes compositions pendant la phase de refroidissement après le premier chauffage sont présentés en **figure IV.12**. La température de cristallisation ( $T_c$ ) de la phase PHBV se déplace légèrement vers des températures plus basses avec la diminution de la quantité de PHBV dans le mélange tandis que la  $T_c$  de PBS reste relativement inchangée quelle que soit la proportion de PBS dans le mélange. Les changements dans les propriétés thermiques dans les mélanges de polymères peuvent être

utilisés pour évaluer les interactions entre les différentes phases [46,47]. La diminution de  $T_c$  du PHBV dans les mélanges peut indiquer que la cristallisation du PHBV est limitée par la présence de PBS; des résultats similaires ont également été rapportés sur le comportement de cristallisation d'autres mélanges à base de PHBV [20,37,48]. Les changements dans les pics de cristallisation du PHBV dans les mélanges 50/50 et 75/25 peuvent être associés à l'enchevêtrement des chaînes des deux polymères [49], mais l'incorporation de l'argile et de l'agent compatibilisant ne semble pas affecter significativement le comportement de cristallisation et de fusion des mélanges PHBV/PBS.



**Figure. IV.12.** Thermogrammes DSC du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS, PHBV/PBS/sépiolite et PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA (durant le refroidissement à 10°C/min). A) PHBV/PBS 75/25, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA. B) PHBV/PBS 50/50, avec 5% de sépiolite et avec 5% de sépiolite et 5% de PHBV-g-MA.

### IV.3. Conclusion

Des mélanges à base de PHBV et de PBS qui sont des polyesters biosourcés et biodégradables et des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite avec et sans agent compatibilisant, le PHBV-g-MA, ont été préparés par mélange à l'état fondu. L'étude morphologique des différents échantillons, comparée à celle du PHBV seul et du PBS seul, a montré que les mélanges PHBV/PBS forment un système biphasique sur toute la gamme de composition. Cette immiscibilité entre les deux composants des mélanges a été révélée en utilisant l'analyse MEB associée à l'extraction sélective par solvant, ce qui a clairement mis en évidence l'apparition d'une morphologie co-continue pour le mélange PHBV/PBS 50/50 tandis que les autres compositions des mélanges 75/25 ont conduit à une morphologie dispersée. La dispersion du

PBS s'est nettement affinée avec l'incorporation de la sépiolite et du PHBV-g-MA, en raison d'interactions accrues entre les composants. Les résultats rhéologiques révèlent que la viscosité complexe augmente de manière significative à la suite de l'utilisation simultanée du PHBV-g-MA et de la sépiolite. Dans ce chapitre on a mis en évidence un effet synergique induit par le compatibilisant et la charge qui a été attribué aux interactions spécifiques entre le PHBV et le PBS. Le module de conservation et le module de perte des mélanges PHBV/PBS ont également augmenté régulièrement avec l'incorporation de la sépiolite et cet effet est encore plus prononcé en présence de PHBV-g-MA.

Enfin, le mélange de polymères est un moyen utile pour obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées, moins coûteuses que des modifications chimiques ou la synthèse de copolymères. On peut conclure que l'élaboration de mélanges à base de PHBV et de PBS peut être une voie efficace et très pratique pour étendre les applications des matériaux biodégradables, en considérant la possibilité d'ajuster finement leurs propriétés fonctionnelles en jouant avec les proportions respectives de chaque composant.

#### IV.4. Références bibliographiques

- [1] G.Q. Chen, M.K. Patel, *Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review*, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2082-2099.
- [2] C. Williams, M. Hillmyer, *Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews*, *Polym. Rev.* 48 (2008) 1-10.
- [3] P. Suriyamongkol, R. Weselake, S. Narine, M. Moloney, S. Shah, *Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants: a review*, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 148-175.
- [4] S. Chardron, S. Bruzaud, B. Lignot, A. Elain, O. Sire, *Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by Pseudomonas oleovorans*, *Polym. Test.* 29 (2010) 966-971, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.08.009>.
- [5] A. Elain, A. Le Grand, Y.M. Corre, M. Le Fellic, N. Hachet, V. Le Tilly, P. Loulergue, J.L. Audic, S. Bruzaud, *Valorisation of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates (PHA) production*, *Ind. Crops Prod.* 80 (2016) 1-5.
- [6] Y.M. Corre, S. Bruzaud, J.L. Audic, Y. Grohens, *Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: a comprehensive and comparative study*, *Polym. Test.* 31 (2012) 226-235.

- [7] M. Deroine, G. Cesar, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzard, Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 493-505.
- [8] G.Q. Chen, A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2434-2446.
- [9] G. Huisman, E. Wonink, R. Meima, B. Kazemier, P. Terpstra, B. Witholt, Metabolism of poly(3-hydroxyalkanoates) (PHAs) by *Pseudomonas oleovorans*. Identification and sequences of genes and function of the encoded proteins in the synthesis and degradation of PHA, *J. Biol. Chem.* 266 (1991) 2191-2198 (accessed 15.02.16).
- [10] L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1601-1608.
- [11] R. Cretois, N. Follain, E. Dargent, J. Soulestin, S. Bourbigot, S. Marais, Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites, *J. Memb. Sci.* 467 (2014) 56-66.
- [12] V. Ojijo, S. Sinha Ray, Processing strategies in bionanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1543e1589.
- [13] I. Cacciotti, M. Calderone, A. Bianco, Tailoring the properties of electrospun PHBV mats: co-solution blending and selective removal of PEO, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 3210-3222.
- [14] M.J. Jenkins, Y. Cao, L. Howell, G.A. Leeke, Miscibility in blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-caprolactone) induced by melt blending in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>, *Polymer* 48 (2007) 6304e6310.
- [15] P. Bordes, E. Pollet, L. Averous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 125-155.
- [16] M. De Barros, S. Freitas, G.S. Padilha, R.M. Alegre, Biotechnological production of succinic acid by *actinobacillus succinogenes* using different substrate, *Chem. Eng. Trans.* 32 (2013) 985-990.
- [17] I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer, Succinic acid: a new platform chemical for biobased polymers from renewable resources, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 647-654.
- [18] S. Mizuno, T. Maeda, C. Kanemura, A. Hotta, Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes, *Polym. Degrad. Stab.* 117 (2015) 58-65.

- [19] C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta, Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 972e980.
- [20] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends, *Polymer* 44 (2003) 7519-7527.
- [21] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang, Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 402-410.
- [22] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, Y. Zhang, P.J. Lemstra, Enhancement in crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly(3-hydroxybutyrate) by poly(butylene succinate), *Polym. Bull.* 71 (2014) 907e923.
- [23] K. Zhang, A.K. Mohanty, M. Misra, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3091-3101.
- [24] L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 576-602.
- [25] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta, Synergistic effect of compatibilizer and cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate- co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 2239-2251.
- [26] X. Tang, S. Alavi, Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability, *Carbohydr. Polym.* 85 (2011) 7-16.
- [27] L. Feijoo, P. Villanueva, E. Gime, Optimization of biodegradable nanocomposites based on a PLA/PCL blends for food packaging applications, *Macromol. Symp.* 233 (2006) 191-197.
- [28] N.H. Huang, Z.J. Chen, J.Q. Wang, P. Wei, Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene, *Express Polym. Lett.* 4 (2010) 743-752.
- [29] E. Bilotti, R. Zhang, H. Deng, F. Quero, H.R. Fischer, T. Peijs, Sepiolite needlelike clay for PA6 nanocomposites: an alternative to layered silicates. *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 2587-2595.
- [30] Y.S. Salim, A.A. Abdullah, C.S. Sipaut, M. Nasri, M.N.M. Ibrahim, Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterisation of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3626-3628.

- [31] M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka, Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends, *Polymer* 45 (2004) 4095-4104.
- [32] S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich, Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with cocontinuous morphology, *Rheol. Acta* 41 (2002) 77-86.
- [33] J.A. Galloway, K.J. Koester, B.J. Paasch, C.W. Macosko, Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends, *Polymer* 45 (2004) 423-428.
- [34] P. Kucharczyk, O. Otgonzu, T. Kitano, A. Gregorova, D. Kreuh, U. Cvelbar, Correlation of morphology and viscoelastic properties of partially biodegradable polymer blends based on polyamide 6 and polylactide copolyester, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 51 (2012) 1432-1442.
- [35] L. Elias, F. Fenouillot, J.C. Majeste, P. Alcouffe, P. Cassagnau, Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: rheology and effective interfacial tension, *Polymer* 49 (2008) 4378e4385.
- [36] K.M. Lee, C.D. Han, Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites, *Polymer* 44 (2003) 4573-4588.
- [37] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing, *Polym. Test.* 32 (2013) 842-851.
- [38] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, J.M. Lopez-Cuesta, Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends: thermal stability, flammability and thermo-mechanical behavior, *J. Polym. Environ.* 22 (2014) 131-139.
- [39] S.S. Ray, K. Okamoto, P. Maiti, M. Okamoto, New poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites: preparation and mechanical properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2002) 171-176.
- [40] A. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, U.S. Ishiaku, Effect of maleic anhydride-grafted ethylenepropylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 687-696.

- [41] M. Avella, G. Bogoeva-Gaceva, A. Buzarovska, M.E. Errico, G. Gentile, A. Grozdanov, Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 3192-3200.
- [42] Y.J. Phua, W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites, *Express Polym. Lett.* 7 (2013) 340-354.
- [43] J. Wang, M.K. Cheung, Y. Mi, Miscibility and morphology in crystalline/morphous blends of poly (caprolactone)/poly(4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and <sup>13</sup>C solid state NMR, *Polymer* 43 (2001) 1357-1364.
- [44] Z. Qiu, M. Komura, T. Ikehara, T. Nishi, Poly(butylene succinate)/poly(vinyl phenol) blends. Part 1. Miscibility and crystallization, *Polymer* 44 (2003) 8111-8117.
- [45] E.S. Yoo, S.S. Im, Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 1357-1366.
- [46] S. Zheng, J. Huang, Y. Li, Q. Guo, A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly (ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 1383-1392.
- [47] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(3-hydroxybutyratehydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 523-545.
- [48] Y.S. Chun, W.N. Kim, Thermal properties of poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polymer* 41 (2000) 2305-2308.
- [49] S. Xie, S. Zhang, F. Wang, M. Yang, R.S. Yang, Lefebvre, preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamellatype and fiber-type sepiolite, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2334-2341.

## CHAPITRE V

**Évaluation de la recyclabilité des mélanges de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) / poly (butylène succinate): Influence combinée de la sépiolite et du compatibilisant****V.1. Introduction**

Les polyhydroxyalcanoates (PHA), avec leurs propriétés thermoplastiques et biodégradables, peuvent constituer des candidats sérieux pour proposer une alternative aux polymères non biodégradables dérivés de la pétrochimie [1]. Les PHA sont des polyesters polyvalents produits par de nombreuses espèces bactériennes en tant que composés de stockage intracellulaires du carbone et de l'énergie [2,3]. Ils ont d'autres avantages tels que la capacité de traitement thermoplastique et la biocompatibilité [4,5]. Dans la famille des PHA, le plus connu est le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Le PHBV peut être mélangé avec plusieurs autres polymères pour réguler ces propriétés, on peut citer le polylactide (PLA) [7], la poly (3-caprolactone (PCL) [8], le poly (butylène adipate téréphtalate (PBAT) [9] et le poly (butylène succinate) (PBS), auquel nous avons consacré un papier [10], puisque relativement peu d'études ont été faites précédemment sur les mélanges PHBV/PBS [11-17].

Une grande attention a également été accordée au recyclage des polyesters biodégradables. À cet égard, Shah et al. [18] ont étudié le recyclage du PHB par moulage par injection jusqu'à 10 cycles avec une diminution de seulement 11% après 10 cycles qui a été attribuée à la perte de masse moléculaire du matériau. En revanche, le module de PHB est resté presque inchangé avec l'augmentation du nombre de cycles. Les auteurs ont suggéré que la diminution de la taille des chaînes a fait que celles-ci occupaient mieux le volume libre du matériau, compensant la perte de module due au recyclage répété. Le PHBV a également été recyclé mécaniquement par Zaverl et al. [19] Les données expérimentales indiquent qu'après quatre cycles de recyclage, les propriétés du matériau n'ont pas été affectées, mais une légère diminution a été observée au cinquième cycle. Les auteurs ont suggéré que le PHBV pourrait être réutilisé plusieurs fois dans un procédé d'extrusion à l'état fondu, soit vierge (seul), soit comme additif à de nouveaux produits. Récemment, Zembouai et al. [20] ont étudié les effets des cycles de recyclage sur la structure et les propriétés du PHBV, PLA et un mélange PHBV/PLA 50/50 (% en poids) préparé par mélange à l'état fondu. Il a été montré que la présence de PLA réduit la dégradation thermomécanique du PHBV dans le mélange. Cela est dû au fait que le PLA est moins sensible aux cycles de recyclage que le PHBV.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet de la sépiolite et de l'agent compatibilisant sur les propriétés thermiques, morphologiques et rhéologiques des mélanges PHBV/PBS obtenus par mélange à l'état fondu [10]. Dans la présente étude, l'objectif est d'étudier la recyclabilité d'un mélange PHBV/PBS 50/50 (% en poids) et de nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite avec et sans agent compatibilisant en évaluant l'effet des cycles d'extrusion répétés sur les propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Les changements dans la structure chimique, la morphologie et les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques des matériaux recyclés sont rapportées.

## V.2. Résultats et discussions

### V.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC a été utilisé pour mesurer la température de cristallisation ( $T_c$ ), la température de fusion ( $T_m$ ), la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ). La teneur cristalline ( $X_c$ ) formée lors de la cristallisation a été calculée et les résultats sont résumés dans le tableau V.1.

Les données du tableau V.1 montrent que pour le PHBV, les valeurs de  $\Delta H_m$  et  $X_c$  restent stables à environ  $96 \text{ J g}^{-1}$  et 65% respectivement, alors que  $\Delta H_c$  et  $T_g$  augmentent légèrement de  $83,7$  à  $89,3 \text{ J g}^{-1}$  et de  $-1,8$  à  $2,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui indique une amélioration de la rigidité du PHBV. Aucun changement significatif n'est observé pour  $T_m$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet du recyclage sur l'épaisseur lamellaire du PHBV. Dans le cas du mélange PHBV/PBS, la présence du PBS limite la cristallisation du PHBV comme déjà indiqué [10]. Cependant, une augmentation des valeurs de  $\Delta H_m$  pour les phases PHBV et PBS est observée dans le mélange PHBV/PBS lorsque le nombre de cycles de recyclage augmente. De plus, une diminution de 15% de  $X_c$  de la phase PHBV dans le mélange est également observée après le premier cycle. Cependant, à partir du 3ème cycle, la valeur  $X_c$  devient proche de celle du PHBV seul. Ceci est probablement dû à la recristallisation des segments moléculaires du PHBV résultant des scissions de chaînes induites par la dégradation thermomécanique dans l'extrudeuse [20]. L'addition de sépiolite dans le mélange montre une diminution de la  $T_g$  de la phase PHBV de  $-1,8$  à  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  mais pas de changement dans la  $T_g$  de la phase PBS. La diminution significative du  $\Delta H_m$  des deux phases ne s'est pas rétablie au cours des cycles, alors que  $T_m$  et  $T_c$  n'ont pas été affectés et la valeur de  $\Delta H_c$  a légèrement baissée. Cela indique que l'argile peut jouer le rôle d'un plastifiant de la phase PHBV. Pour la phase PBS,  $X_c$  diminue de 7% après 6 cycles en présence de la sépiolite et du PHBV-g-MA par rapport au premier cycle [24].

**Tableau V.1** Propriétés thermiques déterminées à partir des thermogrammes DSC pour le PHBV, le PBS et leurs mélanges durant les différents cycles de recyclage.

Samples	Cycle number	$T_m$ (°C)		$T_c$ (°C)		$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )		$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )		$T_g$ (°C)		$X_c$ (%)	
		PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS	PHBV	PBS
100/0	1	168.7	-	113.2	-	96.1	-	83.7	-	-1.8	-	65.8	-
	3	170.0	--	120.2	--	95.7	--	88.8	--	1.3	--	65.5	-
	6	169.6	--	120.0	--	96.0	--	89.3	--	2.6	--	65.7	-
50/50	1	169.4	111.3	106.4	86.4	80.6	70.6	78.6	63.4	-2.0	-38.4	55.2	35.3
	3	166.8	110.4	109.3	87.3	92.2	70.2	78.6	61.4	-2.4	-35.5	63.1	35.1
	6	165.7	110.5	108.2	87.4	95.2	71.6	80.2	61.0	-2.6	-38.3	65.2	35.8
50/50/Sep	1	170.5	112.4	111.3	86.7	85.4	58.7	78.7	59.7	-10.0	-39.7	58.4	29.3
	3	170.2	111.8	110.1	87.1	84.2	60.4	76.4	61.0	-10.0	-36.8	57.6	30.2
	6	169.7	113.0	109.3	86.0	84.0	61.8	76.4	58.8	-10.0	-37.0	57.5	30.9
50/50/Sep/ PHBVgMA	1	169.4	111.7	113.0	87.4	89.8	60.0	83.3	52.6	-9.5	-39.6	55.9	30.0
	3	169.7	111.3	110.8	85.8	81.4	53.8	72.0	49.2	-9.8	-37.5	55.7	26.9
	6	166.9	110.4	110.4	85.6	80.8	50.2	73.6	51.2	-10	-38.6	55.3	25.1
0/100	1	-	111.4	-	86.25	-	73.3	-	65.7	-	-37.1	-	36.6
	3	-	111.3	-	86.3	-	75.5	-	68.5	-	-36.8	-	37.7
	6	-	110.6	-	87.1	-	77.1	-	70.4	-	-37.1	-	38.5

En effet, la littérature rapporte que la sépiolite réduit le degré de cristallinité de la matrice de PHBV, probablement en raison d'un effet de confinement et d'un encombrement stérique qui restreint la croissance cristalline. L'effet des cycles de recyclage sur le taux de cristallinité est plus prononcé pour les échantillons de nanocomposites compatibilisés, ce qui pourrait être dû à des interactions plus fortes entre la charge minérale et la matrice polymère. Le taux de cristallinité du PHBV dans le nanocomposite compatibilisé, c'est-à-dire PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA, diminue de 10% tandis que celui de PBS diminue d'environ 10 à 13%. La diminution du taux de cristallinité pour le PHBV et le PBS dans le

nanocomposite indique que l'addition de la sépiolite peut légèrement entraver la cinétique et l'étendue de la cristallisation du PHBV et du PBS lors du refroidissement. Ceci est probablement dû à une augmentation de la viscosité du polymère lors de l'addition d'argile, ce qui réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires avec la croissance des cristaux selon les données de la littérature sur les nanocomposites PBAT/argiles [24] même si des résultats contraires sont également trouvés [25].

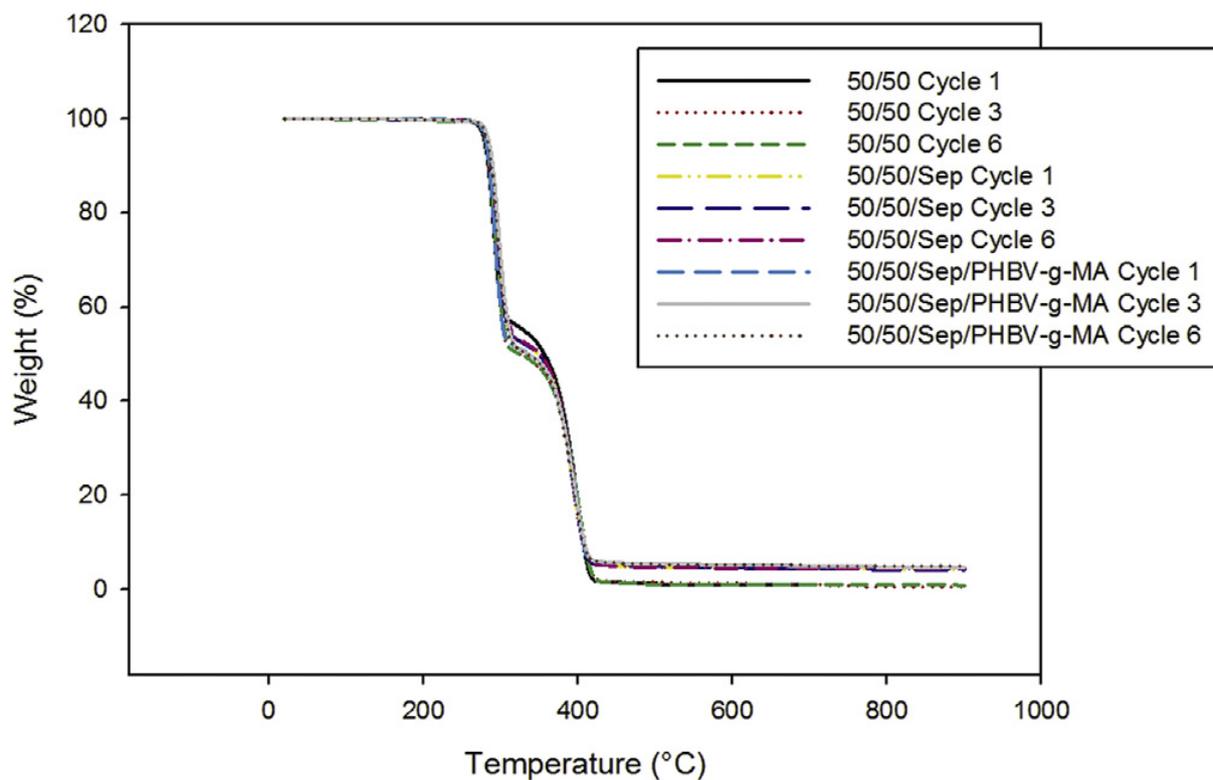
### V.2.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des échantillons a été étudiée par ATG. Les valeurs de la température correspondant à 5 et 10% de perte de masse,  $T_{5\%}$  et  $T_{10\%}$  respectivement, le résidu à 700 °C et la température correspondant à la vitesse maximal de perte de masse ( $T_{max}$ ) prise à partir de la dérivée de la courbe de perte de masse (DTG) sont présentés dans le tableau V.2. Les données ATG indique que la décomposition du PHBV laisse un résidu de 1,1% en masse suggérant la présence d'une petite quantité de particules inorganiques dans le PHBV [4-26] contrairement au PBS où aucun résidu n'est obtenu à 700 °C. Néanmoins, après mélange avec du PBS, la stabilité thermique du PHBV est légèrement améliorée, tandis que celle du PBS est réduite. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature [27] indiquant que le mélange du PHBV avec le PBS avec conduit à une amélioration de la stabilité thermique de la phase PHBV. Ceci peut s'expliquer par les interactions entre les chaînes moléculaires du PHBV et du PBS, qui retardent la dégradation de la phase PHBV. En même temps, le PHBV peut également entraîner une réduction de la stabilité thermique du PBS [14].

**Tableau V.2:** Températures de décomposition à 5, 10% de perte de poids, taux de résidu à 700 °C et température correspondant à la vitesse maximale de dégradation ( $T_{max}$ ) du PHBV, du PBS et de leur Mélanges.

Samples	$T_{5\%}$ (°C)			$T_{10\%}$ (°C)			$T_{maxPHBV}$ (°C)			$T_{max PBS}$ (°C)			Char yield (%)
	1	3	6	1	3	6	1	3	6	1	3	6	
<b>PHBV</b>	276	273	269	280	279	277	289	293	293	-	-	-	1.13
<b>50/50</b>	281	280	280	285	283	281	289	294	294	396	399	399	1.09
<b>50/50/Sep</b>	282	282	284	287	287	289	290	296	294	391	395	399	4.35
<b>50/50/Sep/PHBVgMA</b>	280	283	283	285	289	288	290	296	294	392	390	388	4.95
<b>PBS</b>	344	348	350	363	363	365	-	-	-	403	400	399	0.00

La figure V.1 montre les thermogrammes ATG des mélanges PHBV/PBS et leurs nanocomposites avec et sans l'agent compatibilisant. D'après la figure V.1, on observe que les polymères seuls ne présentent qu'une seule étape de dégradation. Cependant, dans les mélanges PBS/PHBV, les thermogrammes ATG présentent deux étapes de dégradation distinctes; la première étape de dégradation à plus basse température correspond à la décomposition du PHBV, tandis que la seconde à une température plus élevée correspond à la décomposition du PBS. Ainsi, les teneurs en phase PHBV et PBS dans les mélanges peuvent être estimées. Les différentes étapes de dégradation des mélanges et des nanocomposites ont représenté des pertes de poids d'environ 50%. Les teneurs en poids de PHBV et de PBS dans les mélanges ont été confirmées, ce qui signifie que les composants du mélange sont dans des proportions équivalentes.



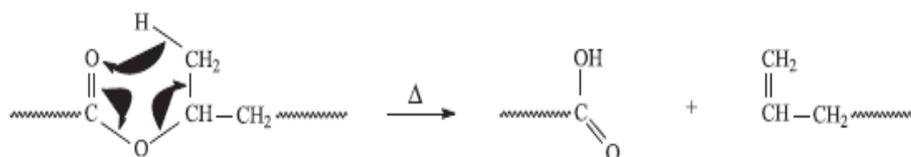
**Figure V.1.** Courbes ATG des mélanges et des nanocomposites après les cycles de recyclage.

Chrissafis et Bikiaris [28] et Bikiaris [29] ont montré que l'argile a deux effets antagonistes sur la stabilité thermique des nanocomposites polymère/argile:

- i. un effet de barrière qui pourrait améliorer la stabilité thermique en empêchant la libération et le départ des gaz résultant de la décomposition du polymère ainsi qu'en retardant la transmission de la chaleur du milieu extérieur limitant ainsi la décomposition rapide du Matériau;

- ii. un effet de dégradation catalysé, provoqué par les silanols à travers les sites acides Lewis qui peuvent diminuer la stabilité thermique.

D'après la littérature [30], les réactions typiques de dégradation thermique du PHBV se produisent par un mécanisme d'élimination cis impliquant un anneau à 6 chaînons (**Schéma V.1**).

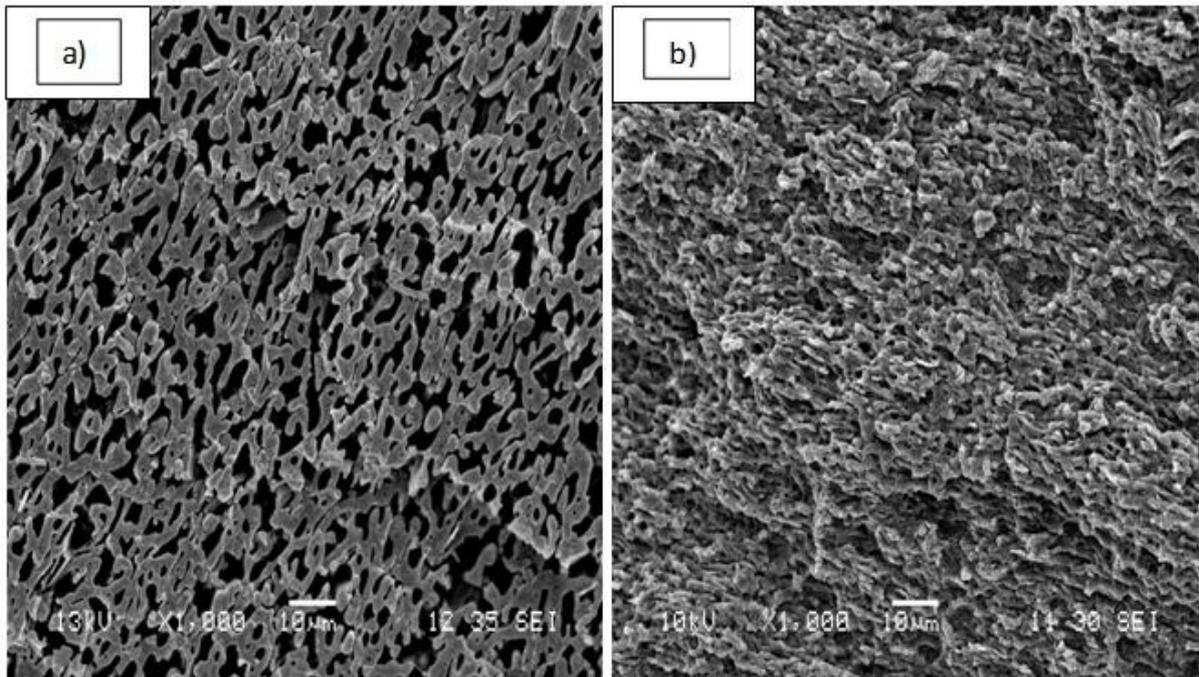


**Schéma V.1.** Mécanisme général de dégradation thermique du PHBV.

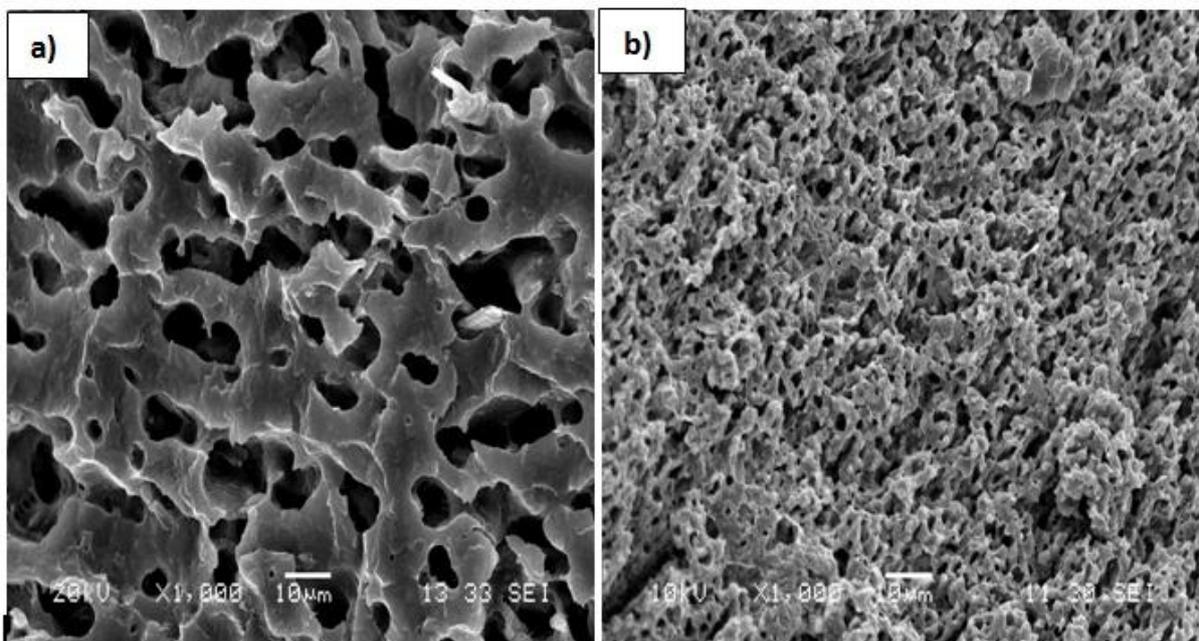
### V.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons de mélange PHBV/PBS et des nanocomposites a été examinée par MEB après la dissolution sélective du PBS.

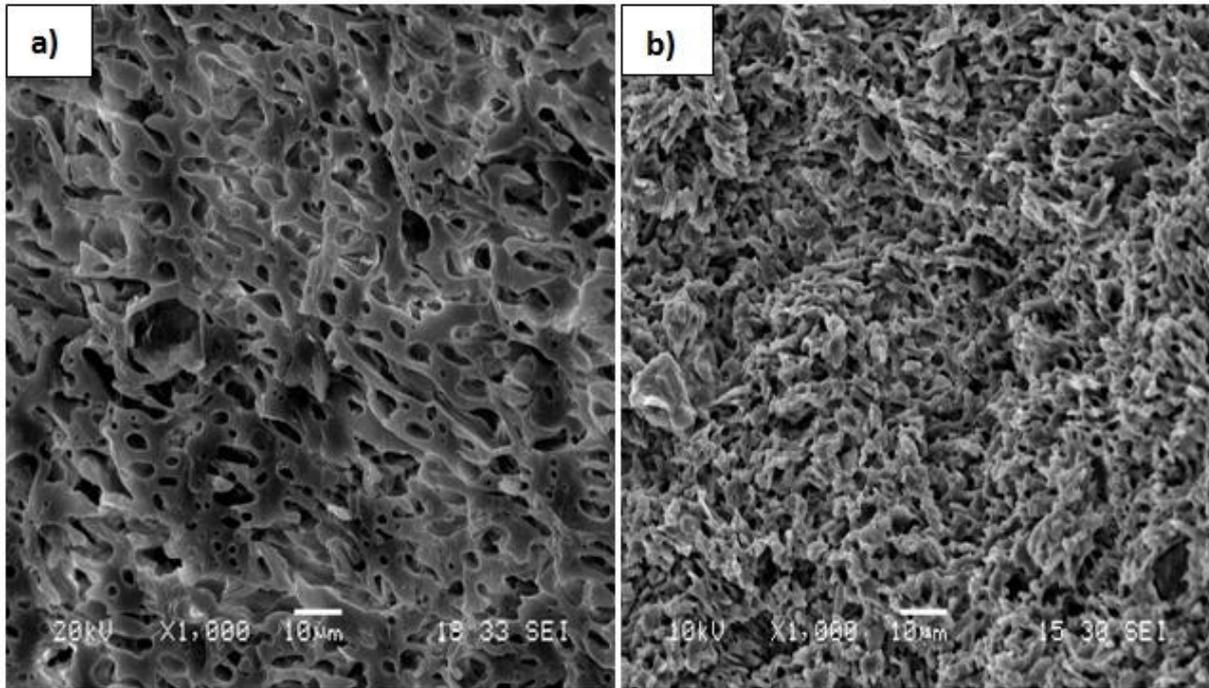
La **figure V.2** montre des micrographies MEB du mélange 50/50 PHBV/PBS après 1 et 6 cycles de recyclage. La dispersion des nodules de PBS représentées par des trous dans les micrographies après sa dissolution dans le dichlorométhane met en évidence une morphologie co-continue; de plus, on peut observer qu'après 6 cycles de recyclage, la taille de domaine du PBS est considérablement réduite. Les **figures V.3** et **V.4** montrent la surface de rupture de nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite respectivement avec et sans l'agent compatibilisant. L'analyse MEB de la surface de rupture du mélange PHBV/PBS et des nanocomposites en l'absence et en présence de l'agent compatibilisant indique des changements significatifs dans leur morphologie après le premier cycle. En effet, la présence à la fois de la sépiolite et de l'agent compatibilisant conduit à une percolation de trous induisant une structure quasi-continue, comme précédemment observé pour d'autres systèmes du fait de la réduction de la tension interfaciale [10,31]. L'image correspondant au sixième cycle est cruciale dans les deux cas pour comprendre la dégradation de l'échantillon. La taille des nodules de PBS est réduite considérablement et devient de plus en plus déformé et moins discernable ce qui signifie que l'enchevêtrement entre les composants de mélange est plus grande avec les cycles de recyclage.



**Figure V.2.** Micrographies MEB de la surface de fracture du PHBV/PBS: a) après le premier cycle, b) après sixième cycle.



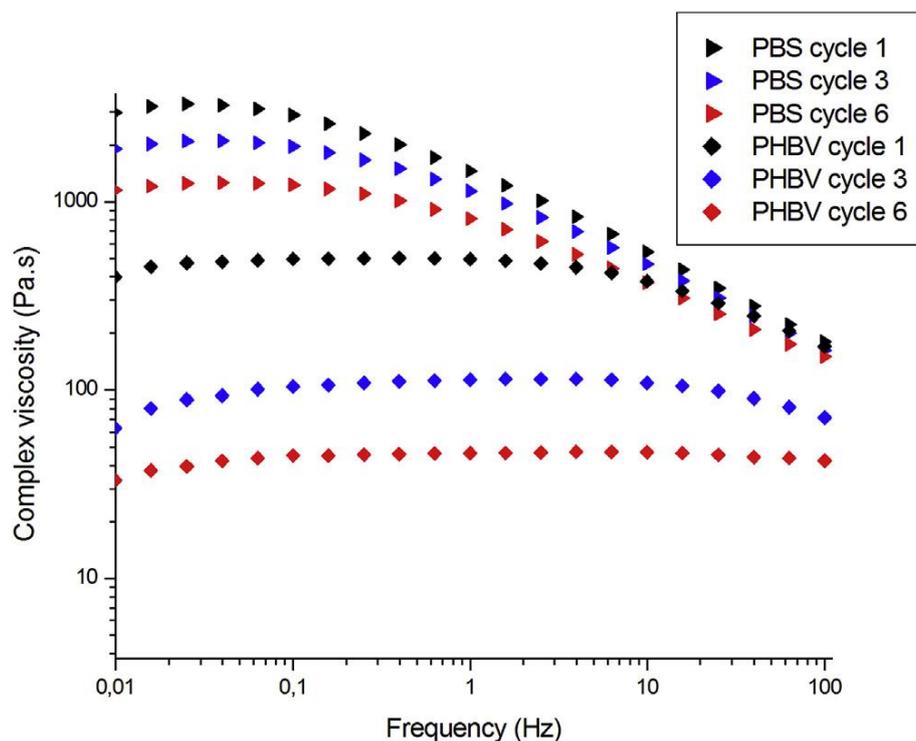
**Figure V.3.** Micrographies MEB de la surface de fracture du PHBV/PBS/sep: a) après le premier cycle, b) après le sixième cycle.



**Figure V.3.** Micrographies MEB de la surface de fracture du PHBV/PBS/sep/PHBV-g-MA:  
a) après le premier cycle, b) après le sixième cycle.

#### V.2.4. Propriétés rhéologiques

La rhéologie est un outil performant pour évaluer la dégradation même si la rhéologie ne donne qu'une évaluation indirecte de la dégradation; il existe une relation proportionnelle entre la viscosité et la masse molaire [20]. Le comportement rhéologique du PHBV, du PBS et de leurs mélanges après 1, 3 et 6 cycles d'extrusions a été étudié par des mesures de cisaillement dynamique à l'état fondu à 175 °C, dans le domaine linéaire viscoélastique. Les dépendances logarithmiques de la viscosité complexe du PHBV et du PBS en fonction de la fréquence angulaire sont représentées sur la **figure V.5**.



**Figure. V.5.** Évolution de la viscosité complexe du PHBV et du PBS après les 1er, 3ème et 6ème cycles d'extrusions à 175 °C sous 0,5% de déformation au cisaillement dynamique.

Les courbes rhéologiques des échantillons de PBS montrent une diminution régulière de la viscosité complexe avec une augmentation du nombre de cycles. A basse fréquence, c'est-à-dire 0,01 Hz, les valeurs de viscosité complexe sont de 2980, 1910 et 1150 Pa.s après 1, 3 et 6 cycles, respectivement. De plus, le PBS présente un profil d'écoulement non newtonien avec un plateau aux basses fréquences et un comportement de fluidisation au cisaillement lorsque la fréquence augmente. Ce comportement peut s'expliquer par une légère diminution du poids moléculaire due au phénomène de scission de chaînes. Pour le PHBV, la viscosité complexe est plus fortement réduite, en particulier aux basses fréquences. En effet, à 0,01 Hz, la viscosité complexe du PHBV diminue fortement de 399 à 62 Pa après 3 cycles et à 33 Pa après les 6 cycles, ce qui suggère que le PHBV subit une scission de chaîne lors du processus d'extrusion dû à dégradation thermo-mécanique et cet effet est renforcé par les multiples cycles. La forte diminution de la viscosité complexe du PHBV avec l'augmentation du nombre de cycles de retraitement peut être corrélée à une diminution des masses moléculaires du polymère [20].

Sur la **figure V.6**, les courbes représentent l'effet du recyclage sur la viscosité complexe des mélanges PHBV/PBS et de leurs nanocomposites. À basse fréquence, la viscosité complexe du PHBV/PBS est plus élevée que celle du PHBV seul, ce qui met en évidence l'effet stabilisateur du PBS sur la phase PHBV. Cette meilleure stabilité du mélange PHBV/PBS

après plusieurs cycles par rapport à celle du PHBV est due probablement à la morphologie co-continue qui améliore l'élasticité du matériau [10]. La comparaison des réponses viscoélastiques des mélanges 50/50 et des nanocomposites 50/50/sépiolite révèle l'effet prononcé de la sépiolite, à basses fréquences, même si cet effet est également observé à des fréquences plus élevées, Ce résultat est attribué à une transition du comportement viscoélastique pseudo-liquide de la matrice vers un comportement de type pseudo-solide en présence de la sépiolite. Le recyclage a également induit un processus de dégradation thermo-mécanique causé par un mécanisme de scission de chaîne, mais les échantillons de nanocomposites semblent être plus stables que les mélanges. En effet, la viscosité complexe du mélange 50/50 enregistrée à 0,01 Hz, est de 811 Pa.s après 3 cycles, alors que celle de 50/50 / sépiolite est de 3150 Pa.s. Ce comportement est encore plus important lorsque 5% du compatibilisant PHBV-g-MA sont combinés avec la sépiolite. L'explication d'une telle amélioration de la stabilité des échantillons en présence à la fois de la sépiolite et du compatibilisant pourrait résulter de l'apparition de liaisons hydrogène entre la matrice et la charge. En effet, à 0,01 Hz, la viscosité complexe du PHBV/PBS, du PHBV/BS/sépiolite et du PHBV/PBS/sépiolite/PHBV-g-MA est respectivement de 416, 561 et 637 Pa.s après 6 cycles d'extrusions. La relaxation à basses fréquences de ces matériaux, dans lesquels les contraintes géométriques sont très élevées du fait de fortes interactions charge-polymère et charge-charge, est partiellement évitée et conduit à une très forte augmentation de la viscosité.

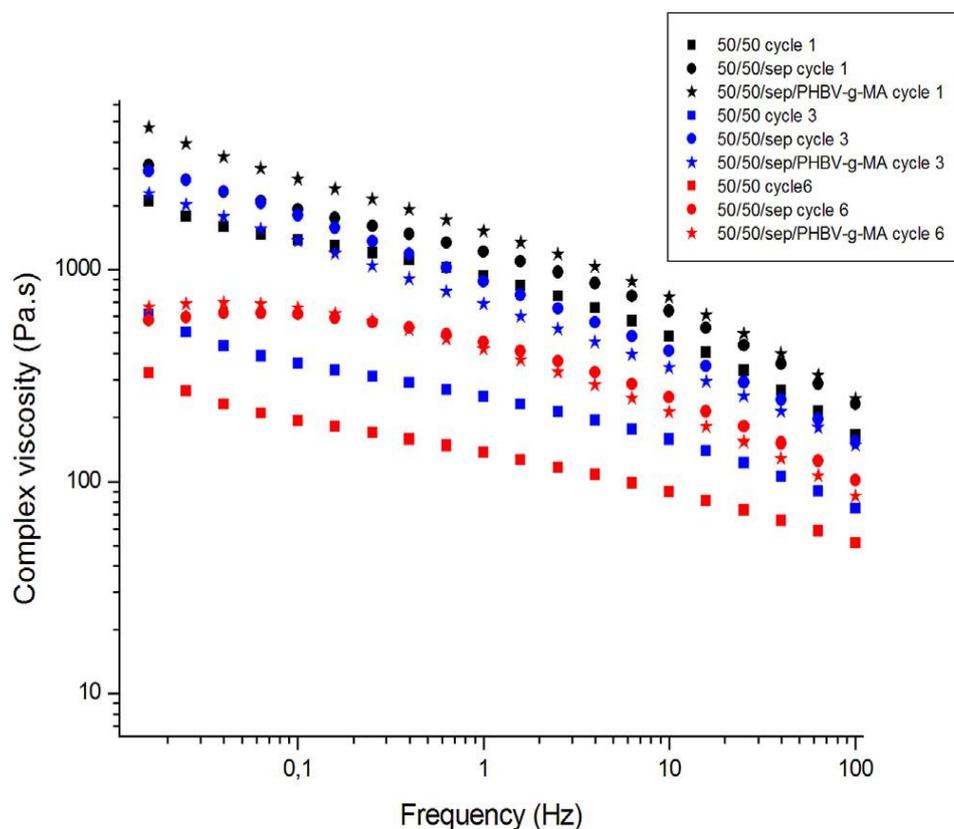
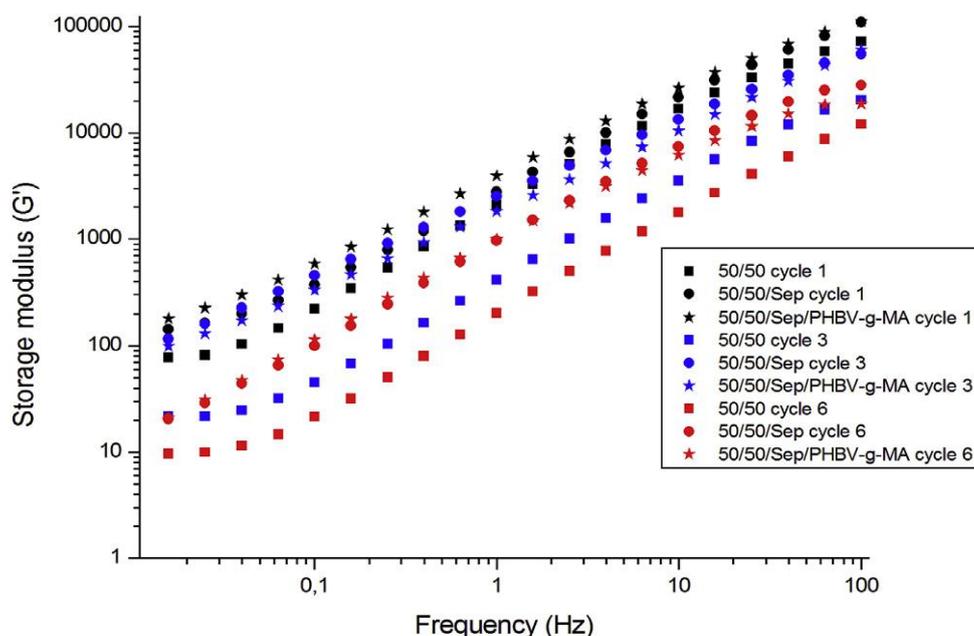


Figure. V.6. Evolution de la viscosité complexe des échantillons après les 1er, 3ème et 6ème cycles de retraitement à 175 °C sous 0,5% de déformation au cisaillement dynamique.

Le module de conservation ( $G'$ ) par rapport aux courbes de fréquence du PHBV et du PBS après six cycles répétitifs a montré une diminution drastique du module de conservation du PHBV indiquant une vitesse de dégradation plus élevée de la matrice PHBV et une réduction du poids moléculaire. D'autre part, la réponse rhéologique au PBS montre une très légère diminution du module de conservation. Dans le cas du mélange PHBV/PBS et de ses nanocomposites, les résultats sont reportés sur la **figure V.7**. Les évolutions de  $G'$  confirment le comportement de viscosité complexe précédemment discuté. En outre, l'augmentation de  $G'$  devient plus intense lorsque 5% de sépiolite sont ajoutés aux mélanges PHBV/PBS; cet effet est plus accentué pour les mélanges compatibilisés. La forte amélioration des propriétés viscoélastiques des matériaux nanocomposites en présence à la fois de sépiolite et de compatibilisant suggère la formation d'une structure tridimensionnelle, c'est-à-dire des interactions polymère-polymère et polymère-nanocharge, en raison du bon état de dispersion de la charge dans les mélanges, particulièrement favorisée par l'agent compatibilisant [32]. Le rôle stabilisateur du PBS est encore renforcé par la présence de sépiolite et de PHBV-g-MA qui agissent en synergie.

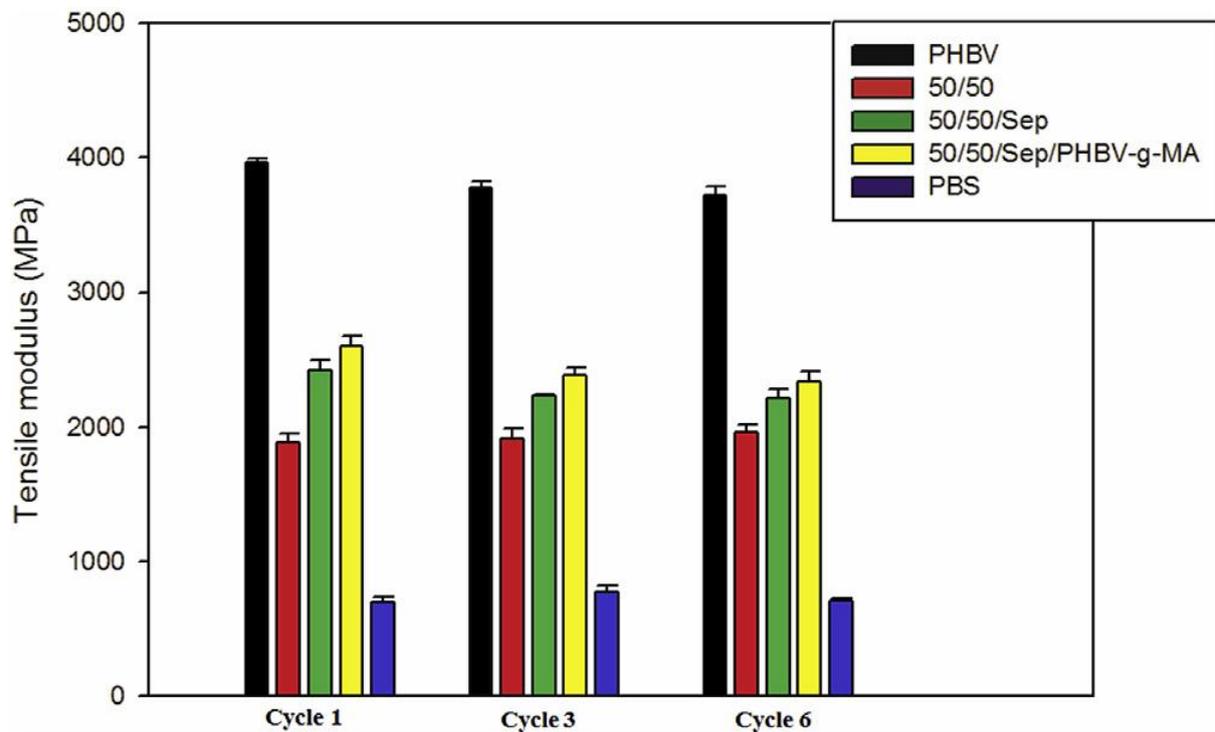


**Figure. V.7.** Evolution du module de conservation des échantillons après les 1er, 3ème et 6ème cycles de retraitement à 175 ° C sous 0,5% de déformation au cisaillement dynamique.

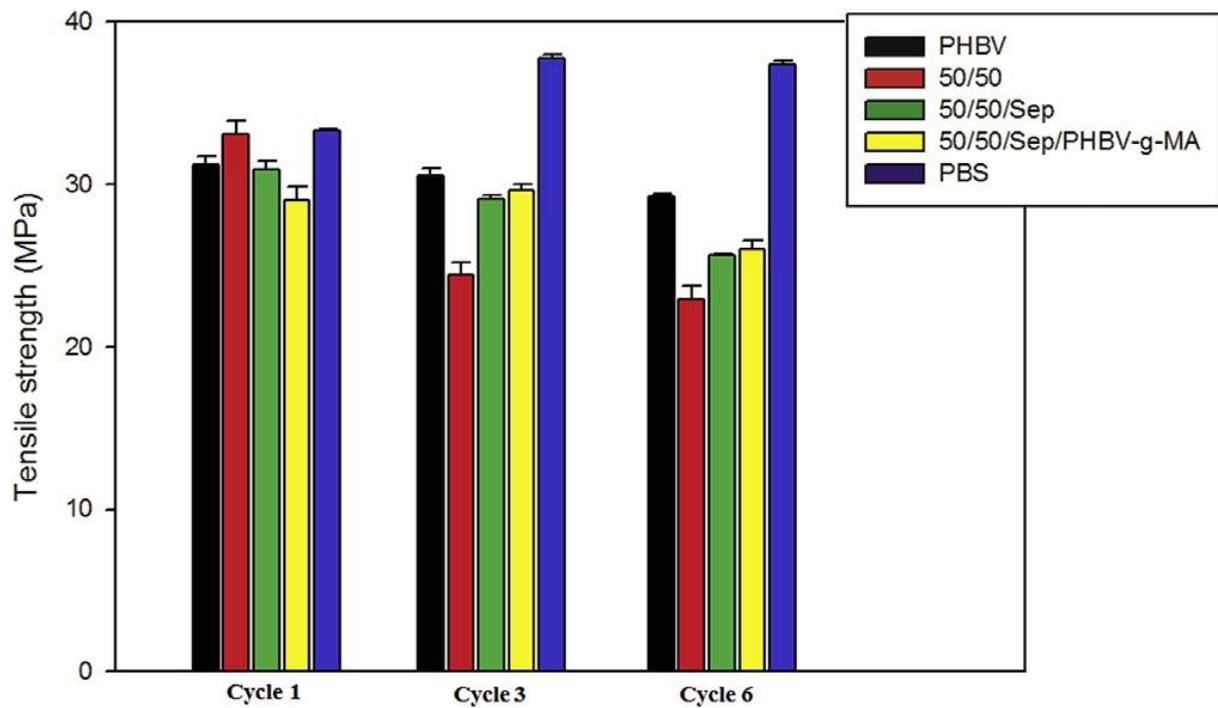
### V.2.5. Propriétés mécaniques

Les changements dans les propriétés mécaniques du PHBV, du PBS et du mélange PHBV/PBS 50/50 avec les cycles d'extrusions ont également été étudiés en utilisant des essais de traction et de choc Charpy. Les histogrammes de variation du module de traction, de la résistance à la traction, de la déformation à la rupture et de la résistance aux chocs par rapport aux cycles de recyclage sont indiqués sur les **Figures. V.8-11**, respectivement. Sur la **figure V.8**, on observe que la valeur la plus élevée du module de traction est obtenue pour le PHBV après le premier cycle et cette valeur diminue légèrement de 3960 à 3722 MPa après six cycles. Ceci peut être attribué à la diminution du poids moléculaire conduisant à la formation de chaînes polymères de petites longueurs, qui peuvent être mieux agencées dans le volume libre du matériau en compensant la perte de module due à la dégradation thermomécanique. Puisque le PBS a intrinsèquement un module inférieur à celui du PHBV, on observe que le module du PBS est cinq fois plus faible que celui du PHBV après le premier cycle. Cependant, le PBS montre une tendance similaire à celle PHBV, présentant une pseudo-constance avec le recyclage. Le module de traction du mélange 50/50 augmente de 22% après addition de 5% de sépiolite (50/50/sépiolite) et de 28% après addition de sépiolite et de PHBV-g-MA (50/50/sépiolite/PHBV-g-MA). Après les cycles d'extrusions, une légère diminution du module de traction est observée pour tous les mélanges et des nanocomposites, ce qui signifie que le recyclage n'affecte pas significativement la rigidité des

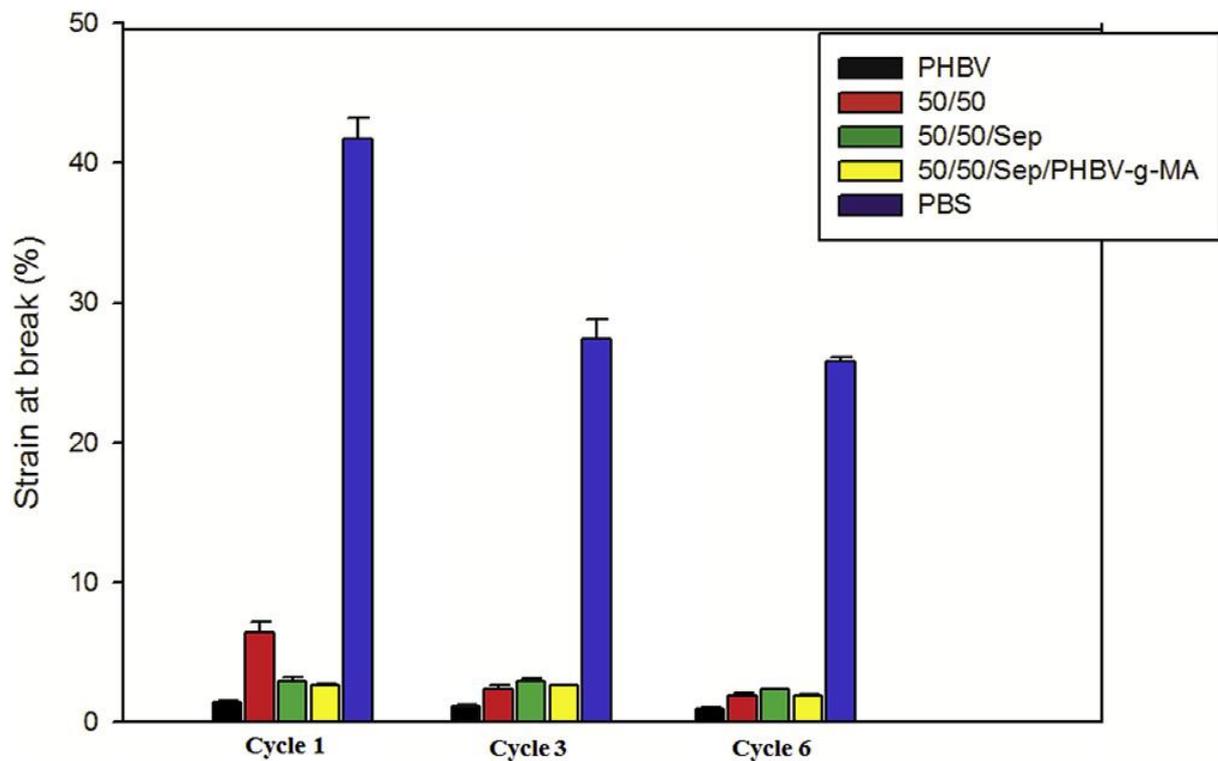
matériaux. D'autre part, la résistance à la traction diminue pour tous les échantillons après six cycles de retraitement, à l'exception du PBS pour lequel la résistance à la traction augmente de façon intéressante de 29 à 37,4 MPa (**figure V.9**). Ce résultat peut s'expliquer par la légère amélioration de la cristallinité de l'échantillon. La variation de la déformation à la rupture par rapport aux cycles de recyclages est représentée sur la **figure V.10**. La déformation à la rupture du PHBV diminue légèrement avec le nombre de cycles. Après six cycles, la déformation à la rupture du PHBV diminue de 1,4 à 1,0%, et l'allongement à la rupture du PBS diminue de 42 à 26%. Ce phénomène peut être une conséquence de la diminution des longueurs de chaîne qui favorise la propagation des fissures et l'amorçage précoce des dommages au-dessus du domaine élastique.



**Figure. V.8.** Module de traction en fonction du nombre de recyclage pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

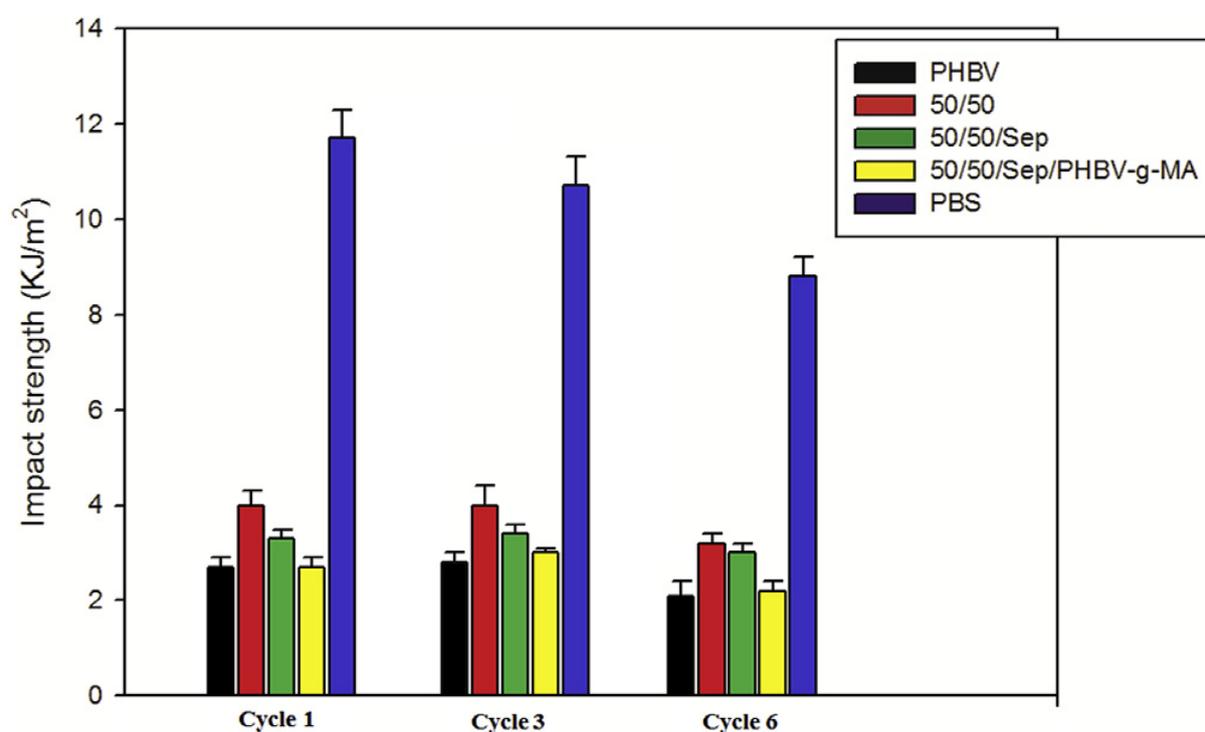


**Figure. V.9.** Résistance à la traction en fonction du nombre de cycles pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.



**Figure. V.10.** Déformation à la rupture en fonction du nombre de cycles pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

Les modifications de la résistance au choc du PHBV, du PBS, des mélanges PHBV/PBS et de leurs nanocomposites en fonction des cycles d'extrusions sont montrées sur la **figure V.11**. Tous les échantillons présentent une résistance au choc inférieure à celle du PBS. Après six cycles, le PHBV, le PBS, le PHBV/PBS et le PHBV/PBS/sépiolite sans et avec compatibilisant indiquent respectivement une diminution de l'énergie d'impact avec entaille de 25, 17, 12 et 27%. La diminution de la résistance aux chocs avec les cycles d'extrusions peut être corrélée avec les changements dans les masses des chaînes moléculaires. Une chaîne moléculaire plus courte et une distribution de longueur de chaîne plus large se traduisent par de piètres enchevêtrements de chaîne, conduisant à une diminution de la ténacité pour les multiples échantillons traités.



**Figure. V.11.** Résistance aux chocs en fonction du nombre de cycles pour le PHBV, PBS et les mélanges PHBV/PBS.

### V.2.6. Résultats de la nanoindentation

Les valeurs de module et de dureté obtenues pour les différents échantillons sont rapportées dans le **Tableau V.3**. Les valeurs sont moyennées sur une profondeur d'indentation de 2000 nm à partir d'une matrice 5×5 et un coefficient de Poisson de 0,32 ont été utilisés dans tous les calculs de module. De plus, la surestimation des valeurs du module de nanoindentation par rapport à celles du module de traction montré sur la **figure V.8**. Cette observation est généralement faite sur des matériaux non totalement élastiques tels que les polymères et a été

mise en évidence par de nombreux auteurs [33,34]. Selon Briscoe et Sebastian [35], les résultats peuvent être interprétés sur la base de l'effet de la haute pression hydrostatique générée sous le pénétrateur de Berkovitch; en effet, le mode de contrainte est radicalement différent de celui de la traction et pourrait être assimilé à la compression avec une géométrie de poinçon spécifique. Néanmoins, les modules de nanoindentation obtenus dans notre cas sont similaires à ceux publiés antérieurement sur des polymères similaires tels que le PHBV [36].

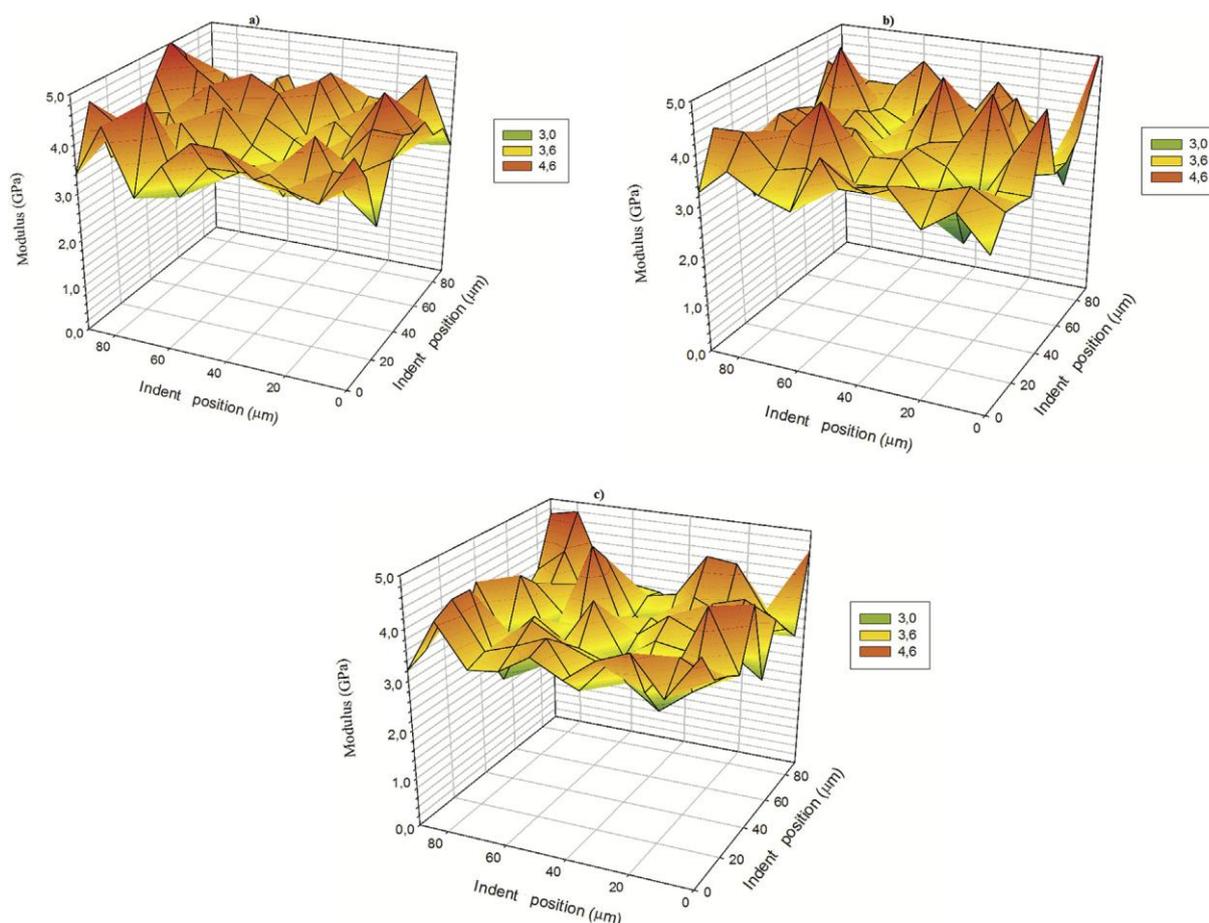
**Tableau V.3:** Valeurs du module et de la dureté déterminées par nanoindentation.

samples	Modulus (GPa)	Hardness (Mpa)
PHBV cycle 1	7.5±0.5	311±39
PHBV cycle 3	7.3±0.7	280±67
PHBV cycle 6	7.5±0.3	349±144
50/50 cycle 1	3.3±0.4	166±35
50/50 cycle 3	2.8±0.5	145±41
50/50 cycle 6	2.8±0.7	141±54
50/50/Sep cycle 1	3.4±0.8	166±55
50/50/Sep cycle 3	3.9±0.4	206±45
50/50/Sep cycle 6	3.8±0.8	200±59
50/50/Sep/PHBVgMA cycle 1	3.4±0.7	170±58
50/50/Sep/PHBVgMA cycle 3	3.5±0.6	187±50
50/50/Sep/PHBVgMA cycle 6	3.7±0.6	184±06
PBS cycle 1	1.1±0.2	18±11
PBS cycle 3	1.5±0.3	56±28
PBS cycle 6	1.0±0.3	25±14

On peut d'abord remarquer que tous les échantillons montrent une stabilité relative après plusieurs cycles d'extrusions. Par exemple, le module moyen du PHBV est proche de 7,5 GPa, alors que celui du PBS est de 1 GPa après 3 cycles. Une tendance similaire est également observée pour le mélange 50/50, alors qu'une légère augmentation du module est notée pour les échantillons de nanocomposite PHBV/PBS/Sep indépendamment de la présence du compatibilisant. Ceci s'explique à la fois par les effets positifs induits par la dispersion argileuse et par l'interaction significative entre les composants [37,38]. Les résultats des essais de propriétés nanométriques sont en accord avec ceux obtenus par des essais de traction, indiquant clairement la stabilité mécanique de ces matériaux pour au moins 6 recyclages.

La **figure V.12** montre une cartographie du module calculé pour le nanocomposite compatibilisé PHBV/PBS/Sep/PHBV-g-MA. De manière intéressante, cette figure révèle que les valeurs du module sont relativement constantes, quelle que soit la position d'indentation, et

le module moyen peut être considéré comme égal à 3,6 GPa. Cette faible diffusion des valeurs de module indique une bonne homogénéité de nos échantillons et confirme sans aucun doute les résultats rhéologiques. De plus, on peut remarquer que la diffusion de la dureté de la nano-indentation est fortement réduite avec le nombre de cycles de traitement, ce qui souligne encore une fois l'amélioration de la dispersion des polymères et de la sépiolite avec le recyclage et par conséquent l'homogénéité améliorée de la microstructure des échantillons.



**Figure. V.12.** Cartographie du module calculé du PHBV/PBS/Sep/PHBV-g-MA: a) premier cycle, b) troisième cycle, c) sixième cycle.

### V.3. Conclusion

Dans cette étude, la capacité de recyclage du PHBV, du PBS, du mélange PHBV/PBS 50/50 et des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite est étudiée, en l'absence et en présence de compatibilisant. Les effets et les changements dans les propriétés thermiques, morphologiques, rhéologiques et mécaniques ont été étudiés.

Selon les données expérimentales, les propriétés des différents échantillons ne changent pas radicalement avec un certain nombre de cycles d'extrusions, à l'exception de ceux du PHBV

qui sont les plus affectés. L'ensemble des résultats a montré que la dégradation thermomécanique du PHBV est significativement réduite en présence de PBS, cependant plus prononcé en présence de la sépiolite et de l'agent de compatibilisant. Les données ATG et DSC ont démontré que l'amélioration de la mobilité des chaînes en fonction du recyclage peut être corrélée avec la diminution du poids moléculaire qui est en accord avec les mesures rhéologiques. La caractérisation macro et nanomécanique a démontré l'effet positif des cycles d'extrusions sur la dispersion de la sépiolite qui améliore l'interaction entre les différents composants de mélange, ainsi que la stabilité mécanique des échantillons.

En ce qui concerne les résultats ci-dessus illustrant les effets synergiques de la sépiolite et du PHBV-g-MA, l'utilisation combinée de la nanocharge et du compatibilisant peuvent constituer une approche complémentaire aux propriétés fonctionnelles des mélanges de biopolymères, en particulier la recyclabilité. C'est un résultat crucial pour orienter le PHBV vers le recyclage et constituer un moyen prometteur de minimiser la dégradation thermomécanique du PHBV et, par la suite, améliorer sa recyclabilité.

#### V.4. Références bibliographiques

- [1] P. Suriyamongkol, R. Weselake, S. Narine, M. Moloney, S. Shah, Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants: a review, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 148-175, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.11.007>.
- [2] S. Chardron, S. Bruzaud, B. Lignot, A. Elain, O. Sire, Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by *Pseudomonas oleovorans*, *Polym. Test.* 29 (2010) 966-971, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.08.009>.
- [3] A. Elain, A. Le Grand, Y.-M. Corre, M. Le Fellic, N. Hachet, V. Le Tilly, P. Loulerguec, J.-L. Audic, S. Bruzaud, Valorisation of local agro-industrial processing waters as growth media for polyhydroxyalkanoates (PHA) production, *Ind. Crops Prod.* 80 (2016) 1-5, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.052>.
- [4] Y.M. Corre, S. Bruzaud, J.L. Audic, Y. Grohens, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: a comprehensive and comparative study, *Polym. Test.* 31 (2012) 226-235, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.11.002>.
- [5] M. Deroin\_e, G. C\_esar, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzaud, Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 493-505, <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-015-0736-5>.
- [6] P. Bordes, E. Pollet, L. Averous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 125-155, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002>.
- [7] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y.M. Corre, Y. Grohens, A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3- hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing, *Polym. Test.* 32 (2013) 842-851, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.004>.
- [8] M.J. Jenkins, Y. Cao, L. Howell, G.A. Leeke, Miscibility in blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly( 3-caprolactone) induced by melt blending in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>, *Polymer* 48 (2007) 6304-6310, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.033>.
- [9] M. Nar, G. Staufenberg, B. Yang, L. Robertson, R.H. Patel, V.G. Varanasi, N.A. D'Souza, Osteoconductive bio-based meshes based on Poly(hydroxybutyrate-co- hydroxyvalerate)

- and poly(butylene adipate-coterephthalate) blends, *Mater. Sci. Eng. C* 38 (2014) 315-324, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.047>.
- [10] A. Chikh, A. Benhamida, M. Kaci, I. Pillin, S. Bruzard, Synergistic effect of compatibilizer and sepiolite on the morphology of poly ( 3-hydroxybutyrate co -3-hydroxyvalerate )/poly ( butylene succinate ) blends, *Polym. Test.* 53 (2016) 19-28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.05.008>.
- [11] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends, *Polymer* 44 (2003) 7519-7527, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.029>.
- [12] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang, Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012) 402-410, <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201100224>.
- [13] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, Y. Zhang, P.J. Lemstra, Enhancement in crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly(B-hydroxybutyrate) by poly(butylene succinate), *Polym. Bull.* 71 (2014) 907-923, <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-014-1101-x>.
- [14] K. Zhang, A.K. Mohanty, M. Misra, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3091-3101, <http://dx.doi.org/10.1021/am3004522>.
- [15] P. Ma, X. Cai, W. Wang, F. Duan, D. Shi, P.J. Lemstra, Crystallization behavior of partially crosslinked poly ( b -hydroxyalkonates )/poly (butylene succinate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1e8, <http://dx.doi.org/10.1002/app.41020>.
- [16] Y.J. Phua, A. Pegoretti, T.M. Araujo, Z.A.M. Ishak, Mechanical and thermal properties of poly ( butylene succinate )/poly (3- hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) biodegradable blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1-10, <http://dx.doi.org/10.1002/app.42815>.
- [17] S. Kennouche, N. Le Moigne, M. Kaci, J.C. Quantin, A.S. Caro-Bretelle, C. Delaite, J.-M. Lopez-Cuesta, Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 75 (2016) 142-162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.009>.

- [18] B. Shah, R. Whitehouse, S. Mccarthy, A Study on Recycling of Polyhydroxybutyrate ( PHB ) Copolymer and its Effect on Material Properties, 2012. Orlando, FL.
- [19] M. Zaverl, M. Seydibeyoğlu, M. Misra, A. Mohanty, Studies on recyclability of polyhydroxybutyrate-co-valerate bioplastic: multiple melt processing and performance evaluations, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) E324, [http:// dx.doi.org/10.1002/app.36840](http://dx.doi.org/10.1002/app.36840).
- [20] I. Zembouai, S. Bruzaud, M. Kaci, A. Benhamida, Y.-M. Corre, Y. Grohens, Mechanical recycling of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide based blends, *J. Polym. Environ.* 22 (2014) 449-459, [http:// dx.doi.org/10.1007/s10924-014-0684-5](http://dx.doi.org/10.1007/s10924-014-0684-5).
- [21] S.-Y. Salim, A.-A.-A. Abdullah, C.S. Nasri, Mohd Sipaut, M.N.M. Ibrahim, Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterization of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3626-3628, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.020>.
- [22] X. Wang, Z. Chen, X. Chen, J. Pan, K. Xu, Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate- co -3- hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate- co -4-hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* (2010), <http://dx.doi.org/10.1002/app.31215>.
- [23] A. Bourmaud, Y.-M. Corre, C. Baley, Fully biodegradable composites: use of poly-(butylene-succinate) as a matrix and to plasticize l-poly-(lactide)-flax blends, *Ind. Crops Prod.* 64 (2015) 251-257, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.033>.
- [24] K. Fukushima, M. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida, M. Yang, PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 1331-1351, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.005>.
- [25] K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino, Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 1433-1441, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.005>.
- [26] T. Gerard, T. Budtova, Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1110-1117, [http:// dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.03.015](http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.03.015).
- [27] W. Zhu, X. Wang, X. Chen, K. Xu, Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/poly(butylenes succinate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* (2009), <http://dx.doi.org/10.1002/app.30965>.
- [28] K. Chrissafis, D. Bikiaris, *Thermochimica Acta* Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: an overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochim. Acta* 523 (2011) 1-24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.010>.

- [29] D. Bikiaris, *Thermochimica Acta* Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: an overview on thermal decomposition of polycondensation polymers, *Thermochim. Acta* 523 (2011) 25-45, [http:// dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.012](http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.012).
- [30] Q.S. Liu, M.F. Zhu, W.H. Wu, Z.Y. Qin, Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 18-24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.016>.
- [31] L. Elias, F. Fenouillot, J.C. Majest\_e, P. Alcouffe, P. Cassagnau, Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: rheology and effective interfacial tension, *Polymer* 49 (2008) 4378-4385, [http://dx.doi.org/10.1016/ j.polymer.2008.07.018](http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.018).

### Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse est l'étude des mélanges de polymères biodégradables à base de PHBV et PBS.

Au terme de ce travail, les propriétés fonctionnelles des mélanges PHBV/PBS (comportement rhéologique, comportement thermique, la morphologie, les propriétés mécaniques, les propriétés barrières) ont été étudié en variant le taux massique des polymères dans le mélanges. Dans le but d'approfondir cette étude et d'améliorer les propriétés de ces mélanges une nanocharge fibrillaire de type sépiolite ainsi qu'un compatibilisant (PHBV-g-MA) préparé au laboratoire ont été incorporé à ces mélanges et un effet de synergie a clairement été mis en évidence entre le compatibilisant et la nanocharge. Suite à cela, une étude spécifique a été menée afin de mieux connaître l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur la structure, la morphologie et les propriétés du PHBV, du PBS, leur mélange et les nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite.

Dans la première partie de ce travail, les mélanges PHBV/PBS ont été élaborés par voie fondue à différentes composition. L'ATG a montré que la présence du PBS augmente légèrement la stabilité thermique du PHBV dans le mélange. Les mélanges PHBV/PBS forment un système biphasique sur toute la gamme de composition. Cette immiscibilité est confortée par les clichés MEB. La morphologie co-continue du mélange PHBV/PBS 50/50 ainsi que la morphologie nodulaire du mélange PHBV/PBS 75/25 ont été bien mis en évidence après l'extraction par solvant. L'analyse rhéologique a montré des améliorations de la viscosité complexe du PHBV avec l'ajout de PBS, et a mis en évidence la relation entre le module de perte ( $G''$ ) et la morphologie.

Dans la deuxième partie de notre étude, Des mélanges à base de PHBV et de PBS et des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite avec et sans agent de compatibilisant, c'est-à-dire PHBV-g-MA, ont été préparés par mélange à l'état fondu. L'étude morphologique des différents échantillons, comparée à celle du PHBV seul et du PBS seul, a montré que les mélanges PHBV/PBS forment un système biphasique sur toute la gamme de composition. Cette immiscibilité entre les deux composants des mélanges a été révélée en utilisant l'analyse MEB associée à l'extraction sélective par solvant, ce qui a clairement mis en évidence l'apparition d'une morphologie co-continue pour le mélange PHBV/PBS 50/50 tandis que les autres compositions des mélanges 75/25 ont conduit à une morphologie dispersée. La

dispersion du PBS s'est nettement affinée avec l'incorporation de la sépiolite et du PHBV-g-MA, en raison d'interactions accrues entre les composants. Les résultats rhéologiques révèlent que la viscosité complexe augmente de manière significative à la suite de l'utilisation simultanée du PHBV-g-MA et de la sépiolite. Dans ce chapitre on a mis en évidence un effet synergique induit par le compatibilisant et la charge qui a été attribué aux interactions spécifiques entre le PHBV et le PBS. Le module de conservation et le module de perte des mélanges PHBV/PBS ont également augmenté régulièrement avec l'incorporation de la sépiolite et cet effet était encore plus prononcé en présence de PHBV-g-MA.

Dans la troisième partie, la capacité de recyclage du PHBV, du PBS, du mélange PHBV/PBS 50/50 et des nanocomposites PHBV/PBS/sépiolite est étudiée, en l'absence et en présence de compatibilisant. Selon les données expérimentales, les propriétés des différents échantillons ne changent pas radicalement avec un certain nombre de cycles d'extrusions, à l'exception de ceux du PHBV qui sont les plus affectés. L'ensemble des résultats a montré que la dégradation thermo-mécanique du PHBV est significativement réduite en présence de PBS, cependant plus prononcé en présence de la sépiolite et de l'agent de compatibilisant. Les données ATG et DSC ont démontré que l'amélioration de la mobilité des chaînes en fonction du recyclage peut être corrélée avec la diminution du poids moléculaire qui est en accord avec les mesures rhéologiques. La caractérisation macro et nanomécanique a démontré l'effet positif des cycles d'extrusions sur la dispersion de la sépiolite qui améliore l'interaction entre les différents composants de mélange, ainsi que la stabilité mécanique des échantillons. L'utilisation combinée de la nanocharge et du compatibilisant peuvent constituer une approche complémentaire aux propriétés fonctionnelles des mélanges de biopolymères, en particulier la recyclabilité. C'est un résultat crucial pour orienter le PHBV vers le recyclage et constitue un moyen prometteur de minimiser la dégradation thermomécanique du PHBV et, par la suite, améliorer sa recyclabilité.

### **Perspectives**

Plusieurs aspects méritent d'être approfondis :

Au vu des différentes applications de ces nanocomposites, il apparaît indispensable de déterminer les propriétés d'usage de ces matériaux. Par exemple pour des applications dans le domaine biomédical, il faudra évaluer la biocompatibilité de ces matériaux au contact de tissus vivants ainsi que la biodégradation (non environnementale) tissulaire. Cette étude pourrait être menée en fonction des variables formées par les composants du matériau, le procès utilisé et la structure qui en découle.

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

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