



**HAL**  
open science

# Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances

Salima Kennouche

► **To cite this version:**

Salima Kennouche. Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances. Matériaux. Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2016. Français. NNT : 2016MONTT223 . tel-01809028

**HAL Id: tel-01809028**

**<https://theses.hal.science/tel-01809028>**

Submitted on 6 Jun 2018

**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.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par  
**Université de Montpellier**

**en cotutelle avec l'Université de Bejaia (Algérie)**

Préparée au sein de l'école doctorale  
**Sciences Chimiques Balard (SCB)**  
Et de l'unité de recherche **C2MA – École des Mines d'Alès**  
Spécialité : **Chimie et physico-chimie des Matériaux**

Présentée par **Salima KENNOUCHE**

**Étude de la Morphologie de Nanobiocomposites  
de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate)  
(PHBV)/Nanotubes d'Halloysite et Évaluation de  
leurs Performances**

Soutenue le **19 septembre 2016**

devant le jury composé de

|  |                      |
|--|----------------------|
| M. Djafer BENACHOUR, Professeur, Université de Sétif 1, Algérie                    | Rapporteur-Président |
| M. José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, École des Mines d'Alès                     | Directeur            |
| M. Mustapha KACI, Professeur, Université de Béjaia, Algérie                        | Co-Directeur         |
| M. Stéphane BRUZAUD, Professeur, Université de Bretagne Sud                        | Rapporteur           |
| Mme. Aida BENHAMIDA, Maître de conférences (HDR),<br>Université de Béjaia, Algérie | Examineur            |
| M. Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université de Montpellier                       | Examineur            |
| M. Nicolas LE MOIGNE, Maître-assistant, École des Mines d'Alès                     | Invité               |
| M. Jean-Christophe QUANTIN, Maître-assistant, École des Mines d'Alès               | Invité               |

## Valorisation des travaux de recherche de la thèse

Les travaux de cette thèse ont fait l'objet d'une publication internationale dans « European polymer Journal», revue spécialisée dotée d'un facteur d'impact de **3.485**

1. **Salima Kennouche**, Nicolas Le Moigne, Mustapha Kaci, Jean-Christophe Quantin, José-Marie Lopez-Cuesta, Christelle Delaite, European Polymer Journal 75 (2016) 142–162 « Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites »

De plus, les résultats des travaux de recherche ont fait objet de communications nationales et internationales:

1. Journées d'Études sur les Matériaux Polymères (JEMPS) (Bejaia, 02-03 octobre 2013)  
**Salima Kennouche**, Cherifa Remili, Nicolas Le Moigne, Mustapha Kaci, José-Marie Lopez-Cuesta,
2. The international conference on biobased materials and composites\_ICBMC14, Montreal, Canada, may, 13-16 2014,  
Cherifa Remili, **Salima Kennouche**, Nicolas Le Moigne, Mustapha Kaci, José-Marie Lopez-Cuesta,
3. Eurofillers-Polymer Blends, Montpellier, 26 au 30 avril 2015,  
**Salima Kennouche**, Cherifa Remili, Nicolas Le Moigne, Mustapha Kaci, Jean-Christophe Quantin, José-Marie Lopez-Cuesta, Christelle Delaite

## Remerciements

Ce manuscrit décrit les résultats obtenus dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le Laboratoire des Matériaux polymères Avancés (LMPA) de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia et du Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) et de l'Université de Montpellier en France.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse, Monsieur **Mustapha KACI**, Professeur à l'Université de Bejaia, pour son aide, sa patience, ses précieux conseils et pour m'avoir guidée rigoureusement tout au long de la réalisation de mon travail.

Je tiens à remercier chaleureusement, Monsieur **José-Marie LOPEZ-CUESTA**, professeur à l'École des mines d'Alès, d'avoir accepté de co-diriger ces travaux, malgré un planning de directeur de laboratoire très chargé. Je le remercie de m'avoir accueillie et facilité mon intégration au sein de son équipe et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur **Djafer BENACHOUR** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse. Mes sincères remerciements vont également aux professeurs **Stéphane BRUZAUD** et **Jean-Jacques ROBIN** pour avoir accepté de donner de leur temps pour examiner mon travail et participer au jury.

Je suis honorée que **Dr. Aida BENHAMIDA**, Maître de conférence à l'Université de Bejaia, ait accepté de participer à ce jury de thèse.

Un grand merci également à mes encadrants de proximité, **Chérifa REMILI**, **Nicolas LE MOIGNE** et **Jean-Christophe QUANTIN**. J'ai particulièrement apprécié votre disponibilité et votre soutien.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur **Christelle DELAITE** qui m'a ouvert les portes du Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) de Mulhouse.

Merci à tous mes amis du LMPA pour les bons moments passés ensemble tout au long de ces années. Je leur exprime toute mon amitié et ma profonde sympathie. Je ne m'empêcherais pas de tous vous citer : **Linda, Naima, Nadjet** (jajati), **Kahina, Samia, Idris, Leila, Hinane, Mohamed, Amirouche, Safia, Amel, Fadila** et **Walid** (pour ta bonne humeur). Sans oublier notre amie à tous, **Katia**.

Je remercie à nouveau **Aida**, mais cette fois-ci de manière moins formelle. Ta présence, ton soutien et tes encouragements m'ont été d'une grande aide.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel du C2MA pour leur soutien scientifique mais également pour leur bonne humeur au sein du laboratoire (**Solange, Loic, Kévin, Benjamin, Marc, Robert** ...).

Que l'organisme EGIDE et le programme TASSILI-CMEP trouvent en ces lignes l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'appui accordé à ce travail à travers le financement de ma mobilité vers Alès.

Impossible de finir ces remerciements sans évoquer ma famille, en particulier « **mes parents et mon cher mari** », auprès de laquelle j'ai toujours eu la chance de trouver soutien, encouragements, réconfort et conseils.

## Liste des abréviations

- PHBV: Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)
- PBS: Poly(butylène succinate)
- HNTs : Nanotubes d'Halloysite
- HNT: Halloysite Algérienne
- HNT<sub>NZ</sub> : Halloysite de Nouvelle Zélande
- POE (POE 550 et POE 750) : Poly (éthylène glycol) méthyl éther
- AM : Anhydride maléique
- DCP : Peroxyde de dicumyle
- IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- RMN : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
- DRX : Diffraction des Rayons X
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- STEM : Microscopie électronique à balayage en mode transmission
- CES : Chromatographie d'exclusion stérique
- DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage
- $\overline{W}_w$ : Masses molaires moyennes en poids
- $\overline{W}_n$ : Masses molaires moyennes en nombre
- DMA : Analyse thermomécanique dynamique
- G' : Module de conservation
- G'' : Module de perte
- T<sub>f</sub> : Température de fusion
- T<sub>c</sub> : Température de cristallisation
- T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse
- X<sub>c</sub> : degré de cristallinité

## Sommaire

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction générale</b> .....  | 1  |
| <b>Chapitre I : Étude bibliographique</b>   |    |
| I.1. Les biopolymères .....   | 6  |
| I.1.1. Définition d'un biopolymère.....   | 6  |
| I.1.2. Classification des polymères biodégradables.....                           | 7  |
| I.1.3. Production des biopolymères : .....  | 9  |
| I.1.4. Propriétés et applications : .....   | 10 |
| I.2. Les polyhydroxyalkanoates (PHAs) : .....                                     | 12 |
| I.2.1. Synthèse des PHAs.....   | 13 |
| I.2.2. Propriétés des polyhydroxyalkanoates (PHAs) .....                          | 14 |
| I.2.3. Transformation des PHAs. ....  | 16 |
| I.2.4. Applications des PHAs.....   | 16 |
| I.2.5. Le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).....                    | 17 |
| I.3. Le poly(butylène succinate) (PBS) .....                                      | 19 |
| a) Structure et propriétés mécaniques.....  | 19 |
| b) Les nanocomposites PBS/charges .....   | 21 |
| I.4. Les phyllosilicates utilisées comme charges dans les polymères : .....       | 23 |
| I.4.1. Classification des argiles .....   | 23 |
| I.4.2. L'halloysite.....  | 26 |
| I.5. Élaboration, morphologie et propriétés des nanocomposites à base d'HNT ..... | 30 |
| I.5.1. Élaboration des nanocomposites polymères/HNTs.....                         | 31 |
| I.5.2. Les nanobiocomposites polymères /HNTs.....                                 | 32 |
| I.5.2.1. Structure et morphologie de nanocomposites à base d'HNTs.....            | 33 |
| I.5.2.2. Propriétés mécaniques et thermomécaniques .....                          | 35 |
| I.6. Les alliages PHAs/polymères et PBS/polymères .....                           | 41 |
| I.6.1. Miscibilité des mélanges polymères.....                                    | 42 |
| I.6.2. Morphologie des mélanges.....  | 42 |
| I.6.3. Stratégie de compatibilisation de mélanges polymères.....                  | 44 |
| I.6.3.1. Différentes voies de compatibilisation : .....                           | 44 |
| I.6.3.2. Compatibilisation par l'ajout d'une nanocharge : .....                   | 45 |
| I.6.4. Propriétés des mélanges PHBV/polymères.....                                | 45 |
| I.6.5. Les mélanges PBS/Polymères .....   | 47 |
| I.6.6. Les mélanges polymères à base de PHBV et PBS .....                         | 49 |
| Conclusions .....   | 52 |
| Références bibliographiques .....   | 53 |
| <b>Chapitre II Matériaux et Méthodes expérimentales</b>                           |    |
| II.1. Matériaux.....  | 64 |
| II.1.1. Les biopolymères utilisés.....  | 64 |
| II.1.1.1. Le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).....                 | 64 |
| II.1.1.2. Le polybutylène succinate (PBS) : .....                                 | 65 |
| II.1.2. Les nanocharges minérales : .....   | 66 |

|   |    |
|---|----|
| II.1.2.1. Halloysite Algérienne (HNT).....  | 66 |
| II.1.2.2. Halloysite de Nouvelle Zélande (HNT <sub>NZ</sub> ):.....   | 67 |
| II.1.3. Les agents de modification et agents dispersants de la charge :.....  | 67 |
| II.1.3.1. Agents couplants type silanes (MPS) :.....  | 67 |
| II.1.3.2. Les agents de mouillage et dispersants :.....   | 68 |
| II.1.3.3. L'anhydride maléique (AM) et le peroxyde de dicumyle (DCP) :.....   | 70 |
| II.1.3.4. Stabilisateurs de la matrice :.....   | 71 |
| II.2. Mode opératoire.....  | 71 |
| II.2.1. Modification de l'halloysite algérienne (HNT).....  | 71 |
| II.2.2 Élaboration des systèmes étudiés:.....   | 72 |
| II.2.2.1. Extrusion.....  | 74 |
| II.2.2.2. Mise en forme par injection :.....  | 74 |
| II.3. Techniques de caractérisation.....  | 74 |
| II.3.1. Distribution granulométrique des HNTs :.....  | 74 |
| II.3.2. Détermination de la surface spécifique :.....   | 75 |
| II.3.3. Spectroscopie à fluorescence des rayons X (XRF) :.....  | 75 |
| II.3.4. Pyrolyse GC-MS.....   | 75 |
| II.3.5. Caractérisation par IRTF :.....   | 75 |
| II.3.6. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :.....  | 76 |
| II.3.7. Diffraction des Rayons X (DRX) :.....   | 76 |
| II.3.8. Microscopie électronique à balayage MEB et Microscopie électronique à balayage en mode transmission (STEM)..... | 76 |
| II.3.9. Analyse d'images.....   | 77 |
| II.3.10. Chromatographie d'exclusion stérique (CES) :.....  | 77 |
| II.3.11. Analyses thermiques :.....   | 78 |
| II.3.12. Analyse thermomécanique dynamique (DMA).....   | 78 |
| II.3.13. Caractéristiques mécanique en traction:.....   | 79 |
| II.3.14. Tenue au feu :.....  | 79 |
| II.3.14.1. Cône calorimètre.....  | 79 |
| II.3.14.2. Essais de microcalorimètre (PCFC).....   | 80 |
| Références bibliographiques.....  | 82 |

### **Chapitre III : Caractérisation des propriétés de l'halloysite algérienne et étude de son application dans une matrice PHBV**

|  |    |
|--|----|
| Introduction.....  | 83 |
| <b>Partie III.1. Caractérisation des HNTs</b> .....                                | 83 |
| III.1.1. Analyse granulométrique.....  | 83 |
| III.1.2. Surface spécifique :.....   | 84 |
| III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et STEM.....                    | 85 |
| III.1.4. Spectroscopie à fluorescence des rayons X (XRF).....                      | 86 |
| III.1.5. Analyse par Diffraction des rayons X:.....                                | 87 |
| III.1.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 88 |
| III.1.7. Analyse thermogravimétrique (ATG).....                                    | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Partie III.2. II Élaboration et caractérisation de nanobiocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub></b> .....  | 93  |
| III.2.1. Diffraction des rayons X : .....  | 93  |
| III.2.2. Étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) : .....                               | 95  |
| III.2.3. Étude des propriétés thermiques des nanocomposites PHBV/HNTs .....  | 100 |
| III.2.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....   | 100 |
| III.2.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....   | 101 |
| III.2.4. Comparaison de la morphologie : .....   | 104 |
| III.2.5. Étude des propriétés viscoélastiques des nanobiocomposites PHBV/HNT élaborés dans l'extrudeuse bi-vis ..... | 105 |
| III.2.6. Étude des propriétés mécaniques des nanocomposites PHBV/HNT .....   | 107 |
| III.2.7. Réaction au feu observée par cône calorimètre .....   | 108 |
| <b>Conclusions</b> .....   | 110 |
| Références bibliographiques .....  | 111 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Chapitre IV : méthodes de modification chimique de l'HNT et comptabilisation du système PHBV/HNT</b> ..... | 114 |
|---|-----|

|  |     |
|--|-----|
| <b>Partie IV. 1. Fonctionnalisation de l'halloysite et l'effet du traitement de surface sur les propriétés des nanocomposites PHBV/HNT</b> ..... | 114 |
|--|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>IV.1.1. Fonctionnalisation de l'HNT</b> .....                      | 114 |
| IV. 1.1.1 Comportement des charges dans un mélange biphasique : ..... | 114 |
| IV. 1.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....                     | 115 |
| IV.1.1.3 Détermination du carbone organique total (COT) .....         | 116 |
| IV.1.1.4 Analyse IRTF: .....  | 117 |
| IV.1.1.5 PY-GC/MS : .....   | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>IV.1.2. Étude des propriétés des nanocomposites PHBV/HNT sans et avec modification de la charge</b> .....         |     |
| IV.1.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....   | 120 |
| IV.1.2.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) .....   | 120 |
| IV.1.2.3 Étude de la morphologie .....   | 122 |
| IV.1.2.4 Étude des propriétés viscoélastiques en DMA des mélanges PHBV et PHBV/HNT avant et après modification ..... | 124 |
| IV.1.2.5 Étude des propriétés mécaniques .....   | 126 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>PARTIE IV.2 : Effet du compatibilisant PHBV-g-MA sur la dispersion de l'HNT dans le PHBV</b> |     |
| IV.2.1. Greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV .....                                      | 127 |
| IV.2.2 Effet du PHBV-g-MA sur les propriétés des nanocomposites PHBV/HNT .....                  | 130 |
| IV.2.2.1 Étude de la morphologie .....  | 130 |
| IV.2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) .....                           | 130 |
| IV.2.2.3 Étude la stabilité thermique: .....  | 132 |
| IV.2.2.4 Étude des propriétés viscoélastiques par DMA .....                                     | 133 |
| IV.2.2.5 Étude des propriétés mécanique en traction .....                                       | 134 |
| <b>Conclusions</b> .....  | 135 |



|  |            |
|--|------------|
| Références bibliographiques .....  | 136        |
| <b>Chapitre V: Effet du PHBV-g-MA sur la morphologie et les propriétés des systèmes ternaires PHBV/PBS/HNT .....</b>   | <b>137</b> |
| Introduction .....   | 137        |
| <b>Partie V.1: Étude des propriétés de nanocomposite PBS/HNT .....</b>   | <b>139</b> |
| V.1.1 Étude de la morphologie .....  | 139        |
| V.1.2 Propriétés thermiques .....  | 139        |
| V.1.2.1 Suivi de la perte de masse par ATG .....   | 139        |
| V.1.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage .....   | 141        |
| V.1.3. Étude des propriétés au feu .....   | 141        |
| <b>Partie V.2 : Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation .....</b> | <b>142</b> |
| V.2.1 Analyse de la structure par MEB .....  | 142        |
| V.2.1.1. Morphologie des mélanges PHBV/PBS .....   | 142        |
| V.2.1.2 Effet du PHBV-g-MA et de l'HNT sur la morphologie nodulaire des mélanges PHBV/PBS .....  | 143        |
| V.2.1.3 Analyse d'image et distribution de tailles des nodules de PBS .....  | 145        |
| V.2.1.4 dispersion de l'HNT dans les mélanges PHBV/PBS .....   | 146        |
| V.2.2 Analyse des interactions physico-chimique et la structure chimique .....   | 148        |
| V.2.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....  | 148        |
| V.2.2.2 Spectroscopie RMN du <sup>13</sup> C et <sup>1</sup> H .....   | 151        |
| V.2.3 Propriétés thermiques .....  | 155        |
| V.2.3.1 Analyse DSC .....  | 155        |
| V.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....  | 160        |
| V.2.4. Étude des propriétés au feu (PCFC) .....  | 164        |
| V.2.5 Essais mécaniques en tractions .....   | 167        |
| V.2.6 Étude des propriétés thermo-mécaniques .....   | 171        |
| <b>Conclusions .....</b>   | <b>174</b> |
| Références bibliographiques .....  | 175        |
| <br>   |            |
| <b>Chapitre VI: Retransformations multiples des systèmes ternaires PHBV/PBS/HNT ...</b>  | <b>178</b> |
| VI.1 Mesure des masses molaires par CES .....  | 179        |
| VI.2 Étude des propriétés thermiques .....   | 180        |
| VI.2.1 Étude de la stabilité thermique par ATG .....   | 180        |
| VI.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) .....  | 184        |
| VI.3 Étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage .....   | 187        |
| VI.4 Propriétés mécaniques .....   | 190        |
| VI.5 Analyse thermomécanique dynamique (DMA) .....   | 193        |
| <b>Conclusions .....</b>   | <b>196</b> |
| Références bibliographiques .....  | 197        |
| <br>   |            |
| <b>Conclusion générale .....</b>   | <b>198</b> |

## Liste des Figures

- Figure I. 1:** Classement des principaux biopolymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité d'après Shen et al.
- Figure I. 2:** Classification des polymères biodégradables
- Figure I. 3:** Production des bioplastiques
- Figure I.4 :** Capacités mondiales de production des bioplastiques selon leurs domaines d'applications en 2014
- Figure I. 5 :** Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates
- Figure I. 6:** Image de sections fines de bactéries contenant une grande quantité de PHA (plus de 90 % de la masse sèche de la cellule), prise par microscopie électronique à transmission
- Figure I. 7:** Processus de production des PHAs à l'échelle industrielle.
- Figure I. 8.a:** Les homopolymères PHB et PHV et leur copolymère
- Figure I.8.b:** Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV
- Figure I. 9:** Structure chimique du PBS
- Figure I. 10:** Classification des phyllosilicates
- Figure I. 11:** Représentation de la structure de la kaolinite
- Figure I. 12:** Structure des phyllosilicates de type 2 :1
- Figure I. 13:** Comparaison du nombre de publications annuelles parues sur l'halloysite de 1994 à 2013
- Figure I. 14:** Structure de l'halloysite
- Figure I. 15:** Schéma représentatif de la bi-fonctionnalisation de l'HNT avec de l'OPD et l'AEAPS
- Figure I. 16:** Evolution du module d'Young des nanocomposites PA6/HNT en fonction du taux massique d'HNT pour deux types de matrice polyamide
- Figure I. 17:** Débit calorifique du PA6 et de nanocomposites PA6/HNT pour une irradiance de 50 KW/m<sup>2</sup>. Les données entre parenthèses correspondent à l'énergie totale dégagée (Total Heat Release).
- Figure I. 18:** Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire
- Figure I. 19:** Représentation schématique de l'évolution de la morphologie d'un mélange de deux polymères immiscibles semi-cristallins dans un mélangeur interne au cours du temps
- Figure I. 20:** Images MET du PHBV/PBS (80:20) mélangés avec du DCP à (a) 0, (b) 0,2, (c) 0,5, and (d) 1,0 % en masse
- 
- Figure II. 1:** Spectre EDS d'un échantillon PHBV
- Figure II. 2:** Halloysite Algérienne (HNT).
- Figure II. 3:** Halloysite de Nouvelle-Zélande (HNT<sub>NZ</sub>).
- Figure II. 4:** Structure chimique des molécules de MPS.
- Figure II. 5:** Structure chimique du BYK-W 996
- Figure II. 6:** Schéma de silylation des POEs
- Figure II. 7:** RMN<sup>1</sup>H du POE750-s
- Figure II. 8:** Structure chimique de : a) l'anhydride maléique et b) peroxyde de dicumyle
- Figure II. 9:** Molécule de l'irganox 1010
- Figure II. 10:** Image du microcompoundeur baxis co-rotatives DSM Xplore
- Figure II. 11:** Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une extrudeuse
- Figure II. 12:** Profil de température et de vis dans la Clextral 1200.
- Figure II. 13:** Photo de la mini presse à injecter Zamak Mercator

**Figure II. 14:** Cône calorimètre

**Figure II. 15:** Représentation schématique du principe du Microcalorimètre de combustion

**Figure III. 1:** Distribution granulométrique des deux HNT

**Figure III. 2:** Micrographies obtenues en STEM de (a) l'HNT et (b) l'HNT<sub>NZ</sub>

**Figure III. 3:** Résultats des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MEB-EDX pour (a) HNT et (b) HNT<sub>NZ</sub>.

**Figure III. 4:** Spectres DRX de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>

**Figure III. 5:** Spectres IRTF de l'HNT (en noir) et l'HNT<sub>NZ</sub> (en rouge)

**Figure III. 6:** Courbes thermogravimétriques des deux HNTs

**Figure III. 7:** Spectre IRTF 3D des effluents gazeux de l'HNT

**Figure III. 8:** Spectre IRTF des effluents gazeux de l'HNT à différentes températures

**Figure III. 9:** Spectres DRX (a) du PHBV des nanocomposites (b) PHBV/HNT et (c) PHBV/HNT<sub>NZ</sub>

**Figure III. 10:** Micrographies en MEB de surfaces fracturées de (a) PHBV, (b) PHBV/2,5HNT, (c) PHBV/5HNT, (d) PHBV/10HNT, (e) PHBV/2,5HNT<sub>NZ</sub>, (f) PHBV/5HNT<sub>NZ</sub> et (g) PHBV/10HNT<sub>NZ</sub>, (h) PHBV/2,5HNT x 50000

**Figure III. 11:** Micrographies en STEM : PHBV/2,5HNT (a, b), PHBV/5HNT (c, d), PHBV/10HNT (e,f), PHBV/2,5HNT<sub>NZ</sub> (g,h), PHBV/5HNT<sub>NZ</sub> (i,j) et PHBV/10HNT<sub>NZ</sub> (k,l)

**Figure III. 12:** Thermogrammes DSC du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> aux taux de charge de 2,5, 5 et 10% en masse : au cours du refroidissement (a,c) et au cours du deuxième chauffage (b, d), respectivement.

**Figure III. 13:** Thermogrammes ATG (a,c), DTG (b,d) du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> aux taux de charge de 2,5, 5 et 10 % en masse.

**Figure III. 14:** Micrographies en MEB de surface fracturée du PHBV/HNT à 2,5, 5 et 10 % en masse préparés dans le microcompounder (a, c et e) et dans l'extrudeuse bisvis (b,d et f), respectivement.

**Figure III. 15:** Evolution du module de conservation (a) et de tangente delta (b) en fonction de la température du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

**Figure III. 16:** Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites PHBV/HNT

**Figure IV. 1 :** Comportement d'HNT sans et avec modification dans un mélange eau/toluène

**Figure IV.2:** Dégradation thermique de l'HNT pure et modifiée obtenues par ATG (10 °C/min sous N<sub>2</sub>)

**Figure IV. 3:** Spectres IRTF de l'HNT non modifiée et l'HNT modifiées avec du BYK, POE750, POE 550 et MPS à 1 % en masse

**Figure IV. 4:** Chromatogrammes de Py-GC-MS de : a) l'HNT modifiées avec les différents agents modifiants à 1% en masse, b) l'HNT modifiées avec le BYK

**Figure IV. 5:** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des systèmes du PHBV et PHBV/HNT avec et sans modification

**Figure IV. 6:** Images MEB de la surface cryofracturée du : a) PHBV, b) PHBV/HNT, c) PHBV/HNT-BYK, d) PHBV/HNT-POE750-s, e) PHB/HNT-POE550-s et f) PHBV/HNT-MPS (x5000)

**Figure IV. 7:** Micrographies en STEM: a) PHBV/HNT, b) PHBV/HNT-BYK, c) PHB/HNT-POE750-s et d) PHBV/HNT-MPS (x10000)

**Figure IV. 8:** Évolution du a) module de conservation E' et b) de tangente delta du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT avant et après modification de l'HNT

**Figure IV. 9:** Spectres IRTF du PHBV et du PHBV-g-MA enregistrés dans la région 1850-1600cm<sup>-1</sup>

**Figure IV. 10 :** Thermogrammes DSC du PHBV et du PHBV-g-MA obtenus a) après le refroidissement à 10°C/min et b) après le deuxième chauffage à 10°C/min.

**Figure IV. 11:** Micrographies en MEB de la surface fracturée du (a) PHBV/HNT et (b) : PHBV/HNT+PHBV-g-MA (2500 x)

**Figure IV. 12:** Thermogrammes DSC du PHBV, du PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA comme agent compatibilisant obtenus a) lors de la cristallisation b) lors de la fusion

**Figure IV. 13:** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des systèmes PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA

**Figure IV. 14:** Évolution du a) module de conservation et b) tangente delta du PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA en fonction de la température

**Figure V. 1 :** Micrographie en MEB du PBS (a) et PBS/HNT (b): 2500 x

**Figure V. 2 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) sous azote du PBS et du PBS/HNT

**Figure V. 3:** Évolution de HRR du PBS et PBS/HNT en fonction de la température

Micrographie MEB de la surface cryo-fracturée du: PHBV vierge (a), PBS vierge (b) et du mélange PHBV/PBS après dissolution sélective du PBS, 80/20 w/w (c), 50/50 w/w (d). (Les cratères « trous » correspondent aux nodules de PBS

**Figure V. 5:** Micrographies MEB du: PHBV/PBS 80/20 (a), PHBV/PBS 80/20 avec 5% en masse de PHBV-g-MA (b), 5% en masse d'HNT (c) et la combinaison du PHBV-g-MA et HNT (d), après dissolution sélective du PBS dans le chloroforme.

**Figure V. 6:** Micrographies MEB du PHBV/PBS 80/20 avec 5% en masse of HNT (a) et de la combinaison 5% en masse de PHBV-g-MA avec 5% en masse d'HNT (après dissolution sélective)

**Figure V. 7:** Exemple de détection des nodules de PBS par analyse d'image sur des micrographes MEB du mélange de PHBV/PBS 80/20 (gauche), diagramme en boîte de la distribution de surface des nodules de PBS pour le mélange de PHBV/PBS 80/20 et des nanocomposites de PHBV/PBS/HNT avec et sans compatibilisation avec le PHBV-g-MA (droite).

**Figure V. 8:** S Micrographies MEB des cryofractures du mélanges nanocomposites PHBV/PBS 80/20+HNT (a) sans compatibilisation (b) et avec PHBV-g-MA; et micrographies STEM des coupes microtomées du nanocomposites PHBV/PBS/HNT 80/20 (c) sans compatibilisation (d) et avec PHBV-g-MA.

**Figure V. 9a.** Spectres IRTF du PHBV pur et du PBS pur enregistrés dans la région 4000-500 cm<sup>-1</sup>.

**Figure V.9b:** Spectres IRTF du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS enregistrés dans la région 1800-1600 cm<sup>-1</sup> (région des carbonyles)

**Figure V.9c.** Spectres IRTF enregistrés dans les régions 4000-2600 cm<sup>-1</sup> et 1900-800 cm<sup>-1</sup> du PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS/HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant.

**Figure V. 1d.** Spectres IRTF du PHBV et PHBV-g-MA dans la région 1850-1600 cm<sup>-1</sup>

**Figure V. 10:** (a,c,e) Spectres RMN <sup>1</sup>H et(b,d,f) RMN <sup>13</sup>C du PHBV pur, du PBS pur, du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS +HNT

**Figure V. 11:** Thermogrammes DSC du PHBV pur, du PBS pur et des différents mélanges PHBV/PBS: a) refroidissement, b) chauffage.

**Figure V. 12:** Thermogrammes DSC du mélange binaire PHBV/PBS 80/20, mélange nanocomposites PHBV/PBS 80/20 +HNT avec et sans PHBV-g-Ma comme compatibilisant: a) refroidissement, b) chauffage.

**Figure V. 13 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG du PHBV pur, du PBS pur et des mélanges PHBV/PBS.

**Figure V.13c.** Courbes ATG des mélanges binaires PHBV/PBS: la ligne continue présente les résultats expérimentaux et la ligne discontinue présente les courbes théoriques calculées selon l'équation 3

**Figure V. 14 a et b.** Courbes ATG et DTG du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS+HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant.

**Figure V14.c.** Courbe ATG du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20 + HNT: la ligne continue représente la courbe expérimentale et la ligne discontinue représente la courbe théorique déterminée selon l'équation (4)

**Figure V. 15:** (a) Courbe ( $HRR$ ) en fonction de la température pour le PHBV, le PBS et les mélanges PHBV/PBS; (b) Valeurs expérimentales et théoriques (loi des mélanges) du  $pHRR$  du PHBV dans les mélanges.

**Figure V.15c.** Courbes HRR du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et du nanocomposite PHBV/PBS/HNT avec et sans comptabilisation avec du PHBV-g-MA

**Figure V. 16:** Courbes contrainte-déformation des mélanges PHBV/PBS

**Figure V. 17:** Comparaison de l'évolution de module d'Young des mélanges PHBV/PBS avec les modèles théoriques

**Figure V. 18:** Courbes contrainte-déformation des mélanges PHBV/PBS 80/20 vierge et compatibilisé, et du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20+HNT sans et avec compatibilisant

**Figure V. 19:** Évolution du module de conservation (a) et de tangente delta (b) en fonction de la température pour le PHBV, le PBS et les mélanges PHBV/PBS.

**Figure V.20:** Évolution du module de conservation (a) et de tangente delta (b) en fonction de la température pour les mélanges : PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20 +PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT et PHBV/PBS 80/20+HNT+PHBV-g-MA

**Figure VI. 1 :** Thermogrammes ATG des différentes formulations après 1 et 5 cycles d'extrusion

**Figure VI. 2:** Micrographies en MEB de la surface cryofracturée du PHBV, PHBV/HNT, PBS et PBS/HNT après (a, c, e, g) 1 cycle, et (b, d, f, h) 5 cycles d'extrusion

**Figure VI. 3:** Micrographies en MEB de la surface cryofracturée après dissolution sélective du PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA et PHBV/PBS 80/20+HNT après (a, c, e) cycle 1, et (b, d, f,) cycle 5

**Figure VI. 4:** Évolution du module d'Young du PHBV, PHBV/HNT, PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT, PBS et PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion

**Figure VI. 5:** Évolution de la contrainte à la rupture du PHBV, PHBV/HNT, PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT, PBS et PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion

**Figure VI. 6:** Évolution de l'allongement à la rupture du PHBV, PHBV/HNT, PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT, PBS et PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion

**Figure VI. 7:** Évolution du module de conservation: du PHBV, PHBV/HNT, PBS , PBS/HNT, les mélanges PHBV/PBS 80/20 et PHBV/PBS 80/20 +HNT, après 1 et 5 cycles d'extrusion

## Liste des Tableaux

**Tableau I. 1:** Définition d'un plastique biodégradable

**Tableau I.2:** Comparaison des propriétés mécaniques de différents PHA avec le polypropylène et le polyéthylène basse densité

**Tableau I. 3:** Propriétés physiques des différents polymères

**Tableau I. 4:** Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et polymères pétroliers usuels

**Tableau I. 5:** Principaux silanes utilisés pour la modification de l'halloysite

**Tableau I. 6:** Les nanocomposites polymères/HNT élaborés par voie fondue

**Tableau I. 7:** Propriétés mécaniques comparées de nanocomposites à matrice PHBV contenant des halloysites et argile organomodifiée.

**Tableau II. 1:** Analyse élémentaire du PHBV

**Tableau II. 2:** Principales caractéristiques physicochimiques du PHBV (PHI 002)

**Tableau II. 3:** Principales caractéristiques physicochimiques du PBS (Bionolle 1001MD)

**Tableau II. 4:** Caractéristiques du BYK telles que données par le fournisseur

**Tableau III. 1:** Valeurs des diamètres caractéristiques de la distribution granulométriques des deux HNTs

**Tableau III. 2:** Composition chimique des deux HNTs exprimés en % massique

**Tableau III. 3:** Résultats DSC du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNTs à différents taux de charge

**Tableau III. 4:** Résultats ATG-DTG des systèmes étudiés

**Tableau III. 5:** Valeurs du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture du PHBV et des nanobiocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub>

**Tableau III. 6:** Résultats au cône calorimètre pour le PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

**Tableau IV. 1:** Quantité de CO et de COT de l'HNT pure et modifiée

**Tableau IV. 2:** Bandes d'absorption IRTF de l'HNT sans et avec modification

**Tableau IV. 3:** Résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

**Tableau IV. 4:** Valeurs des températures de décomposition à 5%, 10 % et 50 % de perte de masse et du résidu à 600°C PHBV pur et du nanobiocomposite PHBV/HNT avec et sans modification

**Tableau IV. 5:** Propriétés mécaniques du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT (pure et modifiée)

**Tableau IV. 6:** Caractéristiques de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du PHBV, PHBV-g-MA et du PHBV+PHBV-g-MA.

**Tableau IV. 7:** Valeurs des températures de cristallisation ( $T_c$ ), de fusion ( $T_f$ ), des enthalpies de fusion ( $H_f$ ) et de cristallisation du PHBV et ses différents nanocomposites avec et sans compatibilisation

**Tableau IV. 8:** Résultats ATG du PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA

**Tableau IV. 9:** Paramètres des courbes contrainte-déformation du PHBV, PHBV/HNT et PHBV/HNT+PHBV-g-MA

**Tableau V. 1:** Températures de décomposition du PBS et du PBS/HNT

**Tableau V. 2:** propriétés thermiques en DSC du PBS et du PBS/HNT

**Tableau V. 3:** Propriétés thermiques du PHBV pur, PBS pur et des mélanges PHBV/PBS enregistrées lors du refroidissement et de la deuxième chauffe

**Tableau V. 4:** Propriétés thermiques du PHBV pur, du PBS pur, du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS 80/20 +HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant

**Tableau V. 5:** Températures de décomposition du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS obtenus par ATG et DTG

**Tableau V. 1a:** Données PCFC des polymères purs et des mélanges PHBV/PBS

**Table V.6b. Données PCFC** des mélanges nanocomposites PHBV/PBS 80/20 avec et sans comptabilisation

**Tableau V. 2:** Propriétés mécaniques du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS

**Tableau V. 3:** Propriétés mécaniques du PHBV/PBS 80/20 vierge et compatibilisé, et du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20+HNT sans et avec compatibilisant

**Tableau VI. 1.a:** Effet du recyclage sur les masses molaires moyennes du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

**Tableau VI.1.b:** Effet de la retransformation sur les masses molaires moyennes du PBS et du nanocomposite PBS/HNT

**Tableau VI. 2.a:** Résultats ATG du PHBV et PHBV/HNT après 1 et 5 cycles d'extrusion.

**Tableau VI. 2.b:** Résultats ATG du PBS, PBS/HNT et des mélanges PHBV/PBS après 1 et 5 cycles d'extrusion

**Tableau VI. 2:** Résultats ATG des formulations étudiées après 1 et 5 cycles d'extrusion.

**Tableau VI.3. 1 :** Caractéristiques thermiques du PHBV en fonction de nombres de cycles d'extrusion obtenues par DSC

**Tableau VI.3. 2:** Caractéristiques thermiques du PHBV/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

**Tableau VI.3. 3:** Caractéristiques thermiques du PHBV/PBS 80/20 en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

**Tableau VI.3. 4:** Caractéristiques thermiques du PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

**Tableau VI.3. 5:** Caractéristiques thermiques du PHBV/PBS 80/20 +HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

**Tableau VI.3. 6:** Caractéristiques thermiques du PBS en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

**Tableau VI.3. 7:** Caractéristiques thermiques du PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC





## Introduction Générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont produits en très grande quantité pour des applications aussi larges que diversifiées touchant à tous les domaines technologiques (emballages, électroniques, hydrauliques, bâtiment, automobile, aérospatial, biomédical, textiles, etc [1]. Ils sont pour la plupart d'origine fossile et leurs déchets constituent une source de pollution importante lorsqu'ils sont dispersés dans la nature. Ce système industriel a atteint un stade à même de compromettre un développement durable. Une alternative prometteuse réside dans l'utilisation de plastiques biosourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables. La production mondiale de ces bioplastiques représente environ 1% du total de plastiques estimé à 300 millions de tonnes [2]. Leur production annuelle devrait passer d'environ 1,7 millions de tonnes en 2014 pour atteindre environ 7,8 millions de tonne en 2019. Ces matériaux constituent donc un domaine en plein essor, à l'exemple des poly(hydroxyalcanoates) (PHAs) dont la production passera d'environ 0,7 millions de tonne en 2014 à environ 1,2 millions de tonne en 2019 [2].

Parmi ces PHAs, le copolymère poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons, entre autres, son origine naturelle, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa thermoplasticité. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de son prix de revient, relativement élevé et de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire [3,4].

Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été développées pour améliorer les propriétés du PHBV, telles que la modification chimique, l'incorporation de nombreuses charges ou les mélanges polymères. L'élaboration de nanobiocomposites qui sont définis comme une combinaison entre un biopolymère et une nanocharge (organique ou inorganique) constitue une approche efficace pour améliorer les propriétés fonctionnelles du PHBV [5]. En effet, cette nouvelle classe de matériaux offre souvent des propriétés mécaniques, thermiques et barrières nettement supérieures par rapport aux polymères seuls ou aux polymères composites conventionnels dues aux interactions qui s'établissent entre la matrice polymère et

l'argile à une échelle nanométrique, même à de faibles taux de charge (1 – 5 % en masse). Les nanotubes d'halloysite (HNT) apparaissent offrir une alternative vis-à-vis d'autres types d'argiles dans le domaine des nanocomposites en raison de leur structure particulière sous forme de nanotubes de facteur de forme (longueur/diamètre) élevé, leur abondance, leur faible coût et leur biocompatibilité [6,7]. En effet, l'HNT a été utilisée comme nanoparticules en vue de renforcer des matrices polymères tels que le polypropylène [8], le PLA (acide polylactique) [9], l'EPDM éthylène propylène diène monomère) [10], le PHBV [3,11,12]. La très grande majorité des publications traitant de l'utilisation de l'HNT comme renfort dans les matériaux polymères fait référence à une halloysite extraite de l'un des deux gisements principaux : Matauri exploité par Imerys (Nouvelle-Zélande) et Dragon dans l'Utah (USA), actuellement détenu par Applied Minerals Inc. [13]. La région de Djebel Debbagh située dans le nord-est de l'Algérie contient l'un des plus grands gisements de kaolin (391 hectares) découverts jusqu'à présent en Afrique du Nord [14]. Ces kaolins contiennent un fort taux (entre 0,5 et 3%) d'oxyde de manganèse ce qui confère la couleur grise à plus de 80% des kaolins du gisement. Jusqu'ici, l'halloysite algérienne est utilisée dans l'industrie céramique et comme adsorbant de métaux lourds présents comme contaminants dans des solutions aqueuses [15] et pour l'élimination des colorants cationiques et d'autres polluants provenant des eaux usées [16] et peu d'études ou aucune ne sont publiées à notre connaissance sur l'incorporation de l'halloysite algérienne dans des matériaux polymères.

Les mélanges polymères présentent une autre approche pour l'amélioration des propriétés du PHBV. Cette stratégie est, la plupart du temps, plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères [17]. Ainsi, l'étude des mélanges à base de deux polymères biopolymères comme le PHBV et le PBS est tout à fait opportune.

Les premiers travaux portant sur les mélanges PHBV/PBS se sont focalisés sur l'étude de la miscibilité et de la cristallinité [18–20]. Dans ce travail, Il s'agira d'étudier les propriétés thermiques et la tenue au feu, l'amélioration de la miscibilité de ce mélange par l'ajout d'agent comptabilisant et/ou d'une charge ainsi que de suivre les effets du recyclage sur la morphologie et les propriétés de ces mélanges PHBV/PBS.

En conséquence, l'objectif principal de notre travail consiste en l'amélioration des propriétés du PHBV en incorporant une halloysite algérienne par voie fondue, comme première approche. D'autres objectifs sont également visés par notre travail qui consiste en la mise au point de techniques de modification de l'interface charge-polymère à travers

l'utilisation d'agents silanes ou du PHBV-greffé-anhydride maléique (PHBV-g-MA). Il est prévu aussi d'étudier l'effet du compatibilisant sur les propriétés thermiques, mécaniques et tenue au feu des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT. Enfin, une étude sur le recyclage thermomécanique des mélanges PHBV/PBS a été menée sur la base du nombre de cycles d'extrusion et leurs effets sur la morphologie et les propriétés des matériaux recyclés. La présente thèse est structurée en 6 chapitres :

**Le chapitre 1** est consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont définis et classés les différents types de polymères biodégradables, leur mode de synthèse, leur composition et leurs caractéristiques physico-chimiques avec plus d'attention pour les PHAs, le PBS et l'halloysite comme charge minérale.

**Le chapitre 2** décrit les matériaux et les techniques expérimentales utilisés dans la réalisation de ce travail.

**Le chapitre 3** aborde dans une première partie, la caractérisation physico-chimique de l'halloysite algérienne en comparaison avec une halloysite commerciale (Imerys). La deuxième partie concerne l'application de ces deux HNT comme charge dans une matrice PHBV. L'effet du taux de charge (2, 5 et 10 % en masse) sur les propriétés physico-mécaniques des nanocomposites PHBV/HNTs préparés par voie fondue a été étudié.

**Le chapitre 4** traite de l'incidence des traitements des nanoparticules par des agents silanes et des dispersants ainsi que l'utilisation d'un agent compatibilisant (PHBV-g-MA) sur les microstructures, le comportement mécanique et la stabilité thermique des nanocomposites PHBV/HNT.

**Le chapitre 5** est consacré dans une première partie à l'étude de l'influence de l'halloysite algérienne sur la morphologie, les propriétés thermiques et les propriétés au feu de nanobiocomposites à matrice PBS. Dans une deuxième étape, l'étude s'est élargie aux mélanges PHBV/PBS en présence de l'HNT et d'un compatibilisant de type PHBV-g-MA.

**Le chapitre 6** présente les résultats d'une étude sur l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur la structure, la morphologie et les propriétés des systèmes étudiés : PHBV, PBS, PHBV/HNT, PBS/HNT, et des mélanges à base de PHBV/PBS : 80/20.

## Référence bibliographiques

- [1] Rutot D, Dubois P. Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain? *Chimie nouvelle*.2004;86:66-75
- [2] European-bioplastics, Bioplastics market data 2016. <http://www.european-bioplastics.org/market/>.
- [3] Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. 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* 2011;42:1601–8.
- [4] Ramkumar DHS, Bhattacharya M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polym Eng Sci* 1998;38:1426–35.
- [5] Bruzard S, Bourmaud A. Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *Polym Test* 2007;26:652–9.
- [6] Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Prog Polym Sci* 2013;38:1690–719.
- [7] Lvov Y, Wang W, Zhang L, Fakhrullin R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds. *Adv Mater* 2016;28:1227–50.
- [8] Du M, Guo B, Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *Eur Polym J* 2006;42:1362–9.
- [9] Raquez J, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2013;38:1504–42.
- [10] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MNA, Bakar AA. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2010;48:405–13.
- [11] Carli LN, Daitx TS, Soares G V, Crespo JS, Mauler RS. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2014;87:311–9.
- [12] Daitx TS, Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. *Appl Clay Sci* 2015;115:157–64.
- [13] Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Appl Clay Sci* 2013;74:47–57.

- [14] Renac C, Assassi F. Formation of non-expandable 7Å halloysitehalloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study. *Sediment Geol* 2009;217:140–53.
- [15] Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;158:47–54.
- [16] Belkassa K, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Comparot JD, Khelifa A. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;421:26–33.
- [17] Koning, C. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog Polym Sci* 1998;23:707–57.
- [18] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends. *Polymer (Guildf)* 2003;44:7519–27.
- [19] Zhang K, Mohanty AK, Misra M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:3091–101.
- [20] Ma P, Hristova-Bogaerds DG, Lemstra PJ, Zhang Y, Wang S. 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;297:402–10.



# Chapitre I

## Étude bibliographique

# Chapitre I

## Étude bibliographique

### I.1. Les biopolymères

#### I.1.1. Définition d'un biopolymère

Les biopolymères rassemblent les polymères biosourcés, biodégradables et biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

Les principaux polymères biosourcés actuels et émergents (ainsi que certains polymères traditionnels) sont classés selon leur origine et leur biodégradabilité sur la Figure I.1. Dans ce classement, [1] ne sont considérés que les polymères utilisés pour produire des matériaux (et pas ceux utilisés pour l'alimentation). Ainsi, un grand nombre de polymères aux propriétés variées peuvent être produits en totalité ou partiellement à partir de ressources renouvelables.

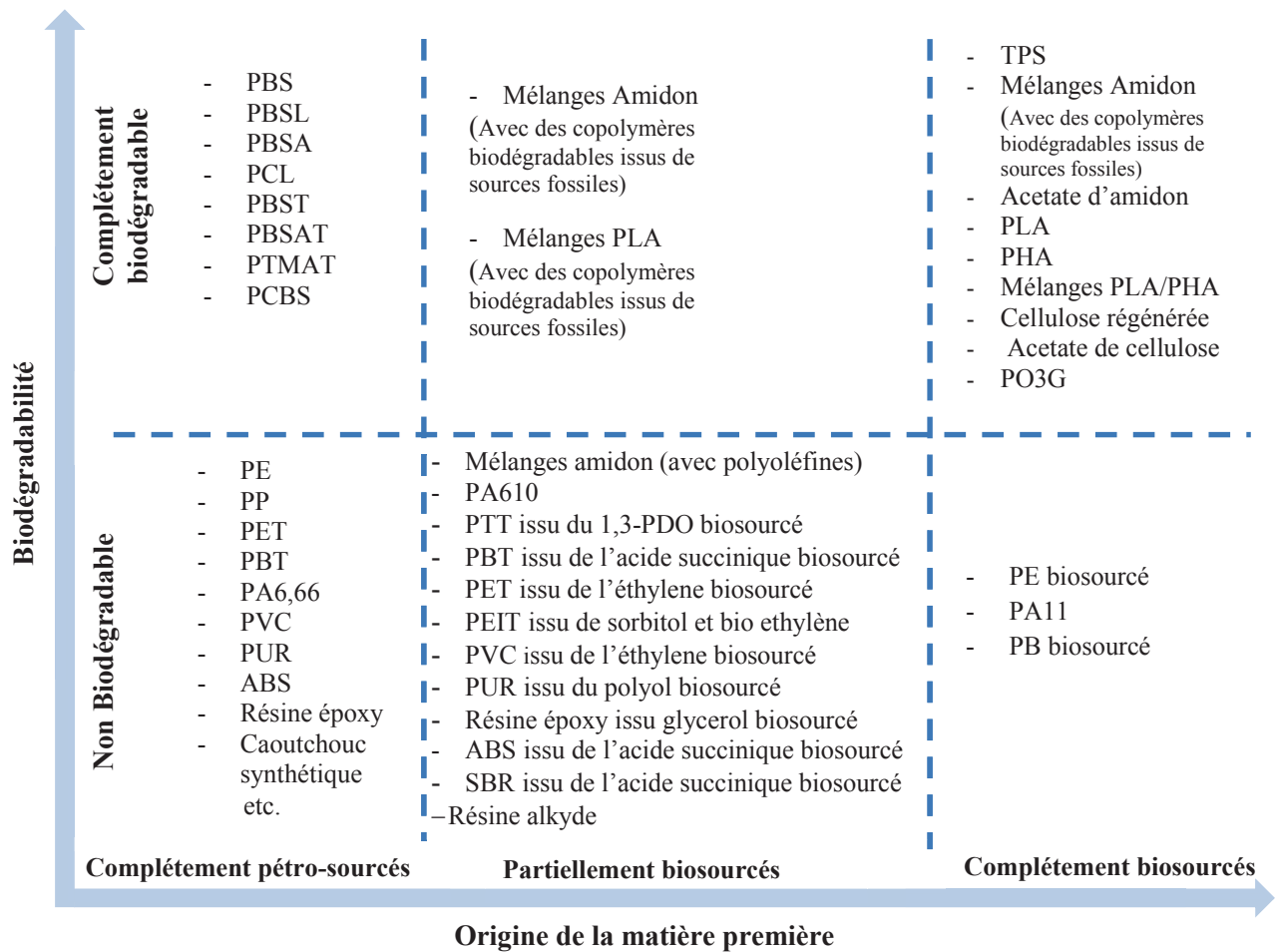


Figure I.1 : Classement des principaux biopolymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité d'après Shen et al. [1]

#### Les polymères biodégradables

« Biodégradable » se dit d'une substance qui peut, sous l'action de microorganismes naturels tels que les bactéries ou les champignons, se décomposer en éléments divers qui sont l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane et éventuellement une nouvelle biomasse non toxique.

De nombreuses normes (européennes et internationales - ISO) concernant la biodégradabilité des matériaux sont dénombrées, en fonction du milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et du matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical). Quelques normes sont présentées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Définition d'un plastique biodégradable [2]

---

ISO472 Plastique biodégradable

C'est un matériau fabriqué pour subir une modification significative de sa structure chimique dans certaines conditions expérimentales et qui a pour conséquence la perte de certaines propriétés. Ce changement dans la structure chimique est dû à l'action des micro-organismes.

---

ASTM Plastique biodégradable

Un plastique biodégradable est un matériau qui subit une dégradation par scission de chaînes résultant de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries ou les champignons.

---

#### I.1.2. Classification des polymères biodégradables

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. **Avérous et al.**[3] ont proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. Quatre grandes catégories sont identifiées (figure I.2) :



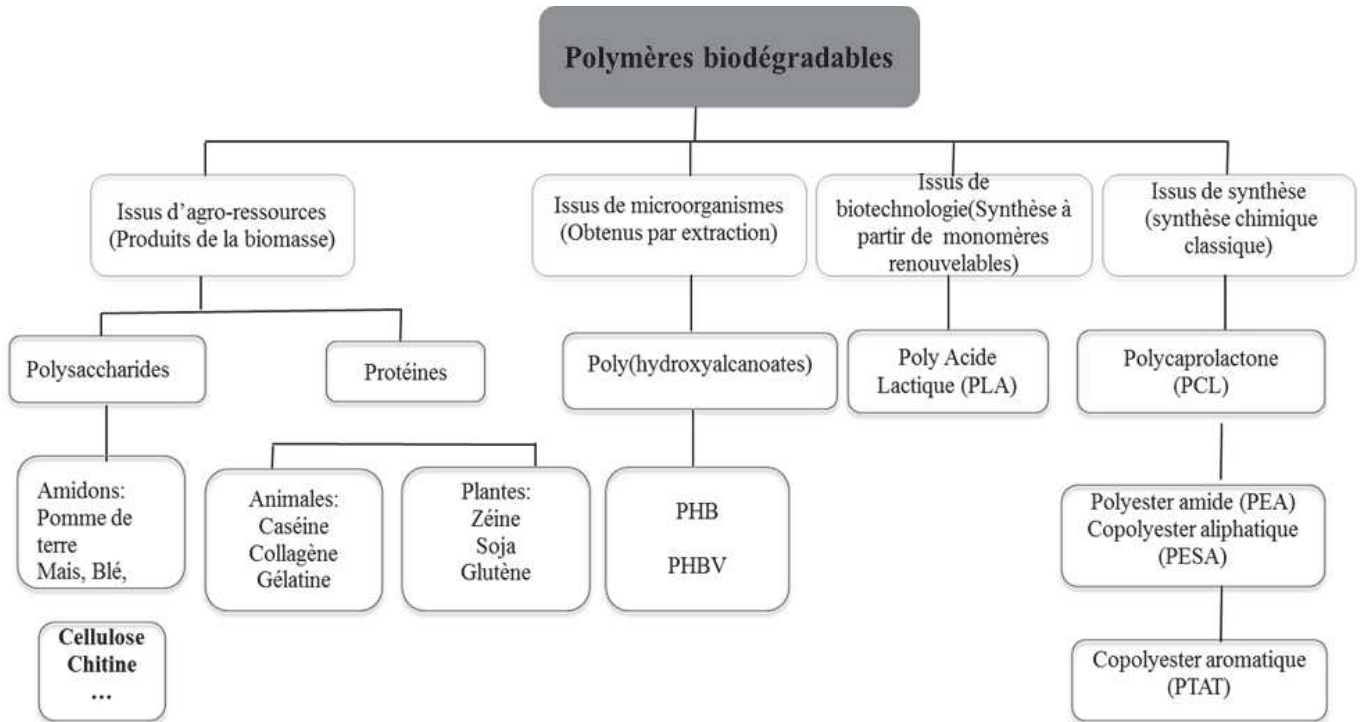


Figure I. 2 : Classification des polymères biodégradables [3]

**a) Polymères biodégradables issus de la pétrochimie**

Ce sont des polymères d'origine fossile (pétrole). La principale famille de ces polymères est celle des polyesters synthétiques biodégradables. On peut distinguer les polyesters aliphatiques qui renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes tels que la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) qui est obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone [4] ainsi que le poly(butylène succinate) (PBS) dont le développement est d'actualité.

**b) Polymères biodégradables synthétiques**

Ces polymères sont synthétisés par voie conventionnelle et leurs les monomères sont obtenus à partir d'agro-ressources et/ou par biotechnologie. Le plus connu de ces polymères est le poly(acide lactique) (PLA) provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon. [1,5].

c) Polymères biodégradables d'origine bactérienne

Ces polymères sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon [6]. Parmi ces polymères, les plus connus sont le poly(hydroxybutyrate) (PHB) , le poly(hydroxyvalérate) (PHV) et le copolymère de poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).

I.1.3. Production des biopolymères

Le marché mondial des biopolymères est en croissance, même si la production de ces matériaux ne représente que 0,10 % du total du plastique produit dans le monde. Leur production annuelle devrait passer d'environ 1,7 millions de tonnes en 2014 à environ 7,8 millions de tonnes en 2019 (Figure I.3).

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.

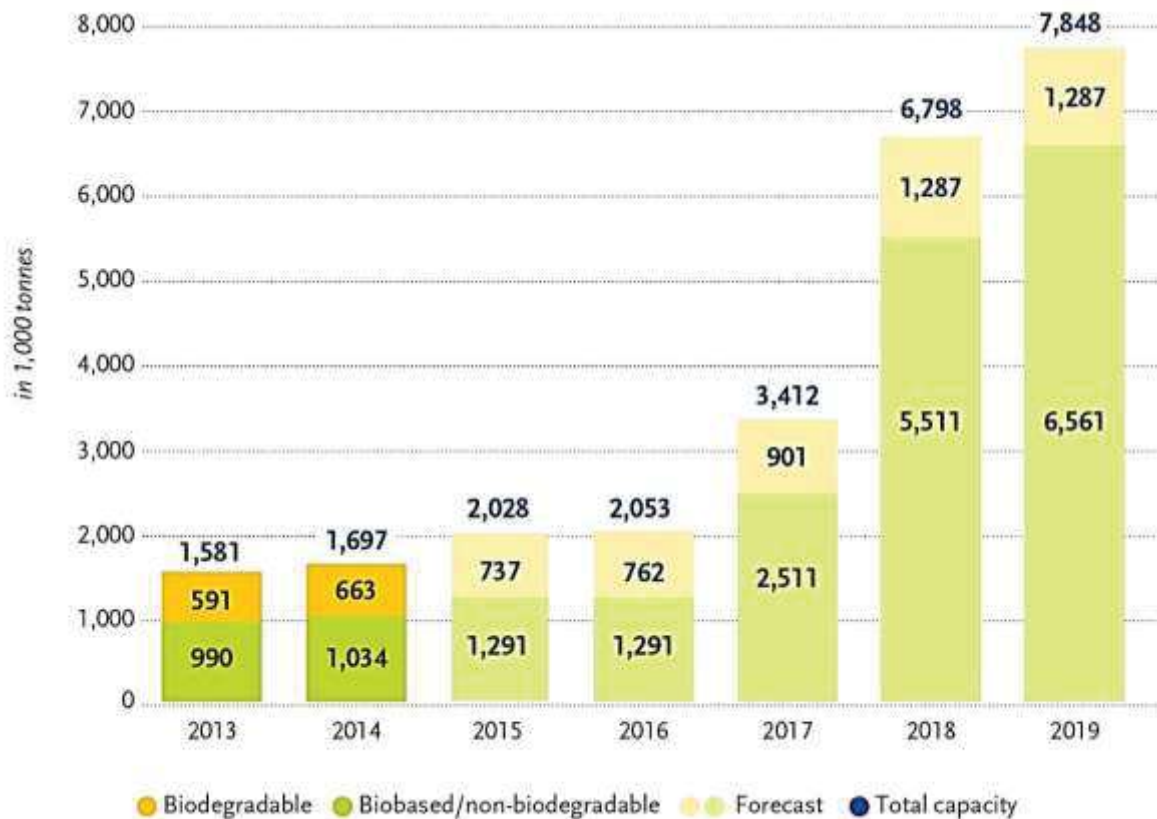


Figure I.3 : Production des bioplastiques [7]

#### I.1.4. Propriétés et applications :

Le développement et les multiples applications des polymères biodégradables dans différents secteurs sont dus à leurs biodégradabilité, biocompatibilité et à la non-toxicité des produits de dégradation [8]. Toutefois, certains de ces matériaux biodégradables présentent des comportements qui limitent leur utilisation, notamment leur fragilité, leur instabilité thermique [9].

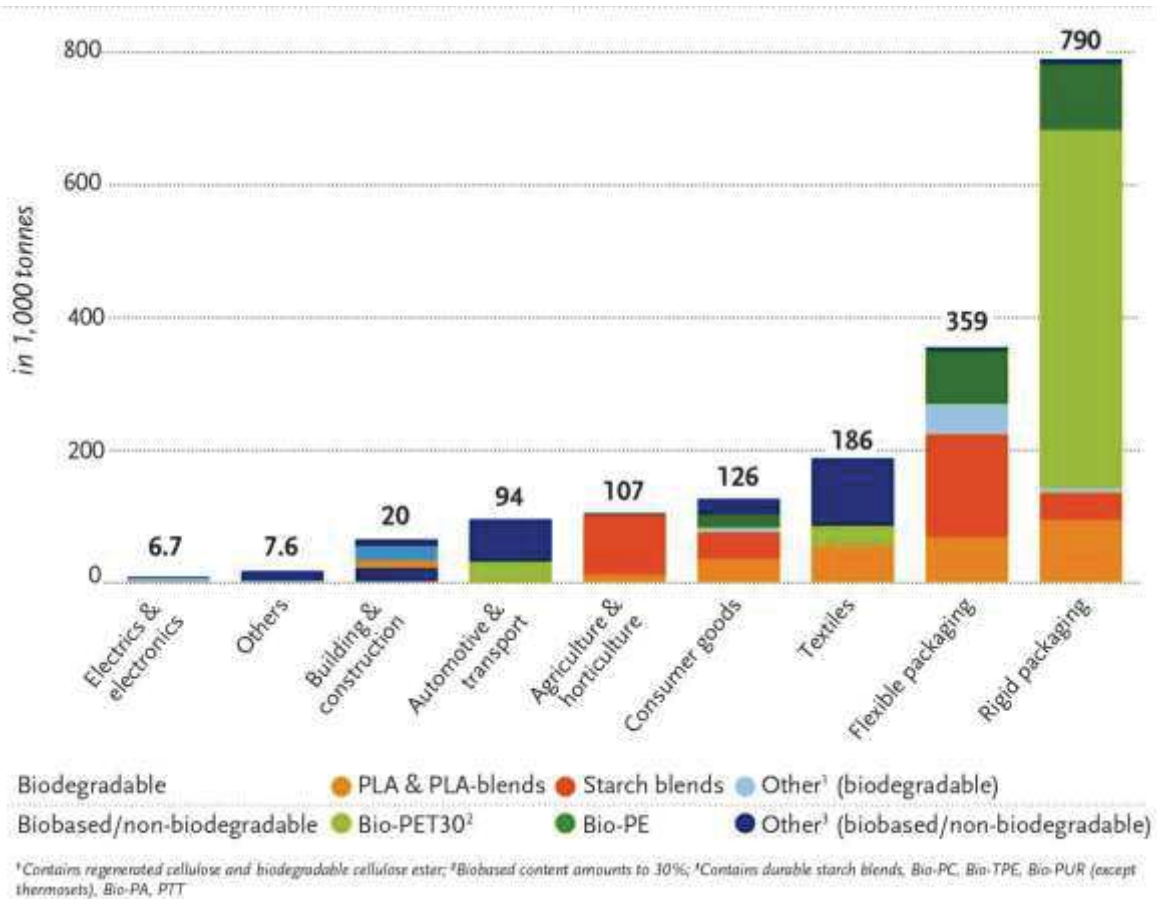
Trois grands secteurs sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères qui sont : le domaine médical, l'agriculture et l'emballage. Des applications durables sont aujourd'hui également recherchées, notamment sous forme de composites ou d'alliages.

##### a) En médecine et pharmacie

Les polymères biodégradables ont vu leurs premières applications dans le domaine médical. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [10]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les caractères biocompatible et biodégradable du PLA et des PHAs font de ces matériaux de bons choix pour le biomédical et ils sont utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Des biopolymères tels que les PHAs et la cellulose sont aussi utilisés dans le domaine pharmaceutique où les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application [11].

##### b) En emballage

Les capacités mondiales de production des bioplastiques, classées par application, sont présentées sur la figure I.4. On constate que le plus gros tonnage concerne le secteur de l'emballage, où les polymères biosourcés non biodégradables sont déjà fortement représentés en 2014.



**Figure I.4** : Capacités mondiales de production des bioplastiques selon leurs domaines d'applications en 2014 [12]

Outre la biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau, intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes. Trois types de biopolymères, le PLA, les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel important pour la fabrication des emballages [13]

**c) En agriculture**

Dans l'agriculture, les films de paillage sont de plus en plus fabriqués en biopolymères. Leur biodégradabilité est un critère essentiel dans ce domaine car ils évitent l'incinération des films de paillage usuels, notamment en PVC, producteur d'éléments toxiques dans l'environnement. Ils permettent, tout comme les films plastiques classiques, de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol, mais présentent l'avantage d'éviter les travaux d'enlèvement, de

nettoyage et de traitement des déchets plastiques. Les biopolymères à base d'amidon sont les plus utilisés.

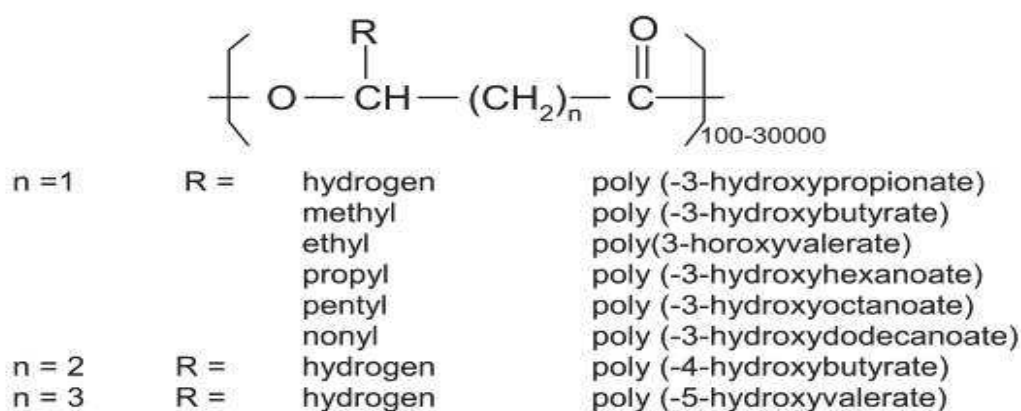
### I.1.3 Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement.

Pour les polymères biodégradables, le terme biodégradation se réfère à une fragmentation des chaînes de ce dernier, une perte de ses propriétés mécaniques ou une décomposition sous l'action de microorganismes (bactéries, champignons...) conduisant à la formation de petits fragments et de molécules simples comme le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'eau (H<sub>2</sub>O) en milieu aérobie (ou la formation de méthane (CH<sub>4</sub>), CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans le milieu anaérobie) et une nouvelle biomasse.

### I.2. Les polyhydroxyalkanoates (PHAs) :

Les polyhydroxyalkanoates (PHAs) sont des polyesters synthétisés par certaines bactéries qui les accumulent dans les cellules comme carbone et énergie [14]. Leur structure chimique générale est donnée en figure I.5.



**Figure I.5 :** Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates [14]

Les valeurs pour **n** varient de 1 à 4 selon les PHAs et le degré de polymérisation peut être compris entre 100 et 30 000 [15].

Le premier poly(3-hydroxyalcanoate) (PHA) découvert fut le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), isolé par le microbiologiste Maurice Lemoigne en 1927 chez la bactérie *Bacillus megaterium* [16]. À partir des années 1970, d'autres hydroxyalcanoates (HA) que le 3-hydroxybutyrate ont été mis en évidence : le 3-hydroxyvalérate (3HV) et le 3-hydroxyhexanoate (3HHx). Plus de 100 unités

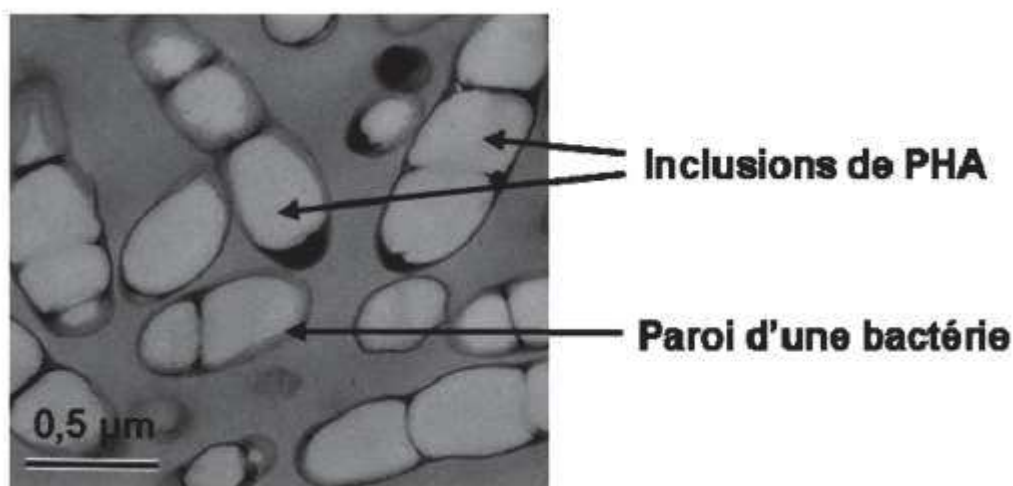
monomères hydroxyalcanoates différentes sont connues de nos jours et permettent de produire des PHA ayant des propriétés très variées (figure I.5).

#### I.2.1. Synthèse des PHAs

Les PHAs constituent une famille regroupant plusieurs polymères créés par des modes de synthèse similaires. Les deux PHAs les plus simples et pertinents pour des applications pratiques, sont l'homopolymère PHB et le copolymère PHBV. Ce dernier est constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxybutyrique et d'un monomère d'acide valérique.

Les polyhydroxyalcanoates de haute masse molaire sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules, sous la forme d'inclusions insolubles, par une grande variété de bactéries [17]. Les bactéries fabriquent et stockent le PHA dans leur cytoplasme afin de pallier les carences en éléments nutritifs nécessaires à la division de la cellule et lorsqu'elles sont mises en présence d'une importante source de carbone (acides gras, alcanes, carbohydrates simples, déchets issus de mélasse de betterave et de canne...).

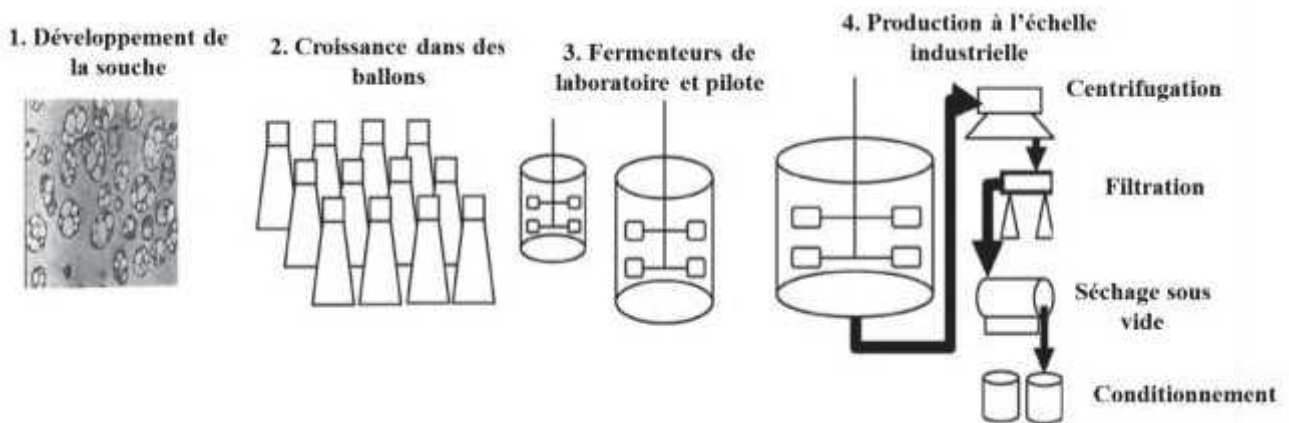
La polymérisation est assurée par une enzyme, nommée « PHA synthase », dont il existe différents types. Une autre enzyme, nommée « PHA dépolymérase », permet de dépolymériser les inclusions de PHA et ainsi de rendre à nouveau disponible l'excès de carbone pour les bactéries qui peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées. Ainsi, on peut voir en Figure I.6, des sections de bactéries remplies d'inclusions de PHA.



**Figure I.6 :** Image de sections fines de bactéries contenant une grande quantité de PHA (plus de 90 % de la masse sèche de la cellule), prise par microscopie électronique à transmission [17]

Le procédé industriel de production des PHAs (figure I.7) se déroule en deux étapes : la fermentation bactérienne, puis l'extraction et la purification. La phase de fermentation a pour but de produire l'accumulation des inclusions de PHA au sein des bactéries ; elle est très dépendante de la nature du microorganisme utilisé.

Ensuite, les cellules contenant le polymère doivent être extraites par des méthodes de séparation telles que la centrifugation ou la filtration. Deux méthodes différentes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère. La plus conventionnelle est l'extraction du PHA des cellules à l'aide de différents solvants. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans le chloroforme et leur insolubilité dans le méthanol, mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. Le second protocole consiste à traiter les cellules bactériennes avec un cocktail d'enzymes afin de solubiliser et retirer les composants cellulaires autres que le PHA en laissant le polymère intact [18]. Le polymère obtenu est ensuite purifié.



**Figure I.7** : Processus de production des PHAs à l'échelle industrielle [19].

### I.2.2. Propriétés des polyhydroxyalcanoates (PHAs)

Les propriétés des polyesters de la famille des PHA diffèrent selon la nature du polymère et sa composition.

#### a) Propriétés thermiques et cristallisation

Le PHA le plus connu est le poly-3-hydroxybutyrate P(3HB) qui est généralement noté PHB. Ce polyester est hautement cristallin avec un taux de cristallinité supérieur à 80 %. La structure cristalline du PHB est orthorhombique et constituée de cristaux lamellaires très minces d'une épaisseur de 4-7 nm [20]. La température de transition vitreuse du PHB est d'environ 4 °C, alors que sa température de fusion est proche de 180 °C. En jouant sur la composition des PHAs, les propriétés thermiques et de cristallisation de ces derniers changent considérablement [20]. Plusieurs copolymères de PHAs ont été utilisés pour remédier aux inconvénients du PHB et pour modifier ses

propriétés. Parmi ces copolymères : poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate) [P(3HB-*co*-4HB)], poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) [P(3HB-*co*-3HV)] et poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) [P(3HB-*co*-3HHx)]. Ces copolymères ont une faible cristallinité et une meilleure aptitude à la transformation en comparaison avec le PHB. Les copolymères PHBV comportant entre 0 et 95 % en mole d'unité 3-hydroxyvalerate (3-HV) voient leur température de fusion diminuer de 178 °C à 108 °C en ayant une valeur minimale de 70 °C lorsque le PHBV contient 40 % en mole de 3-HV [21].

**b) Propriétés mécaniques**

La famille de polyesters PHA offre une grande variété de matériaux polymères possédant des propriétés variées, allant des plastiques rigides cristallins aux caoutchoucs souples.

Les propriétés mécaniques du PHB telles que le module d'Young et la résistance en traction sont proches de celles du polypropylène (tableau I.2). En revanche, son allongement à la rupture (5 %) est nettement plus faible que celui du polypropylène (230 %) [17]. Le PHB est dans ce cas considéré comme un matériau plus rigide et plus cassant que le polypropylène [22]. Les propriétés des matériaux peuvent être ajustées en faisant varier les proportions de valérate dans le copolymère PHBV. En effet, une augmentation des proportions de celui-ci permet d'augmenter la résistance au choc et une introduction d'unités 3-HV entraîne une diminution de la rigidité. En effet, le module d'Young diminue, de 2,9 GPa pour un PHBV contenant 3% de 3-HV à 0,7 GPa pour 25% de 3HV.

**Tableau I.2** Comparaison des propriétés mécaniques de différents PHA avec le polypropylène et le polyéthylène basse densité (d'après **Sudesh et al.**[17,23]).

| Echantillon                               | Contrainte à la rupture (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Module d'Young (GPa) |
|---|-------------------------------|------------------------------|----------------------|
| P(3HB)                                    | 40                            | 5                            | 3,5                  |
| P(3HB- <i>co</i> -20mol% 3HV)             | 20                            | 50                           | 0,8                  |
| P(3HB- <i>co</i> -6mol% 3HA) <sup>a</sup> | 17                            | 680                          | 0,2                  |
| Polypropylène                             | 33                            | 230                          | 1,7                  |
| Polyéthylène basse densité                | 10                            | 620                          | 0,2                  |

<sup>a</sup> 3HA units: 3-hydroxydecanoate (3 mol %), 3-hydroxydecanoate (3 mol %), 3-hydroxyoctanoate (< 1 mol %), -hydroxy-cis-5-dodecenoate (< 1 mol%).



#### c) Propriétés rhéologiques et stabilité thermique

Les PHAs sont instables thermiquement. En effet, ils se dégradent rapidement aux températures classiques de mise en œuvre à l'état fondu [24] avec une rapide diminution de la viscosité et de la masse molaire due aux scissions de chaînes en fonction du taux de cisaillement, de la température et/ou du temps de séjour en extrusion [25,26]. Dans le cas du PHB, la température de fusion est d'environ 180 °C et la température de mise en œuvre doit être au moins 190 °C. À cette température, la dégradation thermique et la perte de la masse molaire est très rapide [27,28].

L'étude des propriétés rhéologiques à l'état fondu des PHAs est importante. Elle permet d'une part, d'optimiser les conditions de mise en œuvre, et, d'autre part, de suivre l'évolution de la masse molaire à travers la détermination de la viscosité [29].

#### I.2.3. Transformation des PHAs.

L'aptitude à la transformation des PHAs dépend du grade de ces derniers. Le PHB et le PHBV sont jusqu'à maintenant les grades les plus étudiés et industriellement utilisés, tandis que l'utilisation technique et industrielle des autres PHAs reste à concrétiser. La préparation à l'état fondu du PHB peut être réalisée à l'aide de technologies conventionnelles (extrudeuse, mélangeur interne). Néanmoins, la mise en œuvre des PHAs et leur mise en forme par injection sont limitées par leur instabilité thermique relative. Ces dernières années, d'autres procédés ont également été appliqués aux PHAs. Récemment, l'extrusion soufflage, l'extrusion de film à plat ont été ainsi pratiquées [30].

#### I.2.4. Applications des PHAs

Une limitation importante quant aux applications des PHAs vient du volume des matériaux produits. Leur fragilité, leur faible déformabilité et leur dégradation thermique rapide posent des difficultés en regard des procédés de mise en œuvre conventionnels.

La première application commerciale des PHAs l'a été dans la fabrication de produits de la vie courante, notamment des produits d'emballage. Ainsi, dès 1990, Wella AG a lancé en Allemagne une bouteille de shampoing fabriquée avec un copolymère de PHBV et de PHV (sous le nom commercial de BIOPOL). Cependant, en raison du coût élevé des PHAs qui est estimé à 5 €/kg [23], leur production reste marginale et leur utilisation dans le domaine de l'emballage reste restreinte.

La médecine constitue un autre champ d'application important des PHAs en mettant à profit leurs caractères biodégradable et biocompatible [31]. Les différents PHAs sont fréquemment

employés dans la fabrication de plaques osseuses, de sutures chirurgicales, d'endoprothèses vasculaires ou d'autres matériaux d'ostéosynthèse [19,32].

#### I.2.5. Le poly(hydroxybutyrate-co-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, sa biocompatibilité et sa thermoplasticité [33]. Ces diverses propriétés rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur. Le prix du PHBV est de 10-12 €/kg [23], soit 6 fois supérieur à celui du PP qui est d'environ de 1,9 €/kg [23].

Le PHBV peut être produit par fermentation bactérienne de bioproduits tels que le glucose contenant de l'acide propionique ou valérique, suivie d'une étape d'extraction et de purification du polymère. La **figure I.8a** illustre les homopolymères, PHB, PHV et leur copolymère PHBV.

Les applications industrielles du PHBV sont très diversifiées mettant en valeur la polyvalence du matériau, telles que : emballages alimentaires (sacs de stockage, sacs à provisions, etc.), films, pièces automobiles, carton enduit, bouteilles d'eau, etc. [1]. 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. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant [34]. 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 [33]. 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) [35–40]. Les 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 œuvre est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes de polyhydroxyalcanoate produite exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes (Figure I.8.b), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position  $\beta$  par rapport à la liaison ester [35,40]. En revanche, **Sin et al.** [41] ont montré que la dégradation thermique des PHAs à chaînes latérales moyennes semble impliquer plutôt une scission de chaînes  $\alpha$  par hydrolyse des liaisons esters.

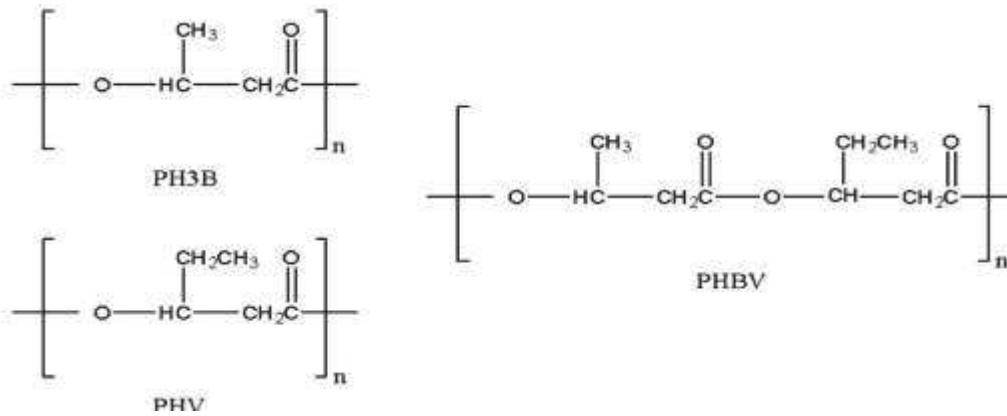


Figure I.8.a Les homopolymères PHB et PHV et leur copolymère

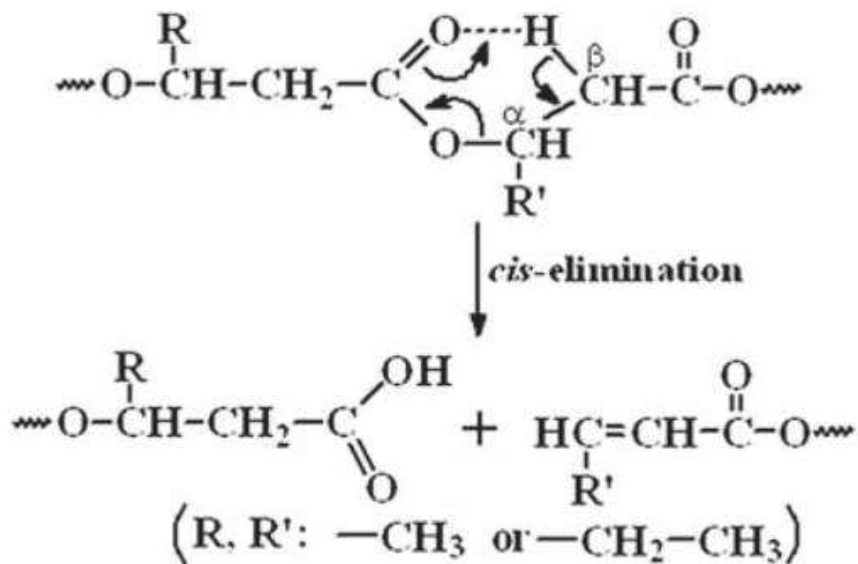


Figure I.8.b : Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHBV [35]

Le tableau I.3 résume quelques-unes des propriétés comparées des polyhydroxyalcanoates (PHA) et du polypropylène (PP).

Tableau I.3 : Propriétés physiques de différents polymères [14,17,42]

| propriétés                              | P3HB | P (3HB-3HV) <sup>a</sup> |          |          | PP  |
|---|------|--------------------------|----------|----------|-----|
|   |      | 3 mol %                  | 14 mol % | 25 mol % |     |
| Température de fusion (°C)              | 175  | 170                      | 150      | 137      | 176 |
| Température de transition vitreuse (°C) | 15   | -                        | -        | -1       | -10 |
| Cristallinité (%)                       | 80   | -                        | -        | 40       | 70  |
| Module d'Young (GPa)                    | 3,5  | 2,9                      | 1.5      | 0,7      | 1,7 |
| Contrainte à la rupture (MPa)           | 40   | 38                       | 35       | 30       | 33  |
| Allongement à la rupture (%)            | 5    | -                        | -        | -        | 230 |
| Résistance au choc (J/m)                | 50   | 60                       | 120      | 400      | 45  |

- : non disponible

La température de fusion du P3HB (175 °C) est proche de celle du PP (176°C), alors que sa température de transition vitreuse (15 °C) est bien supérieure (-10 °C). La contrainte à la rupture du P3HB (40 MPa) est supérieure à celle du polypropylène (33 MPa) [23]. En revanche, son allongement à la rupture (5 %) est très nettement inférieur à celui du PP (230 %).

L'incorporation du co-monomère (HV) dans la chaîne de P3HB conduit à de fortes modifications des caractéristiques physiques. En effet, l'ajout de 25 % mol de HV au P3HB provoque une chute du taux de cristallinité de 80 % à 40 %. L'ajout de 25 % mol de HV augmente la résistance au choc de 50 J/m à 400 J/m.

Les propriétés du PHBV sont donc modulables en fonction de la teneur en HV. Une augmentation de la teneur en HV induit également une diminution de la température de fusion ( $T_m$ ), de la température de transition de vitreuse ( $T_g$ ) [43], de la cristallinité, de la perméabilité à l'eau [44], et une augmentation de la résistance au choc [45].

### I.3. Le poly(butylène succinate) (PBS)

#### a) Structure et propriétés mécaniques

Le PBS, poly(butylène succinate), est un polyester aliphatique (figure I.9), notamment connu sous le nom de Bionolle<sup>TM</sup> [46]. Le PBS est issu de l'estérification, puis de la polycondensation de l'acide succinique et du 1,4-butanediol (BDO) [46,15,47]. L'acide succinique peut être issu de la pétrochimie par hydrogénation de l'anhydride maléique ou à partir d'agroressources via la fermentation par des microorganismes de glucose, d'amidon, etc. Le BDO peut également être

produit à partir de l'hydrogénation de l'acide maléique, l'anhydride maléique ou encore des esters maléiques eux-mêmes dérivés du butane ou du benzène, comme il peut être biosourcé [47].

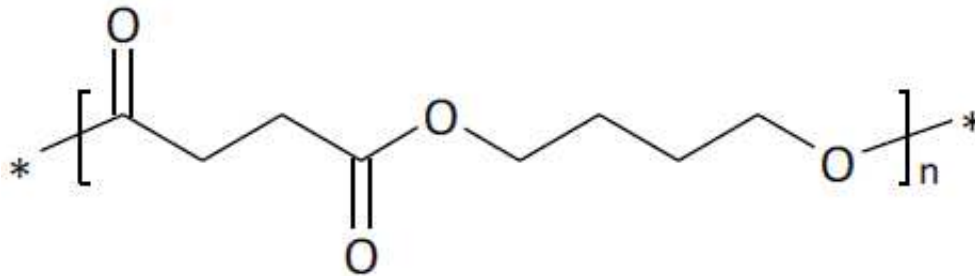


Figure I.9 : Structure chimique du PBS

Le PBS est un polymère semi-cristallin dont la température de transition vitreuse se situe aux alentours de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  et la température de fusion est comprise entre  $112$  et  $116\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]. Cependant, le comportement du PBS observé en DSC est assez complexe, présentant une succession de pics endothermiques et exothermiques qui a été étudiée par de nombreux auteurs [49–52].

Yoo et al. [50] ont observé deux endothermes principaux, séparés par un pic exothermique. Le premier endotherme a été attribué à la fusion de lamelles instables formées lors de la cristallisation à partir du fondu, tandis que le second serait lié à la fusion de cristaux formés lors de la montée en température.

Le PBS est un polyester aliphatique qui a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfinés (tableau I.4). Il possède une bonne résistance en traction ( $34\text{ MPa}$ ) ainsi qu'au choc ( $300\text{ J/m}$ ), comparé au PLA.

**Tableau I.4** Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d'autres polyesters et polymères pétroliers usuels [47,53].

|   | PLA<br>(LACEA<br>) | PBS<br>(Bionolle)#1000 | PBSA<br>#3000 | PP<br>MA210 | PEHD     | PEBD<br>F082 |
|---|--------------------|------------------------|---------------|-------------|----------|--------------|
| Température de transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 55                 | -32                    | -45           | -5          | -120     | -120         |
| Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )              | 170-180            | 114                    | 96            | 163         | 129      | 110          |
| Contrainte à la rupture (MPa)                             | 66                 | 34                     | 19            | 33          | 28       | 10           |
| Allongement à la rupture (%)                              | 4                  | 560                    | 807           | 230         | 700      | 300          |
| Résistance au choc (J/m)                                  | 29                 | 300                    | >400          | 20          | 40       | >400         |
| Module d'Young (MPa)                                      | 3500               | 470-540                | 320-340       | 800-1300    | 600-1400 | 200-400      |
| Degré de cristallinité (%)                                | -                  | 35-45                  | 20-30         | 56          | 69       | 49           |

En plus de ses bonnes propriétés mécaniques, le PBS présente une bonne résistance thermique et chimique et se transforme ainsi plus facilement que les PHAs [54]. Il peut donc être un polymère prometteur pour différentes applications. Néanmoins, le PBS présente quelques inconvénients, particulièrement son module d'Young assez faible qui est de l'ordre de 500 MPa ainsi que sa forte perméabilité à la vapeur d'eau. Afin de remédier à ces problèmes, deux stratégies ont été employées : l'incorporation de charges, notamment nanométriques ou les mélanges avec d'autres polymères.

Parmi les charges les plus utilisées, les montmorillonites naturelles ou modifiées [54,55], l'attapulgite [56], le graphène [57], etc...

#### b) Les nanocomposites PBS/charges

**Ray et al.** [54,55] ont rapporté la préparation de nanocomposites à base de PBS et d'argiles organiquement modifiées : la montmorillonite et la saponite par voie fondue. L'étude par DRX et MET de la dispersion des argiles a montré l'intercalation des nanofeuillets d'argiles à de faibles concentrations. Pour les nanocomposites à 3 % en masse d'argile, les images MET montrent la présence de ces nanofeuillets sous forme d'amas flocculés et aléatoirement dispersés dans la matrice PBS.

Les mêmes auteurs [58] ont mélangé, à l'état fondu, le PBS et la montmorillonite organiquement modifiée à différentes concentrations. La structure des nanocomposites a été étudiée par DRX et MET et les résultats ont montré la formation de structures intercalées.. L'incorporation de 5,4 % en masse de montmorillonite modifiée, augmente de 69 % le module de traction du PBS. En revanche, l'ajout de la charge diminue la résistance à la traction. La perméabilité à l'oxygène est nettement diminuée avec l'ajout de 5,4 % en masse de MMT. En effet le coefficient de perméabilité à l'oxygène passe d'environ 90 pour le PBS à environ 52 pour le nanocomposite à 5,4 % en masse de monmorillonite.

En 2008, **Chen** [56] a étudié la cristallisation et les propriétés mécaniques des nanocomposites PBS/attapulgite, préparés par voie fondue. Le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium a été utilisé pour modifier l'attapulgite. Les résultats ont montré que la modification de l'attapulgite améliore sa dispersion dans la matrice PBS. L'auteur a noté que l'ajout de la charge non modifiée augmente le nombre de sphérolites et diminue leur taille ce qui indique que celle-ci joue le rôle d'agent nucléant. Ils ont aussi observé que cet effet nucléant est affaibli par la modification de la charge. Par ailleurs, le module d'Young passe de 434 à 562 MPa avec l'ajout de 4 % d'attapulgite et une valeur de 730 MPa est enregistrée avec l'ajout de la même quantité de charge modifiée.

**Han et al.**[59] ont étudié les propriétés mécaniques, la morphologie et la cinétique de cristallisation des composites à base de PBS et de fibres de carbone recyclées préparés par voie fondue. Les résultats ont montré que le module d'Young passe d'environ 500 MPa à plus de 6125 MPa avec l'ajout de 20 % en masse de fibres. Pour le même taux de fibres ajoutées, la résistance à la traction passe de 32 MPa à 67 MPa. Cette amélioration des propriétés mécaniques est attribuée à la bonne adhésion interfaciale entre la matrice et la charge. En effet, cette bonne adhésion a été mise en évidence par les observations en MEB qui ont montré une bonne dispersion de ces fibres. Les résultats ont aussi montré que la cristallisation du PBS est fortement améliorée par l'ajout de la charge.

**Wan et al.** [57] ont étudié la structure et les propriétés mécaniques des composites PBS/oxyde de graphène (OG) préparés par mélange à l'état fondu. La résistance à la traction, le module d'Young et l'énergie de rupture du PBS ont enregistré une augmentation de 53, 70 et 100 %, respectivement, avec l'ajout de 2 % en masse d'OG. Les auteurs ont expliqué cette amélioration par les bonnes interactions interfaciales entre le PBS et l'OG. L'étude des propriétés thermiques a montré que l'ajout des nanoplaquettes d'OG a augmenté la température de cristallisation du PBS et sa cristallinité prouvant que l'OG joue le rôle d'agent nucléant pour le PBS.

**Wang et al.** [60] ont étudié la morphologie, les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites à base de PBS et de nano-feuillets de graphène préparés par voie solution. Ces nano-feuillets ont été préparés par réduction chimique de l'oxyde de graphène. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré une bonne dispersion des nano-feuillets de graphène dans la matrice PBS. Les propriétés mécaniques ont révélé une augmentation de 21 % de la résistance en traction et de 24 % le module de conservation avec l'ajout de 2 % en masse de charge. Les auteurs ont rapporté que l'ajout de la charge n'a pas d'effet remarquable sur les propriétés thermiques du PBS déterminées par DSC. En outre, une amélioration de la stabilité thermique a été enregistrée entre 100 et 350 °C.

**Wang et al.**[61] ont étudié la synergie entre le graphène et le système intumescent polyphosphate d'ammonium (APP)/mélamine (IFR). Les auteurs ont enregistré une augmentation significative de l'indice limite d'oxygène (LOI) qui passe de 23 pour le PBS à 33 pour le composite ignifugé avec 18 % de IFR et 2 % de graphène ainsi qu'un classement V-0 à l'UL-94 pour la même formulation, ce qui prouve l'efficacité de la synergie entre les deux constituants. Un effet bénéfique est donc obtenu pour les propriétés mécaniques et le comportement au feu avec un renforcement et la formation d'une barrière physique due à la structure unique du graphène.

Récemment, **Chen et al.** [62] ont préparé, par voie fondue, des nanocomposites à base de PBS et de carbonate de calcium à différentes concentrations. Les propriétés thermiques, viscoélastiques et rhéologiques ont été étudiées. La DSC a révélé que les nanoparticules de  $\text{CaCO}_3$  n'ont pas un effet considérable sur la cristallisation et la fusion du PBS. Il a été observé que l'ajout des nanoparticules de  $\text{CaCO}_3$  améliore la stabilité thermique, le module de conservation et de perte des nanocomposites.

#### **I.4. Les phyllosilicates utilisées comme charges dans les polymères**

Les phyllosilicates, communément appelés argiles (kaolinite, montmorillonites et sépiolites...) présentent de nombreuses applications industrielles comme charges dans la fabrication de papier, de céramiques, des peintures et vernis, et de matières plastiques [63]. Ceci s'explique par leur abondance naturelle, leur facteur de forme très élevé ce qui leur confère une grande surface spécifique, leur stabilité thermique et hygrothermique et leur grande capacité d'échange cationique pour certaines d'entre elles [64]. Elles confèrent aux polymères des propriétés fonctionnelles variées telles que : renforcement, effet barrière aux gaz et solvants, stabilité thermique, propriétés diélectriques...[64].

##### **I.4.1. Classification des argiles**

La classification des argiles est définie d'après le nombre d'associations de ses couches, la nature et le nombre de cations remplissant ses cavités hexagonales. Ainsi, on peut classer les phyllosilicates en 3 groupes en fonction du type et de l'organisation des feuillets d'argile (figure I.10).



# Chapitre I

## Étude bibliographique

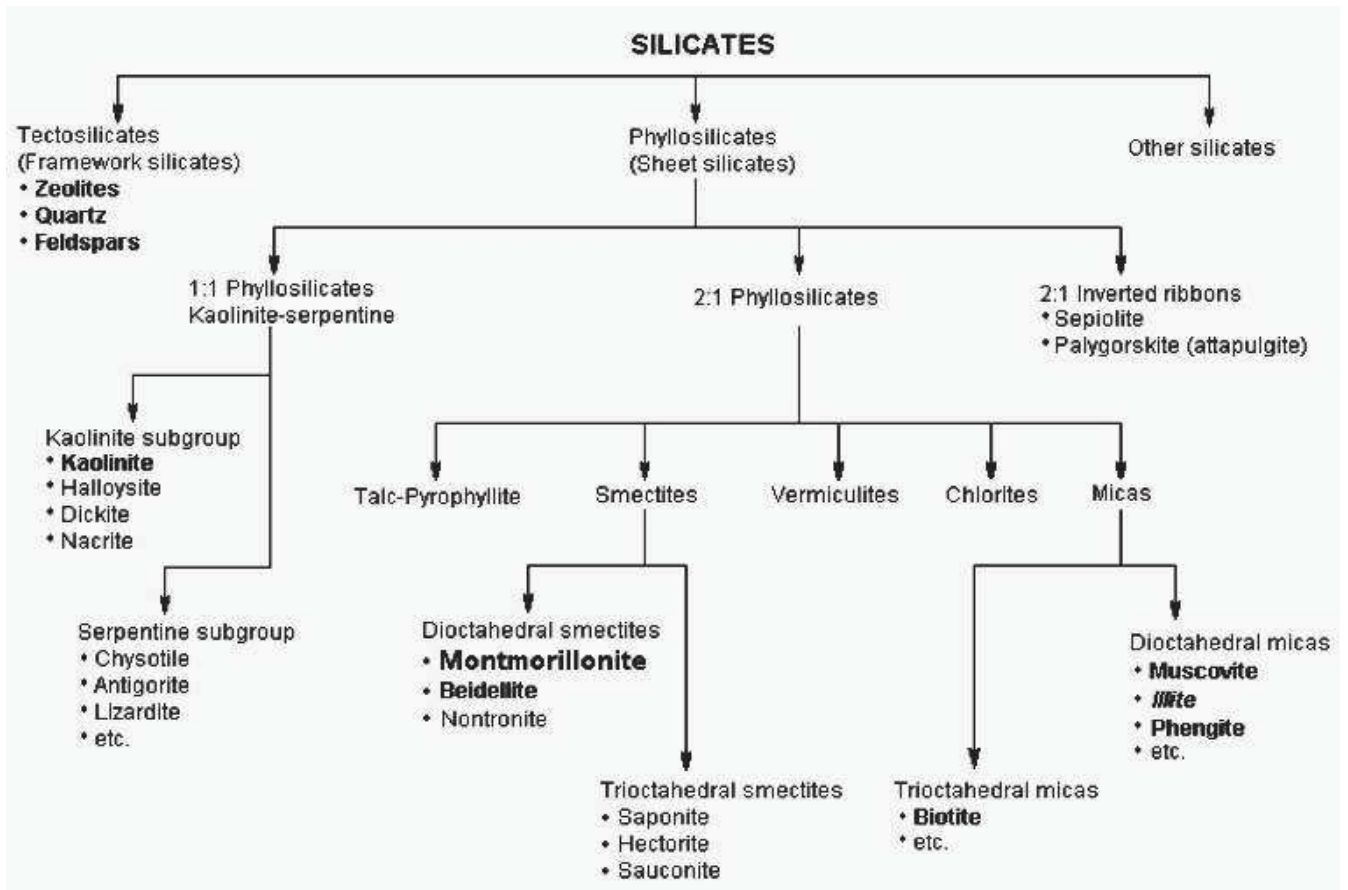


Figure I.10 : Classification des phyllosilicates [65]

### a) Les minéraux du type 1:1 (T-O) :

Le feuillet est formé par la superposition d'une couche tétraédrique de silicium et d'une couche octaédrique d'aluminium. Chaque paire de couches tétraédrique et octaédrique est liée à deux autres par des liaisons hydrogènes qui empêchent l'insertion des molécules d'eau ou d'ions dans l'espace interfoliaire et ainsi le gonflement de la charge [64].

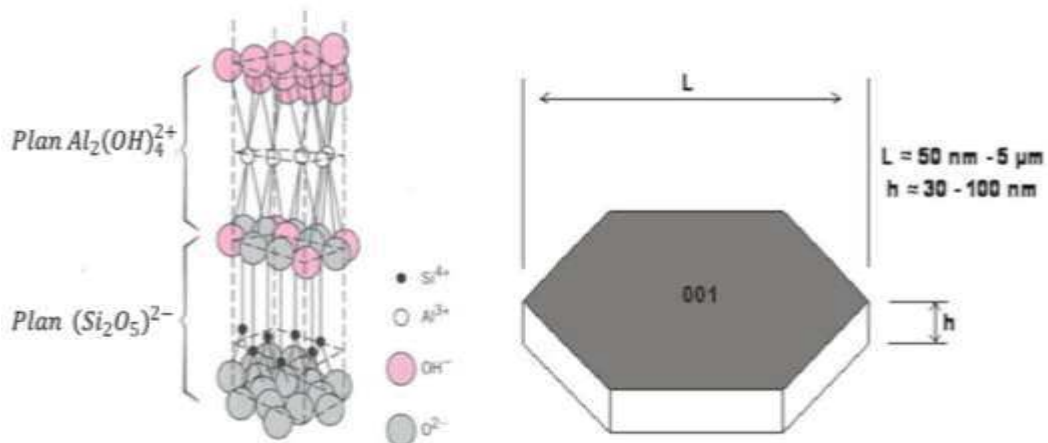


Figure I.11. Représentation de la structure de la kaolinite

La distance interbasale est de l'ordre de 7 Å. Parmi les minéraux du type 1:1 on trouve la dickite, la nackite et la kaolinite et l'halloysite.

**b) Les minéraux de type 2:1 (T-O-T)**

Les feuillets des minéraux de ce type sont constitués d'une couche octaédrique ( $AlO_6^{9-}$ ) comprise entre deux couches tétraédriques ( $SiO_4^{4-}$ ) liées par des liaisons covalentes [64]. En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance interbasale est de l'ordre de 10 Å. Cependant, dans le cas des minéraux de type 2:1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Les substitutions dans les tétraèdres correspondent au remplacement de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  et/ou  $Fe^{3+}$ . Dans les octaèdres, les substitutions correspondent au remplacement des  $Al^{3+}$  par  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$ . Quant aux cations  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , ils peuvent être remplacés par  $Li^+$ . Ces substitutions entraînent alors un déficit de charge positive au niveau du feuillet qui sera compensé par les cations de l'espace interfoliaire. Ce type d'argile est notamment représenté par les smectites et la montmorillonite.

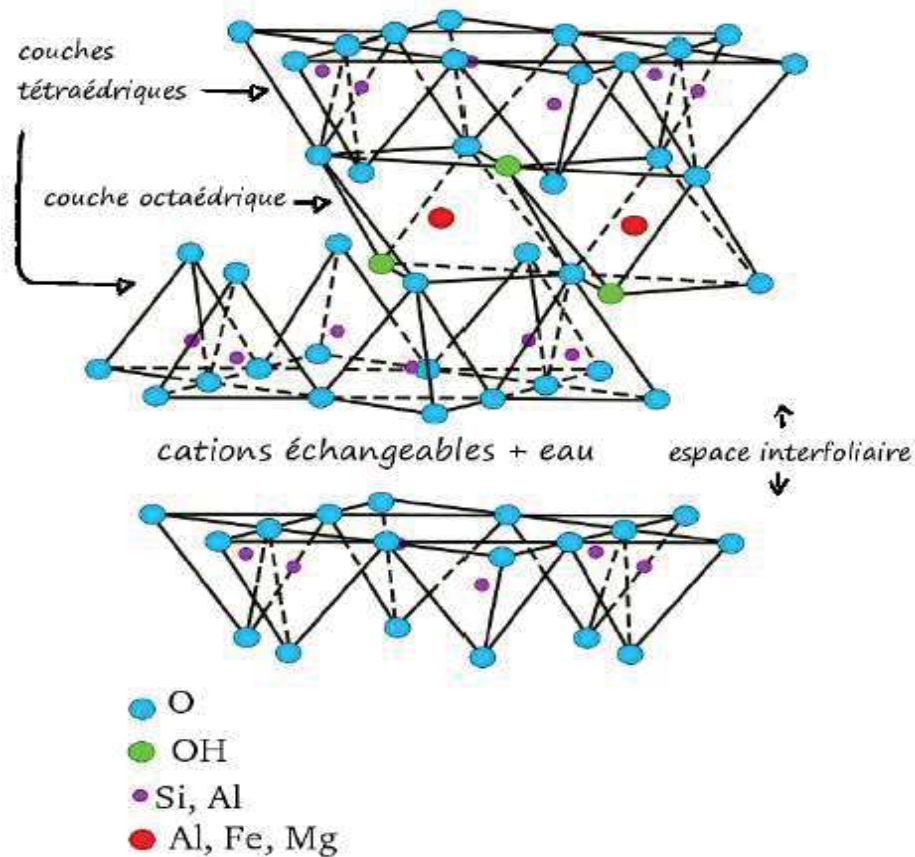


Figure I.12 : Structure des phyllosilicates de type 2 :1

c) Les minéraux du type 2:1:1 (T-O-T : O)

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, ce qui donne un espace interbasal de 14 Å.

I.4.2. L'halloysite

Les nanotubes d'halloysite (HNTs) apparaissent offrir une alternative vis-à-vis d'autres types d'argiles dans le domaine des nanocomposites en raison de leur abondance, leur faible coût et leur biocompatibilité [66]. La dénomination halloysite a été utilisée pour la première fois par le géologue français Pierre Berthier en 1826 [67,68] en l'honneur d'Omalius d'Halloy qui fit la découverte de ce minéral à Angleur, près de Liège, en Belgique [69]. L'HNT a été largement étudiée depuis surtout ces dernières 20 années. Dans son étude sur les récents progrès de l'utilisation de l'halloysite dans le domaine des nanocomposites, **Mingxiang et al.**[69] ont illustré des données obtenues sur la base d'une recherche menée par SciFinder Scholar (figure I.13). Les données montrent clairement la croissance du nombre de publications traitant de l'utilisation de l'halloysite dans le domaine des nanocomposites.

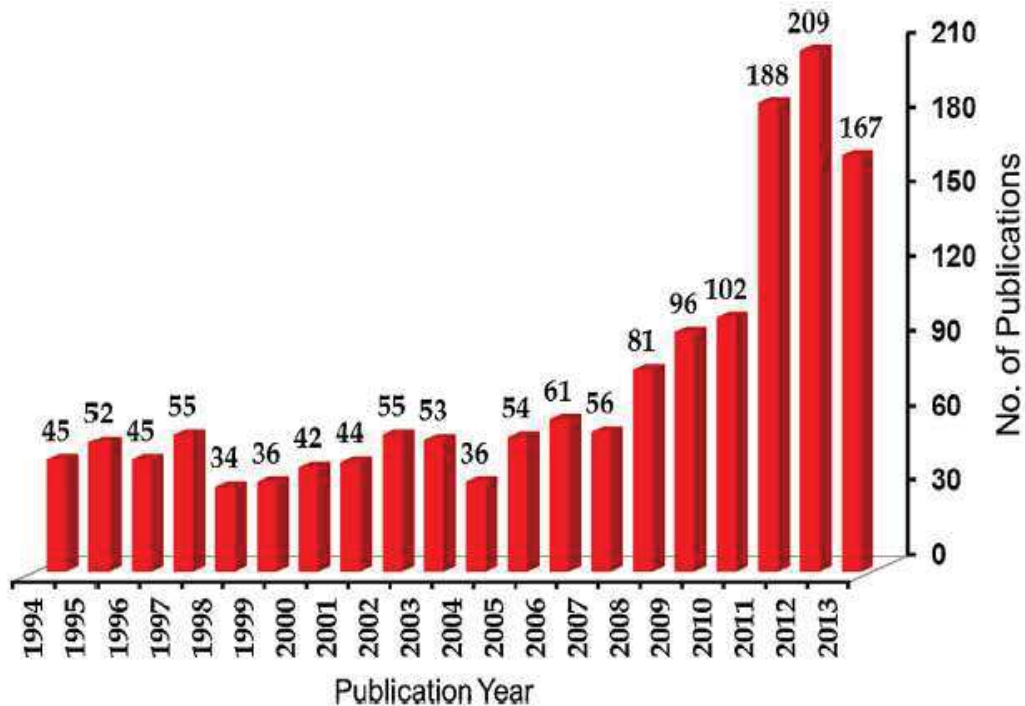


Figure I.13 : Comparaison du nombre de publications annuelles parues sur l'halloysite de 1994 à 2013 [69].

a) Structure de l'halloysite

L'halloysite est un phyllosilicate de type 1:1, de composition  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4, nH_2O]$  similaire à celle de la kaolinite à la seule différence que ces deux couches sont séparées par une monocouche d'eau dans le cas de l'halloysite [67]. Il en existe deux types : la forme hydratée ( $n=2$ ), dans laquelle les feuillets sont séparés par une couche de molécules d'eau et dont la distance interbasale est de 1nm (halloysite 10 Å), et la forme déshydratée ( $n=0$ ) avec un espacement de 0,7 nm (halloysite 7 Å), qui est obtenue après séchage de l'halloysite 10 Å [67,69]. L'halloysite, comme la kaolinite, est formée typiquement par l'altération hydrothermale de minéraux silico-alumineux [70]. Cette argile se présente sous différentes morphologies : sphérique, plate ou partiellement enroulée [67]. La forme tubulaire (Figure I.14) est celle qui a soulevé le plus grand intérêt dans maintes applications [71]. Le diamètre interne, externe et la longueur de ces nanotubes varient respectivement entre 1-30 nm, 30-50 nm et 100-2000 nm, respectivement [68]. L'halloysite pure est de couleur blanche, néanmoins dans certains cas, l'halloysite est colorée en gris, grisâtre, jaune, jaunâtre... [66]. L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches, à l'intérieur des nanotubes d'halloysite et les groupements externes qui se situent à la surface des nanotubes. La densité de ces groupements à la surface de l'halloysite est beaucoup plus faible lorsque l'on compare avec la kaolinite et la montmorillonite [72].

La capacité d'échange cationique de l'halloysite dépend de son état d'hydratation. Par exemple, une halloysite non hydratée aura une capacité proche de la kaolinite (autour de 5-10 meq/100g) alors que sous forme hydratée sa capacité augmentera à 40-50 meq/100g.

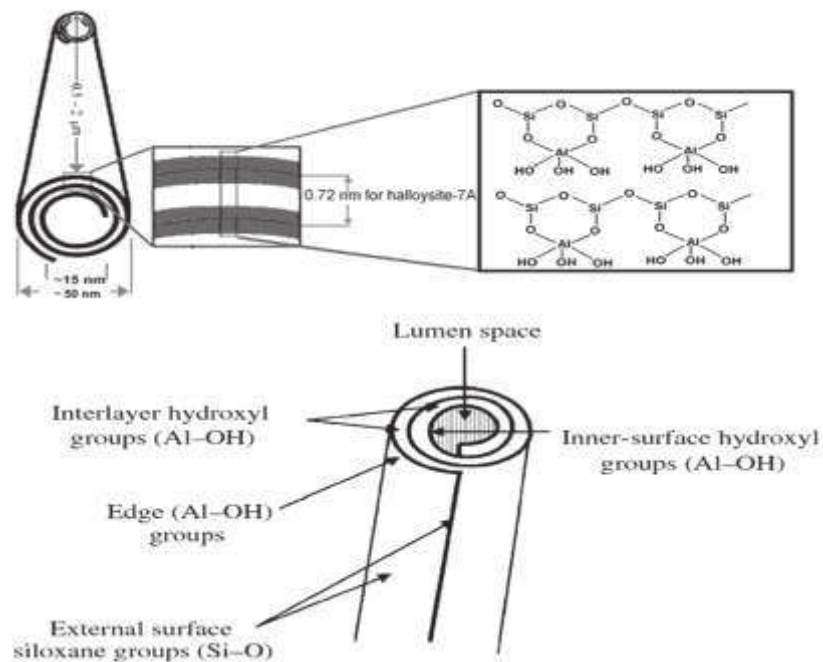


Figure I.14 : Structure de l'halloysite [73]

#### b) Halloysite algérienne

La région de Djebel Debbagh (36 °31'52 N et 7° 16'03 E) située dans le nord-est de l'Algérie contient l'un des plus grands gisements de kaolin découverts jusqu'à présent en Afrique du Nord [74]. Le gisement qui s'étale sur une superficie de 391 hectares consiste en un remplissage de cavités karstiques par des argiles à dominance kaoliniques contenant de l'halloysite. La région de Djebel Debbagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles. Ces kaolins contiennent un fort taux (entre 0,5 et 3 %) d'oxyde de manganèse ce qui confère la couleur grise à plus de 80% des kaolins du gisement.

Jusqu'ici, l'halloysite algérienne a été utilisée dans l'industrie céramique, comme adsorbant de métaux lourds présents comme contaminants dans des solutions aqueuses [75] et pour l'élimination des colorants cationiques ainsi que d'autres polluants provenant des eaux usées [76].

#### c) Modification de la surface de l'halloysite :

Dans la plupart des cas, l'halloysite est introduite dans la matrice polymère sans modification chimique [77]. Toutefois, pour certaines polyoléfinés qui sont apolaires, tel le PP, fortement hydrophobe, il est nécessaire de modifier non seulement l'halloysite pour augmenter l'adhésion entre la charge et la matrice [78,79] mais aussi de modifier cette dernière pour en augmenter sa polarité [80].

La modification de l'HNT a pour but d'améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des nanocomposites polymères/HNT [69]. Les groupes hydroxyles situés dans la surface interne et aux bords des nanotubes forment des sites réactifs permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres espèces chimiques. Cette fonctionnalisation covalente améliore la dispersion des nanotubes d'HNTs dans le solvant ou le polymère en améliorant l'adhésion interfaciale. Cette fonctionnalisation peut se faire par des agents silanes (silylation), par de l'acide phosphonique ou par une polymérisation en surface.

**a) Silylation :** c'est la modification la plus courante pour les HNTs. Elle consiste en une réaction de condensation (dans le toluène, ou dans le mélange eau/éthanol) entre les groupements hydroxyles de l'HNT et les silanes hydrolysés.

**Yuan et al.** [81] a suggéré un protocole de modification de la surface des nanotubes d'halloysite en utilisant le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane (APTES). La modification n'engendre pas seulement un greffage de l'APTES sur l'HNT mais aussi une oligomérisation en se condensant sur lui-même. Un prétraitement de l'HNT avant modification avec de l'APTES peut considérablement améliorer le greffage et les propriétés des nanocomposites polymères/HNT. **Vahedi et al.** [82] ont étudié l'effet de l'halloysite non modifiée et modifiée (avec de l'APTES et bisphenol-A-diglycidyl-

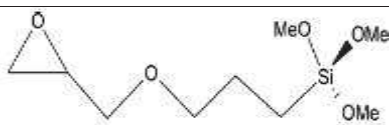
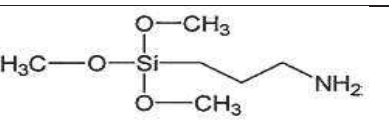
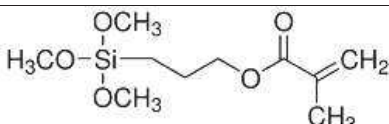
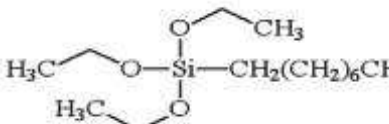
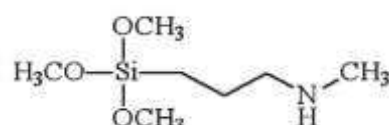
## Chapitre I

### Étude bibliographique

ether (DGEBA) sur les propriétés des nanocomposites Epoxy/HNT. Ces auteurs ont trouvé qu'un prétraitement de l'HNT dans une solution de NaOH avant de la modifier avec de l'APTES diminue considérablement la taille des agrégats d'halloysite et apporte les meilleures propriétés mécaniques.

Le **tableau I.5** résume les principaux silanes utilisés pour la modification de l'halloysite.

**Tableau I.5** Principaux silanes utilisés pour la modification de l'halloysite

| Silane   | Composition chimique   | Références |
|--|--|------------|
| y-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTS)         |    | [83,84]    |
| 3-aminopropyltriméthoxysilane (APS)              |    | [84–86]    |
| 3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MPS)     |   | [87]       |
| Octyltriéthoxysilane (OTES)                      |  | [84]       |
| [3-méthylamino)propyl] triméthoxysilane (MAPTMS) |  | [84]       |

#### b) Greffage par polymérisation

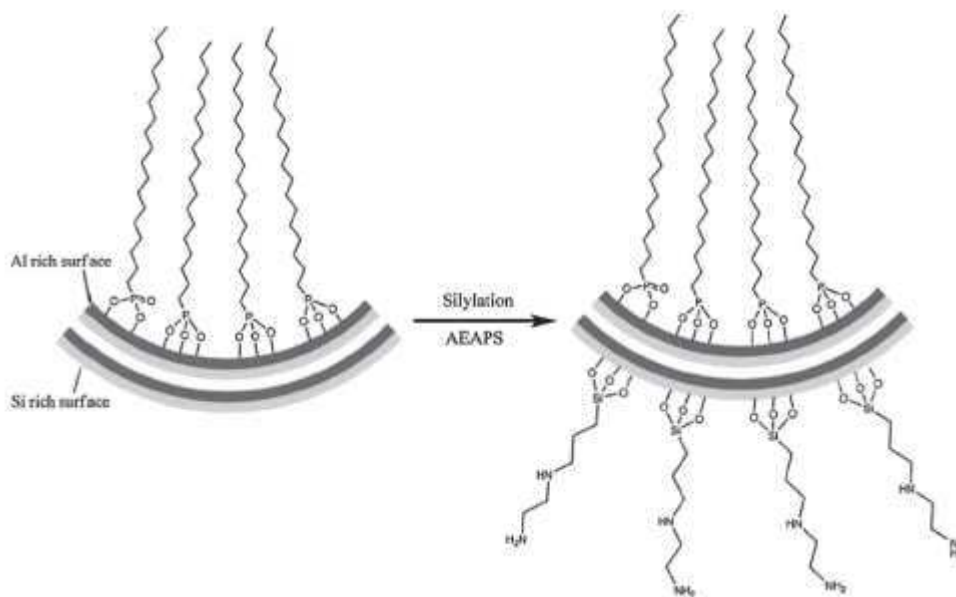
Certains polymères peuvent être greffés sur la surface des nanotubes d'HNT pour améliorer l'adhésion interfaciale et améliorer les interactions avec la matrice ainsi leur dispersion. **Yin et al.** [88] ont réussi à greffer des chaînes du poly(butylène adipate) (PBA) sur les groupements hydroxyles de l'HNT. Les analyses thermogravimétriques ont révélé que le taux de greffage était de 3% en masse. Le PBA-g-HNT améliore l'adhésion interfaciale entre la charge HNT et le polychlorure de vinyle (PVC). D'autres polymères peuvent être greffés sur la surface externe de l'HNT. **Liu et al.** [89] ont obtenu un taux de greffage de 11,4 % en masse en greffant du poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) sur la surface de l'HNT. L'HNT a été préalablement modifiée avec du MPS avant de l'ajouter au mélange isopropanol (solvant) et le MMA (monomère) en présence de azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) (initiateur).

L'HNT-g-PMMA améliore les propriétés mécaniques et la résistance des composites époxy acrylate.

#### c) Greffage d'acide phosphonique

La modification sélective de la surface interne de l'HNT par l'acide octadécyl phosphonique (ODP) a été réalisée par **Yah et al.** [72]. L'HNT a été mélangée avec l'ODP dans un mélange EtOH:H<sub>2</sub>O (4 :1). Ensuite, la suspension a été mise sous vide. Les bulles d'air observées indiquent que ce dernier est évacué de l'intérieur des nanotubes et remplacé par la solution d'ODP. Après agitation pendant une semaine à température ambiante, l'HNT modifiée a été rincée, centrifugée et séchée. Les résultats de RMN solide et Spectroscopie Photoélectronique (XPS) ont montré qu'aucune liaison ODP n'est présente sur les groupements siloxane de l'HNT tandis que de fortes liaisons Al-O-P ont été détectées sur la surface interne, ce qui atteste d'un processus de greffage.

En outre l'halloysite greffée (HNT-g-OPD) a également été modifiée par le 3-(2-aminoethylamino)propyl]triméthoxysilane (AEAPS) qui a réagi avec les siloxanes de la surface externe (figure I.15). Les auteurs précisent que ces HNTs modifiées pourraient être utilisées pour la purification de l'eau, ainsi que pour de la libération contrôlée de principes actifs.



**Figure I.15** : Schéma représentatif de la bi-fonctionnalisation de l'HNT avec de l'OPD et l'AEAPS [72]

### I.5. Élaboration, morphologie et propriétés des nanocomposites à base d'HNT

Le terme nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente des particules dispersées de tailles nanométriques. Le nanocomposite ainsi obtenu présente des propriétés

supérieures à celles du polymère seul, par exemple une meilleure stabilité thermique et des propriétés mécaniques plus avantageuses [9,90].

De là découle la définition des nanobiocomposites qui sont constitués d'une matrice biopolymère et des nanocharges minérales ou organiques.

### I.5.1. Élaboration des nanocomposites polymères/HNTs

La littérature reporte trois principaux procédés d'élaboration des nanocomposites et qui sont : la voie fondue, la polymérisation in situ et le mélange argile-polymère en solution.

#### a) Par voie fondue

Cette voie d'élaboration est largement utilisée pour sa facilité et sa transposition aisée à l'échelle industrielle [68,69]. Toutefois, cette méthode peut présenter des inconvénients relatifs à la dégradation thermique et l'oxydation du polymère qui surgissent lors de la mise en œuvre (haute température et haute force de cisaillement), conduisant à une perte des propriétés du polymère [69]. Le procédé d'élaboration par voie fondue peut être décrit de la façon suivante : les nanocharges sont introduites dans un outil de mélange de type malaxeur ou dans une extrudeuse (monovis, bivis...) soit au début de la transformation avec la matrice polymère à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque la matrice est à l'état fondu.

Le **tableau I.6** résume quelques études réalisées avec des thermoplastiques et notamment des biopolymères utilisés pour l'élaboration par voie fondue de nanocomposites polymères/HNT.

**Tableau I.6** : Les nanocomposites polymères/HNT élaborés par voie fondue

| Polymère                                    | Appareil de mise en œuvre                   | Taux d'HNT               | Propriétés ciblées                    | Référence   |
|---|---|--------------------------|---------------------------------------|-------------|
| Polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl) | Extrudeuse bivis                            | 0-30 % en masse          | Propriétés mécaniques et tenue au feu | [91]        |
| Polypropylène (PP)                          | Extrudeuse bivis                            | 0-30% en masse           | Propriétés thermiques et mécaniques   | [79,92–95]  |
| Acide polylactique (PLA)                    | Broyeur à deux cylindres, mélangeur interne | 0-40 %<br>3-12% en masse | Propriétés thermiques et mécaniques   | [96–98]     |
| Éthylène-propylène-diène monomère (EPDM)    | Broyeur à deux cylindres                    | 0-100 %                  | Propriétés thermiques et mécaniques   | [73,99,100] |



## Chapitre I

### Étude bibliographique

|                              |                  |                   |   |                 |
|------------------------------|------------------|-------------------|---|-----------------|
| Polybutylène succinate (PBS) | Extrudeuse bivis | 0-7 % en masse    | Propriétés thermiques et mécaniques                 | [101,102]       |
| Polyamide 11 (PA11)          | Extrudeuse bivis | 2,5-10 % en masse | Propriétés thermiques et mécaniques et tenue au feu | [103]           |
| PHBV                         | Extrudeuse bivis | 1-5 % en masse    | Propriétés thermiques et mécaniques                 | [34,84,104,105] |

#### b) Mélange HNT-polymère en solution

Cette méthode est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères/HNTs pour sa facilité et la bonne dispersion des nanoparticules d'HNT [69]. Elle consiste à disperser les nanotubes et dissoudre le polymère dans un solvant (eau ou solvant organique) en agitant vigoureusement. Ensuite le nanocomposite polymère/HNT est obtenu sous forme de film ou hydrogel après précipitation et évaporation du solvant. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais présente l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants [106].

La revue de **Liu et al.** [69] rappelle les principaux travaux portant sur la préparation des nanocomposites polymères/HNT par voie solvant tels le polychlorure de vinyle [107], le chitosane [108,109], l'amidon de pomme de terre [110,111], le polyéthylène glycol (PEG) [112], les mélanges pectines/ PEG [113], le caoutchouc naturel [114] et la cellulose [115].

#### c) Polymérisation in situ

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile dans un monomère liquide ou en solution. Cette technique est employée pour le traitement de surface de l'HNT ou la préparation des nanocomposites polymères/HNTs. Comparée à la préparation de nanocomposites par solution, la polymérisation in situ est basée sur une dispersion efficace des nanotubes dans le monomère, ce qui par conséquent va influencer sur la qualité de la dispersion dans le nanocomposite. Les nanotubes d'halloysite ont ainsi été dispersés dans le PVC [116], la résine époxy [117] et le polystyrène (PS) [118] pour préparer des nanocomposites par polymérisation in situ.

#### I.5.2. Les nanobiocomposites polymères /HNTs

L'incorporation de l'halloysite dans des matrices polymères répond à un besoin d'amélioration des propriétés de ces matrices, notamment en ce qui concerne des matrices polyesters

biosourcées. Plusieurs travaux ont été menés dans ce but, notamment en mettant en œuvre des modifications de surface de l'halloysite. L'incorporation des nanoparticules, modifiées ou non, influence la structure et la morphologie, les propriétés mécaniques et thermomécaniques, la stabilité thermiques et la tenue au feu.

#### I.5.2.1. Structure et morphologie de nanocomposites à base d'HNTs

La présence de l'halloysite dans la matrice polymère peut modifier la morphologie de cette dernière et affecter sa cristallisation en jouant le rôle d'agent nucléant. Cet effet nucléant a été observé pour plusieurs polymères semi-cristallins comme le PLA [97] et le PP [94,119]. **Guo et al.** [120] lors de l'étude sur la cristallisation des nanocomposites PA6/HNT, ont observé que l'HNT n'agit pas seulement comme agent nucléant mais réduit également la mobilité des chaînes de PA6 suite aux fortes interactions HNT/PA6 et augmente la température de cristallisation.

Une autre conséquence du rôle nucléant de l'halloysite est la diminution du temps de demi-cristallisation  $t_{1/2}$ . Elle a été observée par **Ning et al.** [94] pour la cristallisation de nanocomposite PP/halloysite. Ces auteurs ont noté que cette diminution est proportionnelle au taux d'halloysite présent. Le même effet a été observé sur la cristallisation du PA 11, avec un passage du taux de cristallisation de 17 à 23% entre le PA 11 vierge et le nanocomposite à 6% d'halloysite [121].

Afin d'évaluer le potentiel des nanotubes d'halloysite comme nanocharges dans le PLA, **Murariu et al.**[97] ont préparé des nanocomposites PLA/HNT par voie fondue en utilisant deux halloysites modifiées : une halloysite organiquement modifiée (HNT (QM) par un sel de chlorure d'ammonium quaternaire), fournie par NaturalNano Inc. (USA) et une halloysite obtenue en modifiant l'HNT (QM) avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, notée HNT(s). La morphologie des nanocomposites élaborés a été analysée par MET et les résultats ont montré une bonne dispersion de la charge dans la matrice PLA. L'incorporation de l'halloysite traitée avec le silane induit une meilleure dispersion dans la matrice PLA, même à un taux élevé.

**Liu et al.** [96] ont également préparé des nanocomposites à base de PLA et d'HNT (province du Hunan, Chine) avec des taux de charge de 5, 10, 20, 30 et 40 % en masse, par voie fondue dans un mélangeur à cylindres. L'étude de la morphologie par MEB et MET a montré une dispersion uniforme de l'halloysite dans les nanocomposites étudiés. Les propriétés thermiques examinées par DSC ont montré que l'halloysite joue le rôle d'agent nucléant pour le PLA en diminuant sa température de cristallisation et en augmentant son taux de cristallinité.

**Khunova et al.**[122] ont mené une étude sur l'effet de l'HNT (Biela Hora, Michalovce, Slovaquie) modifiée avec l'urée sur les propriétés du polycaprolactone (PCL). Les nanocomposites

ont été élaborés par voie fondue dans un mélangeur interne. Les résultats ont montré une bonne dispersion de l'HNT modifiée avec l'urée en comparaison avec l'HNT non modifiée.

**Wu et al.** [101] ont étudié l'effet de l'HNT produite par Imerys Tableware (Nouvelle-Zélande) sur la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques du PBS. Les nanocomposites ont été élaborés par voie fondue dans une extrudeuse bi-vis à des taux de charges allant de 1 à 7 % en masse d'HNT. L'analyse de la morphologie a montré une bonne dispersion de la charge dans la matrice, même à des taux de charge élevés. L'incorporation de la charge augmente le degré de cristallinité et la température de cristallisation du PBS suggérant que l'HNT joue le rôle d'agent nucléant pour le PBS.

Plus récemment, **Wu et al.**[102] ont également élaboré des nanocomposites PBS/HNT (Imerys Tableware, Nouvelle Zélande)) suivant deux étapes. La première étape consistait à préparer du PBS et des nanocomposites PBS/HNT à différents taux (1 à 7 % en masse) par voie fondue dans une extrudeuse bi-vis, tandis que la deuxième concernait le moussage du PBS et de nanocomposites PBS/HNT obtenus par voie CO<sub>2</sub> supercritique en évaluant l'influence de l'HNT, la pression de saturation et de la température de saturation sur la taille et la densité des cellules. Les résultats ont montré que l'incorporation de petites quantités d'HNT augmente le diamètre des cellules, leur densité et le taux d'expansion en comparaison avec le PBS vierge après moussage. Cela indique que l'HNT joue le rôle d'agent nucléant pour le PBS. Ces auteurs ont conclu que l'ajout de la charge, l'application d'une forte température de saturation et de pression de saturation augmente la cristallinité des nanocomposites expansés PBS/HNT.

**Javadi et al., 2011** [104] ont étudié l'effet combiné de l'incorporation d'un polymère hyperbranché (HBP), d'un compatibilisant (poly (anhydride maléique-alt-1-octadécène) (PA)) et de deux argiles différentes (montmorillonite organiquement modifiée (C30B) et les nanotubes halloysite (HNT, de Sigma-Aldrich) sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques du PHBV microcellulaire et non expansé. Selon les analyses par diffraction des rayons X et les observations par microscopie électronique en transmission, la C30B présente une combinaison de structure exfoliée et intercalée pour les deux systèmes nanocomposites PHBV-12 % HBP contenant 2 % en masse de Cloisite 30B. Les images TEM (microscopie électronique à transmission) montrent une dispersion uniforme des nanotubes d'HNT dans la matrice PHBV.

**Carli et al.**[34] ont étudié l'effet de l'ajout de deux nanocharges différentes, la Cloisite 30B organiquement modifiée par le méthyle bis-2-hydroxyle éthyle ammonium quaternaire et l'halloysite non modifiée (HNT de Sigma-Aldrich), sur la morphologie, la stabilité thermique et les propriétés

mécaniques des nanocomposites à base de PHBV. Les nanocomposites ont été préparés par voie fondue dans une extrudeuse baxis corotative. L'étude morphologique a révélé une dispersion homogène de l'halloysite au sein de la matrice, mais aucune intercalation des HNT n'est observée entre les feuillets des silicates.

**Carli et al.** [84] ont également procédé à la modification de l'HNT (Sigma Aldrich) par différents organosilanes : APTES ( $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane), MAPTMS ((3-(methylamino)propyl]triméthoxysilane)), GPTS ( $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane) et OTES (octyltriéthoxysilane). Ils ont ensuite étudié la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites PHBV chargés à 3% en masse d'HNT, préparés par voie fondue. Les images TEM ont montré une bonne dispersion de l'HNT pure et modifiée avec la présence de petits agrégats, et cela indépendamment de la nature de l'organosilane. Néanmoins, la quantification de la dispersion à partir des images TEM montre que l'HNT non modifiée est la mieux dispersée avec un nombre de particules de 164 dans une surface de  $3,7 \times 3,7 \mu\text{m}^2$ . La modification de l'HNT avec le MAPTMS semble donner un plus grand nombre de particules dispersées par comparaison avec les autres organosilanes. Les auteurs ont attribué cela à l'oligomérisation des organosilanes qui peut favoriser la formation d'agrégats. L'analyse des propriétés thermiques a révélé que l'HNT n'exerce pas d'effet nucléant du fait qu'aucune augmentation de la température de cristallisation n'a été enregistrée. Toutefois, la modification de l'HNT diminue la température de fusion et le taux de cristallinité du PHBV.

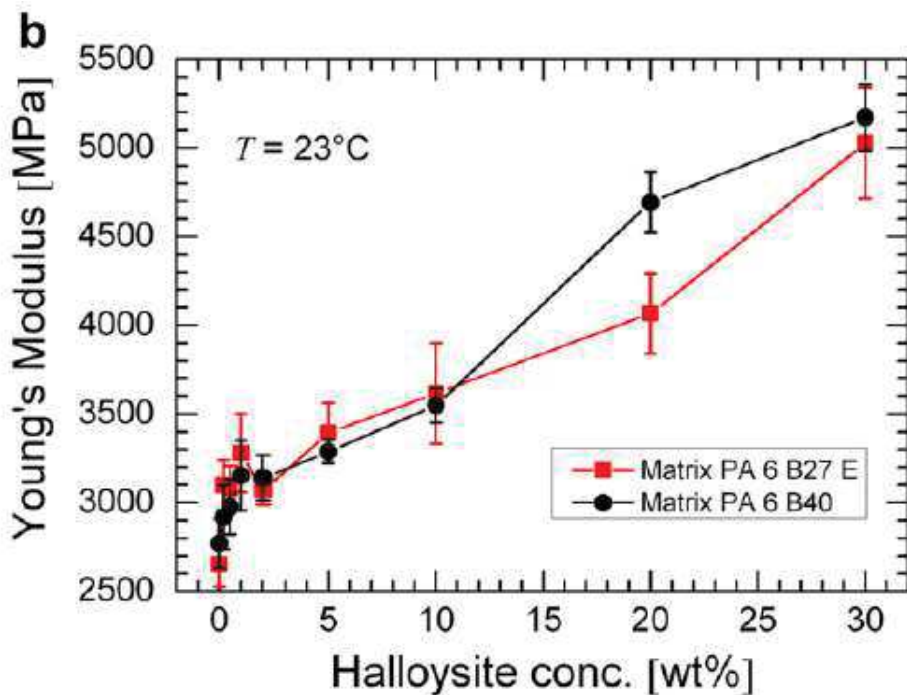
**Daitx et al.** [105] ont étudié l'effet de la modification par APTES de l'HNT (Sigma Aldrich) sur les propriétés des nanocomposites PHBV/argiles préparés par voie fondue. Les auteurs ont rapporté que l'HNT, comme d'ailleurs une montmorillonite non modifiée, n'a pas d'effet nucléant sur le PHBV. Cependant, l'ajout de l'HNT modifiée diminue la température de fusion du PHBV et son degré de cristallinité, indiquant la formation de petits cristaux dû à la dégradation du PHBV sous l'effet du silane.

#### **I.5.2.2. Propriétés mécaniques et thermomécaniques**

En raison de ses différentes caractéristiques, notamment sa forme tubulaire, son facteur de forme élevé (longueur/diamètre), sa faible concentration en groupements hydroxyles à la surface, sa non-toxicité et son abondance, l'halloysite pourrait être considérée comme une alternative à la fois aux montmorillonites organiquement modifiées (OMMT) et aux nanotubes de carbone (CNT) pour le renfort des nanocomposites [71]. La plupart des travaux entrepris sur les nanocomposites polymères/HNT révèle une amélioration de propriétés mécaniques conditionnée par le taux de charge, l'état de dispersion dans la matrice et les interactions interfaciales. Toutefois, les données

bibliographiques relatives au PHBV montrent globalement que l'incorporation des HNT apparaît moins avantageuse que pour d'autres polymères.

Pour des taux de charge allant de 0 à 30 % en masse d'HNT, **Handge et al.**[123] ont montré une augmentation de 90 % du module d'Young du PA-6 (Figure I.16 ) pour des taux croissants jusqu'à 30 % d'HNT (Imerys Tableware). La contrainte au seuil d'écoulement s'accroît également de 20 %. La plus forte augmentation a lieu pour les plus faibles taux d'HNT. Par contre, les nanocomposites sont moins ductiles que le PA6 et présentent un caractère fragile au-delà de 10%.



**Figure I.16 :** Evolution du module d'Young des nanocomposites PA6/HNT en fonction du taux massique d'HNT pour deux types de matrice polyamide

L'étude du comportement viscoélastique montre de plus une augmentation du module de conservation entre 55 et 100 °C, au-dessus de la température de transition vitreuse de la matrice.

A l'inverse, un rôle renforçant des HNT dans le PP n'a pas été constaté par **Ning et al** [94] pour des taux jusqu'à 10 % en HNT (Province de Guizhou, Chine). La résistance au choc augmente faiblement. Les auteurs imputent ces résultats à une dégradation du facteur de forme des HNT lors de la transformation en extrudeuse bivis.

**Murariu et al.**[97] ont étudié les propriétés mécaniques de nanocomposites HNT/PLA et ont montré que le module d'Young du PLA vierge passe de 2050 à 2700 MPa en incorporant 6% en masse d'HNT (NaturalNano (USA)). La résistance maximale en traction passe de 63 à 67 MPa. Les

nanocomposites PLA/HNT ont été analysés par DMA (analyse dynamique mécanique). Le module de conservation est accru de 33 % pour un taux de charge de 12 %. La résistance au choc reste stable jusqu'à ce taux d'incorporation.

**Liu et al.** [96] ont également montré que l'ajout de 5 % en masse de l'HNT (Yichang, province de Hubei, Chine) augmente la résistance à la traction du PLA vierge qui passe de 55,2 MPa à 66,7 MPa avec un allongement à la rupture qui passe de 7 % à 14,3 %. Les analyses de DMA ont montré de même une nette amélioration du module de conservation en fonction du taux de charge.

Les résultats de **Tham et al.**[98] ne sont pas en accord avec les résultats précédents en ce qui concerne l'effet sur la résistance en traction. Celle-ci diminue de 63 à 53 MPa pour un taux de 2 % d'HNT (Sigma Aldrich). L'allongement à la rupture diminue légèrement. Par contre, la résistance au choc s'accroît d'environ 10 %. L'incorporation de SEBS (Styrène Butylène Styène) greffé anhydride maléique permet de rehausser la résistance au choc et l'allongement à la rupture, mais au détriment des propriétés en traction.

**Khunova et al.**[122] a mis en évidence que l'incorporation de 5 % d'HNT (Biela Hora, Michalovce, Slovaquie) améliore légèrement la résistance maximale en traction, la résistance au seuil d'écoulement et le module d'élasticité du PCL, toutefois au détriment de l'allongement à la rupture. La modification de l'HNT par l'urée au même taux d'incorporation permet d'accroître toutes ces propriétés mécaniques d'environ 10% vis-à-vis de la matrice vierge, à l'exception de la résistance au seuil d'écoulement.

Les travaux de **Wu et al.** [101] indiquent que l'ajout de 7 % en masse d'HNT (Imerys Tableware) améliore le module de flexion, le module de traction et la résistance au choc des nanocomposites PBS/HNT de 13,4 %, 16,2 % et de 26 %, respectivement.

**Liu et a.**[124] ont montré que l'ajout de 1 à 4 % en masse d'HNT (province du Hunan, Chine), améliore significativement les propriétés mécaniques du chitosane (module d'élasticité et résistance en compression).

**Carli et al., 2011**[34] ont montré que l'incorporation d'halloysite (Sigma Aldrich) à des taux jusqu'à 5% ne conduit globalement qu'à un maintien ou une très légère amélioration des propriétés mécaniques, avec cependant des évolutions difficilement interprétables du module d'élasticité (Tableau I.7). Des comparaisons ont été effectuées avec une argile organomodifiée (Cloisite 30B).

**Tableau I.7:** Propriétés mécaniques comparées de nanocomposites à matrice PHBV contenant des halloysites et argile organomodifiée.

## Chapitre I

### Étude bibliographique

| Système    | Taux de charge (%) | Module d'Young (GPa) | Allongement à la rupture (%) | Contrainte à la rupture (MPa) | Résistance au choc ( $\text{Jm}^{-1}$ ) |
|------------|--------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| PHBV       |                    | $3,5 \pm 0,3$        | $3,0 \pm 0,7$                | $37,5 \pm 1,0$                | $20 \pm 0$                              |
| PHBV/C-30B | 1                  | $5,1 \pm 0,6$        | $2,4 \pm 0,3$                | $40,6 \pm 0,6$                | $11 \pm 5$                              |
|            | 3                  | $4,6 \pm 0,3$        | $0,7 \pm 0,11$               | $30,7 \pm 2,5$                | $11 \pm 1$                              |
|            | 5                  | $7,1 \pm 1,9$        | $0,6 \pm 0,1$                | $30,4 \pm 0,4$                | $10 \pm 1$                              |
| PHBV/HNT   | 1                  | $4,0 \pm 0,2$        | $3,7 \pm 0,3$                | $39,3 \pm 1,4$                | $19 \pm 3$                              |
|            | 3                  | $3,6 \pm 0,1$        | $3,1 \pm 0,6$                | $39,4 \pm 1,4$                | $20 \pm 1$                              |
|            | 5                  | $5,7 \pm 0,9$        | $4,1 \pm 0,8$                | $38,7 \pm 0,4$                | $19 \pm 3$                              |

Les modifications de l'HNT (3 % en masse) par les mêmes auteurs [84] à l'aide des organosilanes APTES et MAPTMS diminuent les propriétés mécaniques des nanocomposites. La masse molaire du PHBV associé aux différents silanes a été déterminée pour évaluer la dégradation thermomécanique de ce dernier en présence des organosilanes. Les résultats ont montré une réduction de la masse molaire de 50 % pour le PHBV+APTES et 60 % pour le PHBV+MAPTES en les comparant au PHBV préparé dans les mêmes conditions. Ces résultats sont attribués à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements amines des silanes et les groupements carbonyles de la matrice, changeant ainsi la structure du PHBV et accélérant sa thermo-dégradation. Quant au PHBV+OTES et au PHBV+GPTS, la masse molaire semble être peu affectée du fait qu'il n'y a pas eu d'interactions entre le PHBV et les organosilanes. En conséquence, les résultats sont plus avantageux. La résistance au choc est maintenue, la ténacité et l'allongement à la rupture sont augmentés, mais au détriment du module d'élasticité.

**Javadi et al., 2011** [104] ont mis en évidence l'intérêt d'un polymère hyperbranché noté HBP (Boltorn H2004, Perstop Chemicals). L'incorporation de 2 % de nanotubes d'HNT (Sigma Aldrich) dans le PHBV avec 12 % HBP améliore nettement la ténacité et l'allongement à la rupture, mais cependant au détriment des propriétés en traction.

#### I.5.2.3 Stabilité thermique et réaction au feu

A l'instar de différents types de nanoparticules, il peut être escompté que l'HNT puisse améliorer la stabilité thermique des nanocomposites et cela de par sa stabilité thermique supérieure à celle du polymère et de plus par un effet sur la restriction du mouvement des chaînes macromoléculaires que peut apporter une bonne dispersion dans la matrice [69].

Néanmoins, la présence de groupes hydroxyles à la surface des HNT peut faire craindre un risque de dégradation par hydrolyse à chaud, soit lors de la transformation, soit au cours de la dégradation thermique étudiée par analyse thermique.

Les différentes études relatent des résultats contrastés sur l'incidence de l'HNT vis-à-vis de la stabilité thermique des polymères.

**Du et al.** [93] ont rapporté l'effet de l'HNT non modifiée et modifiée avec un organosilane (MPS) sur la stabilité thermique des nanocomposites PP/HNTs préparés par voie fondue. Les résultats de l'ATG sous azote ont montré que l'halloysite améliore la stabilité thermique du PP et que l'halloysite modifiée l'améliore encore plus. Ainsi, la température à 5 % de perte de masse sous atmosphère inerte du PP vierge est de 384 °C. Elle passe à 414 °C pour les nanocomposites avec 10 % d'halloysite non modifiée et 444 °C pour les formulations avec l'halloysite modifiée. Les auteurs expliquent ce phénomène par le piégeage des produits de décomposition du polymère dans le vide des nanotubes.

**Liu et al.** [83] ont testé à des taux d'incorporation similaires l'HNT dans une résine époxyde de type DGEBA. Aucun charbonnement additionnel vis-à-vis de celui de la résine époxyde n'a été noté. Dans un autre article [119], les mêmes auteurs ont par contre constaté une amélioration significative de la stabilité thermique du PP pour des taux d'HNT variant de 5 à 60 % en masse lors d'essais d'ATG sous air à 10 °C/min. Dans ce cas, aucun résidu de charbonnement n'a été observé.

**Murariu et al.**[97] n'a pas mis en évidence de modification sensible de la stabilité thermique par ATG sous air (20 °C/min) de PLA chargé à des taux massiques jusqu'à 12 % d'HNT fonctionnalisée. Le résidu obtenu à 600 °C correspond assez précisément au taux résiduel d'HNT introduit au départ en tenant compte du départ des molécules d'eau.

Contrairement aux auteurs précédents, **Tham et al.**[98] ont noté une diminution de la stabilité thermique d'un PLA comportant 2 % d'une halloysite fournie par Sigma Aldrich. Cette perte de stabilité est attribuée à la présence d'eau libérée par les nanoparticules lors de la dégradation thermique (ATG sous azote à 10 °C/min), occasionnant des processus d'hydrolyse. Cependant, des compositions intégrant également un SEBS greffé anhydride maléique de 2 à 20 % en masse permettent d'améliorer significativement la stabilité thermique. Celle-ci semble attribuable à la bien meilleure stabilité thermique du copolymère greffé qui se dégrade principalement au-delà de 450 °C.

**Wu et al.** [101] ont révélé que l'ajout de l'HNT diminue la stabilité thermique du PBS. Celle-ci a été mise en évidence par la diminution de la température de dégradation (étudiée par ATG sous azote à 20 °C/min) et de l'énergie d'activation en fonction du taux de charge variant de 1 à 7 %. Pour 7 % d'incorporation en masse, une diminution de 9 °C est constatée pour la température au maximum de vitesse de perte de masse.



Divers travaux déjà menés sur les composites PHBV/HNT mettent également en évidence une perte de stabilité thermique occasionnée par les nanoparticules. Les résultats de l'analyse ATG menée par **Carli et al., 2011**[34] (20 °C/min sous azote) ont montré que la dégradation thermique des nanocomposites a lieu à une température plus basse que celle du PHBV. La température correspondant à la vitesse maximale de dégradation est plus basse de 12 °C pour le nanocomposite à 5 % en masse d'HNT. Les auteurs ont attribué ce phénomène au fait que l'HNT contient de l'eau physisorbée à la surface et entre les feuillets de la charge, celle-ci étant évacuée lors de la mise en œuvre, favorisant ainsi l'hydrolyse du PHBV.

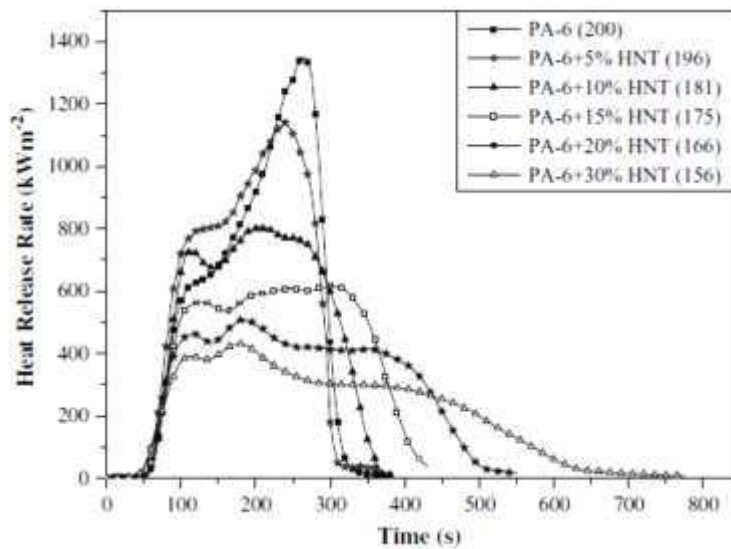
Dans un second article, **Carli et al. (2014)** [84] rapportent que la modification de l'HNT (fournie également par Sigma Aldrich) conduit également à une baisse de la stabilité thermique des nanocomposites PHBV/HNT. La masse molaire du PHBV associé aux différents silanes a été déterminée pour évaluer la dégradation thermomécanique de ce dernier en présence des organosilanes. Les résultats ont montré une réduction de la masse molaire de 50 % pour le PHBV+APTES et 60 % pour le PHBV+MAPTES en les comparant au PHBV préparé dans les mêmes conditions. Cela est peut-être dû à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements amines des silanes et les groupements carbonyles de la matrice changeant ainsi la structure du PHBV et accélérant sa thermo-dégradation. Quant au PHBV+OTES et PHBV+GPTS, la masse molaire semble être peu affectée du fait qu'il n'y a pas eu d'interactions entre le PHBV et les organosilanes.

Il est à noter que **Javadi et al., 2011** [104] ont pu limiter l'effet de l'halloysite sur la dégradation thermique du PHBV en incorporant un polymère hyperbranché (HBP). L'incorporation de 2 % en masse de nanotubes d'HNT en combinaison avec 12 % d'HBP améliore même la stabilité thermique (ATG à 20 °C/min sous argon) en le comparant au PHBV et au PHBV comportant le même taux d'HBP.

En ce qui concerne la réaction au feu de nanocomposites comportant des halloysites, **Du et al.** [93] ont étudié l'effet de l'HNT non modifiée et modifiée avec un organosilane (MPS) sur le comportement de polypropylène à l'aide d'un cône calorimètre (irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>). Pour des taux de 30 phr d'HNT non modifiée et modifiée, le pic de débit calorifique est réduit de 1100 à environ 500 kW/m<sup>2</sup> avec obtention d'une courbe à plateau, mettant en évidence la formation d'une structure protectrice du résidu. L'halloysite modifiée apparaît légèrement plus performante, ce que les auteurs attribuent à l'action favorable du silane sur la dispersion des nanoparticules.

**Marney et al.** [125] ont étudié la capacité de l'halloysite à jouer le rôle de retardateur de flammes sur le polyamide 6. Les composites PA6/HNTs ont été préparés par voie fondue en

incorporant de l'HNT à des taux allant de 5 à 30 % en masse. Les résultats au cône calorimètre montrent clairement qu'il faut au moins 15% de charge afin de faire diminuer le pHRR du PA6 de 1300 à 800°C avec une diminution du THR de 12% (Figure I.17 ). A partir de 15% en masse, un plateau sur la courbe de HRR est observé comme dans le cas du PP. Les résultats d'indice limite d'oxygène indiquent que l'ajout de 30 % de charge augmente l'indice d'oxygène de 22 pour le PA6 pur à 30 %. Les auteurs ont proposé un mécanisme retardateur de flamme basé sur la formation d'une barrière charbonnée à la surface des nanocomposites, qui se développe en fonction du taux d'HNT et qui joue le rôle d'isolant thermique.



**Figure I.17 :** Débit calorifique du PA6 et de nanocomposites PA6/HNT pour une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>. Les données entre parenthèses correspondent à l'énergie totale dégagée (Total Heat Release).

### I.6. Les alliages PHAs/polymères et PBS/polymères

La réalisation de mélanges de polymères permet souvent de compenser certaines propriétés jugées insuffisantes pour des polymères. Par ailleurs, dans de nombreux cas, des niveaux de propriétés plus élevés pour le mélange peuvent être obtenues que pour chacun des deux polymères constituant celui-ci. 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 [126]. Plusieurs paramètres jouent un rôle important sur les propriétés des mélanges. On peut citer la miscibilité thermodynamique des polymères, la morphologie de la phase dispersée qui peut être contrôlée par les tensions interfaciales entre les deux phases, les conditions du procédé, et enfin la compatibilisation.

#### I.6.1. Miscibilité des mélanges polymères

Les mélanges de polymères peuvent être miscibles ou immiscibles. D'après le second principe de la thermodynamique, l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  est définie par la relation suivante :

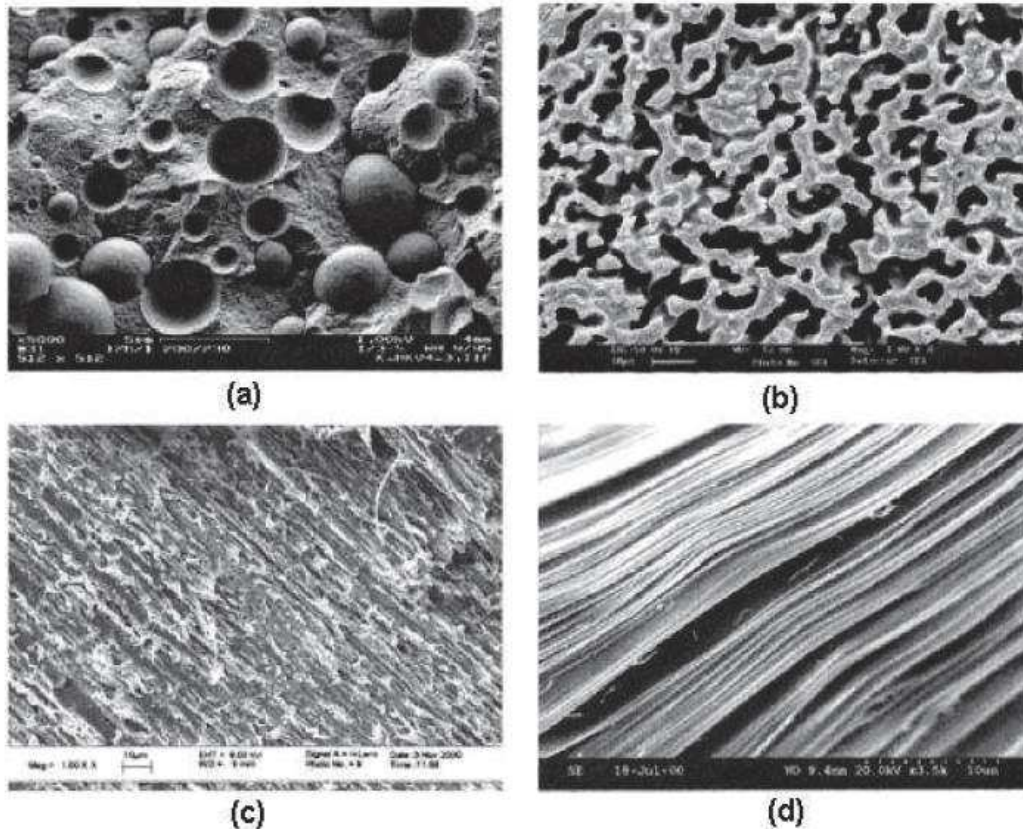
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

avec  $\Delta H_m$  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 :  $\Delta G_m < 0$

Le terme entropique est toujours positif, car le mélange est toujours favorisé entropiquement, étant donné qu'il augmente le nombre d'arrangements possibles du système et donc le désordre. Cependant, dans le cas d'un mélange de polymères, l'augmentation d'entropie est très faible en comparaison avec le mélange de substances de faible masse molaire. Ceci s'explique par le nombre de configurations très réduit pour des molécules de très grande masse molaire par rapport aux petites molécules. Par conséquent, Pour avoir une énergie libre de mélange négative, il faut donc avoir une enthalpie de mélange négative. En effet, l'affinité entre deux chaînes de polymères de nature chimique différente est faible, ce qui conduit à des interactions répulsives. L'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  est donc la plupart du temps positive. L'entropie de mélange  $\Delta S_m$  étant trop faible pour contrebalancer la variation d'enthalpie, l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  est positive, ce qui entraîne la démixtion des polymères.

#### I.6.2. Morphologie des mélanges

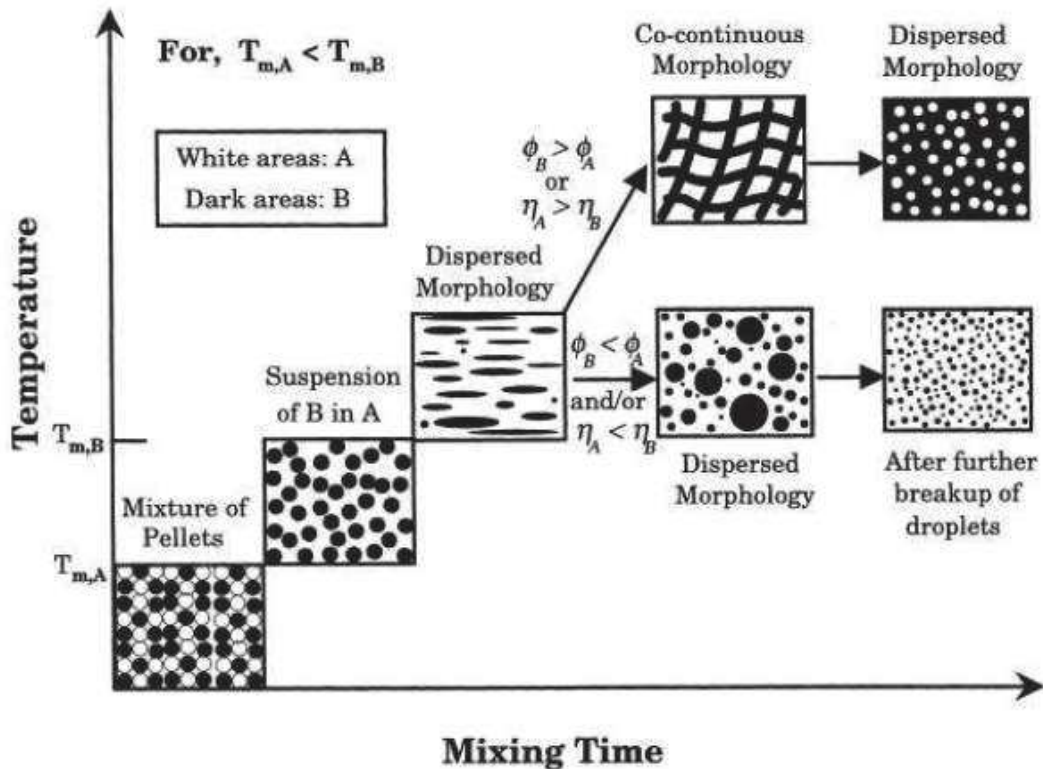
Il existe plusieurs morphologies possibles pour les mélanges de polymères ; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur), de la composition des phases et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau. Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont de structures nodulaires, co-continues, fibrillaires ou lamellaires comme illustré en **Figure I.18**.



**Figure I.18** : Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [127]

Au cours de la mise en œuvre des mélanges de polymères, plusieurs paramètres entrent en jeu dans la détermination de la taille finale et la distribution de taille de la phase minoritaire tels que : la composition du mélange (fraction volumique), la tension interfaciale, le rapport de viscosité des phases et les conditions de mise en œuvre tels que le temps de mélangeage, le type de mélangeur et également la vitesse des rotors ou des vis de ce type d'équipement.

**Lee et Han** [128,128] ont étudié l'évolution de la morphologie de plusieurs mélanges de polymères immiscibles (PA6/HDPE; PMMA/ PS ; PC/PS, PS/HDPE, PS/PP) lors de la mise en œuvre dans un mélangeur interne et par extrusion bivis. La figure I.19 présente schématiquement l'évolution de la morphologie dans un mélangeur interne au cours du temps pour un mélange immiscible de deux polymères semi-cristallins. Les auteurs ont rapporté que la morphologie des mélanges dépend de plusieurs paramètres, et ce quel que soit leur mode de préparation. Ils montrent également que la morphologie co-continue est une morphologie de transition entre deux morphologies dispersées différentes.



**Figure I.19 :** Représentation schématique de l'évolution de la morphologie d'un mélange de deux polymères immiscibles semi-cristallins dans un mélangeur interne au cours du temps [128].

### I.6.3. Stratégie de compatibilisation de mélanges polymères

La compatibilisation est un procédé physique ou chimique visant à diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ou le mouillage et augmenter l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, son objectif principal est le contrôle de la morphologie.

Cependant, les problèmes de compatibilisation restent complexes en raison des nombreux paramètres qui interviennent dans la compatibilité des mélanges tels que les masses molaires et les natures chimiques des polymères et du compatibilisant.

#### I.6.3.1. Différentes voies de compatibilisation :

**Brown** [129] a résumé les différentes voie de compatibilisation des mélanges polymères. Il existe deux principales stratégies pour la compatibilisation des mélanges polymères non miscibles. La première est l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant) qui doit être capable de présenter des interactions avec chacune des phases en présence et éventuellement de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Les additifs les plus utilisés sont les

copolymères à blocs et les copolymères greffés. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère à bloc comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. Un copolymère peut être considéré comme agent interfacial dès lors qu'il agit à l'interface comme un émulsifiant. La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats qui seront capables d'interagir et/ou de créer des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion, et des blocs inter-chaînes ou des copolymères greffés peuvent être formés par des liaisons covalentes ou ioniques. Ces compatibilisants formés in-situ sont supposés se localiser préférentiellement à l'interface, abaissant ainsi la tension interfaciale.

#### **I.6.3.2. Compatibilisation par l'ajout d'une nanocharge :**

Afin d'améliorer le comportement dynamique et la morphologie des mélanges polymères, plusieurs travaux concernent l'incorporation de charges nanométriques comme compatibilisant [130–135]. Lors de l'extrusion à l'état fondu, l'incorporation de ces nanoparticules provoque une diminution de la taille des domaines de la phase minoritaire suite à l'effet émulsifiant/compatibilisant de la charge [136].

**Gcwabaza et al.** [137] ont utilisé une argile (montmorillonite modifiée) comme agent compatibilisant pour des mélanges polymères immiscibles à base de PP et de PBS préparés par voie fondue. Les auteurs ont montré que l'ajout de 1,5 % en masse de la montmorillonite a entraîné une diminution significative de la taille des nodules de PBS.

**Zembouai et al.** [135] ont également rapporté une étude sur l'utilisation de la montmorillonite modifiée comme agent compatibilisant pour les mélanges polymères à base de PHBV et de PLA. Les auteurs ont rapporté que les mélanges à base de PHBV/PLA présentent un système biphasique. Cependant, l'ajout de la nanocharge a engendré une amélioration significative de la miscibilité du mélange.

Récemment, **Mofokeng et al.** [133,134] ont étudié la morphologie et la dégradation thermique des mélanges PLA/PHBV et PHBV/PCL en présence de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) à l'état fondu. Les résultats ont montré la bonne dispersion de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice PLA et à l'interface entre le PLA et le PHBV avec la présence de quelques agrégats. Les résultats ont aussi montré la bonne dispersion du  $\text{TiO}_2$  dans la matrice PHBV et PCL.

#### **I.6.4. Propriétés des mélanges PHBV/polymères**

Le principal avantage des mélanges de polymères réside dans le fait que ces derniers peuvent offrir facilement une large gamme de propriétés des matériaux, difficile à réunir sur une seule macromolécule, en variant simplement la composition du mélange ou en créant une synergie entre

les différents composants. Ils permettent ainsi de combiner des propriétés présentes dans différents polymères selon les fonctions désirées : résistance aux chocs, résistance mécanique en traction, facilité de mise en œuvre, thermostabilité, tenue au feu, résistance aux agents chimiques, stabilité dimensionnelle, propriétés acoustiques, etc.

**Miao et al.**[138] ont étudié les propriétés des mélanges PHBV/ poly(éthylène succinate) (PES) préparés par voie solvant. Les résultats ont montré que le PHBV et le PES sont immiscibles et recristallisent séparément dans le mélange. Les auteurs ont également rapporté une diminution du module d'Young du PHBV qui passe de 1015 MPa à 828 MPa et 768 MPa pour les mélanges contenant 20 % et 40 % en masse de PES, respectivement. En revanche, il a été observé que le mélange PHBV/PES à 60/40 a enregistré un allongement à la rupture de 66,2 %, soit 6 fois plus grand que celui du PHBV vierge qui est de 10 %. En revanche, une augmentation de l'allongement à la rupture et de la ténacité a été observée pour les mélanges.

**Wang** [139] se sont intéressés à l'étude des propriétés des mélanges à base de PHBV et du poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (PHBB) à différentes compositions, préparés par voie solvant. Les auteurs ont rapporté une diminution du module élastique du PHBV qui passe de 1407 MPa à 177 MPa en ajoutant 80 % en masse de PHBB. L'allongement à la rupture du PHBV passe de 3 % à 957 % en ajoutant la même fraction de PHBB.

**Bianco et al.**[140] ont étudié les propriétés des mélanges à base de PHBV et de polyoxyde d'éthylène (POE) préparés par électrospinning à différentes compositions massiques. Les mélanges présentent un module de traction entre 40 et 50 MPa, qui est inférieur à celui du PHBV pur (80 MPa). Les résultats rapportés ont montré une diminution de la résistance à la traction en fonction de la fraction du POE qui passe de 1,8 MPa pour le PHBV pur à 0,4 MPa pour le mélange PHBV/POE 50/50.

**Russo et al.** [141] ont étudié les propriétés thermiques et structurales du mélange commercial PHBV/PBAT (polybutylène adipate co-téréphtalate) (30/70 % en masse) renforcé par une halloysite pure de Sigma Aldrich et une halloysite modifiée avec le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MPS), préparés sous forme de films par voie fondue. En se basant sur l'étude des propriétés thermiques, les résultats ont montré que l'introduction de l'HNT (pure ou modifiée) n'affecte pas les propriétés du PBAT. Cependant, le degré de cristallinité du PHBV a augmenté avec l'ajout de la charge qui est d'autant plus marqué avec l'ajout de l'HNT non modifiée. Ces observations ont été confirmées par les résultats de DRX.

Dans leurs travaux, **Scarfato et al.**[142] ont préparé par voie fondue des films de PHBV/PBAT (30/70) et renforcés avec l'HNT pure et modifiée au MPS . Ceux-ci ont été ensuite

soumis à la photooxydation dans une chambre climatique. Le vieillissement est réalisé à l'aide d'une lampe UV simulant les conditions naturelles (bande spectrale 200-700 nm générée à 125 W). La température a été fixée à 50 °C et l'humidité relative à 25 % pour une période de 10 jours. Les résultats de la spectroscopie infrarouge révèlent une diminution de l'intensité des bandes centrées à 1270  $\text{cm}^{-1}$  et 1710  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements C-O et C=C, respectivement, qui est dû à l'hydrolyse des fonctions esters du PBAT (constituant majoritaire des mélanges). Les auteurs rapportent que l'ajout de la charge favorisait la dégradation des nanocomposites qui est moins prononcée dans le cas de l'HNT modifiée ce qui laisse à envisager que l'agent silane joue le rôle de protecteur. L'analyse de la structure par DRX des mélanges et des nanocomposites avant et après exposition révèle que la structure cristalline n'a pas été affectée indiquant que la dégradation a eu lieu dans la phase amorphe. En ce qui concerne les propriétés barrières, les auteurs ont constaté que la charge n'augmente pas la perméabilité à l'oxygène en comparant avec les films non chargés. Après vieillissement, l'effet barrière des mélanges est considérablement diminué par suite des changements moléculaires de la matrice. Ce phénomène n'est pas compensé par la présence de la charge.

**Bittmann et al.** [143] ont étudié la morphologie et les propriétés thermiques des mélanges polymères PHBV/PBAT et des nanocomposites PHBV/PBAT/OMMT avec 3% en masse de montmorillonite organiquement modifiée (OMMT) préparés par voie fondue. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X ont montré une bonne dispersion de la charge dans les deux matrices. Les résultats ATG ont montré une amélioration de la stabilité thermique du PHBV avec l'ajout du PBAT et qui est d'avantage améliorée avec l'ajout de 3% en masse de la charge. Cela signifie que cette dernière retarde la décomposition thermique du PHBV et du PBAT. Les résultats de DSC révèlent que le PBAT retarde la cristallisation du PHBV qui est aussi retardée avec l'ajout de la charge. Toutefois, l'incorporation de cette dernière accélère la fusion et augmente le taux de cristallinité.

#### I.6.5. Les mélanges PBS/Polymères

**Uesaka et al.** [144] ont rapporté les propriétés structurales et physiques de mélanges à base de PBS et de triacétate de cellulose (AC) préparés par voie solvant, en utilisant le chloroforme. Les auteurs ont montré que le PBS et l'AC forment un mélange miscible. L'analyse IRTF a mis en évidence la présence d'interactions entre les composants du mélange. Les résultats de DSC ont montré une diminution de la température de cristallisation du PBS en augmentant la fraction d'AC indiquant que la présence d'AC gêne la cristallisation du PBS. Les résultats de DMA ont montré une augmentation du module de conservation avec l'ajout d'AC qui diminue brusquement à 100 °C, la



température qui correspond à la fusion du PBS. Le module d'Young des mélanges augmente avec l'augmentation de la fraction d'AC.

**Qiu et al.** [145,146] ont étudié la miscibilité, la cristallisation et la fusion de mélanges PBS/poly oxyde d'éthylène (POE) préparés par voie solvant. L'étude a montré que le PBS et le POE sont complètement miscibles. Les auteurs ont observé une augmentation de la taille des sphérulites de PBS en fonction du taux de POE indiquant un faible effet nucléant de ce dernier. Les auteurs ont observé que la fusion du PBS est fortement affectée par plusieurs paramètres tels que la composition du mélange, la température de cristallisation et la vitesse de chauffe. Il est indiqué qu'une augmentation de l'un des paramètres précédents induit une restriction de la cristallisation du PBS.

**Chieng et al.**[147] ont étudié l'effet d'ajouter trois montmorillonites (une non-modifiée : Na-MMT, une montmorillonite modifiée avec l'octadécyl-ammonium (OD-MMT) et une montmorillonite modifiée avec le diméthyl-octadécyl-ammonium(DDOA-MMT)) au mélange PBS/PBAT (polybutylène adipate co-téréphtalate) (70/30) préparés par mélange à l'état fondu. Les auteurs ont rapporté que les mélanges à base de PBS/PBAT présentent un système biphasique. Cependant, l'ajout de la nanocharge a engendré une amélioration significative de la miscibilité du mélange et a engendré une amélioration significative de la stabilité thermique. Les résultats mécaniques en traction montrent que la modification de la charge augmente la compatibilité des mélanges qui se traduit par une amélioration considérable de la contrainte à la rupture qui atteint son maximum pour un taux de charge de 1% en masse.

Les propriétés interfaciales, thermiques et viscoélastiques des mélanges PBS/PLA préparés par voie fondue ont été étudiées par **We et al.**[148]. Les auteurs ont montré que le PBS et le PLA sont thermodynamiquement incompatibles. En effet les observations en MEB montrent la formation de structures nodulaires dans le cas des compositions PBS/PLA: 20/80, 70/30, et 80/20. Dans le mélange à 40/60, le PBS commence à percoler et présente une structure plus allongée pour passer à une structure co-continue dans le mélange de composition 50/50. L'étude de la cristallisation a montré que la présence du PLA n'affecte pas la cristallisation et la fusion du PBS. Cependant, la présence de ce dernier affecte considérablement les propriétés thermiques du PLA, ce qui se manifeste par une diminution des températures de fusion et de cristallisation de ce dernier. Les résultats rhéologiques ont montré que le mélange à 50/50 présente un module de conservation plus important dans la zone à basse fréquence.

La littérature concernant les mélanges de polyhydroxyalcanoates avec d'autres polymères est abondante. Ceci s'explique par le fait que les propriétés des PHA ont besoin d'être améliorées et que le mélange de polymères constitue une méthode adaptée dans ce but (mise en œuvre facile et coûts

optimisés). Nous allons à présent nous focaliser sur la littérature traitant les mélanges polymères à base de PHBV (PHB) et de PBS

#### I.6.6. Les mélanges polymères à base de PHBV et PBS

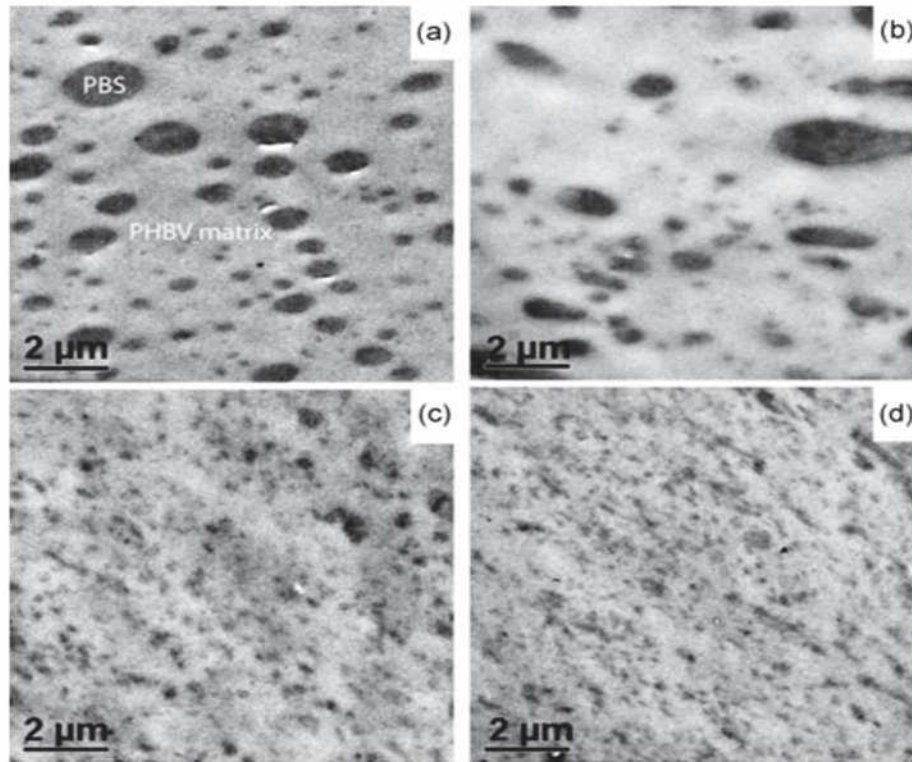
Les premiers travaux portant sur les mélanges PHBV/PBS se sont focalisés sur l'étude de la miscibilité et de la cristallinité.

En 2003, **Qiu et al.** [149] 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  $-35\text{ °C}$  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 sont 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.** [150] 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.** [151,152] 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 (**Figure I.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.



**Figure I.120 :** Images MET du PHBV/PBS (80:20) mélangés avec du DCP à (a) 0, (b) 0,2, (c) 0,5, and (d) 1,0 % en masse [133]

En 2012, **Zhang et al.**[153] 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.** [154] 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.

**Chikh a, et al.** [155] ont étudié la morphologie et les propriétés des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS/Sépiolite avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisants sur PHBV/PBS. Les auteurs ont rapporté que les mélanges à base de PHBV/PBS présentent un système biphasique. Cependant, l'ajout de la nanocharge et du PHBV-g-Ma a engendré une dispersion plus fine des nodules de PBS dans le PHBV en raison des fortes interactions entre les composants du mélange. l'étude rhéologique révèle une augmentation significative de la viscosité complexe, du module de conservation et du module de perte avec l'ajout de la sépiolite et du PHBV-g-MA.

#### Conclusions

Dans cette étude bibliographique, nous avons d'abord présenté les polymères biodégradables, en mettant l'accent sur les poly(hydroxyalkanoates) (PHAs) à travers leurs propriétés et leurs applications. Nous nous sommes intéressés au PHBV qui présente l'avantage d'être à la fois biosourcé et biodégradable. Cependant, la faiblesse de certaines de ses propriétés, notamment la stabilité thermique et les propriétés mécaniques constituent un frein pour son développement. Le principe du mélange de polymères et l'introduction de nanocharges minérales sont à même de constituer des voies d'amélioration des propriétés du PHBV. Les nanotubes d'halloysite (HNT) offrent une alternative intéressante comme renfort dans le domaine des nanocomposites. L'utilisation de l'HNT extraite du gisement de Djebel Debbagh en Algérie devrait permettre de valoriser une argile locale et qui était jusqu'ici utilisée dans l'industrie céramique et comme adsorbant de métaux lourds des solutions aqueuses.

L'état de l'art sur les mélanges de polymères à base de PHBV et de PBS a permis de montrer que la grande majorité des publications se sont focalisées sur des études de cristallisation et de miscibilité des deux biopolymères. Cependant, le thème de la compatibilité de ces mélanges en présence du PHBV greffé anhydride maléique et/ou d'une charge minérale en particulier, l'halloysite algérienne n'a pas été traitée à notre connaissance. Par conséquent, ces voies apparaissent prometteuses en vue d'obtenir des nanocomposites aux propriétés optimisées permettant une valorisation intéressante de l'halloysite algérienne.

#### Références bibliographiques

- [1] Shen L, Haufe J, Patel MK. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. The Netherlands: 2009.
- [2] Chandra R, Rustgi R. Biodegradable Polymers. *Prog Polym Sci* 1998;23:1273–335.
- [3] Averous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr Polym* 2004;56:111–22.
- [4] Nair LS, Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog Polym Sci* 2007;32:762–98.
- [5] Bewa H. Usage des résines biosourcées : quels développements en France, dans l'Union Européenne et dans le monde. 2011.
- [6] Bewa H. Matériaux polymères biodégradables et applications. ADEME: 2006.
- [7] European-bioplastics, Bioplastics market data 2016. <http://www.european-bioplastics.org/market/>.
- [8] Luckachan GE, Pillai CKS. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ* 2011;19:637–76.
- [9] Ray SS, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci* 2005;50:962–1079..
- [10] Wyart D. Les polymères biodégradables polylactides et polyvinyliques alcools. *Tech L'ingénieurs* 2014;AM 3 579.
- [11] Pillai O, Panchagnula R. Polymers in drug delivery. *Curr Opin Chem Biol* 2001;5:447–51.
- [12] European bioplastics, Applications for bioplastics 2016. <http://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/>.
- [13] Rhim J-W, Park H-M, Ha C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Prog Polym Sci* 2013;38:1629–52.
- [14] Ojumu TV, Yu J, Solomon BO. Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymers. *African J Biotechnol* 2004;3:18–24.
- [15] Avérous L, Pollet E. Biodegradable Polymers. In: Avérous L, Pollet E, editors. *Environ. Silic. Nano-Biocomposites*, London: Springer London; 2012, p. 13–39.
- [16] Dawes E a. Polyhydroxybutyrate: An intriguing biopolymer. *Biosci Rep* 1988;8:537–47.
- [17] Sudesh K, Abe H, Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters. *Prog Polym Sci* 2000;25:1503–55.
- [18] Chee J, Yoga S, Lau N, Ling S, Abed RMM, Sudesh K. Bacterially Produced Polyhydroxyalkanoate ( PHA ): Converting Renewable Resources into Bioplastics. *Curr Res*

- Technol Educ Top Appl Microbiol Microb Biotechnol 2010:1395–404.
- [19] Chen G-Q. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chem Soc Rev* 2009;38:2434–46.
- [20] Belgacem M, Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008.
- [21] Kunioka M, Tamaki A, Doi Y. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules* 1989;22:694–7.
- [22] Anderson AJ, Dawes EA. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol Rev* 1990;54:450–72.
- [23] Design G. *CES EduPack materials selection software*. Cambridge: Granta Design Limited. 2015.
- [24] Harrison GM, Melik DH. Application of degradation kinetics to the rheology of poly(hydroxyalkanoates). *J Appl Polym Sci* 2006;102:1794–802.
- [25] Ramkumar DHS, Bhattacharya M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polym Eng Sci* 1998;38:1426–35.
- [26] Partini M, Argenio O, Coccorullo I, Pantani R. Degradation kinetics and rheology of biodegradable polymers. *J Therm Anal Calorim* 2009;98:645–53.
- [27] Erceg M, Kovačić T, Klarić I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polym Degrad Stab* 2005;90:313–8.
- [28] Laci I, Choda I. Thermal degradation of plasticized poly ( 3-hydroxybutyrate ) investigated by DSC. *J Polym Environ* 2002;77:35–41.
- [29] Partini M, Argenio O, Coccorullo I, Pantani R. Degradation kinetics and rheology of biodegradable polymers. *J Therm Anal Calorim* 2009;98:645–53.
- [30] Koning GJM De. *Prospects of Bactérial Poly [(R)-3-hydroxyalkanoates]*. Eindhoven. Eindhoven: Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 1993; 1993.
- [31] Hazer DB, Kılıçay E, Hazer B. Poly(3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications. *Mater Sci Eng C* 2012;32:637–47.
- [32] Chen G, Wang Y. Medical applications of biopolyesters polyhydroxyalkanoates. *Chinese J Polym Sci* 2013;31:719–36.
- [33] Avella M, Martuscelli E, Raimo M. Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *J Mater Sci* 2000;35:523–45.

- [34] Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. 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* 2011;42:1601–8.
- [35] Liu QS, Zhu MF, Wu WH, Qin ZY. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. *Polym Degrad Stab* 2009;94:18–24.
- [36] Lee SN, Lee MY, Park WH. Thermal stabilization of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(glycidyl methacrylate). *J Appl Polym Sci* 2002;83:2945–52.
- [37] Hablot E, Bordes P, Pollet E, Avérous L. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polym Degrad Stab* 2008;93:413–21.
- [38] Grassie N, Murray EJ, Holmes P a. The thermal degradation of poly(-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 1—Identification and quantitative analysis of products. *Polym Degrad Stab* 1984;6:47–61.
- [39] Grassie N, Murray EJ, Holmes PA. The thermal degradation of poly(-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 2—Changes in molecular weight. *Polym Degrad Stab* 1984;6:95–103.
- [40] Grassie N, Murray EJ, Holmes P a. The thermal degradation of poly(-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 3—The reaction mechanism. *Polym Degrad Stab* 1984;6:127–34.
- [41] Sin MC, Gan SN, Annuar MSM, Tan IKP. Thermodegradation of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates) produced by *Pseudomonas putida* from oleic acid. *Polym Degrad Stab* 2010;95:2334–42.
- [42] Lee SY. Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnol Bioeng* 1996;49:1–14.
- [43] Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym Int* 1998;47:89–144.
- [44] Shogren R. Water vapor permeability of biodegradable polymers. *J Environ Polym Degrad* 1997;5:91–5.
- [45] Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ogami A, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chem Mater* 2003;15:1456–65.
- [46] Sinharay S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci* 2005;50:962–1079.
- [47] Xu J, Guo BH. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol J* 2010;5:1149–63.



- [48] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. *Materials* (Basel) 2009;2:307–44.
- [49] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Satou T, Iura K. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2005;43:2039–47.
- [50] Yoo ES, Im SS. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1999;37:1357–66.
- [51] Wang X, Zhou J, Li L. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). *Eur Polym J* 2007;43:3163–70.
- [52] Qiu Z, Komura M, Ikehara T, Nishi T. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). *Polymer* (Guildf) 2003;44:7781–5.
- [53] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, “BIONOLLE”, synthesized by polycondensation reaction. *Polym Degrad Stab* 1998;59:209–14.
- [54] Ray SS, Okamoto K, Okamoto M. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* 2003;36:2355–67.
- [55] Ray SS, Okamoto K, Maiti P, Okamoto M. New Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites: Preparation and Mechanical Properties. *J Nanosci Nanotechnol* 2002;2:171–6.
- [56] Chen CH. Effect of attapulgite on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(butylene succinate) nanocomposites. *J Phys Chem Solids* 2008;69:1411–4.
- [57] Wan C, Chen B. Reinforcement of biodegradable poly(butylene succinate) with low loadings of graphene oxide. *J Appl Polym Sci* 2013;127:5094–9.
- [58] Ray SS, Okamoto K, Okamoto M. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate) and organically modified montmorillonite. *J Appl Polym Sci* 2006;102:777–85.
- [59] Han H, Wang X, Wu D. Mechanical properties, morphology and crystallization kinetic studies of bio-based thermoplastic composites of poly(butylene succinate) with recycled carbon fiber. *J Chem Technol Biotechnol* 2013;88:1200–11.
- [60] Wang X, Yang H, Song L, Hu Y, Xing W, Lu H. Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2011;72:1–6.
- [61] Wang X, Song L, Yang H, Lu H, Hu Y. Synergistic effect of graphene on antidripping and fire resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:5376–83.
- [62] Chen R, Zou W, Zhang H, Zhang G, Yang Z, Jin G, Qu JP. Thermal behavior, dynamic

- mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate. *Polym Test* 2015;42:160–7.
- [63] Murray HH. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Appl Clay Sci* 2000;17:207–21.
- [64] Lopes AC, Martins P, Lanceros-Mendez S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. *Prog Surf Sci* 2014;89:239–77.
- [65] Bailey, S. W., Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals, *American Mineralogist* 1980, 65: 1-7.
- [66] Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Prog Polym Sci* 2013;38:1690–719.
- [67] Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Miner* 2005;40:383–426.
- [68] Du M, Guo B, Jia D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review. *Polym Int* 2010;59:574–82.
- [69] Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog Polym Sci* 2014;39:1498–525.
- [70] Banaś D, Kubala-Kukuś A, Braziewicz J, Majewska U, Pajek M, Wudarczyk-Moćko J, Czech K, Garnuszek M, Słomkiewicz P, Szczepanik B. Study of properties of chemically modified samples of halloysite mineral with X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction methods. *Radiat Phys Chem* 2013;93:129–34.
- [71] Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Appl Clay Sci* 2013;74:47–57.
- [72] Yah WO, Takahara A, Lvov YM. Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle. *J Am Chem Soc* 2012;134:1853–9.
- [73] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MNA, Bakar AA. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2010;48:405–13.
- [74] Renac C, Assassi F. Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study. *Sediment Geol* 2009;217:140–53.
- [75] Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;158:47–54.

- [76] Belkassa K, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Comparot JD, Khelifa A. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;421:26–33.
- [77] Hedicke-Höchstötter K, Lim GT, Altstädt V. Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. *Compos Sci Technol* 2009;69:330–4.
- [78] Barrientos-Ramírez S, Oca-Ramírez GM De, Ramos-Fernández EV, Sepúlveda-Escribano a., Pastor-Blas MM, González-Montiel a. Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Appl Catal A Gen* 2011;406:22–33.
- [79] Lecouvet B, Slavons M, Bourbigot S, Devaux J, Bailly C. Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties. *Polymer (Guildf)* 2011;52:4284–95.
- [80] Prashantha K, Schmitt H, Lacrampe MF, Krawczak P. Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2011;71:1859–66.
- [81] Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green MER, Hook JM, Antill SJ, Kepert CL. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *J Phys Chem C* 2008;112:15742–51.
- [82] Vahedi V, Pasbakhsh P. Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites. *Polym Test* 2014;39:101–14.
- [83] Liu M, Guo B, Du M, Lei Y, Jia D. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites. *J Polym Res* 2008;15:205–12.
- [84] Carli LN, Daitx TS, Soares G V, Crespo JS, Mauler RS. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2014;87:311–9.
- [85] Li C, Liu J, Qu X, Guo B, Yang Z. Polymer-Modified Halloysite Composite Nanotubes. *J of Applied Polymer Sci* 2008;110:3638–46.
- [86] Li C, Liu J, Qu X, Yang Z. A general synthesis approach toward halloysite-based composite nanotube. *J Appl Polym Sci* 2009;112:2647–55.
- [87] Guo B, Zou Q, Lei Y, Jia D. Structure and Performance of Polyamide 6 / Halloysite Nanotubes Nanocomposites. *Polym J* 2009;41:835–42.
- [88] Yin B, Hakkarainen M. Core-shell nanoparticle-plasticizers for design of high-performance polymeric materials with improved stiffness and toughness. *J Mater Chem* 2011;21:8670.
- [89] Liu C. Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethyl

- methacrylate-grafted halloysite nanotube. *Express Polym Lett* 2011;5:591–603.
- [90] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng* 2000;28:1–63.
- [91] Jia Z, Luo Y, Guo B, Yang B, Du M, Jia D. Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE. *Polym Plast Technol Eng* 2009;48:607–13.
- [92] Du M, Guo B, Wan J, Zou Q, Jia D. Effects of halloysite nanotubes on kinetics and activation energy of non-isothermal crystallization of polypropylene. *J Polym Res* 2010;17:109–18.
- [93] Du M, Guo B, Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *Eur Polym J* 2006;42:1362–9.
- [94] Ning N, Yin Q, Luo F, Zhang Q, Du R, Fu Q. Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. *Polymer (Guildf)* 2007;48:7374–84.
- [95] Lecouvet B, Bourbigot S, Sclavons M, Bailly C. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 2012;97:1745–54.
- [96] Liu M, Zhang Y, Zhou C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl Clay Sci* 2013;75-76:52–9.
- [97] Murariu M, Dechief A-L, Paint Y, Peeterbroeck S, Bonnaud L, Dubois P. Polylactide (PLA)—Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties. *J Polym Environ* 2012;20:932–43.
- [98] Tham WL, Mohd Ishak Z a., Chow WS. Mechanical and Thermal Properties Enhancement of Poly(Lactic Acid)/Halloysite Nanocomposites by Maleic-Anhydride Functionalized Rubber. *J Macromol Sci Part B* 2014;53:371–82.
- [99] Ismail H, Pasbakhsh P, Fauzi MNA, Abu Bakar A. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polym Test* 2008;27:841–50.
- [100] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MNA, Bakar AA. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. *Polym Test* 2009;28:548–59.
- [101] Wu W, Cao X, Luo J, He G, Zhang Y. Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube. *Polym Compos* 2014;35:847–55.
- [102] Wu W, Cao X, Lin H, He G, Wang M. Preparation of biodegradable poly(butylene succinate)/halloysite nanotube nanocomposite foams using supercritical CO<sub>2</sub> as blowing agent. *J Polym Res* 2015;22:177.
- [103] Hao A, Wong I, Wu H, Lisco B, Ong B, Sallean A, Butler S, Londa M, Koo JH. Mechanical,

- thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites. *J Mater Sci* 2015;50:157–67.
- [104] Javadi A, Srithep Y, Pilla S, Clemons CC, Gong S, Turng L-S. Microcellular Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)- Hyperbranched Polymer–Nanoclay Nanocomposites. *Polym Eng Sci* 2011;51:1815–26.
- [105] Daitx TS, Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. *Appl Clay Sci* 2015;115:157–64.
- [106] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2008;33:1119–98.
- [107] Zhou WY, Guo B, Liu M, Liao R, Rabie a BM, Jia D. Poly(vinyl alcohol)/halloysite nanotubes bionanocomposite films: Properties and in vitro osteoblasts and fibroblasts response. *J Biomed Mater Res A* 2010;93:1574–87.
- [108] Deen I, Pang X, Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of composite chitosan–halloysite nanotube–hydroxyapatite film. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2012;410:38–44.
- [109] De Silva RT, Pasbakhsh P, Goh KL, Chai SP, Ismail H. Physico-chemical characterisation of chitosan/halloysite composite membranes. *Polym Test* 2013;32:265–71.
- [110] He Y, Kong W, Wang W, Liu T, Liu Y, Gong Q, Gao J. Modified natural halloysite/potato starch composite films. *Carbohydr Polym* 2012;87:2706–11.
- [111] Sadegh-Hassani F, Mohammadi Nafchi A. Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. *Int J Biol Macromol* 2014;67:458–62.
- [112] Cavallaro G, Lisi R, Lazzara G, Milioto S. Polyethylene glycol/clay nanotubes composites. *J Therm Anal Calorim* 2012;112:383–9.
- [113] Cavallaro G, Lazzara G, Milioto S. Sustainable nanocomposites based on halloysite nanotubes and pectin/polyethylene glycol blend. *Polym Degrad Stab* 2013;98:2529–36.
- [114] Ismail H, Salleh SZ, Ahmad Z. Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods. *Mater Des* 2013;50:790–7.
- [115] Soheilmoghaddam M, Wahit MU, Mahmoudian S, Hanid NA. Regenerated cellulose/halloysite nanotube nanocomposite films prepared with an ionic liquid. *Mater Chem Phys* 2013;141:936–43.
- [116] Liu C, Luo Y, Jia Z, Li S, Guo B, Jia D. Structure and Properties of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites. *J Macromol Sci Part B* 2012;51:968–81.

- [117] Ye Y, Chen H, Wu J, Ye L. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer (Guildf)* 2007;48:6426–33.
- [118] Zhao M, Liu P. Halloysite nanotubes/polystyrene (HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization. *J Therm Anal Calorim* 2008;94:103–7.
- [119] Liu M, Jia Z, Liu F, Jia D, Guo B. Tailoring the wettability of polypropylene surfaces with halloysite nanotubes. *J Colloid Interface Sci* 2010;350:186–93.
- [120] Guo B, Zou Q, Lei Y, Du M, Liu M, Jia D. Crystallization behavior of polyamide 6 / halloysite nanotubes nanocomposites. *Thermochim Acta* 2009;484:48–56.
- [121] Prashantha K, Lacrampe M-F, Krawczak P. Highly dispersed polyamide-11/halloysite nanocomposites: Thermal, rheological, optical, dielectric, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 2013;130:313–21.
- [122] Khunová V, Kelnar I, Kristóf J, Dybal J, Kratochvíl J, Kaprálková L. The effect of urea and urea-modified halloysite on performance of PCL. *J Therm Anal Calorim* 2015;120:1283–91.
- [123] Handge UA, Hedicke-Höchstötter K, Altstädt V. Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties. *Polymer (Guildf)* 2010;51:2690–9.
- [124] Liu M, Wu C, Jiao Y, Xiong S, Zhou C. Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering. *J Mater Chem B* 2013;1:2078–89.
- [125] Marney DCO, Russell LJ, Wu DY, Nguyen T, Cramm D, Rigopoulos N, Wright N, Greaves. The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Polym Degrad Stab* 2008;93:1971–8.
- [126] Koning, C. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog Polym Sci* 1998;23:707-57.
- [127] Pötschke P, Paul DR. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. *J Macromol Sci Part C Polym Rev* 2003;43:87–141.
- [128] Lee JK, Han CD. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. *Polymer (Guildf)* 2000;41:1799–815.
- [129] Brown SB. Reactive compatibilization of polymer blends. In *Polymer. Blends Handbook*, Ultracki., Kluwer Academic Publishers; 2003, p. 339–415.
- [130] Si M, Araki T, Ade H, Kilcoyne ALD, Fisher R, Sokolov JC, Rafailovich MH. Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays. *Macromolecules* 2006;39:4793–801.
- [131] Yurekli K, Karim A, Amis EJ, Krishnamoorti R. Influence of layered silicates on the phase-separated morphology of PS-PVME blends. *Macromolecules* 2003;36:7256–67.

- [132] Istrate OM, Gunning M a., Higginbotham CL, Chen B. Structure-property relationships of polymer blend/clay nanocomposites: Compatibilized and noncompatibilized polystyrene/propylene/clay. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2012;50:431–41.
- [133] Mofokeng JP, Luyt a. S. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as filler. *J Mater Sci* 2015;50:3812–24.
- [134] Mofokeng JP, Luyt AS. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed PLA/PHBV biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as filler. *J Appl Polym Sci* 2015;132:n/a – n/a. doi:10.1002/app.42138.
- [135] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, Lopez-Cuesta JM. Synergistic Effect of Compatibilizer and Cloisite 30B on the Functional Properties of Poly(3-hydroxybutyrate- co-3-hydroxyvalerate)/Polylactide Blends. *Polym Eng* 2014;54:2239–51.
- [136] Kontopoulou M, Liu Y, Austin JR, Parent JS. The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene–propylene rubber/polypropylene blends. *Polymer (Guildf)* 2007;48:4520–8.
- [137] Gcwabaza T, Sinha Ray S, Focke WW, Maity A. Morphology and properties of nanostructured materials based on polypropylene/poly(butylene succinate) blend and organoclay. *Eur Polym J* 2009;45:353–67.
- [138] Miao L, Qiu Z, Yang W, Ikehara T. Fully biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* 2008;68:446–57.
- [139] Wang X, Chen Z, Chen X, Pan J, Xu K. Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-ydroxybutyrate-co -4-hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends. *J Appl Polym Sci* 2010;117:838–48.
- [140] Bianco A, Calderone M, Cacciotti I. Electrospun PHBV/PEO co-solution blends: Microstructure, thermal and mechanical properties. *Mater Sci Eng C* 2013;33:1067–77.
- [141] Pietro R, Vetrano B, Acierno D, Mauro M. Thermal and Structural Characterization of Biodegradable Blends Filled With Halloysite Nanotubes. *Polym Compos* 2012;34:1460–70.
- [142] Paola Scarfato, Dominico A, Pietro R. Photooxidative Weathering of Biodegradable Nanocomposite Films Containing Halloysite. *Polym Compos* 2015;16.
- [143] Bittmann B, Bouza R, Barral L, Castro-Lopez M, Dopico-Garcia S. Morphology and thermal behavior of poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)/poly(butylene adipate- co - terephthalate)/clay nanocomposites. *Polym Compos* 2015;36:2051–8.

- [144] Uesaka T. Structure and physical properties of poly(butylene succinate)/cellulose acetate blends. *Polymer (Guildf)* 2000;41:8449–54.
- [145] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Melting behaviour of poly(butylene succinate) in miscible blends with poly(ethylene oxide). *Polymer (Guildf)* 2003;44:3095–9.
- [146] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). *Polymer (Guildf)* 2003;44:2799–806.
- [147] Chieng BW, Ibrahim NA, Wan Yunus WMZ. Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. *Express Polym Lett* 2010;4:404–14.
- [148] Wu D, Yuan L, Laredo E, Zhang M, Zhou W. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:2290–8.
- [149] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends. *Polymer (Guildf)* 2003;44:7519–27.
- [150] Zhu W, Wang X, Chen X, Xu K. Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/ poly(butylene succinate) blends. *J Appl Polym Sci* 2009;114:3923–32.
- [151] Ma P, Hristova-Bogaerds DG, Lemstra PJ, Zhang Y, Wang S. 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;297:402–10.
- [152] Ma P, Cai X, Wang W, Duan F, Shi D, Lemstra PJ. Crystallization behavior of partially crosslinked poly( $\beta$ -hydroxyalkonates)/poly(butylene succinate) blends. *J Appl Polym Sci* 2014;131.
- [153] Zhang K, Mohanty AK, Misra M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:3091–101.
- [154] Phua YJ, Pegoretti A, Araujo TM, Ishak Z a. M. Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biodegradable blends. *J Appl Polym Sci* 2015;132:n/a – n/a. doi:10.1002/app.42815.
- [155] Chikh A, Benhamida A, Kaci M, Pillin I, Bruzard S. Synergistic effect of compatibilizer and sepiolite on the morphology of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene succinate) blends. *Polym Test* 2016;53:19–28.





Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion et les propriétés des systèmes étudiés. L'effet du nombre de cycles d'extrusion sur la dispersion et les propriétés de ces systèmes est aussi étudié.

Notre choix s'est tourné vers la préparation des bionanocomposites à l'état fondu. Il s'agit du mode de préparation le plus répandu et le plus proche des préoccupations industrielles.

#### II.1. Matériaux

##### II.1.1. Les biopolymères utilisés

###### II.1.1.1. Le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV utilisé est de grade PHI 002 commercialisé par NaturePlast. Ce polymère se présente sous forme de granulés de couleur brune et renferme des additifs comme des agents nucléants et des stabilisants thermiques (dont la nature n'a pas été dévoilée par le fournisseur) [1,2]. Selon ce dernier, ce grade contient une quantité de groupes hydroxyvalérate (HV) compris entre 5 et 8 % par mole et décrit comme un grade conçu pour l'injection.

L'analyse chimique élémentaire par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) (tableau 1, figure II.1) effectué sur des agents nucléants d'un échantillon de PHBV montre la présence d'azote et de bore qui laisse suggérer que ces agents nucléants sont des nitrures de bore.

**Tableau II.1** Analyse élémentaire sur un agent nucléant du PHBV

| Elément       | % masse | % atomique |
|---------------|---------|------------|
| <b>B K</b>    | 17,98   | 20,76      |
| <b>C K</b>    | 50,91   | 52,91      |
| <b>N K</b>    | 18,58   | 16,56      |
| <b>O K</b>    | 12,52   | 9,77       |
| <b>Totaux</b> | 100,00  | 100,00     |

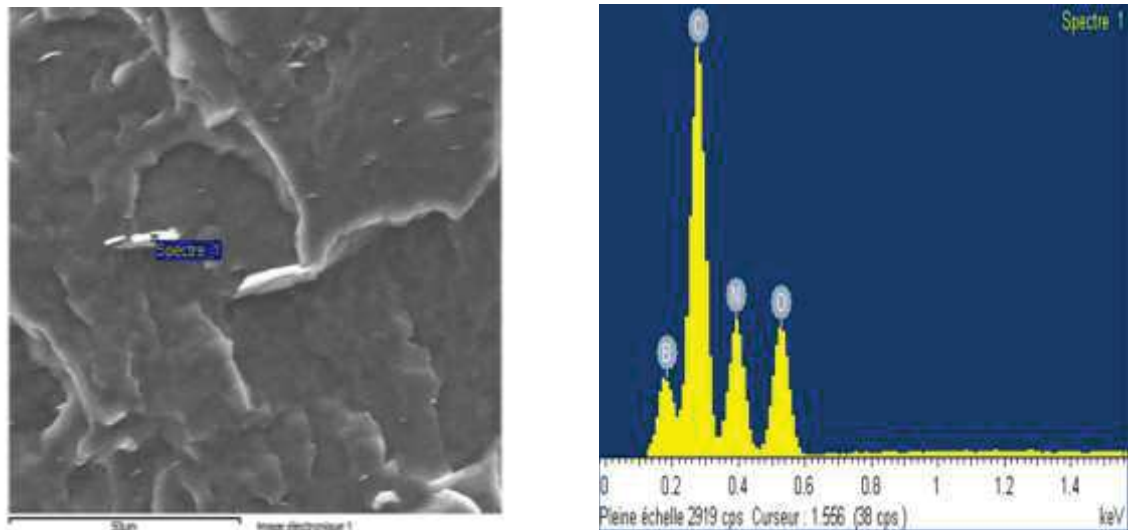


Figure II.1 Spectre EDS d'un échantillon de PHBV

Les principales caractéristiques du grade PHI002 sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques physicochimiques du PHBV (PHI 002)

| Propriétés                              | Valeurs                      |
|---|------------------------------|
| Cristallinité                           | 50 %                         |
| Point de fusion                         | 170-176 °C                   |
| Température de transition vitreuse (Tg) | 5 °C                         |
| Densité                                 | 1,25 g/cm <sup>3</sup>       |
| solubilité dans l'eau à 20°C            | Insoluble                    |
| Solubilité dans les autres solvants     | chloroforme, dichlorométhane |
| Contrainte de traction à la rupture     | 35 MPa                       |
| Module d' Young (E)                     | 2,8-3,5 GPa                  |
| Allongement à la rupture                | 2 %                          |

### II.1.1.2. Le poly(butylène succinate) (PBS) :

Le PBS utilisé dans les chapitres 5 et 6 est fourni en granulés de couleur blanche par Showa Denko K.K. (Japan) sous l'appellation commerciale Bionolle 1001MD. Ce polymère de structure linéaire a une densité de 1,26 g/cm<sup>3</sup>. Les principales caractéristiques physicochimiques du PBS telles que données par le fournisseur sont regroupées dans le tableau II.3.

**Tableau II.3** : Principales caractéristiques physicochimiques du PBS (Bionolle 1001MD)

| Propriétés   | Valeurs                |
|--|------------------------|
| Taux de cristallinité                                | 35-45 %                |
| Température de cristallisation                       | 75-80° C               |
| Point de fusion                                      | 114 °C                 |
| Température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ) | -32 °C                 |
| Densité  | 1,26 g/cm <sup>3</sup> |
| Contrainte à la rupture                              | 62 MPa                 |
| Module de Young en traction (E)                      | 470 MPa                |
| Allongement à la rupture                             | 660 %                  |

### II.1.2. Les nanocharges minérales :

Deux halloysites provenant de deux gisements différents ont été utilisées durant ce travail : une halloysite algérienne et une autre néozélandaise notées HNT et HNT<sub>NZ</sub>, respectivement. Ces deux nanocharges se différencient par la forte teneur en oxyde de manganèse de l’halloysite algérienne et qui lui confère sa couleur grise.

#### II.1.2.1. Halloysite Algérienne (HNT)

L’halloysite Algérienne est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma) localisé dans le nord-est de l’Algérie. Elle est fournie par la société SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) située à El Milia dans la wilaya de Jijel. Cette argile a été récupérée sous forme de blocs argileux de couleur grisâtre, facilement friables. La préparation de cette argile par broyage, micronisation et tamisage est donc indispensable. Un premier broyage manuel à sec a été réalisé en utilisant un mortier. Ensuite la fraction récupérée est broyée dans un broyeur de marque FAURE Equipement SA. Ce broyeur est constitué par une jarre en porcelaine et des billes de différents diamètres et tourne à une vitesse fixe pendant 1 heure. Après tamisage dans une tamiseuse de marque Octagon digital, la fraction granulométrique comprise entre 0 et 40 µm a été sélectionnée. Cette fraction est celle utilisée durant toute l’étude. Il est aussi à noter que l’halloysite algérienne est utilisée sans purification ou traitement préalable.



**Figure II.2** Halloysite Algérienne (HNT).

#### II.1.2.2. Halloysite de Nouvelle Zélande (HNT<sub>NZ</sub>):

Comme mentionné dans l'introduction, afin de comparer l'halloysite algérienne à une halloysite commerciale, le choix s'est porté sur l'halloysite de grade ultrafine fournie par Imerys Tableware Asia Limited, New Zealand (figure II.3). Cette halloysite est largement utilisée dans la littérature. Elle trouve sous forme d'une poudre blanche.



**Figure II.3** Halloysite de Nouvelle-Zélande (HNT<sub>NZ</sub>).

Les différentes caractéristiques de ces deux halloysites seront décrites dans le **chapitre III**.

### II.1.3. Les agents de modification et agents dispersants de la charge

#### II.1.3.1. Agents couplants type silanes (MPS) :

Le  $\gamma$ -Méthacryloxypropyltriméthoxysilane noté MPS a été utilisé pour modifier la surface de l'halloysite algérienne. Ce silane a été fourni par Sigma Aldrich. La figure II.4 illustre sa formule chimique.

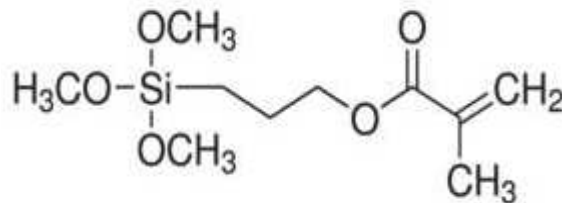


Figure II.4 : Structure chimique des molécules de MPS.

### II.1.3.2. Les agents de mouillage et dispersants

- a) **BYK-W 996** : Il s'agit d'une solution de copolymère contenant des groupements acide phosphorique. Il apporte la dispersion dans les systèmes polymères.

Le tableau II.4 résume les caractéristiques du BYK-W 996 telles que données par le fournisseur BYK additives & instruments.

Tableau II.4 Caractéristiques du BYK telles que données par le fournisseur

|                  | Indice d'acide<br>en mg KOH/g | Densité à 20<br>°C en g/ml | Indice de<br>réfraction à 20 °C | Point éclair<br>en °C | Teneur en<br>eau en % |
|------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>BYK-W 996</b> | 71                            | 1,04                       | 1,462                           | > 40                  | 0,13                  |

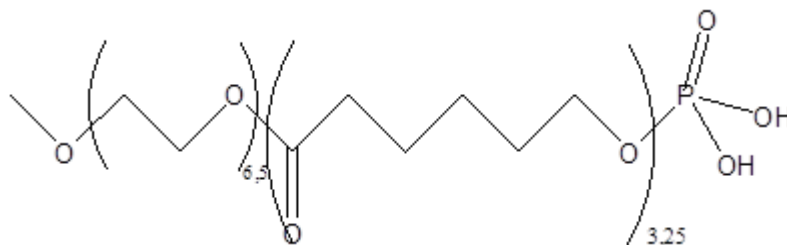


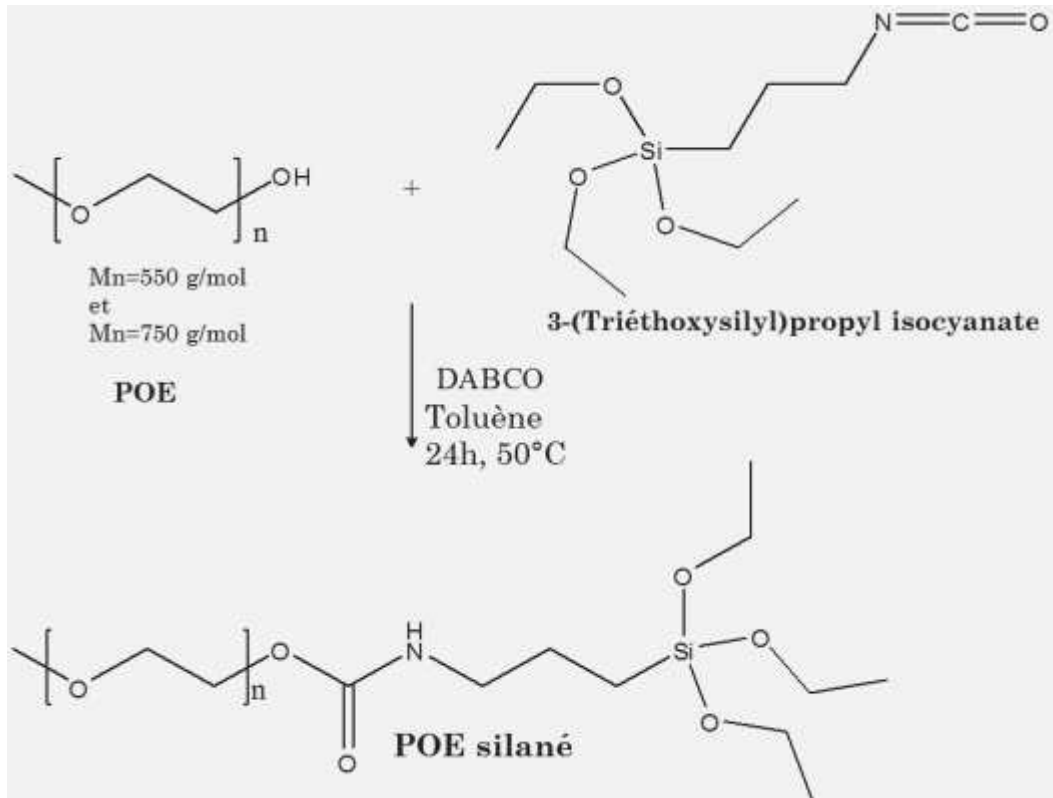
Figure II.5 : Structure chimique du BYK-W 996

- b) **Poly(éthylène glycol) méthyl éther (POE) (POE 550 et POE 750)**

Deux poly (éthylène glycol) méthyl éther (POE), de masses molaires différentes 550 g/mol et 750 g/mol, fournis par Sigma Aldrich ont été utilisés. Le POE 750 est sous forme très visqueuse (voire pâteuse) en comparaison au POE 550 qui est peu visqueux. Afin d'assurer une bonne compatibilité entre la charge et ces dispersants, ces derniers ont été modifiés par adjonction de fonctions silanes dessus. Le toluène anhydre est utilisé pour solubiliser les deux POE. Le 3-(Triéthoxysilyl)propyl isocyanate a été utilisé pour silaner le POE en présence de 1,4-

diazabicyclo[2.2.2]octane comme catalyseur. Le mélange est ensuite laissé sous agitation et flux d'azote pendant 48h à 50 °C. Les POE silanés sont notés POE-s 550 et POE-s 750.

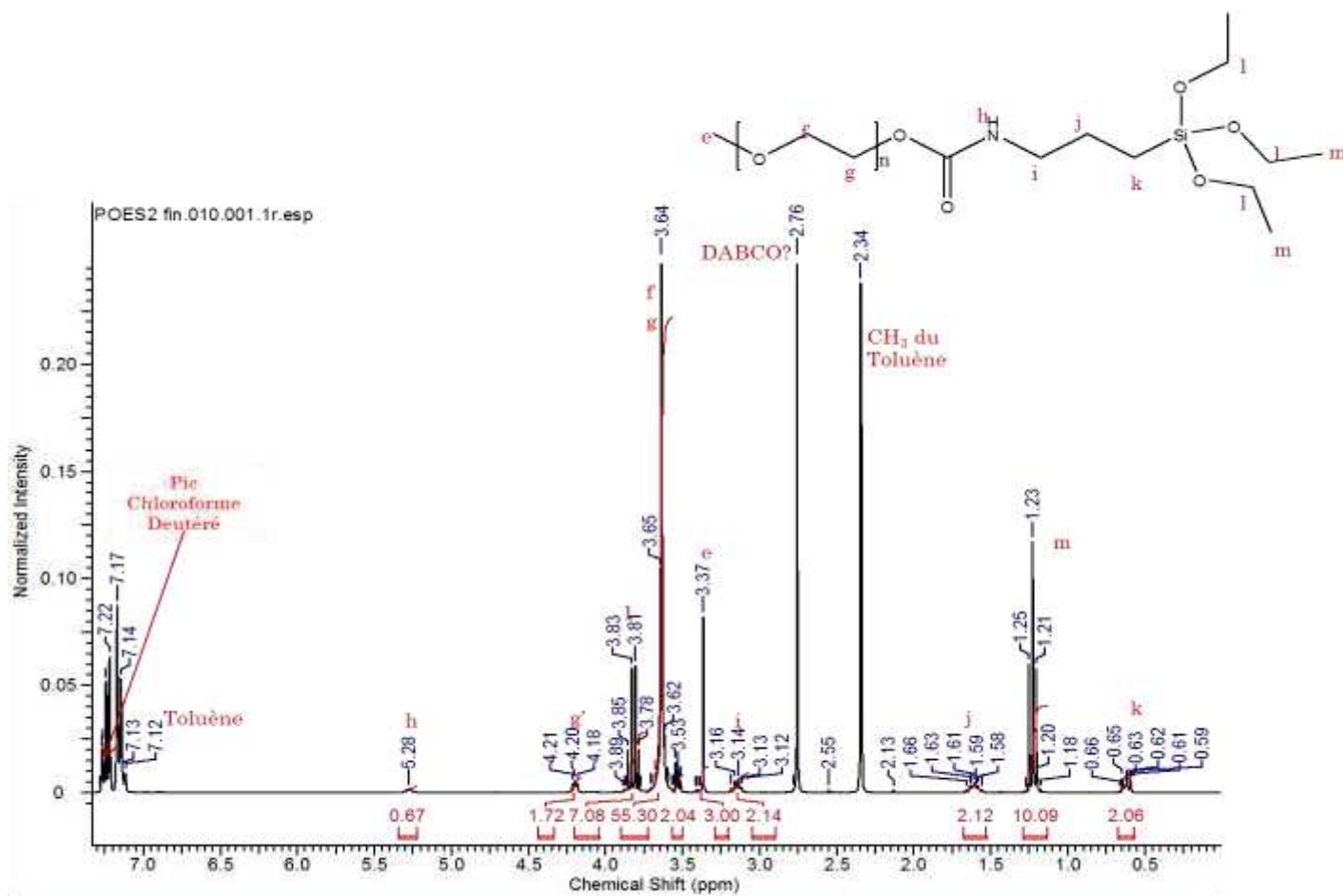
Le schéma suivant illustre les réactions de silylation du POE.



**Figure II.6 :** Schéma de silylation des POEs

L'effet de la réaction de silylation du POE peut être vérifiée par l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton RMN 1H du POE-s (figure II.7). Cette analyse a été réalisée à 300 MHz dans un appareil Bruker Advance-300. Environ 50 mg de chaque POE sont solubilisés dans 2 ml de chloroforme deutéré. La solution est ensuite mise dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes avant analyse.

Les pics caractéristiques du POE 750 sont centrés vers 3,65 ppm (3.63-3.70). Ces pics correspondent aux protons méthylènes CH<sub>2</sub> (H<sub>f</sub> et H<sub>g</sub>). On peut aussi noter la présence d'un pic à 3,37 ppm correspondant aux protons du méthyle CH<sub>3</sub> (H<sub>e</sub>). Après silylation, on note l'apparition d'un nouveau pic centré à 5,28 ppm –NH (H<sub>h</sub>) et assigné au groupement amine du silane. Les protons du CH<sub>2</sub> du silane (H<sub>i</sub>) sont centrés aux alentours de 3,83 ppm tandis que les protons des méthyles CH<sub>3</sub> (H<sub>m</sub>) sont centrés aux environs de 1,23 ppm.

Figure II.7 : RMN<sup>1</sup>H du POE750-s

### II.1.3.3. L'anhydride maléique (AM) et le peroxyde de dicumyle (DCP) :

Pour améliorer la compatibilité entre la matrice PHBV et l'HNT, le PHBV greffé anhydride maléique (PHBV-g-MA) a été préparé dans un mélangeur interne. L'anhydride maléique dont la structure chimique est présentée en Figure II.8 (a) et le peroxyde de dicumyle (figure II.8 (b)), généralement commercialisés sous forme de cristaux blancs, sont utilisés. Ils sont fournis par Merck Schuchardt OHG, Allemagne.

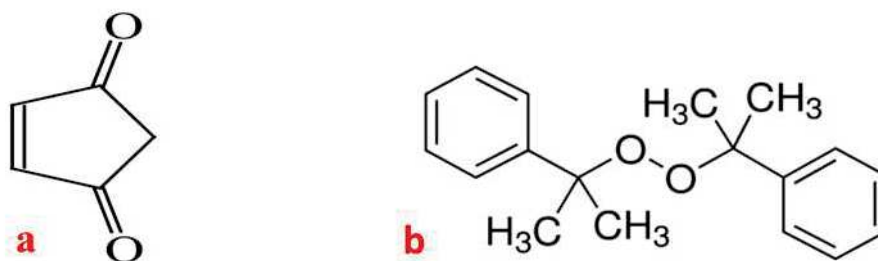


Figure II.8 : Structure chimique de : a) l'anhydride maléique et b) peroxyde de dicumyle



#### II.1.3.4. Stabilisateurs de la matrice :

L'antioxydant : Les antioxydants sont en général utilisés pour protéger les polymères contre les phénomènes de dégradation (rupture de chaîne) causés par une réaction d'oxydation. La concentration typique d'antioxydant se situe dans une fourchette de 0,5 à 2,0 %. L'antioxydant utilisé pour stabiliser le PHBV et le PBS est l'Irganox® 1010, dont la température de fusion est en moyenne de 117.5 °C et la densité est de 1,15. La formule chimique de ce composant est rappelée dans la figure II.9. Ce stabilisant a été utilisé à une concentration de 1 % en masse; et il est fourni par Ciba Specialty additives.

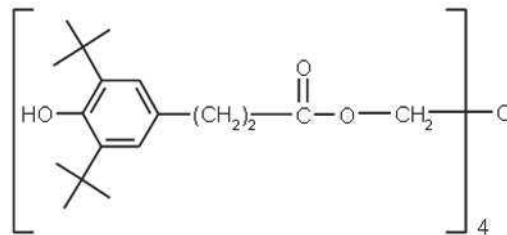


Figure II.9: Molécule de l'Irganox 1010

## II.2. Mode opératoire

### II.2.1. Modification de l'halloysite algérienne (HNT)

La voie solvant a été choisie pour modifier la surface de l'HNT. 5 g d'HNT sont dispersées dans le toluène et passées aux ultrasons. Les agents modifiants (MPS, BYK, POEs) sont ajoutés à la suspension à 1 % en masse par rapport à l'argile (en corrigeant la masse du BYK et des deux POEs et en éliminant celle du toluène qu'ils contiennent, sachant que le suivi de la masse de ces produits en fonction du temps à 80°C, a montré que le BYK est à 57 % en produit brut et 55 et 68 % pour le POE-s 750 et POE-s 550 respectivement). Le mélange est laissé à reflux de toluène à 70 °C et sous agitation magnétique pendant 6h. À la fin de la réaction, la suspension est centrifugée à 5000 RPM pendant 5 minutes et lavée une fois au toluène et deux fois à l'acétone. L'HNTA modifiée est mise à sécher sous air puis étuvée à 100 °C.

Les nomenclatures suivantes : HNT-BYK, HNT-POE750, HNT-POE550 et HNT-MPS seront utilisées pour qualifier l'HNT modifiée au BYK, POE 750,550 et le MPS, respectivement.

### II.2.2 Procédé de synthèse du 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 fondue à 175 °C dans un mélangeur interne (HAAKE Rheomix

fixé sur un moteur Rheocord et commandé par un système Haake Polysoft). La chambre de mélange utilisée a une contenance de 300 cm<sup>3</sup>. Lorsque la chambre a atteint 175°C, les capteurs sont calibrés. 291 g de PHBV avec 9 g d'Anhydride maléique (AM) et 4,5 g de peroxyde de dicumyle sont mélangés. La vitesse du rotor a été fixée initialement à 20 tr/min pendant 3 min, puis portée progressivement à 30 tr/min pendant 5 min quand l'AM et le dicumyle de peroxyde ont été ajoutés. Enfin, les échantillons ont été récupérés, broyés puis séchés sous vide à 100 °C pour éliminer l'AM en excès

#### II.2.2 Élaboration des systèmes étudiés:

##### II.2.2.1. Extrusion

###### a) Extrusion dans le microcompounder :

Le microcompoundeur de marque DSM Xplore microcompounder, Geleen, Pays-Bas, présenté sur la figure II.10, a été utilisé pour la préparation des formulations de PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub>, avec 2,5, 5 et 10 % en masse d'halloysite, PHBV/HNT modifiée, des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT en absence et en présence du PHBV-g-MA comme compatibilisant. Ce microcompoundeur est constitué d'une chambre de capacité de 15 cm<sup>3</sup> au sein de laquelle se trouvent deux vis co-rotatives coniques. Une température de 175 °C, une vitesse de rotation des vis de 40 tr.min<sup>-1</sup> et un temps de séjour de 5 min ont été appliqués pour la préparation de ces formulations.

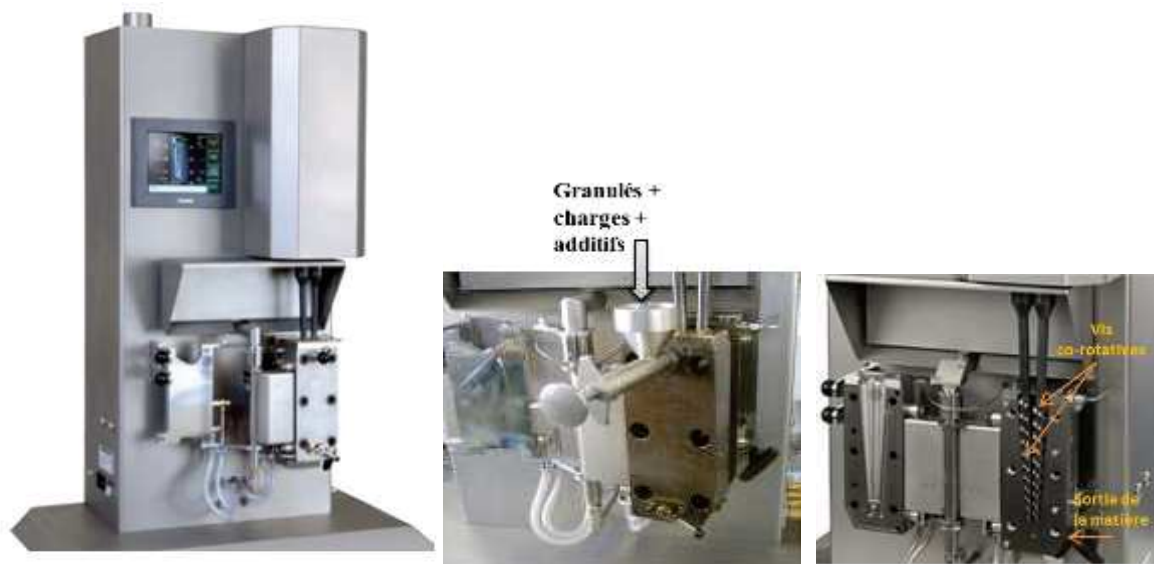


Figure II.10 : Image du microcompoundeur bivi co-rotatives DSM Xplore

b) Extrudeuses bivis co-rotatives Clextral BC21 :

L'extrusion est un mélange en continu dans lequel les granulés de la matrice sont fondus, mélangés avec la charge et refroidis dans un bain d'eau avant d'être granulés à nouveau (Figure II.11).

L'élaboration de certaines formulations étudiées a été effectuée à l'aide d'une extrudeuse bivis Clextral (BC21-Firminy, France).

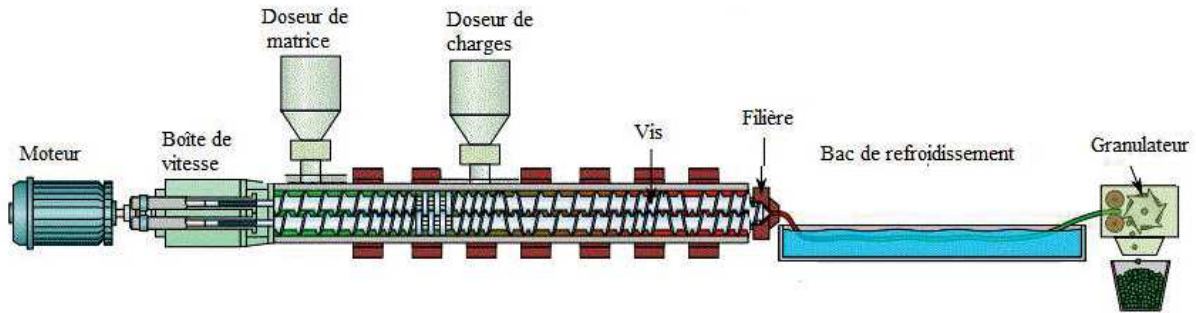
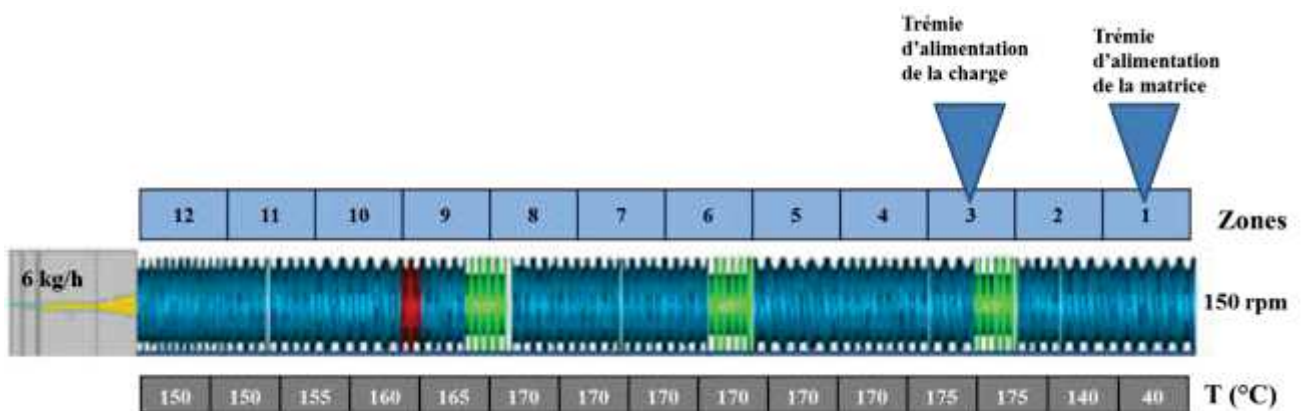


Figure II.11 Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une extrudeuse

Deux extrudeuses avec des longueurs de vis différentes (900 et 1200 mm) ont été utilisées pour réaliser les formulations des chapitres III et VI, respectivement. L'extrudeuse à profil peu cisailant est de longueur 900 mm, de diamètre 25 mm ( $L/D=36$ ) et d'entraxe 21 mm. La régulation de température est réalisée sur 12 zones et la vitesse de rotation des vis est fixée à  $250 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Pour étudier l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur les propriétés des matériaux (PHBV, PHBV/HNT et les différents mélanges PHBV/PBS (Chapitre VI)), une extrudeuse bivis Clextral BC 21 de longueur 1200 mm à profil très cisailant a été utilisée. Les mélanges sont extrudés avec une vitesse de vis de  $150 \text{ tr.min}^{-1}$  (pour éviter la dégradation des biopolymères) et un débit de 6 kg/h. Les profils de vis et de température utilisés sont illustrés en figure II.12.



II.12 : Profil de température et de vis dans la Clextral 1200.

#### II.2.2.2. Mise en forme par injection

L'étape d'injection permet de réaliser des éprouvettes haltères destinées aux différents tests mécaniques et thermomécaniques. Les échantillons issus du microcompoundeur sont injectés dans une mini presse à injecter (Zamak Mercator, figure II.13). À partir de quelques grammes de matière, il est possible d'obtenir des éprouvettes normalisées (Normes ISO 527-2-1-BA). Après extrusion au microcompoundeur, les joncs sont découpés en petites sections et étuvés sous vide à 60 °C pendant 16 h. Les paramètres d'injection sont les suivants : la température du fourreau est réglée à 175 °C et la température du moule à 80 °C (60 °C, pour le PBS). Le temps de fusion (ou plastification) des granulés dans le fourreau est fixé à 300 s et la pression d'injection est réglée à 3 bars. La pression de maintien est de 3 bars et le temps de maintien est fixé à 10 s.

Des éprouvettes normalisées ISO 527 type 1A et plaques carrées de dimensions 10x10x0,4 cm<sup>3</sup> pour les essais au feu ont été injectées dans une presse à injecter KM50-CX 180 de marque Krauss Maffei. La température d'injection est de 170 °C et la température de refroidissement du moule est maintenue à 30 °C.



Figure II.13 Photo de la mini-presse à injecter Zamak Mercator

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. Distribution granulométrique des HNTs

La distribution granulométrique de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub> a été déterminée dans un granulomètre zetaser Malvern 2000. Les expériences ont été faites en voie humide en dispersant les argiles dans le chloroforme et avec utilisation d'ultrasons pendant quelques secondes.

#### II.3.2. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) des HNTs a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Le principe de la mesure est basé sur la détermination de l'aire massique d'un solide, après dégazage par adsorption d'une monocouche de gaz autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon [4]. La mesure de la surface spécifique des HNTs a été effectuée avec un appareil automatique de marque Coulter SA 3100 par adsorption d'azote à une température de 77 K.

#### II.3.3. Spectroscopie à fluorescence des rayons X (XRF) :

L'analyse chimique quantitative des deux halloysites a été réalisée par spectroscopie à fluorescence des rayons X à l'institut des sciences des matériaux de Mulhouse dans un spectromètre de fluorescence X de marque MagiX de Philips. 5 g de chaque échantillon ont été compactés sous une pression de 10 tonnes pendant 5 minutes afin d'obtenir deux pastilles autoportées de 32 mm de diamètre. L'analyse de ces pastilles a été réalisée sous vide.

#### II.3.4. Pyrolyse GC-MS

L'analyse des produits de dégradation des deux halloysites et l'efficacité des traitements de surface a été réalisée par analyse Py/GC-MS (Pyroprobe 5000 pyrolyser (CDS analytical)). Cette technique couple trois dispositifs : un pyrolyseur, une chromatographie gazeuse et une spectrométrie de masse. L'intérêt de cette technique est de déterminer avec précision la composition des gaz issus de la dégradation thermique d'un échantillon.

Une très petite quantité de l'échantillon à analyser (< 1 mg) est placée dans un tube de quartz entre deux morceaux de laine de quartz. Ce tube est ensuite placé au cœur d'un ressort formé d'un fil de platine porté sur une canne qui est introduite dans une chambre de pyrolyse. Le tube de quartz qui contient le fil de platine, est chauffé à la température souhaitée en lui appliquant un courant électrique fort. La température de pyrolyse est atteinte de façon quasi instantanée et est maintenue pendant 15 secondes. Durant cette pyrolyse l'échantillon se décompose et les molécules formées sont transférées à la chromatographie gaz (GC) par le biais d'une ligne de transfert chauffée à 270 °C. L'étape de GC permet ensuite de séparer ces molécules. Cette étape se fait avec une température initiale de 70 °C et une montée en température de 10 °C/min pour atteindre une température finale de 250 °C. Les produits de décomposition sont ensuite identifiés et analysés par spectrométrie de masse.

#### II.3.5. Caractérisation par IRTF

Les analyses en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées en mode transmission à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS

66V/S. Le domaine de nombres d'ondes balayé s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et la résolution spectrale est de 4  $\text{cm}^{-1}$ . En transmission, l'échantillon étudié est dilué dans du bromure de potassium (KBr) à 0,5 % en masse. Le mélange est ensuite pastillé à une pression de 200 bars.

Les spectres IRTF des mélanges PHBV / PBS et nanocomposites PHBV / PBS / HNT ont été enregistrés sur des échantillons injectés avec un spectromètre BRUKER Vertex 70 en mode ATR dans la gamme de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et un nombre de scans de 50. Tous les spectres ont été normalisés en fonction de la bande à 1450  $\text{cm}^{-1}$ , affectés à la déformation asymétrique des groupements  $-\text{CH}_3$ .

#### II.3.6. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

L'estimation de réactions d'échange pouvant se produire à l'état fondu entre les différents composants des mélanges PHBV/PBS a été évaluée par RMN dans un appareil Bruker advance300-RMN. Les analyses ont été réalisées à température ambiante en utilisant le chloroforme deutéré comme éluant.

Les spectres RMN de proton ( $^1\text{H}$ ) ont été obtenus à une fréquence de 400.17 MHz en un temps d'acquisition de 3,9715 s, tandis que les spectres RMN du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) ont été obtenus à 100,62 MHz en un temps d'acquisition de 1,3631 s.

#### II.3.7. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diagrammes des rayons X des halloysites et les nanocomposites PHBV/HNTs ont été enregistrés en mode réflexion à température ambiante sur un diffractomètre de type AXS D8 dvance de la marque Bruker muni d'une cathode en cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre 2 et 65 degrés. La distance entre les feuilletts est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Où  $d$  représente la distance inter réticulaire des plans  $\{h k l\}$ ,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés,  $n$  nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.

#### II.3.8. Microscopie électronique à balayage MEB et Microscopie électronique à balayage en mode transmission (STEM)

La microscopie électronique à balayage est une technique très utile permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface des échantillons, rendant ainsi possible l'observation de la morphologie des nanocomposites PHBV/HNTs et l'état de dispersion des charges dans la matrice PHBV.

Les observations ont été réalisées dans un microscope électronique à balayage environnemental FEI company, type Quanta 200 FEG. Ce microscope est couplé à un système d'analyses chimiques élémentaires locales (EDX) utilisant le système Oxford INCA Energy 300. Les surfaces fracturées des échantillons ont été réalisées par cryofracture sous azote et revêtues d'un dépôt de carbone à l'aide d'un évaporateur de carbone de type CED030 (Balzers) afin d'assurer une bonne conductivité à la surface et de limiter la dégradation des matériaux.

La microscopie électronique à balayage en mode transmission (STEM) est aussi utilisée afin de caractériser la morphologie des HNTs, et la dispersion de ces dernières dans la matrice PHBV et dans les mélanges PHBV/PBS. L'appareil utilisé est un microscope QUANTA 200 FEG (FEI Company). Une accélération de voltage de 5 à 15 Kev est utilisée. Les observations ont été réalisées, sur des coupes nanométriques (80 nm) préparées par ultramicrotomie à froid (-80 °C) à l'aide d'un microtome (Leica Ultracut), équipé d'un couteau en diamant. Les coupes ont été récupérées puis déposées sur des grilles en Cu.

#### II.3.9. Analyse d'images

L'analyse d'images a permis de quantifier et qualifier la microstructure des matériaux nanocomposites PHBV/HNT et des mélanges PHBV/PBS avec et sans compatibilisation. L'analyse d'images est composée de trois parties : l'acquisition, le traitement de l'image et l'analyse de l'image.

L'acquisition est réalisée sur des micrographies MEB prises sur des surfaces polies d'échantillons à étudier. Pour les mélanges binaires PHBV/PBS et les mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT avec et sans compatibilisation, l'analyse d'image a été réalisée sur des micrographies MEB prises sur les mélanges après dissolution sélective du PBS. Les images sont ensuite traitées grâce au logiciel Aphelion™ 4.3.1 (ADCIS, France).

#### II.3.10. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses molaires du PHBV et ses nanocomposites PHBV/HNT ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les échantillons (10 mg) sont dissous dans 1 ml de chloroforme à une température de 70 °C pendant 2 min sous agitation. Avant injection, les solutions ont été filtrés avec des filtres de 0,2 µm de diamètre pour éliminer toute fraction insoluble et et/ou de particules d'argiles. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un réfractomètre différentiel équipé de trois colonnes Agilent PLgel 5µm (7.5 X 300 mm). La taille des pores de chaque colonne est de 10000 Å, 1000 Å and 500 Å, respectivement. Le calcul des masses molaires a été réalisé sur la base d'un étalonnage standard au polystyrène. L'éluant de la colonne était le chloroforme à un débit de

0,8 ml/min. Les masses molaires moyennes en poids  $\overline{W}_w$  et en nombre  $\overline{W}_n$  sont obtenues à partir de l'analyse chromatographique. L'indice de polydispersité ( $IP$ ) a été calculé selon le rapport  $\overline{W}_w/\overline{W}_n$ .

### II.3.11. Analyses thermiques

#### a) Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

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

Afin d'effacer l'histoire thermique du matériau, un premier balayage est effectué jusqu'à 200 °C à 10 °C/min et un maintien pendant 3 min à 200 °C. Puis un refroidissement est effectué jusqu'à -50 °C. Une isotherme de 3 min est appliquée à -50 °C et enfin une deuxième montée est finalement réalisée. Pour l'ensemble des caractérisations thermiques, la vitesse de rampe en température a été fixée à 10 °C/min. Le logiciel Pyris a été utilisé afin de calculer les différentes températures caractéristiques et les différentes enthalpies.

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

$$X_{PHBV(PBS)} (\%) = \frac{\Delta H_m}{f_p \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

$\Delta H_m$  (J.g<sup>-1</sup>) est l'enthalpie de fusion (J. g<sup>-1</sup>) calculée à partir du pic de fusion dans la courbe DSC

$\Delta H_m^0$  est la chaleur de fusion pour un PHBV 100 % cristallin (146 J/g) [5] et pour un PBS complètement cristallin (200 J/g) [6] et  $f_p$  est la fraction massique de la phase dispersée dans les mélanges.

Une moyenne de deux essais ont été réalisés par échantillon.

#### b) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ATG et DTG des charges avant et après modification ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type Perkin-Elmer et une isotherme à 110 °C pendant 10 minutes a été appliquée pour éliminer l'humidité puis l'échantillon est chauffé jusqu'à 900 °C à 10 °C/min sous un flux d'azote.

La décomposition thermique des nanocomposites PHBV/HNTA et des mélanges PHBV/PBS ont été enregistrés dans un intervalle de température 25-700 °C à 10 °C/mn et sous flux d'azote à l'aide d'un appareil SETSYS, Setaram, (France).

### II.3.12. Analyse thermomécanique dynamique (DMA)



Les propriétés viscoélastiques des matériaux étudiés ont été étudiées en utilisant un viscoanalyseur DMA50 de la marque 01dB-Mettravib (France). Le mode de sollicitation est la flexion de poutre console à une fréquence de 5 Hz. Les tests sont réalisés dans l'intervalle de températures -60 à +100 °C avec une vitesse de chauffage de 3 °C/min. Le déplacement dynamique est de 50 µm. Deux essais ont été effectués pour chaque formulation.

Les modules de conservation ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) ainsi que le facteur de perte ( $\text{tg}(\delta)$ ) ont été mesurés en fonction de la température. La température de transition  $\alpha$ , relative à la transition vitreuse ( $T_g$ ) de l'échantillon, est relevée au maximum de  $\text{tg}(\delta)$ .

Deux essais, en moyenne, ont été réalisés par échantillon

#### II.3.13. Caractéristiques mécaniques en traction

La mesure des propriétés mécaniques en traction des échantillons étudiés est effectuée sur une presse Zwick/Roell selon la norme ISO 527. Des éprouvettes haltères de type ISO 527-2, type 1A ont été conditionnées à 24 °C et 50 % d'humidité durant une semaine avant d'être testées. La vitesse de déformation a été fixée à 1 mm/min. Une moyenne de 5 essais a été réalisée pour chaque échantillon conformément à la norme ISO 527.

Pour les haltères ISO 527-2 1BA ou Iso ½ (injectées avec la mini presse Zamak Mercator), la mesure des propriétés en traction a été réalisée à l'aide d'un système MTS. La vitesse de traction a été fixée à 1 mm/min pour tous les essais. Les mesures de modules d'Young ont été réalisées en mesurant la pente entre 0,5 et 2,5 % de déformation à la rupture. Cette mesure de module est sous-estimée par rapport aux données de la littérature car il faudrait utiliser un extensomètre pour plus de précision.

#### II.3.14. Tenue au feu

##### II.3.14.1. Cône calorimètre

L'évaluation des performances au feu des nanocomposites PHBV/HNTs a été réalisée au moyen d'un test normalisé qui est le cône calorimètre. Le cône calorimètre (figure II.14) est le principal test utilisé à l'échelle du laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans des conditions proches de celles d'un incendie. Le test permet de déterminer la vitesse de libération de chaleur (HRR) par unité de surface au cours de la combustion du matériau. Le maximum de HRR (pic de HRR) est considéré comme un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un incendie causé par le matériau étudié.

Le test a été effectué dans un cône calorimètre FTT de Fire Testing Technology, sur des plaques de dimensions (100 mm × 100 mm × 4 mm) obtenues par injection. Les échantillons ont été

irradiés avec un flux de chaleur de  $50 \text{ kW/m}^2$ . Afin de vérifier la reproductibilité, les tests ont été réalisés deux fois.

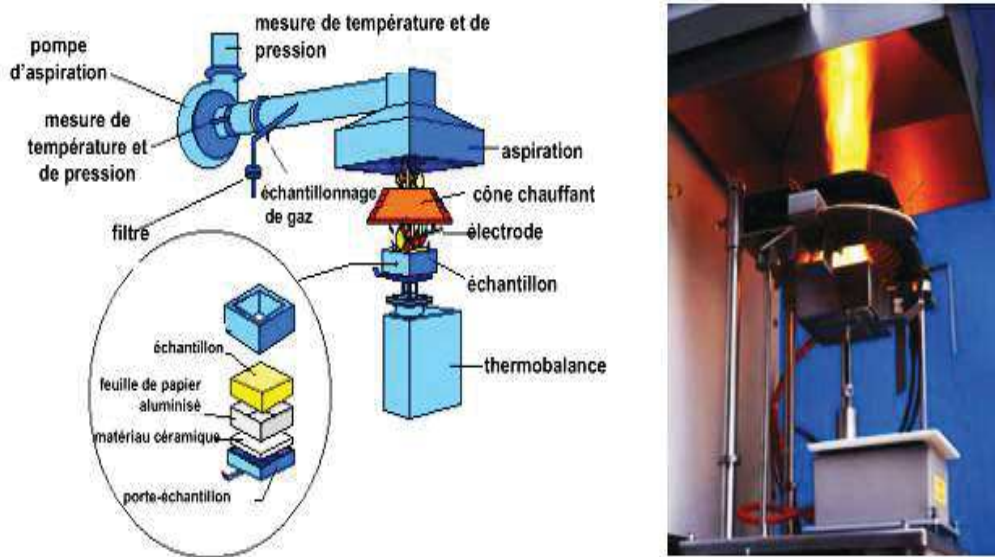


Figure II.14 : Cône calorimètre

### II.3.14.2. Essais de microcalorimètre (PCFC)

Le test de microcalorimétrie de combustion (PCFC) permet de déterminer les débits calorifiques d'une quantité très faible de matériau. Cette technique a été développée par Lyon et Walters [7]. L'échantillon est pyrolysé selon une rampe en température linéaire ( $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans une chambre balayée sous azote jusqu'à  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Puis, les gaz issus de cette pyrolyse sont oxydés à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  dans une seconde chambre en présence d'un mélange d'oxygène et d'azote dans les proportions 20/80 pendant une durée de 10 s. La Figure II.17 est une représentation schématique du fonctionnement du microcalorimètre décrit par Lyon et Walters [7]. Plusieurs paramètres importants sont obtenus à partir de ce test, tels que le débit calorifique ou Heat Release Rate (HRR) qui est calculé à partir du débit et de la concentration en oxygène, le THR (Total Heat Release) (chaleur dégagée totale en  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et le HRC (Heat Release Capacity) (capacité de dégagement de chaleur en  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Le microcalorimètre utilisé est de marque Fire Testing Technology (Angleterre). La quantité de matériau utilisée pour chaque test est de  $2\pm 0.5 \text{ mg}$  et une moyenne de trois essais ont été réalisés par échantillon.

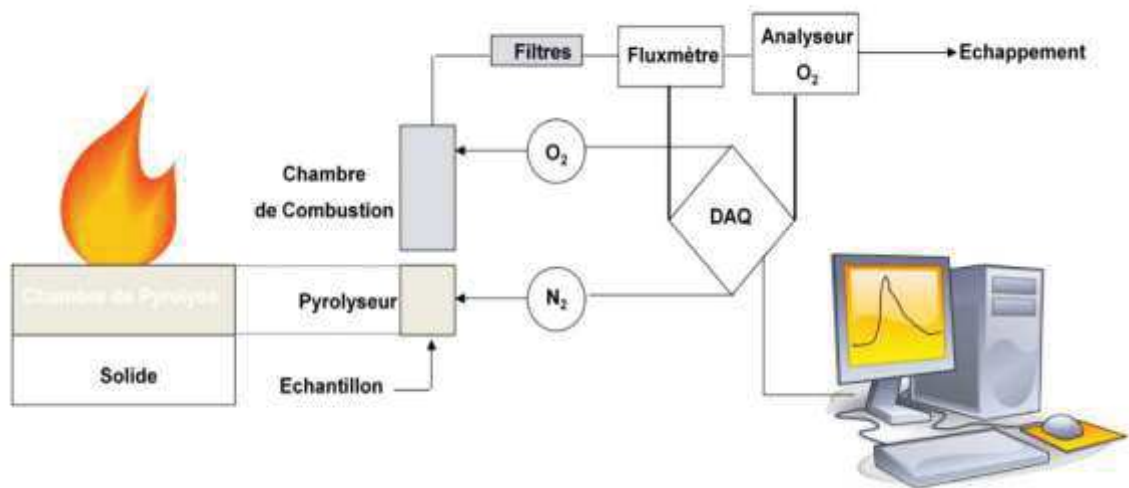


Figure II.15 : Représentation schématique du principe du Microcalorimètre de combustion

#### Références bibliographiques:

- [1] 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;32:842–51.
- [2] Gerard T, Budtova T. Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. *Eur Polym J* 2012;48:1110–7.
- [3] Salim YS, Abdullah AA-A, Nasri CSSM, Ibrahim MNM. Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterisation of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers. *Bioresour Technol* 2011;102:3626–8.
- [4] Julien JM. Développement De Polymères Et Composites Alvéolaires Bio-Sourcés À Base De Poly ( Acide Lactique ). 2011.
- [5] Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J Mater Sci* 1984;19:2781–94.
- [6] Zhu W, Wang X, Chen X, Xu K. Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/ poly(butylene succinate) blends. *J Appl Polym Sci* 2009;114:3923–32 .
- [7] Lyon RE, Walters RN. Pyrolysis combustion flow calorimetry. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004;71:27–46.



## Chapitre III

### Caractérisation des propriétés de l'halloysite algérienne et étude de son application dans une matrice PHBV

#### Introduction

Il a été rapporté dans le chapitre I que l'HNT a été utilisée comme nanoparticule en vue de renforcer notamment des matrices polymères tels que le polypropylène [1], le PLA (acide polylactique) [2], l'EPDM éthylène propylène diène monomère) [3], le PHBV [4–6]. L'halloysite algérienne (extraite du gisement de Djebel Debbagh à Guelma, au nord-est de l'Algérie) est jusqu'ici utilisée dans des applications de traitement des eaux. Elle est connue pour sa capacité d'adsorption d'ions  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  [7,8].

Ce chapitre aborde dans une première partie, la caractérisation physico-chimique de l'halloysite algérienne (notée HNT) en comparaison avec une halloysite commerciale (Imerys) (notée HNT<sub>NZ</sub>). Seront présentés les résultats de composition chimique et minéralogique de ces deux argiles, leur distribution granulométrique, ainsi que leur comportement thermique et leur morphologie. La deuxième partie concerne la préparation de nanobiocomposites PHBV/HNT par mélange en voie fondue et la caractérisation de la morphologie et des propriétés physico-mécaniques en fonction du taux de charge (2,5 ; 5 et 10 % en masse).

#### Partie III.1. Caractérisation des HNTs

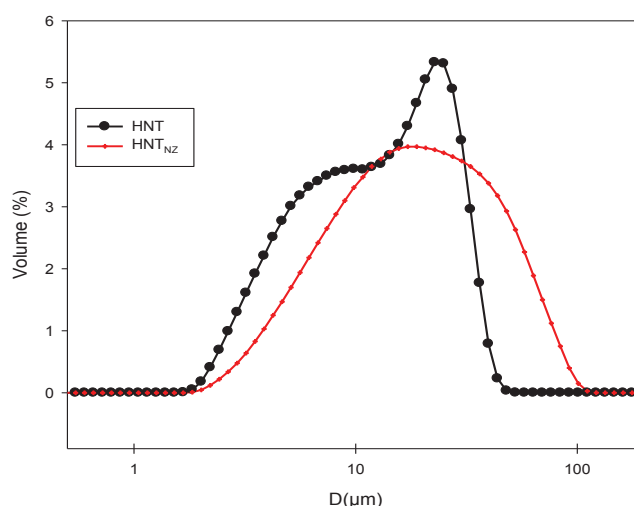
##### III.1.1. Analyse granulométrique

La distribution de taille des particules d'HNT et d'HNT<sub>NZ</sub> en suspension dans le chloroforme a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser. Les courbes de distribution de taille en volume sont portées sur la Figure III.1. Les valeurs des différents diamètres correspondant aux volumes cumulés de : 10 % (d10), 50 % (d50) et 90 % (d90) du volume total des particules sont répertoriés dans le Tableau III. 1:. L'HNT a subi un broyage et est passée dans un tamis de 40  $\mu m$ . La poudre d'HNT<sub>NZ</sub> a été utilisée comme elle a été fournie. Nous remarquons que les deux courbes n'ont pas la même allure. D'après la Figure III.1, il est possible de délimiter deux zones sur la courbe de distribution granulométrique de l'HNT selon une distribution bimodale, où on note une fraction dominante avec un diamètre moyen de

23  $\mu\text{m}$  et une deuxième population avec un diamètre inférieur à 13  $\mu\text{m}$ . La présence de ces deux populations peut indiquer la coexistence de particules individuelles et de particules primaires. La courbe obtenue pour l'HNT<sub>NZ</sub> indique la présence de particules de diamètre médian d'environ 27  $\mu\text{m}$ . On remarque bien que l'HNT possède un nombre important de petites particules ce qui peut lui conférer une grande surface spécifique en comparaison à l'HNT<sub>NZ</sub>.

**Tableau III. 1:** Valeurs des diamètres caractéristiques de la distribution granulométriques des deux HNTs

| Echantillon | HNT                | HNT <sub>NZ</sub>  |
|-------------|--------------------|--------------------|
| Dv 10       | 6,39 $\mu\text{m}$ | 4,92 $\mu\text{m}$ |
| Dv 50       | 23,0 $\mu\text{m}$ | 26,7 $\mu\text{m}$ |
| Dv 90       | 51,3 $\mu\text{m}$ | 77,4 $\mu\text{m}$ |



**Figure III. 1:** Distribution granulométrique des deux HNT

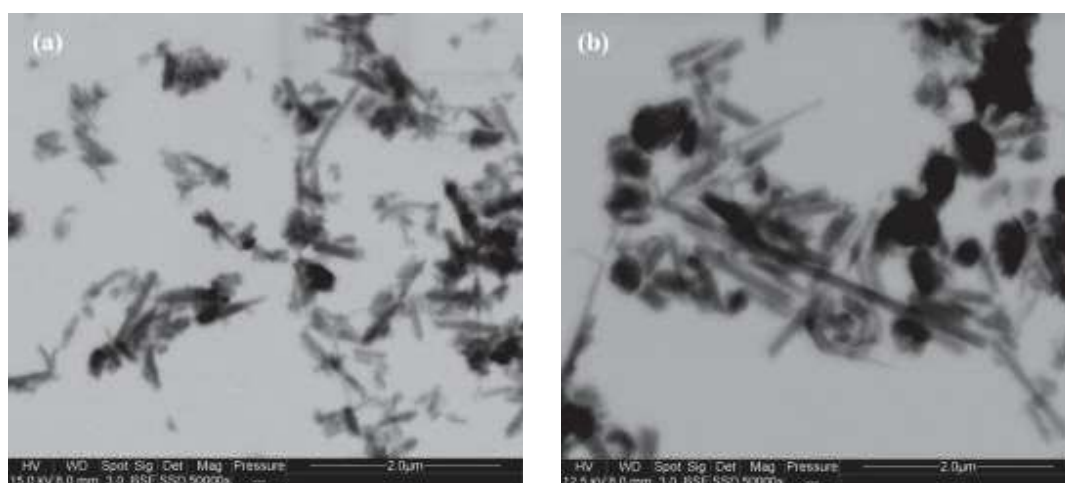
### III.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression. D'après ces analyses, les surfaces spécifiques de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>, mesurées par BET sont  $50,5 \pm 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$  et de  $22,5 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles énoncées par Mellouk et al. [7] pour l'HNT et par Pasbakhsh et al. [9] pour l'HNT<sub>NZ</sub>. Il en ressort que l'HNT possède une grande surface spécifique, soit deux fois supérieure à celle de l'HNT<sub>NZ</sub>. La surface spécifique plus élevée observée pour l'HNT est en accord avec la présence d'une forte proportion de

particules de petite taille, comme déjà illustré par la distribution granulométrique. Les interactions entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires pourront être exacerbées en raison des grandes surfaces spécifiques développées par les nanoparticules. De ce fait, on peut supposer que l'HNT sera plus réactive que l'HNT<sub>NZ</sub>.

### III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et STEM

La morphologie des deux halloysites observée par microscopie électronique à balayage en mode transmission (STEM) à un grossissement de x50000 est illustrée sur la Figure III.2. Les deux HNTs sont constituées de particules de forme tubulaires de longueurs et de diamètres extérieurs très variables. En effet, l'HNT (Figure III.2.a) montre des tubes de longueur allant de 500 nm à 2 µm et d'un diamètre extérieur allant de 50 nm à 150 nm. L'HNT<sub>NZ</sub> (Figure III.2.b) est composée de tubes de longueur allant jusqu'à 3 µm et de diamètre extérieur allant jusqu'à 200 nm. En plus des nanotubes individuels, les deux HNTs sont constituées de particules primaires nodulaires qui sont en proportion plus forte dans l'HNT<sub>NZ</sub>, en plus de particules sous forme de plaquettes [10].

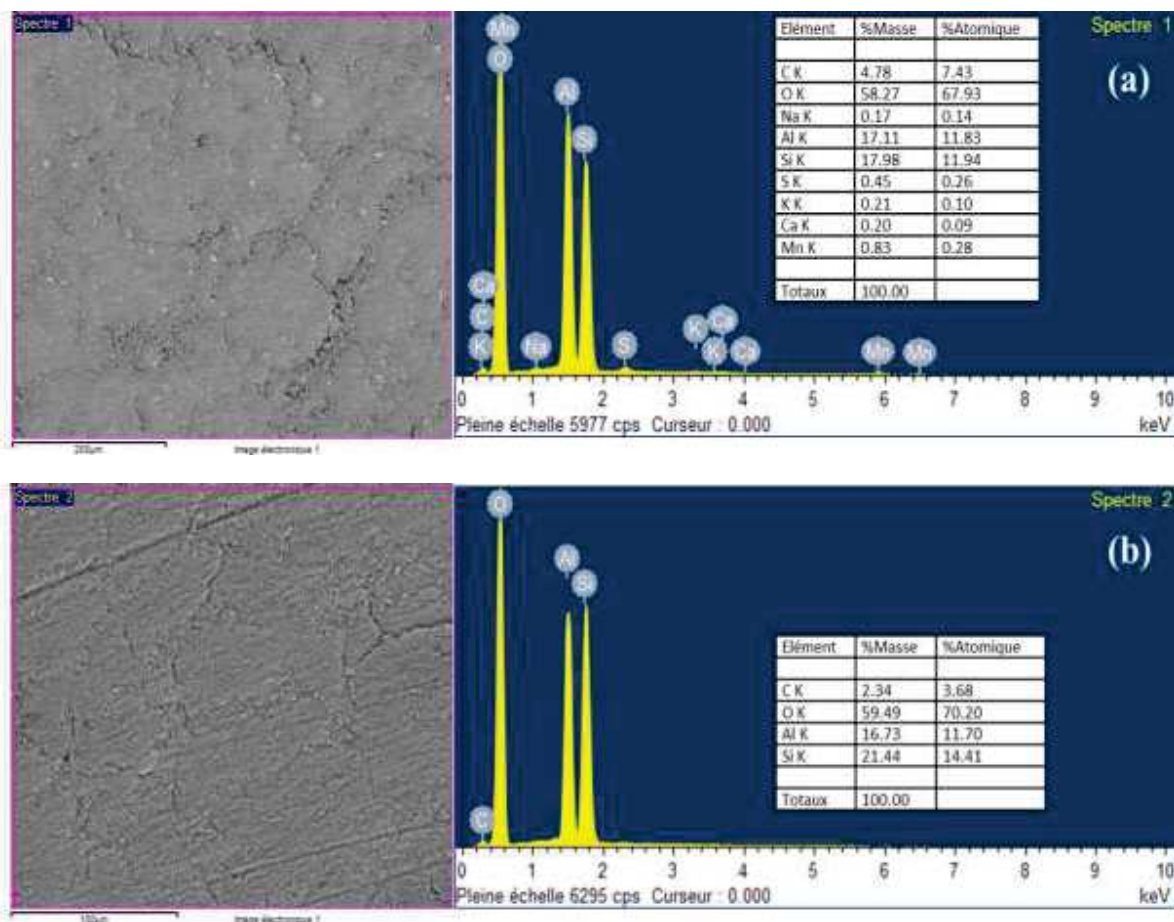


**Figure III. 2:** Micrographies obtenues en STEM de (a) l'HNT et (b) l'HNT<sub>NZ</sub>

La répartition des phases des deux HNTs à l'échelle de la particule a également été caractérisée durant l'analyse MEB par cartographie EDX. L'analyse a été effectuée sur une surface compactée et les résultats obtenus sont portés sur la

Figure III. 3:3. Il apparaît que les atomes majeurs constituant ces deux HNTs sont le silicium (Si), l'aluminium (Al) et l'oxygène (O). On peut aussi constater la présence dans l'HNT, d'autres éléments en faibles quantités comme le manganèse (Mn), le potassium (K), le soufre (S), etc... D'après cette analyse, le rapport Si/Al pour l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub> est de 1,05 et 1,23, respectivement.





**Figure III. 3:** Résultats des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MEB-EDX pour (a) HNT et (b) HNT<sub>NZ</sub>.

#### III.1.4. Spectroscopie à fluorescence des rayons X (XRF)

La composition chimique en fraction massique de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub> est portée sur le tableau III.2.

Les résultats de cette analyse confirment ceux de l'analyse par EDX et donnent les quantités précises de chaque élément, aussi bien que le calcul du rapport Si/Al. En effet, ces deux HNTs sont essentiellement constituées de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui représentent près de 80 % de la fraction massique totale de chaque argile. Les ratios Si/Al sont de 1,06 et 1,32 pour l'HNT et HNT<sub>NZ</sub>, respectivement. Le ratio Si/Al de l'HNT<sub>NZ</sub> est supérieur à la valeur classique des argiles pures qui est de 1. Cette différence indique la présence de produits silicatés libres dans cette halloysite. L'HNT se distingue par sa couleur grise qui est due à sa forte teneur en MnO comparée à l'HNT<sub>NZ</sub>. Une teneur élevée en soufre est aussi détectée dans cette halloysite ce qui pourra avoir comme effet la dégradation de la matrice polymère. Le

calcium et le sodium sont détectés à des faibles concentrations. Les deux HNTs ont en commun de contenir de faibles taux de titane, de phosphore, de fer et de chlore.

**Tableau III. 2 :** Composition chimique des deux HNTs exprimés en % massique

|                                    | HNT  | HNT <sub>NZ</sub> |
|------------------------------------|------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> (%)               | 40,1 | 48,4              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 37,4 | 36,5              |
| TiO <sub>2</sub> (%)               | 0,03 | 0,07              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)  | 0,04 | 0,18              |
| SO <sub>3</sub> (%)                | 1,72 | 0,08              |
| K <sub>2</sub> O(%)illite          | 0,33 | <0,01             |
| MnO                                | 1,88 | –                 |
| CaO(%)                             | 0,41 | –                 |
| NiO(%)                             | 0,08 | <0,01             |
| MgO(%)                             | 0,01 | –                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 0,3  | 0,3               |
| CoO(%)                             | 0,06 | –                 |
| Cl                                 | 0,05 | 0,03              |
| Na <sub>2</sub> O(%)               | 0,14 | –                 |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 0,13 | –                 |
| BaO(%)                             | 0,07 | –                 |
| ZnO(%)                             | 0,06 | –                 |
| CuO(%)                             | 0,02 | <0,01             |

### III.1.5. Analyse par Diffraction des rayons X:

La composition minéralogique des deux halloysites a été déterminée par DRX. Les spectres (Figure III.4) montrent que les deux échantillons sont principalement constitués d'halloysite, néanmoins, d'autres minéraux sous forme d'impuretés sont aussi présents [10,11]. Un pic caractéristique est détecté à  $2\theta=12,13^\circ$  et  $2\theta=12,06^\circ$  pour l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>, respectivement, correspondant à des distances basales calculées par la loi de Bragg ( $\lambda=2d\sin\theta$ ) à 7,33 Å et 7,26 Å, respectivement. Ce pic correspond au plan 001 caractéristique d'une halloysite déshydratée. La confirmation de l'état déshydraté des deux

halloysites est soutenue par l'apparition d'une bande large à  $2\theta=24,8^\circ$  (HNT) et  $2\theta=24,5^\circ$  (HNT<sub>NZ</sub>) ( $d=3,58 \text{ \AA}$ ,  $d=3,64 \text{ \AA}$ , respectivement) correspondant à la réflexion du plan 002 et d'une bande à  $2\theta=19,91^\circ$  ( $d=4,45 \text{ \AA}$ ) correspondante au plan 020 [11]. Le pic caractéristique du quartz est présent sur les diffractogrammes des deux halloysites à  $2\theta =26,64^\circ$  ( $3,34 \text{ \AA}$ ) avec une intensité plus importante pour l'HNT<sub>NZ</sub>, ce qui confirme les valeurs du rapport Si/Al obtenues par MEB-EDX et la fluorescence X. Deux pics de faible intensité sont présents dans le diffractogramme de l'HNT à  $2\theta =17,88^\circ$  et  $2\theta =29,94^\circ$  ( $4,95 \text{ \AA}$  et  $2,98 \text{ \AA}$ , respectivement) et qui sont assimilés à ceux de l'alunite et la calcite, respectivement [8]. La raie de diffraction à  $2\theta =18,74^\circ$  ( $4,71 \text{ \AA}$ ) suggère la présence de manganèse ce qui est confirmée par l'analyse chimique. Des impuretés sous forme de cristobalite dans l'HNT<sub>NZ</sub> sont détectées aux bandes  $2\theta =22^\circ$  et  $2\theta =28,3^\circ$  ( $4,05 \text{ \AA}$  et  $3,18 \text{ \AA}$ , respectivement) [9].

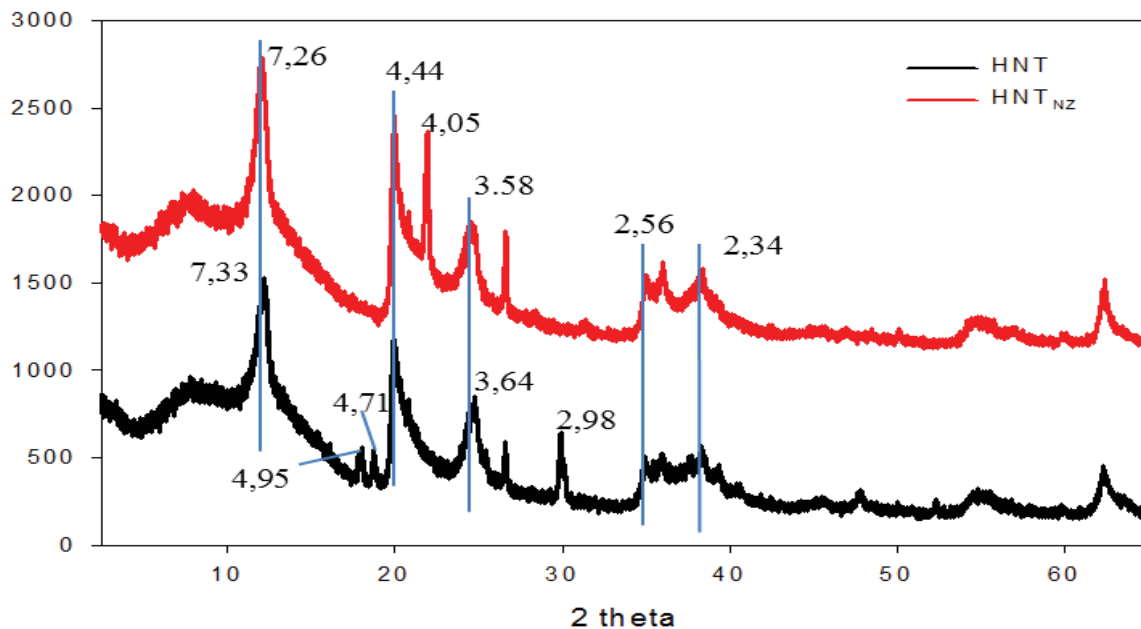


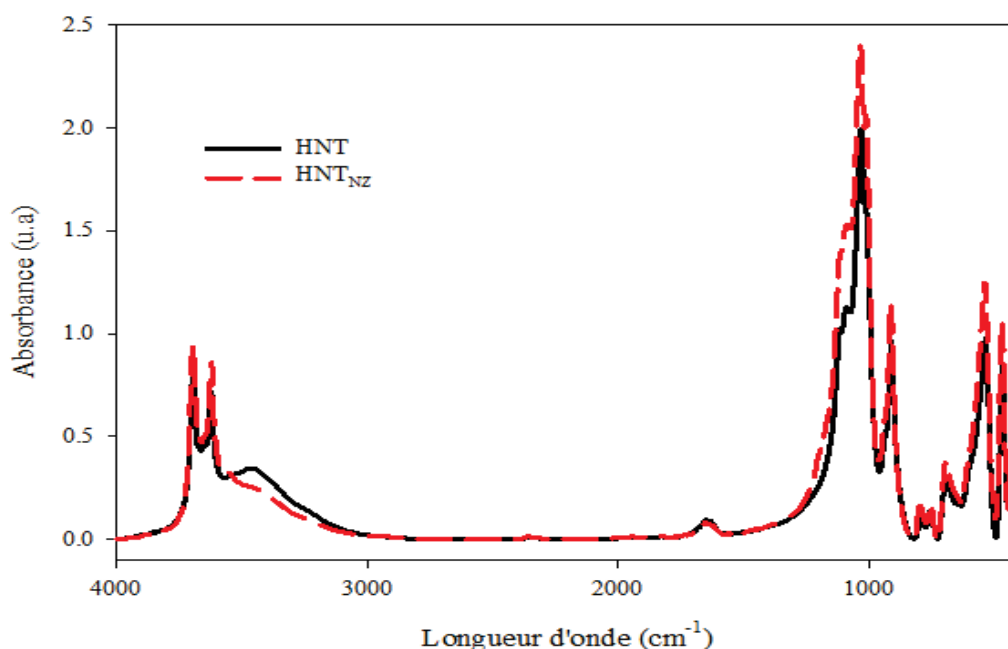
Figure III. 4 : Spectres DRX de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>

### III.1.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Figure III-5 illustre les spectres IRTF superposés de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub> enregistrés dans le domaine  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Des agrandissements de ces spectres, respectivement entre  $4000-2800 \text{ cm}^{-1}$  et  $1800-400 \text{ cm}^{-1}$  sont rapportés. L'halloysite contient deux groupes hydroxyles localisés à l'intérieur des nanotubes et à l'extérieur de ces derniers. Les bandes d'absorptions situées à  $3696$ ,  $3622$  et  $3450 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupements hydroxyles de la surface interne, à l'élongation des hydroxyles internes et aux vibrations d'élongation des O-H de l'eau, respectivement [7,12]. La bande centrée à  $1653 \text{ cm}^{-1}$

est attribuée aux vibrations de déformations des molécules  $H_2O$  adsorbées entre les feuillets enroulés. La bande d'absorption centrée à  $1119\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons Si-O, tandis que la bande intense située à  $1033\text{ cm}^{-1}$  est assimilée à l'élongation des liaisons Si-O-Si. La bande à  $912\text{ cm}^{-1}$  est due aux déformations des groupements OH liés aux aluminols de l'halloysite (Al-O-H). D'après **Yuan et al.** [13], la bande d'absorption centrée à  $798\text{ cm}^{-1}$  est assignée à l'élongation symétrique des groupements Si-O. D'après **Mellouk et al.** [7], les bandes situées à  $798$  et  $746\text{ cm}^{-1}$  représentent des bandes caractéristiques de l'halloysite. L'élongation perpendiculaire des groupements Si-O et la déformation des groupements Al-O-Si se situent à  $692$  et  $536\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [10].

Les spectres IR ne présentent aucune bande notable correspondant à de la matière organique, notamment à  $2935$ ,  $2924$ - $2855$  et  $2810\text{ cm}^{-1}$ .



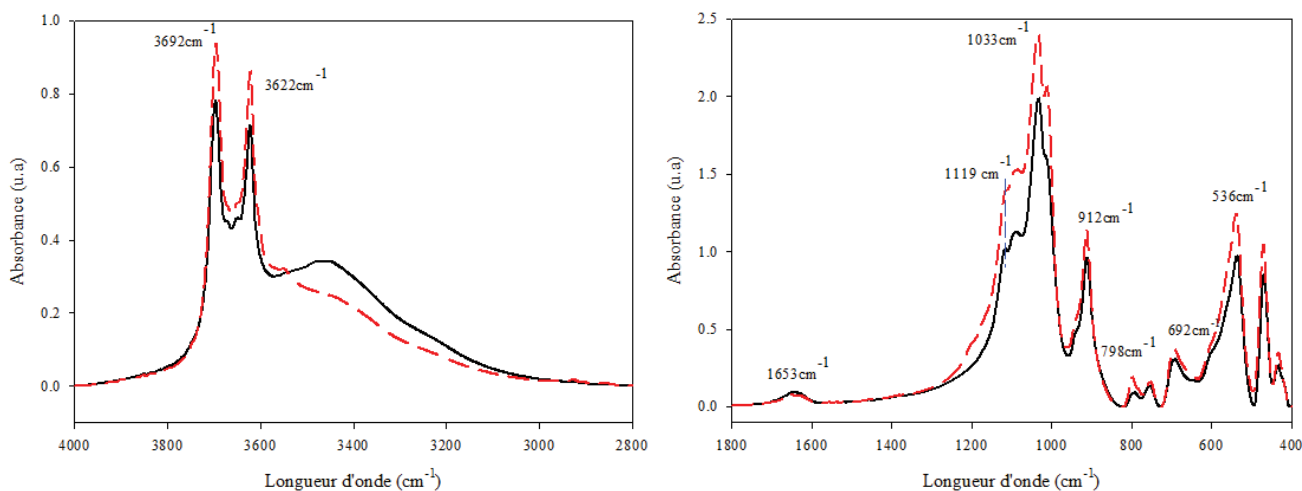


Figure III. 5: Spectres IRTF de l'HNT (en noir) et l'HNT<sub>NZ</sub> (en rouge)

### III.1.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

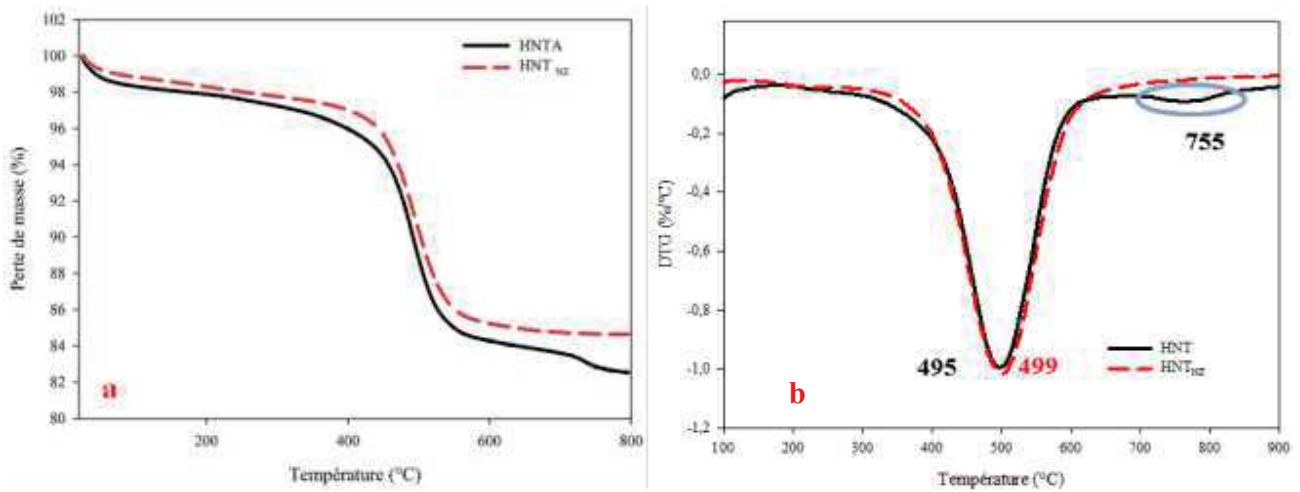
Afin d'étudier et de quantifier la perte de masse des HNTs, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectuées sur les deux argiles. La Figure III.6 (a) montre l'évolution de la masse des HNTs en fonction de la température. Le résidu mesuré pour les deux HNTs est d'environ 82,2% (-17,8%) et 84,65 % (-15,35) pour l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>, respectivement. Comme on peut le constater, la perte de masse est plus importante pour l'HNT que pour l'HNT<sub>NZ</sub>. Les deux halloysites présentent une première perte de masse à partir de 50 °C jusqu'à 250 °C liée au départ de l'eau hygroscopique, située entre les feuillets de l'halloysite. L'essentiel de la perte de masse due à la déshydroxylation [14,15] est enregistré aux environs de 300 - 700 °C . Cette déshydroxylation se déroule selon la réaction suivante :



Au-delà de 800 °C, la masse de l'HNT continue à diminuer. Cette perte est probablement due à la décomposition de la fraction de carbonate de calcium déterminée auparavant par fluorescence X et DRX, selon la réaction suivante :

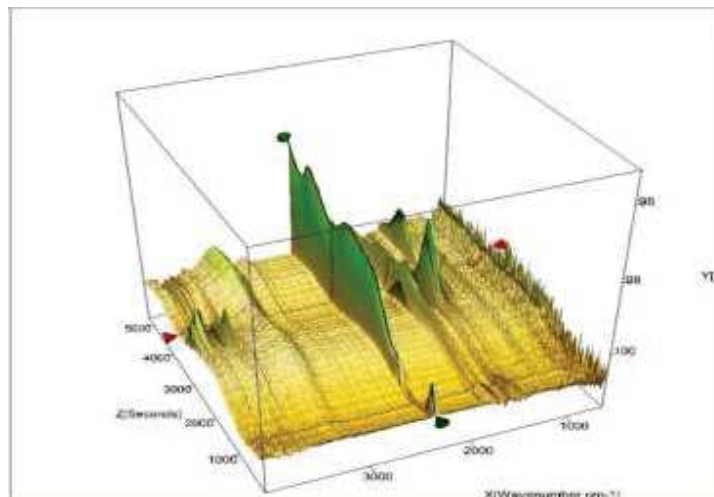


Comme illustrée sur les courbes DTG (Figure III.6.b), la perte de masse due à la déshydroxylation atteint son maximum à 495 °C et 499 °C pour l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>, respectivement. Ces températures montrent la bonne stabilité thermique de ces deux HNTs. Un pic endothermique aux alentours de 755 °C est enregistré pour l'HNT et qui correspond à la carbonatation observée par ATG.



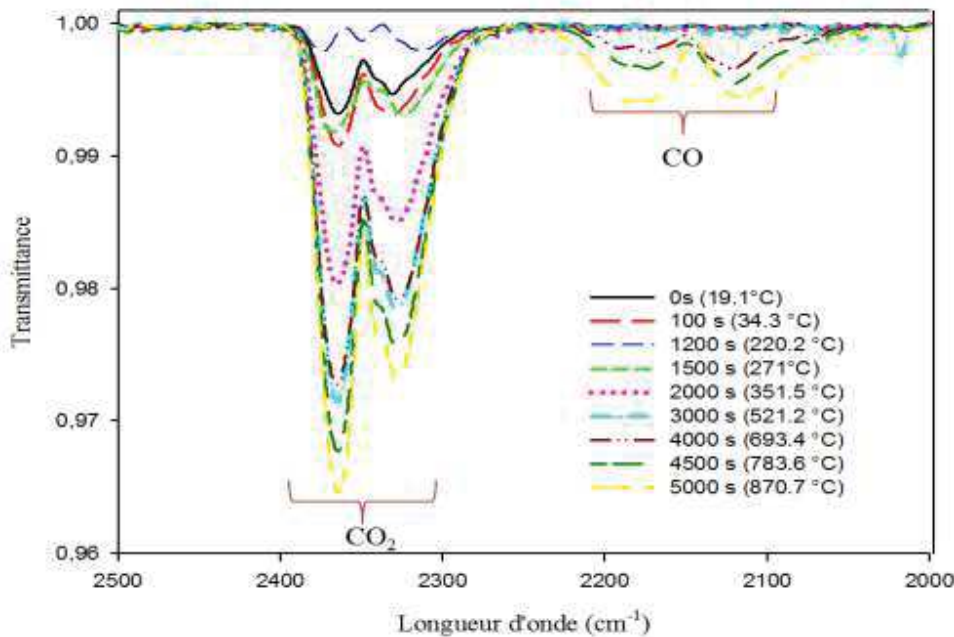
**Figure III. 6:** Courbes thermogravimétriques des deux HNTs

Afin d'analyser les effluents gazeux émis pendant la dégradation de l'HNT et de déterminer la nature des produits décomposés aux alentours de 755 °C, une analyse ATG couplée à une cellule d'analyse de gaz par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATG-IRTF) a été utilisée. Cette technique nous a permis le suivi, en fonction de la température, de la composition des effluents gazeux dégagés dans le four ATG et le diagramme en 3 dimensions correspondant est présenté en Figure III.7. Les axes X, Y et Z correspondent respectivement à la longueur d'onde, la transmittance et le temps. Il est à noter que les produits volatils sont dégagés avec une intensité maximale dans l'intervalle de temps entre 3000 s et 5000 s correspondant aux températures de 521 °C et 870,7 °C.



**Figure III. 7:** Spectre IRTF 3D des effluents gazeux de l'HNT

Les spectres IRTF enregistrés en fonction du temps sont portés sur la Figure III.8. On observe l'émission de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de monoxyde de carbone (CO) en fonction du temps et de la température pour atteindre des valeurs maximales à partir de  $521,2\text{ }^\circ\text{C}$ . Les bandes d'absorption attribuables à ces deux composés sont centrés à  $2364\text{ cm}^{-1}$  et  $2328\text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{CO}_2$  et à  $2179\text{ cm}^{-1}$  et  $2114\text{ cm}^{-1}$  pour le CO. À  $870\text{ }^\circ\text{C}$  il reste encore du  $\text{CO}_2$  et du CO dans les effluents gazeux et l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption indique que l'HNT continue à se décomposer. Ces résultats sont cohérents avec la courbe ATG de cette argile.



**Figure III. 8 :** Spectre IRTF des effluents gazeux de l'HNT à différentes températures

**En conclusion,** on peut dire que l'ensemble des analyses effectuées pour la caractérisation des deux HNTs a permis de donner des informations pertinentes et sur la possibilité de l'incorporation des halloysites dans une matrice biodégradable. Les analyses granulométriques et MEB ont montré que les deux charges présentent une morphologie tubulaire avec la présence de larges agrégats (particules primaires) de diamètres atteignant plusieurs dizaines de micromètre. La surface spécifique de l'HNT est considérablement supérieure à celle de l'HNT<sub>NZ</sub> ce qui peut favoriser les interactions physico-chimiques entre la matrice et l'HNT. Les analyses chimiques (XRF) et minéralogiques (DRX) ont révélé que les deux HNTs sont majoritairement constituées d'aluminosilicates (halloysite) avec la présence de certaines d'impuretés comme le quartz qui est présent en forte teneur dans l'HNT<sub>NZ</sub>. La calcite est détectée dans l'HNT.

**Partie III.2. II Élaboration et caractérisation de nanobiocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub>**

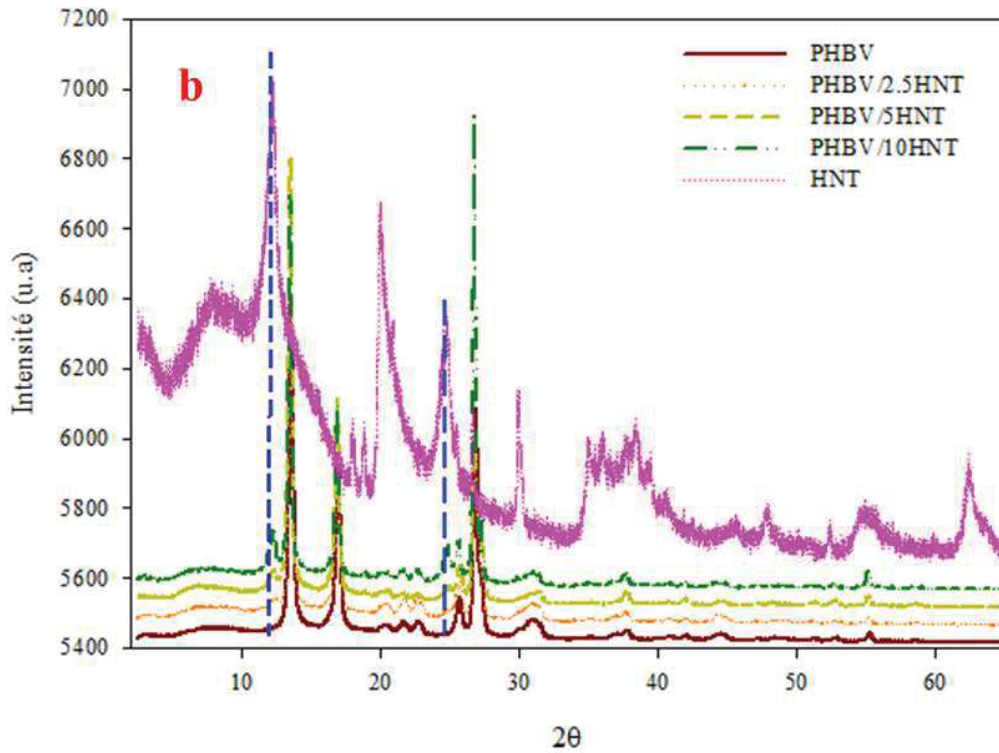
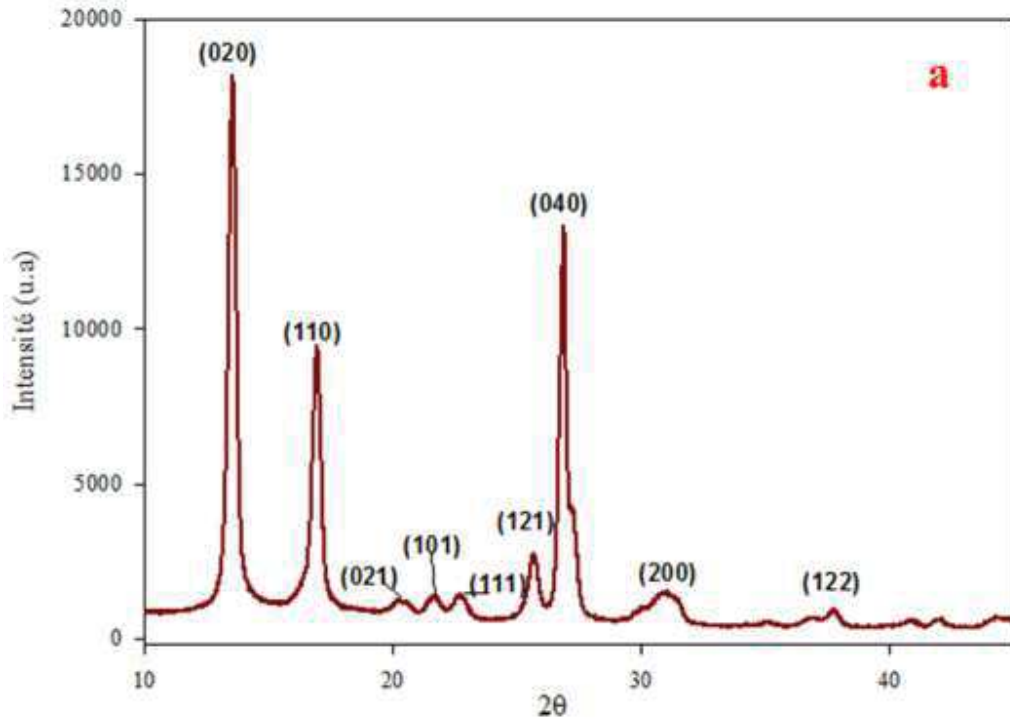
Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de l'incorporation de l'halloysite algérienne (HNT) dans une matrice biodégradable (PHBV) à différentes concentrations (2,5, 5 et 10 % en masse) et leur comparaison avec le PHBV vierge et avec les systèmes PHBV/HNT<sub>NZ</sub> élaborés dans les mêmes conditions. La réalisation des nanocomposites est essentiellement effectuée dans une mini-extrudeuse.

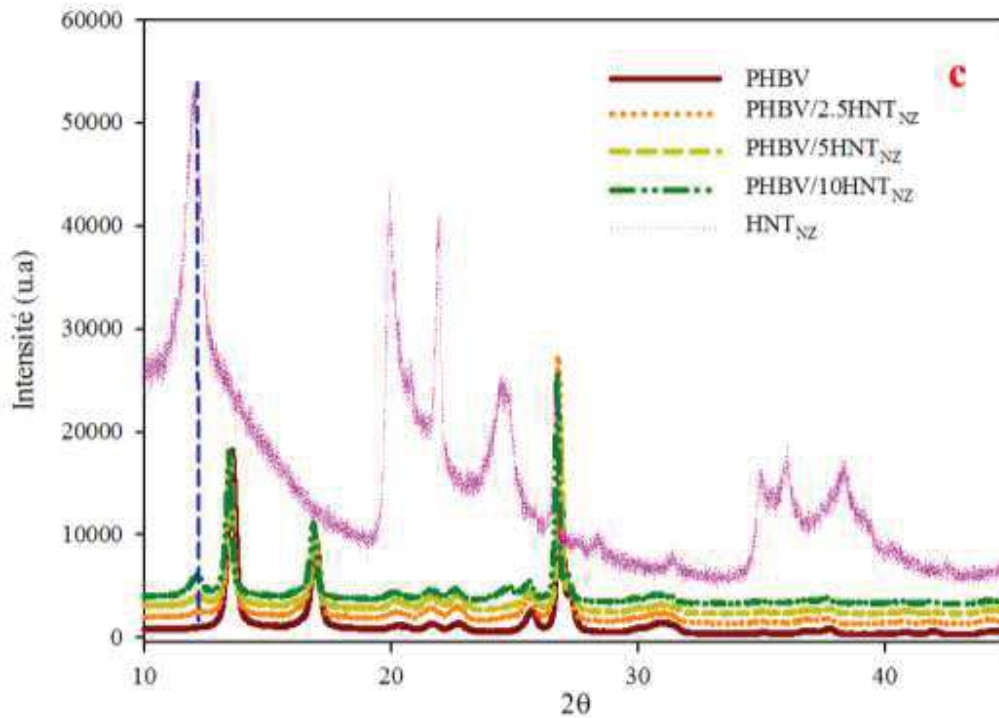
Dans un premier temps, la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV est analysée par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à balayage en mode transmission (STEM). Ensuite, les propriétés thermiques ont été évaluées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG). De plus, les propriétés mécaniques et viscoélastiques des nanobiocomposites PHBV/HNT préparés dans une extrudeuse baxis ont été déterminées. Enfin la réaction au feu des nanobiocomposites a été étudiée.

**III.2.1. Diffraction des rayons X**

Les Figures III.9 (a) (b) et (c) comparent les spectres de DRX du PHBV, d'HNT, d'HNT<sub>NZ</sub> et des nanocomposites PHBV/HNTs aux différents taux de charges de 2,5, 5 et 10% en masse. On constate que le diagramme DRX du PHBV (Figure III.9a) montre trois pics intenses, situés à  $2\theta = 13,5^\circ$  (6,55 Å) et  $17^\circ$  (5,59 Å) qui correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique [16,17]. D'autres pics de faible intensité sont également enregistrés aux angles  $2\theta = 20,65^\circ$  (4,3 Å),  $21,63^\circ$  (4,11 Å),  $22,7^\circ$  (3,9 Å),  $25,7^\circ$  (3,46 Å),  $26,9^\circ$  (3,31 Å),  $31^\circ$  (2,88 Å) et  $37,4^\circ$  (2,4 Å) correspondant aux plans (021), (101)(101), (111), (121), (040), (200) et (122), respectivement [18]. Les spectres DRX des nanocomposites PHBV/HNT (Figure III.9b) et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> (Figure III.9c) confrontés au spectre du PHBV vierge et de l'halloysite montrent clairement la présence des pics caractéristiques du PHBV. La position de ces pics reste inchangée par rapport à ceux du PHBV vierge ce qui indique qu'il n'y pas eu de changements dans la structure cristalline de ce dernier. Les mêmes résultats ont été observés par Carli et al.[6]. Les pics caractéristiques des HNTs qui sont centrés à  $2\theta=12,13^\circ$  (7,33 Å) et  $2\theta=12,06^\circ$  (7,26 Å) pour l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub>, respectivement, et correspondant au plan 001 d'une halloysite déshydratée sont aussi visibles dans les spectres DRX des nanobiocomposites. En revanche, la position de ces pics et la distance interbasale des HNTs déterminée d'après la loi de Bragg restent inchangées dans les nanobiocomposites PHBV/HNTs. Ceci confirme que la structure obtenue n'est pas une structure intercalée ou exfoliée. Ces résultats sont cohérents avec ceux observés par Liu et al. [19–21].







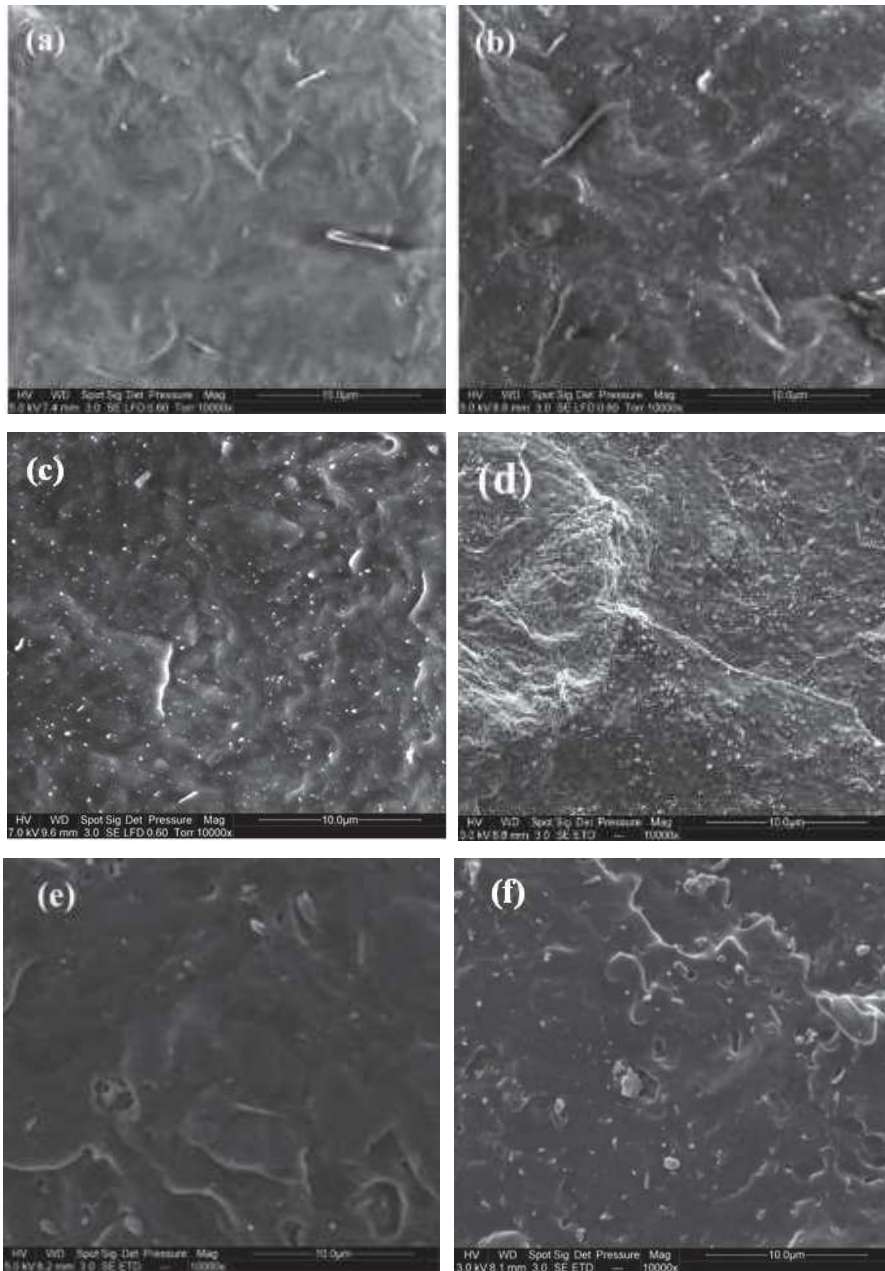
**Figure III. 9:** Spectres DRX (a) du PHBV des nanocomposites (b) PHBV/HNT et (c) PHBV/HNT<sub>NZ</sub>

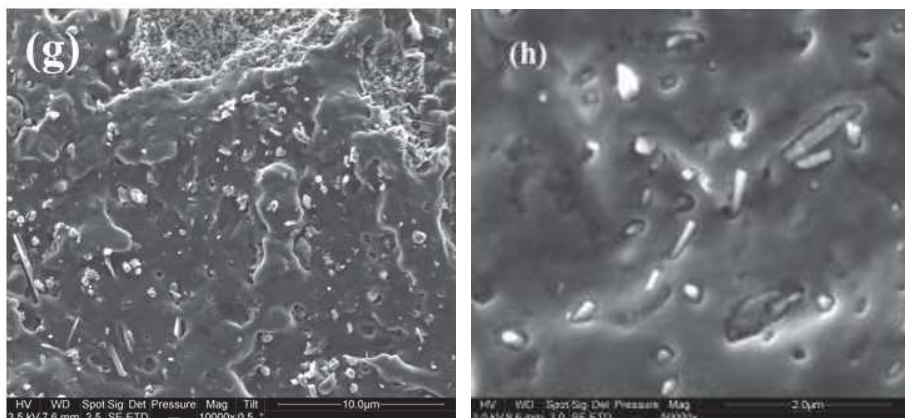
### III.2.2. Étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La dispersion des nanotubes dans la matrice PHBV a été appréciée par microscopie électronique à balayage de faciès de rupture de nos matériaux. Le PHBV (Figure III.10a) présente une surface irrégulière en raison de sa surface cristalline. La présence de petites inclusions résulte de la présence d'agents nucléants (des nitrures de bore). Les nanocomposites PHBV/HNTs à 2,5 et 5% en masse (Figure III.10 ; b, c, e et f), présentent une dispersion homogène et une individualisation des nanotubes dans la matrice PHBV et cela indépendamment de la nature de la charge. Néanmoins, des agrégats ou particules primaires de tailles micrométriques sont aussi présents. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Carli et al. [6]. L'examen des clichés MEB de composites à 10% en masse d'HNT (figure III.10 : d et e) montre des agrégats ou particules primaires de nanotubes de taille micrométriques qui gardent leur cohésion dans le composite. Ainsi, la dispersion à l'échelle nanométrique des particules primaires d'HNT n'est pas réalisée pour le composite PHBV/10HNTs en raison de ces structures qui n'ont pu être réduites à l'échelle nanométrique. La figure III.10h met en évidence la faible adhésion entre le PHBV et l'HNT.

### Chapitre III

#### Caractérisation des propriétés de l'halloysite algérienne et étude de son application dans une matrice PHBV



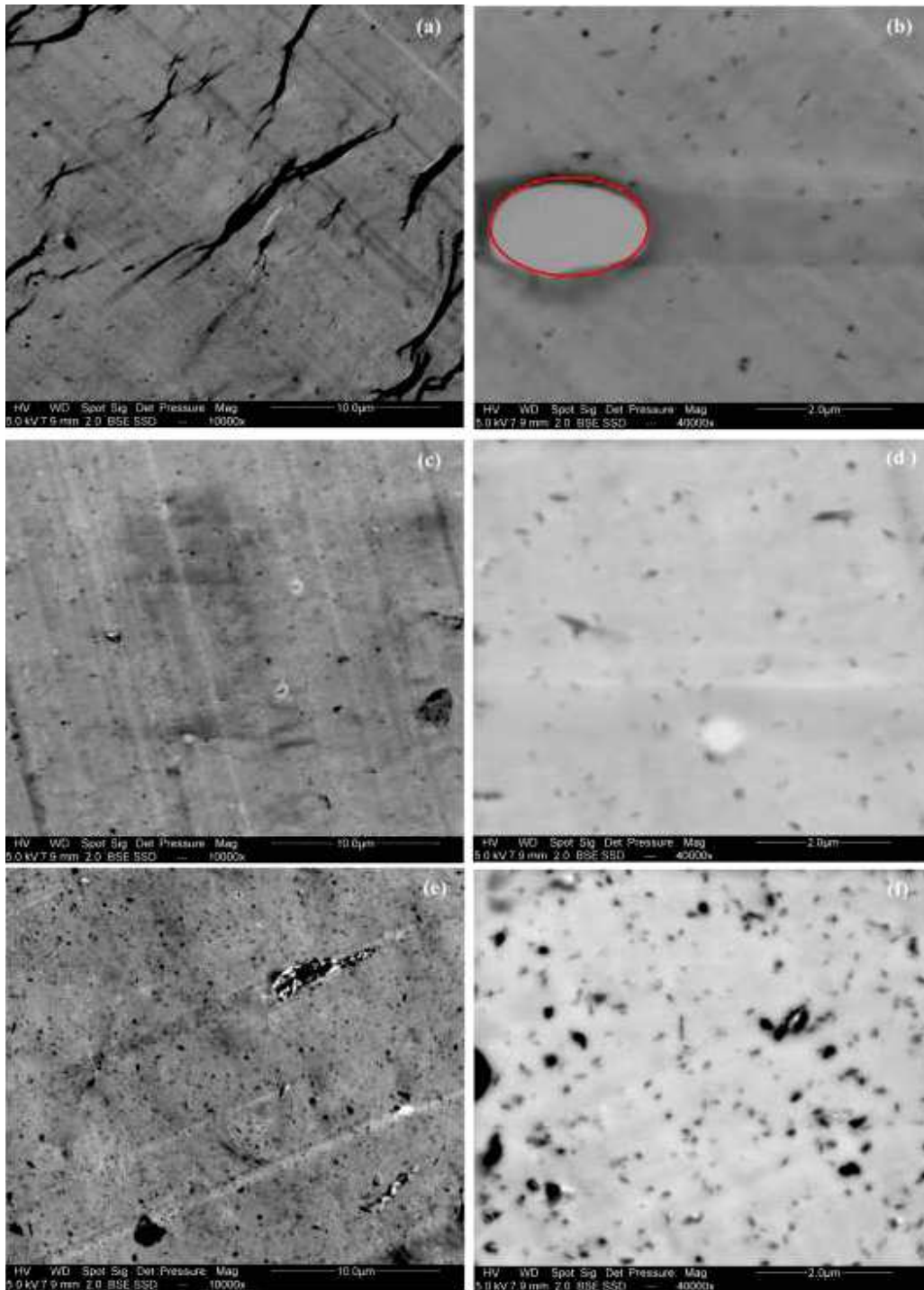


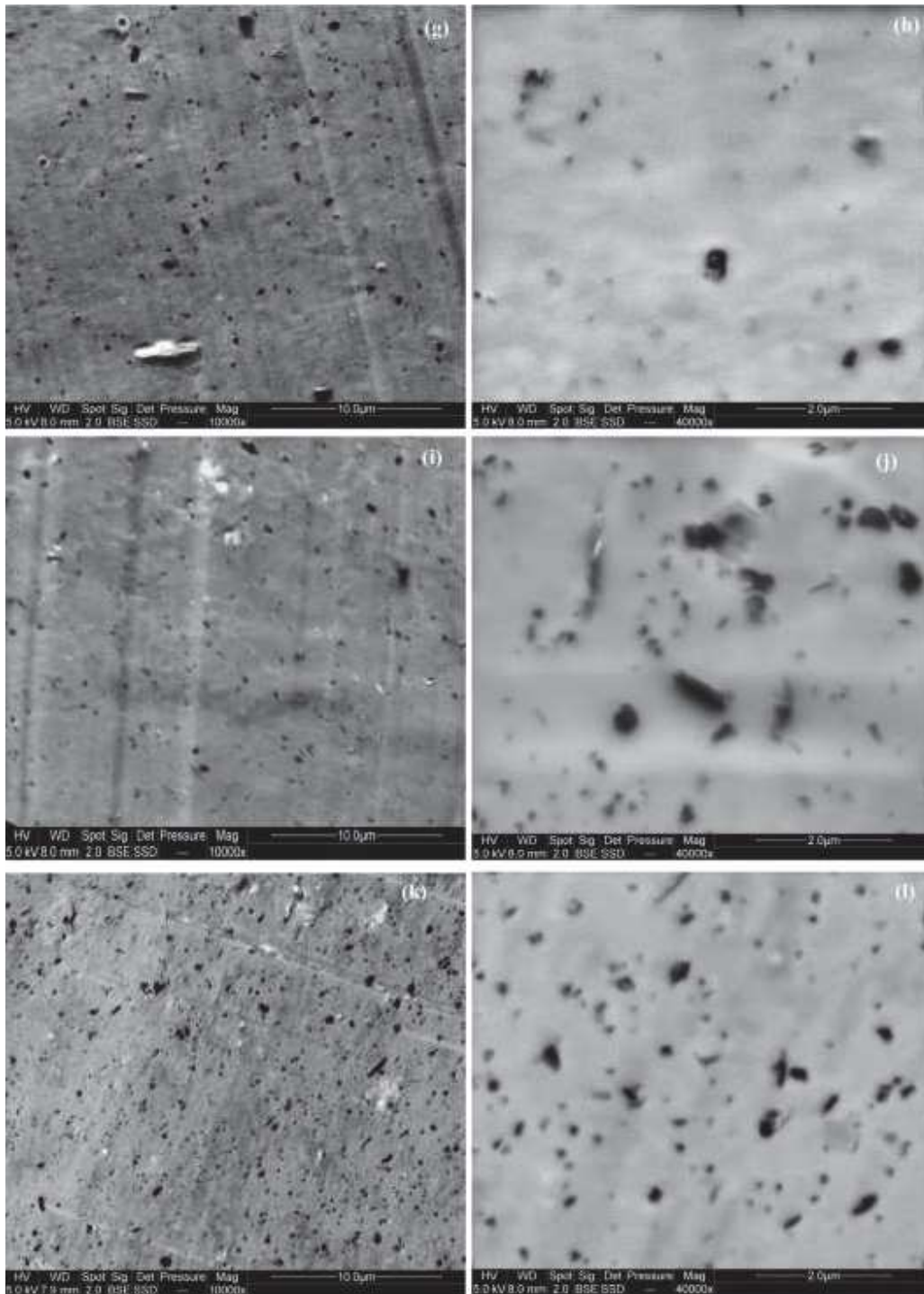
**Figure III. 10 :** Micrographies en MEB de surfaces fracturées de (a) PHBV, (b) PHBV/ 2,5HNT, (c) PHBV/5HNT, (d) PHBV/10HNT, (e) PHBV/ 2,5HNT<sub>NZ</sub>, (f) PHBV/5HNT<sub>NZ</sub> et (g) PHBV/10HNT<sub>NZ</sub>, (h) PHBV/ 2,5HNT x 50000

Les clichés de MEB ont été appuyés par des observations en microscopie électronique en mode transmission (STEM). Les images observées à grossissement de x10 000 (Figure III.11 : a, c, e, g, i, k) révèlent une présence de petites particules distribuées de manière homogène et individuelle des nanotubes d'HNT dans la matrice PHBV. Cette individualisation est bien observée à plus fort grossissement x40 000 (Figure III.11 : b, d, f, h, j, l). Cependant, quelques agrégats sont aussi observés sous forme de particules noires de quelques micromètres de diamètre, dans les nanocomposites à 5 % et 10 % en masse. La forme elliptique observée sur la figure III.11 .b est due à la dégradation du PHBV sous le faisceau d'électrons.

### Chapitre III

#### Caractérisation des propriétés de l'halloysite algérienne et étude de son application dans une matrice PHBV



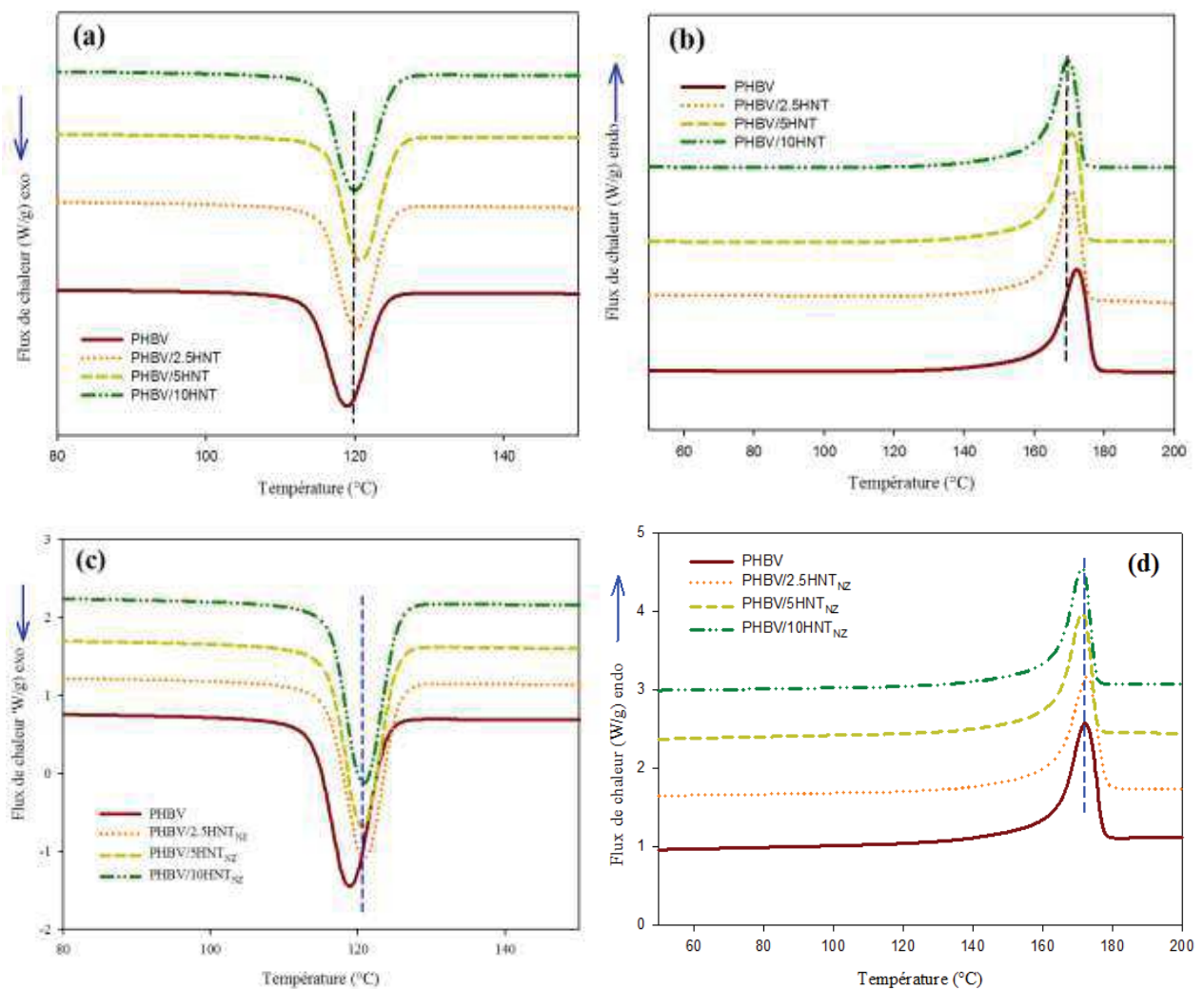


**Figure III. 11 :** Micrographies en STEM : PHBV/ 2,5HNT (a, b), PHBV/ 5HNT (c, d), PHBV/ 10HNT (e,f), PHBV/ 2,5HNT<sub>NZ</sub> (g,h), PHBV/ 5HNT<sub>NZ</sub> (i,j) et PHBV/ 10HNT<sub>NZ</sub> (k,l)

### III.2.3. Étude des propriétés thermiques des nanocomposites PHBV/HNTs

#### III.2.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La Figure III.12 présente les thermogrammes DSC enregistrés au cours du refroidissement et du deuxième chauffage pour le PHBV et les nanocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> à différents taux de charges. Le tableau III.3 rapporte les valeurs de température de fusion et de cristallisation, l'enthalpie de fusion et le taux de cristallinité ( $X_c$ ) pour ces mêmes échantillons. L'analyse des thermogrammes relatifs à la matrice PHBV vierge indique la présence d'un seul pic de fusion et de cristallisation vers 172 °C et 119,4 °C, respectivement.



**Figure III. 12 :** Thermogrammes DSC du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> aux taux de charge de 2,5, 5 et 10 % en masse : au cours du refroidissement (a,c) et au cours du deuxième chauffage (b, d), respectivement.

Les résultats du tableau III.3 et de la figure III.12 indiquent que la présence des nanotubes d'halloysite et leur nature ne semble pas modifier la température de cristallisation du PHBV qui se situe aux alentours de 120 °C [6]. La température de fusion est légèrement plus basse que celle du PHBV tandis que l'enthalpie de fusion reste inchangée. De plus, on remarque que la cristallinité des nanocomposites augmente en fonction du taux de charge. Cette augmentation est due à un effet nucléant des nanotubes d'halloysite dans la matrice PHBV. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés en littérature [6,19,22].

**Tableau III. 3 :** Résultats DSC du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNTs à différents taux de charge

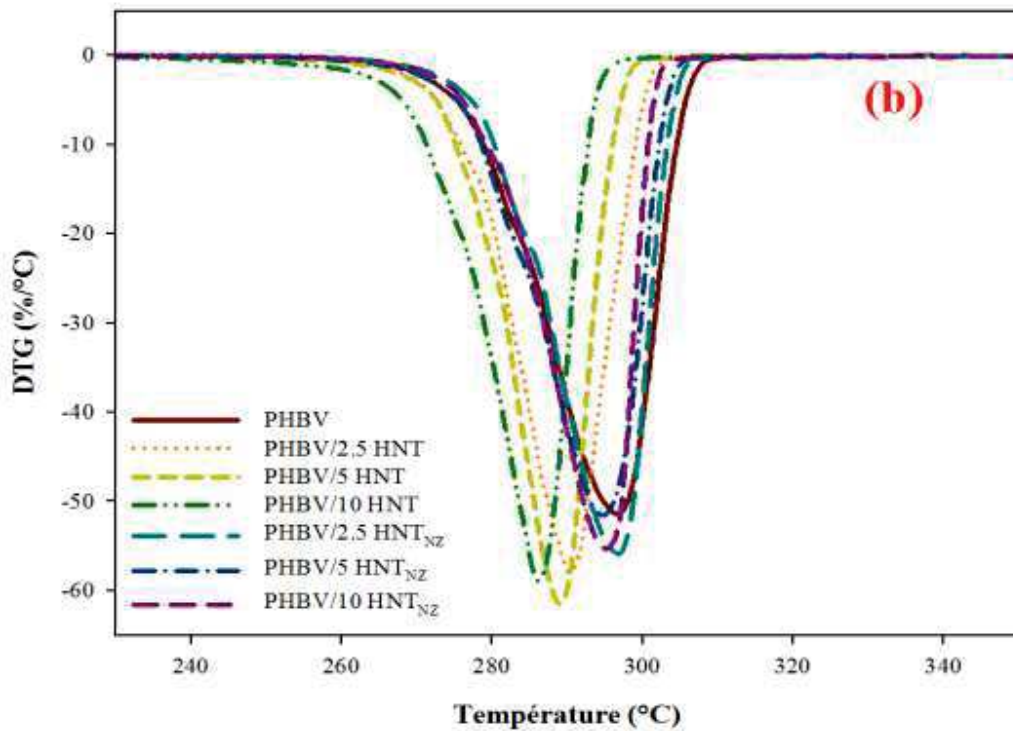
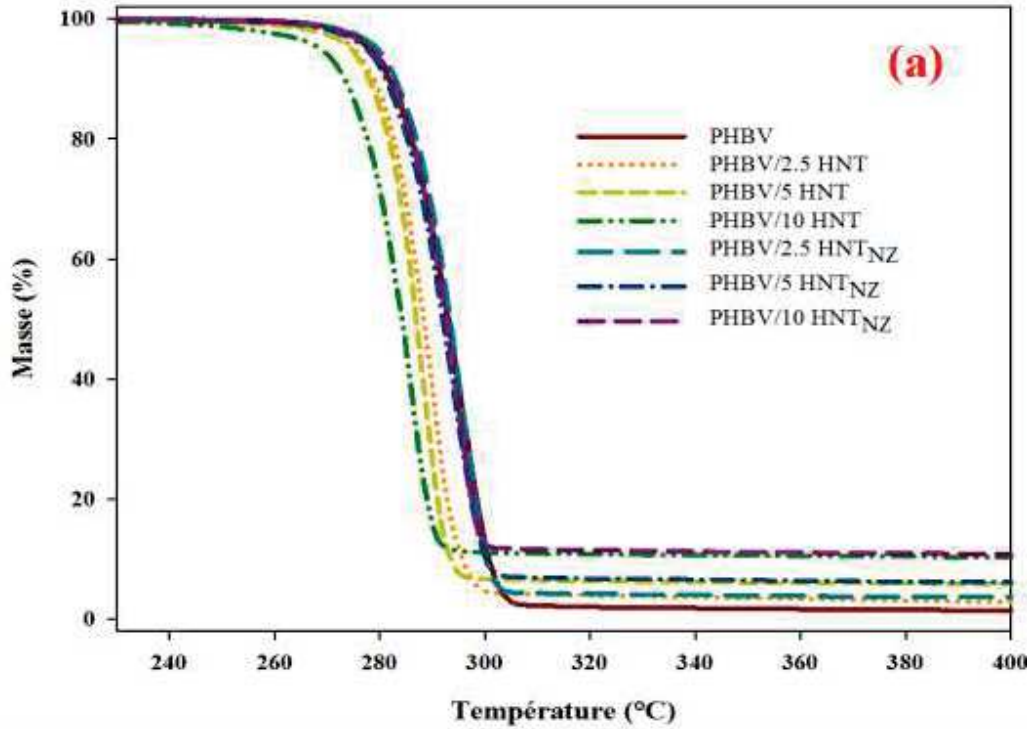
| systeme                | Taux de charge % | Tc (°C)    | Tm (°C)    | $\Delta H_m$ (J/g) | Xc (%)   |
|------------------------|------------------|------------|------------|--------------------|----------|
| PHBV                   | 0                | 119,4±0,74 | 172,1±0,05 | 85,7±0,29          | 58,7±0,2 |
| PHBV/HNT               | 2,5              | 120,1±0,01 | 171±0,52   | 85,5±0,48          | 60,1±0,3 |
|                        | 5                | 120,2±0,68 | 170,3±0,14 | 85,8±0,80          | 61,9±0,6 |
|                        | 10               | 119,8±0,32 | 169,8±0,33 | 84,9±0,91          | 64,2±0,7 |
| PHBV/HNT <sub>NZ</sub> | 2,5              | 121,2±0,48 | 172,7±1,04 | 86,0±1,73          | 60,4±1,2 |
|                        | 5                | 120,7±0,07 | 171,3±0,13 | 85,7±0,84          | 61,8±0,6 |
|                        | 10               | 120,8±0,0  | 171,1±0,0  | 84,49±0,0          | 64,2±0,0 |

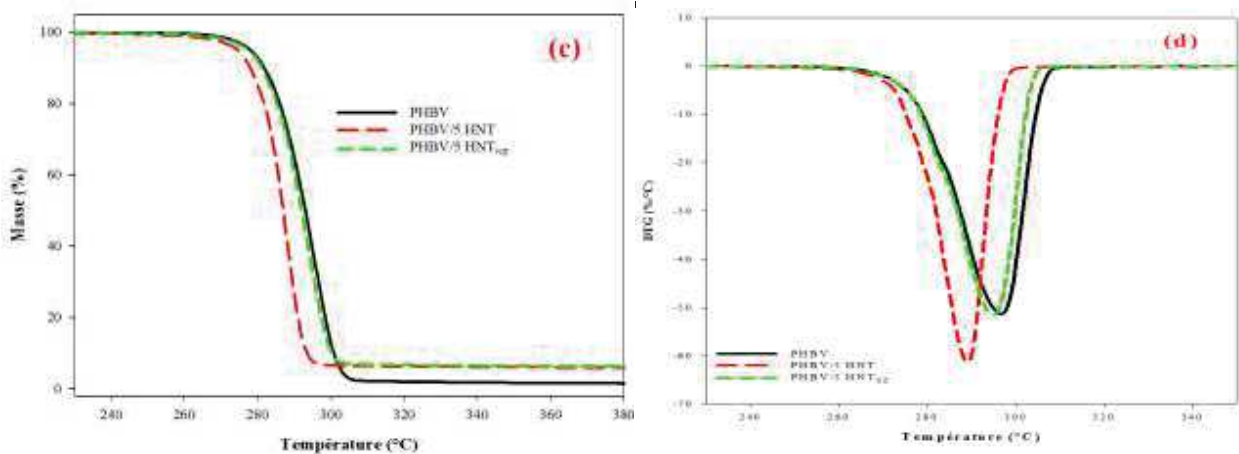
### III.2.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des nanocomposites a été examinée par ATG à 10°C/min en milieu inerte (azote). Les valeurs des températures relatives aux différentes étapes de décomposition, soit 5% et 50% de perte de masse, la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation ( $T_{dmax}$ ) et le (%) de résidu à 600 °C sont rapportées dans le tableau III.4. De plus, les thermogrammes ATG et DTG des systèmes étudiés sont présentés en figure III.13. Les résultats montrent que le PHBV subit une perte de masse en une seule étape dans l'intervalle des températures de 250 et 290 °C [23] qui est dû à la dégradation thermique par un mécanisme de scission de chaînes aléatoire [24–26]. La température du pic de la courbe DTG qui correspond à la température à laquelle on enregistre le maximum de perte de masse, donne une valeur de 296,7 °C (voir le tableau III.3). D'autre part, on constate qu'il reste environ



1,3 % de la masse initiale du PHBV à la température de 600 °C. Cette masse résiduelle correspond vraisemblablement aux agents nucléants que contient le PHBV.





**Figure III. 13:** Thermogrammes ATG (a,c), DTG (b,d) du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT et PHBV/HNT<sub>NZ</sub> aux taux de charge de 2,5, 5 et 10 % en masse.

Pour les nanocomposites PHBV/HNTs (Figure III.13a), on constate que le processus de dégradation thermique se produit également en une seule étape. La présence de 2,5 %, de 5% et de 10% en masse d'halloysite algérienne dans la matrice PHBV diminue la stabilité thermique de ce dernier. Cette diminution peut être attribuée à la forte agrégation des nanotubes et/ou au fait que l'HNT contient un fort pourcentage en soufre qui peut être un accélérateur de la dégradation thermique. Carli et al. [6] ont attribué la diminution de la stabilité thermique du PHBV en présence d'halloysite à l'eau physisorbée que l'HNT contient à la surface et entre les feuillets. Cette eau est évacuée lors de la mise en œuvre et contribue à la dégradation de la matrice. La vitesse maximale de dégradation ( $T_{max}$ ) du PHBV/2,5HNT, du PHBV/5HNT et du PHBV/10HNT est de 290,4 °C, 289,1 °C et de 286,2 °C, soit une diminution de 6,3 °C, de 7,6 °C et de 10,5 °C, respectivement. Dans le cas des nanocomposites PHBV/HNT<sub>NZ</sub>, la température de dégradation maximale (Figure III.13b) reste inchangée en fonction du taux de charge. Toutefois, la comparaison des valeurs de  $T_{50\%}$  suggère que l'incorporation de 5% et 10% en masse d'HNT<sub>NZ</sub> semble accélérer la décomposition du PHBV.

**Tableau III. 4:** Résultats ATG-DTG des systèmes étudiés

| Système                | Taux de charge (%) | T <sub>5%</sub> (°C) | T <sub>50%</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) | Residu (%) |
|------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| PHBV                   | 0                  | 278,0                | 293,0                 | 296,7                 | 1,34       |
| PHBV/HNT               | 2,5                | 275,1                | 288,4                 | 290,4                 | 3,23       |
|                        | 5                  | 274,5                | 286,9                 | 289,1                 | 5,2        |
|                        | 10                 | 268,7                | 284,2                 | 286,2                 | 9,1        |
| PHBV/HNT <sub>NZ</sub> | 2,5                | 279,5                | 293,4                 | 296,8                 | 3,3        |
|                        | 5                  | 277,4                | 286,8                 | 294,7                 | 5,4        |
|                        | 10                 | 278,5                | 284,3                 | 297,33                | 9,6        |

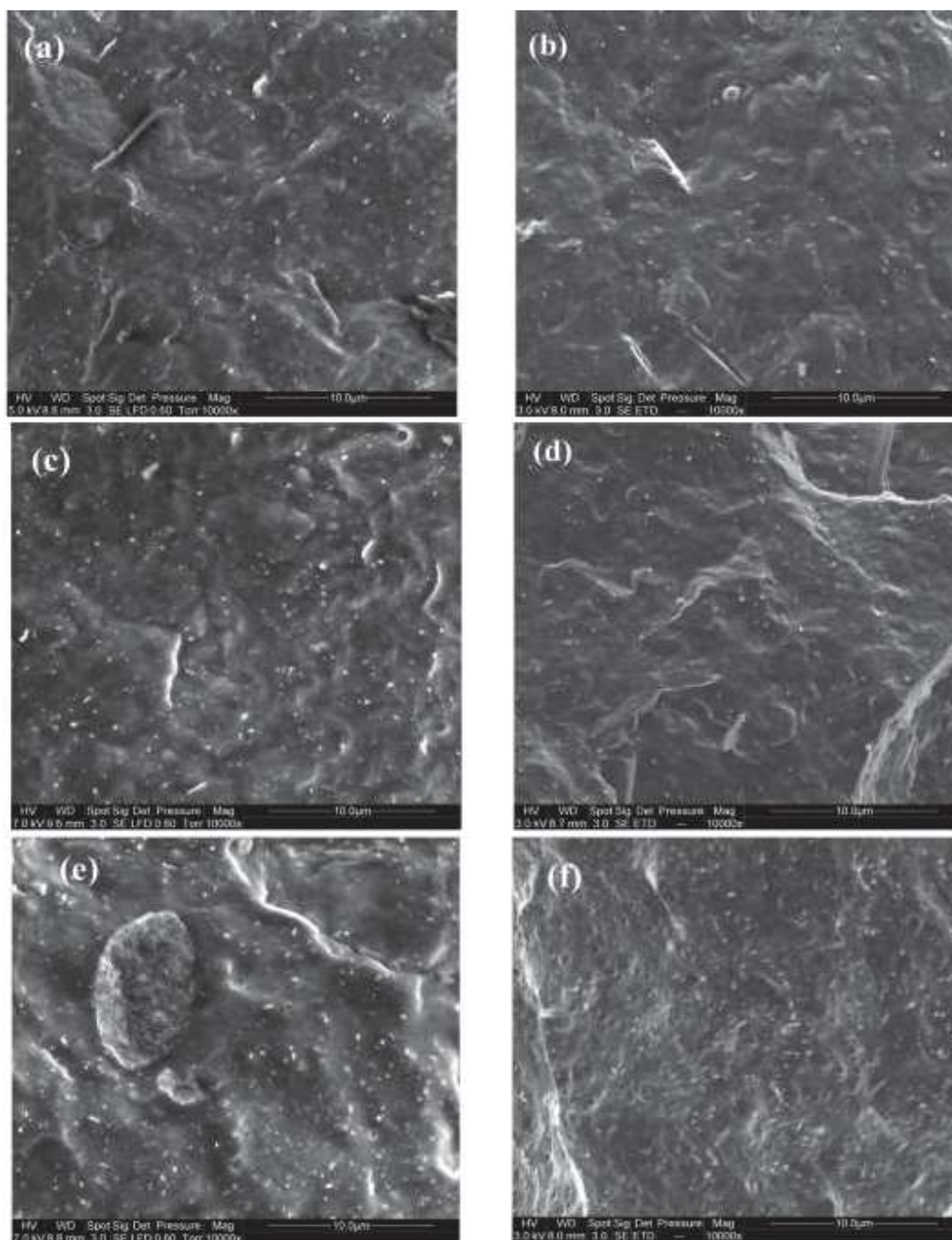
Les figures III.13(c) et (d) illustrent les courbes ATG et DTG du PHBV et des nanocomposites PHBV/5HNT et PHBV/5HNT<sub>NZ</sub>. On note clairement que l'HNT a un effet plus prononcé sur la diminution de la stabilité thermique du PHBV en comparaison avec l'HNT<sub>NZ</sub>. Ceci est dû à la composition chimique et la teneur en eau physisorbée des deux HNTs, comme déjà montré auparavant.

Dans ce qui suit, les nanocomposites PHBV/HNT aux taux de charge de 2,5 %, 5 % et 10 % en masse d'HNT ont été élaborés dans une extrudeuse bi-vis Clextral 900 puis moulés pour élaborer des éprouvettes normalisées. Les propriétés mécaniques, viscoélastiques et tenue au feu ont été déterminées. Avant d'exposer ces résultats, une étude comparative de la morphologie de ces nanocomposites élaborés dans la mini-extrudeuse et dans l'extrudeuse bi-vis ont été réalisées.

#### III.2.4. Comparaison de la morphologie :

En se basant sur la comparaison de la morphologie des nanocomposites élaborés dans la mini extrudeuse (figures III 14:a, c et e) et préparés dans l'extrudeuse bi-vis (figures III 14 : b, d et f), on note qu'une bonne dispersion est obtenue en ajoutant 2,5 et 5 % en masse pour les nanocomposites élaborés selon les deux procédés avec la présence de quelques agrégats de petite taille. L'incorporation de 10 % en masse d'HNT provoque la formation d'agrégats de grande taille dans les mélanges PHBV/HNT préparés dans les deux cas (figure III.14.e).

En effet, un cisaillement important dans l'extrudeuse bi-vis n'a pas permis de rompre les particules microniques d'HNT agrégées. L'adhésion interfaciale entre la charge polaire et la matrice apolaire reste également très faible.



**Figure III. 14:** Micrographies en MEB de surface fracturée du PHBV/HNT à 2,5, 5 et 10 % en masse préparés dans le microcompoundeur (a, c et e) et dans l'extrudeuse bisvis (b, d et f), respectivement.

### III.2.5. Étude des propriétés viscoélastiques des nanobiocomposites PHBV/HNT élaborés dans l'extrudeuse bi-vis

L'évolution des propriétés viscoélastiques telles que le module de conservation ( $E'$ ) et le facteur de perte ( $\tan \delta$ ) du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT aux taux de charge de 2,5, 5 et

10% en masse, en fonction de la température dans l'intervalle [-20 - 100°C] est illustrée en figure III.15a et b, respectivement.

Il est clairement observé (figure III.15a) que les nanocomposites présentent un comportement très proche de celui du PHBV vierge et qui est assez classique : un plateau vitreux jusqu'à environ 15 °C (Figure III.16a) puis d'une transition vitreuse au cours de laquelle le comportement visqueux devient prédominant, si bien que  $tg(\delta)$  admet un maximum à  $T_g$  (figure III.15b). Les résultats montrent que la présence de l'HNT à 2, 5% en masse n'a pas d'effet significatif sur le module de conservation dans la gamme de température étudiée. Cependant, une légère augmentation du module est enregistrée avec l'ajout de 5 et 10 % en masse d'HNT. En ajoutant l'HNT à une matrice, cette dernière joue donc un rôle de renfort [27,28], ce qui n'est pas le cas de l'halloysite algérienne. D'après la figure III.15b, la température de transition vitreuse est de l'ordre de 30 °C pour toutes les formulations. Cette valeur est donc supérieure à la valeur mesurée par DSC. Cette différence peut s'expliquer par la dépendance en fréquence des résultats de DMA et par une inertie thermique plus importante en DMA qu'en DSC. L'intensité de tangente delta (Figure III.15b) des nanocomposites PHBV/2,5HNT et PHBV/10HNT reste identique à celle du PHBV pur alors que celle du PHBV/5HNT est supérieure. Cela peut s'expliquer par l'absence d'interactions entre la charge et la matrice et la faible adhésion interfaciale qui ont été mises en évidence par MEB.

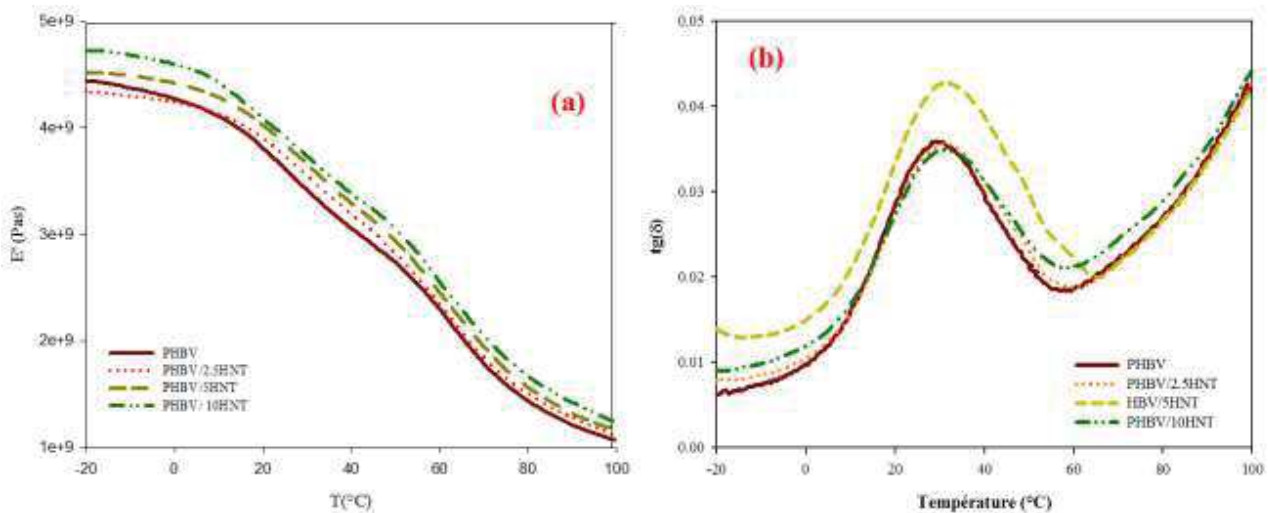


Figure III. 15: Evolution du module de conservation (a) et de  $tg(\delta)$  (b) en fonction de la température du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

### III.2.6. Étude des propriétés mécaniques des nanocomposites PHBV/HNT

Les propriétés mécaniques en traction (contrainte et allongement à la rupture, et module d'Young) du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT à différents taux de charges 2,5, 5 et 10 % sont rapportés dans le tableau III.5.

**Tableau III. 5 :** Valeurs du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

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

Le PHBV vierge se caractérise par un module d'Young de 3300 MPa, une contrainte à la rupture de 32 MPa et d'un allongement à la rupture de 1,9 %. L'ajout de l'HNT induit une légère augmentation du module d'Young en fonction du taux de charge. En effet, l'incorporation de 5% en masse d'HNT augmente de 10% le module d'Young du PHBV. Des résultats similaires ont été relatés par plusieurs auteurs [14,24,27] pour des systèmes PHBV/argiles. L'amélioration du module d'Young avec l'incorporation de la nanocharge est dû à la présence d'une phase rigide dispersée à l'échelle nanométrique qui confère une grande rigidité à la matrice polymère [32]. D'après ces résultats, on ne constate pas d'évolution significative de la contrainte à la rupture. Par ailleurs, une diminution de 5%, de 16% et de 26% de l'allongement à la rupture est notée pour les nanocomposites PHBV/2,5HNT, PHBV/5HNT et PHBV/10HNT, respectivement. Le polymère devient alors plus fragile. Cette fragilité est probablement dû aux faibles interactions entre la charge et la matrice, comme ça été précédemment montré par MEB. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [31,33]. **Bruzaud et al.**[30] ont attribué cette diminution de l'allongement à la rupture à l'altération de la déformation plastique du polymère en présence de la charge.

### III.2.7. Réaction au feu observée par cône calorimètre

Le cône calorimètre permet de mesurer le débit calorifique (ou Heat Release Rate (HRR)), le pic du flux calorifique (ou Peak of Heat Release Rate (pHRR)), la chaleur totale dégagée au cours de la mesure (ou Total Heat Release (THR)), le temps d'ignition (TTI) et la masse de de l'échantillon au cours de l'essai et celle du résidu final. L'ensemble de ces paramètres sont portés sur le tableau III.6. Les courbes HRR et perte de masse des formulations étudiées sont présentées sur la figure III.16. Le PHBV est un matériau qui brûle entièrement sans produire de charbonnement et la quantité de résidu est donc nulle. Le temps d'ignition ou TTI qui est de 26 s pour le PHBV vierge reste inchangé pour les nanocomposites PHBV/HNT à différents taux d'HNT.

**Tableau III. 6:** Résultats au cône calorimètre pour le PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

|             | pHRR (kW/m <sup>2</sup> ) | TTI (s)   | THR (MJ/m <sup>2</sup> ) | Masse du résidu (%) |
|-------------|---------------------------|-----------|--------------------------|---------------------|
| PHBV        | 806 ± 25,7                | 26 ± 2,1  | 114 ± 0,02               | 0 ± 0               |
| PHBV/2,5HNT | 755,2 ± 12                | 26 ± 1,41 | 109,6 ± 0.9              | 4,02 ± 0,3          |
| PHBV/5HNT   | 750,9 ± 6,5               | 26 ± 1,41 | 109,9 ± 0,3              | 5,2 ± 0,2           |
| PHBV/10HNT  | 614,6 ± 1,4               | 26 ± 1,41 | 105 ± 0,2                | 9,4 ± 0,8           |

Le THR est de 114 MJ/m<sup>2</sup> pour le PHBV. La diminution du THR n'est notable qu'au taux de charge de 10 % (-8 % par rapport au PHBV vierge). La figure III.16 montre que l'incorporation de la charge diminue la valeur l'HRR du PHBV. Le pHRR du PHBV est de 806 kW/m<sup>2</sup> et atteint 614,6 kW/m<sup>2</sup> pour le nanocomposite PHBV/10HNT, soit une diminution de 24 %.

Les valeurs des résidus des trois compositions à base d'HNT montrent que ces derniers correspondent uniquement à la phase inorganique d'HNT étant donnée l'absence totale de charbonnement

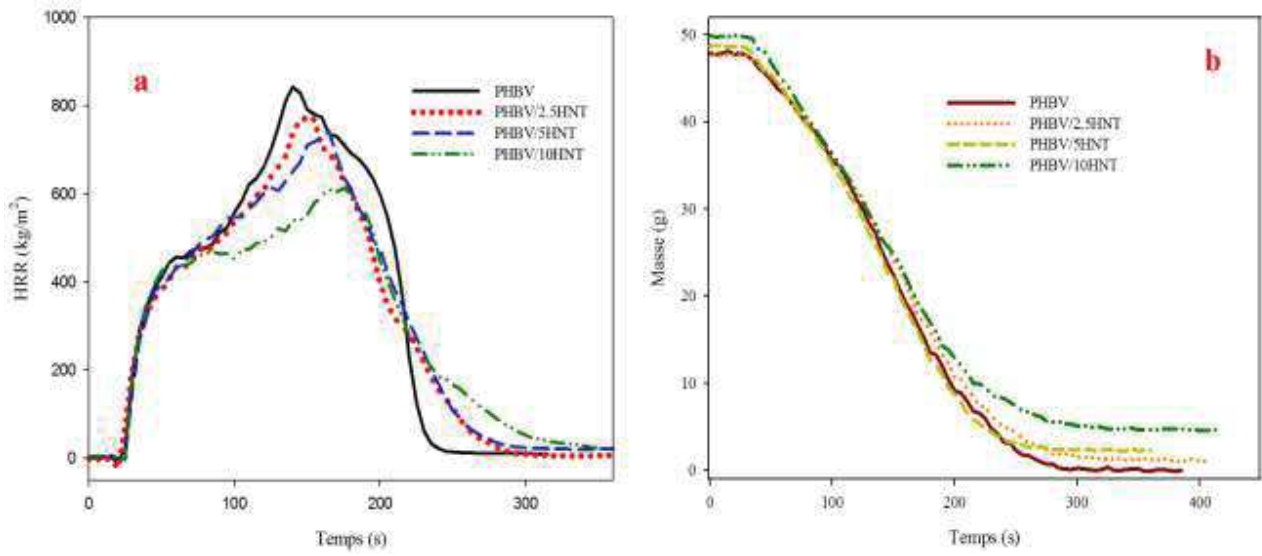


Figure III. 16: Courbes HRR et de pertes de masse des nanocomposites PHBV/HNT



#### Conclusions

Le travail réalisé traite de la caractérisation physico-chimique de l'halloysite algérienne (HNT) en comparaison avec une halloysite commerciale d'Imerys (HNT<sub>NZ</sub>). La surface spécifique de l'HNT est considérablement supérieure à celle de l'HNT<sub>NZ</sub>, ce qui peut favoriser les interactions physico-chimiques entre la matrice et l'HNT. Les analyses chimiques (XRF) et minéralogiques (DRX) ont révélé la présence de certaines impuretés comme le quartz, la calcite et la cristobalite.

La deuxième partie du travail a permis de préparer des nanobiocomposites PHBV/HNTs à différents taux de charges par voie fondue en utilisant une mini extrudeuse et une extrudeuse baxis. La morphologie des échantillons obtenus dans la mini-extrudeuse indique que la dispersion des nanotubes d'argile dans la matrice PHBV est relativement homogène pour les formulations à 2,5 et 5 % d'HNT. Cette morphologie est mise en évidence par STEM. En revanche, la dispersion à l'échelle nanométrique des particules primaires d'HNT n'est pas obtenue pour le composite PHBV/10HNTs. Les résultats DSC indiquent que la nature de l'HNT et le taux de cette dernière n'ont pas d'effet sur les températures de cristallisation et de fusion des nanocomposites. Une légère augmentation du taux de cristallinité est enregistrée mettant en évidence l'effet nucléant de cette charge. L'ensemble des nanobiocomposites PHBV/HNT<sub>NZ</sub> ne montre pas une amélioration significative de la stabilité thermique alors que l'ajout de l'HNT semble accélérer la dégradation thermique du PHBV. La comparaison de la morphologie des nanocomposites PHBV/HNT élaborés à la mini extrudeuse et à l'extrudeuse baxis montre qu'un taux de cisaillement élevé n'améliore pas la dispersion des charges dans la matrice. L'analyse des propriétés mécaniques et viscoélastiques montrent une amélioration du Module d'Young et de conservation en fonction du taux d'HNT. Les résultats au cône calorimètre mettent en évidence l'efficacité de l'HNT à diminuer le HRR et le THR pour des taux de charge importants.

**Références bibliographiques**

- [1] Du M, Guo B, Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on polypropylene. *Eur Polym J* 2006;42:1362–1369.
- [2] Raquez J, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2013;38:1504–42.
- [3] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MNA, Bakar AA. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2010;48:405–13.
- [4] Carli LN, Daitx TS, Guégan R, Giovanela M, Crespo JS, Mauler RS. Biopolymer nanocomposites based on poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) reinforced by a non-ionic organoclay. *Polym Int* 2014.
- [5] Daitx TS, Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. *Appl Clay Sci* 2015;115:157–64.
- [6] Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. 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* 2011;42:1601–8.
- [7] Mellouk S, Cherifi S, Sassi M, Marouf-Khelifa K, Bengueddach A, Schott J, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Appl Clay Sci* 2009;44:230–6.
- [8] Kadi S, Lellou S, Marouf-Khelifa K, Schott J, Gener-Batonneau I, Khelifa A. Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;158:47–54.
- [9] Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Appl Clay Sci* 2013;74:47–57.
- [10] Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Appl Clay Sci* 2013;74:47–57.
- [11] Wang Q, Zhang J, Zheng Y, Wang A. Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2013;113C:51–8.
- [12] Pal P, Kundu MK, Malas A, Das CK. Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar-nonpolar hybrid system. *J Appl Polym Sci* 2014;131
- [13] Yuan P, Southon PD, Liu Z, Green MER, Hook JM, Antill SJ, Functionalization of halloysite

- clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *J Phys Chem C* 2008;112:15742–51.
- [14] Horváth E, Kristóf J, Kurdi R, Makó É, Khunová V. Study of urea intercalation into halloysite by thermoanalytical and spectroscopic techniques. *J Therm Anal Calorim* 2011;105:53–9.
- [15] Belkassa K, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Comparot JD, Khelifa A. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;421:26–33.
- [16] Miao L, Qiu Z, Yang W, Ikehara T. Fully biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* 2008;68:446–57.
- [17] Škrbić Z, Divjaković V. Temperature influence on changes of parameters of the unit cell of biopolymer PHB. *Polymer* 1996;37:505–7.
- [18] Owen AJ, Heinzl J, Ž. Škrbić, Divjaković V. Crystallization and melting behaviour of PHB and PHB/HV copolymer. *Polymer*. 1992;33:1563–7.
- [19] Liu M, Zhang Y, Zhou C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl Clay Sci* 2013;75-76:52–9.
- [20] Dong Y, Bickford T, Haroosh HJ, Lau K-T, Takagi H. Multi-response analysis in the material characterisation of electrospun poly (lactic acid)/halloysite nanotube composite fibres based on Taguchi design of experiments: fibre diameter, non-intercalation and nucleation effects. *Appl Phys A* 2013;112:747–57.
- [21] Schmitt H, Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P. Preparation and properties of novel melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites. *Carbohydr Polym* 2012;89:920–7.
- [22] Oburoğlu N, Ercan N, Durmus A, Kaşgöz A. Effects of Halloysite Nanotube on the Mechanical Properties and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Terephthalate) (PBT). *J Macromol Sci Part B* 2012;51:860–79.
- [23] Wang S, Song C, Chen G, Guo T, Liu J, Zhang B, Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. *Polym Degrad Stab* 2005;87:69–76.
- [24] Bordes P, Hablot E, Pollet E, Avérous L. Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates. *Polym Degrad Stab* 2009;94:789–96.

- [25] Hablot E, Bordes P, Pollet E, Avérous L. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polym Degrad Stab* 2008;93:413–21.
- [26] Liu QS, Zhu MF, Wu WH, Qin ZY. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. *Polym Degrad Stab* 2009;94:18–24.
- [27] Prashantha K, Lacrampe M-F, Krawczak P. Highly dispersed polyamide-11/halloysite nanocomposites: Thermal, rheological, optical, dielectric, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 2013;130:313–21.
- [28] Prashantha K, Lacrampe MF, Krawczak P. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: Effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. *Express Polym Lett* 2011;5:295–307.
- [29] Bordes P, Pollet E, Bourbigot S, Avérous L. Structure and Properties of PHA/Clay Nano-Biocomposites Prepared by Melt Intercalation. *Macromol Chem Phys* 2008;209:1473–84.
- [30] Bruzard S, Bourmaud A. Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *Polym Test* 2007;26:652–9.
- [31] Choi WM, Kim TW, Park OO, Chang YK, Lee JW. Preparation and Characterization of Poly (hydroxybutyrate- co-hydroxyvalerate)– Organoclay Nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2003;90:525–9.
- [32] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic-anhydride grafted polypropylene oligomer. *J Appl Polym Sci* 1998;67:87–92.
- [33] Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 2003;28:1539–641.



### Chapitre IV : Méthodes de modification chimique de l'HNT et compatibilisation du système PHBV/HNT

Ce chapitre est consacré à améliorer la qualité de l'interface matrice/charge. Pour cela, deux démarches ont été suivies. La première est la modification de surface de l'HNT en utilisant les agents modifiants suivants : un methacryloxypropyl (triméthoxysilane) (MPS), deux polyoxydes d'éthylène silanés (POE550-s et POE750-s) de masses molaires différentes, et un agent dispersant qui est un copolymère POE-PCL contenant une fonction phosphorique, appelé BYK 996. Les différentes caractérisations ayant permis de suivre et de caractériser les modifications de surface sont également présentées. L'effet de la charge modifiée sur les propriétés du nanocomposites PHBV/HNT sera évalué à la fin de cette première partie. Dans un second temps, le greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV sera réalisé et incorporé au nanocomposite PHBV/HNT comme compatibilisant. L'efficacité du greffage a été évaluée par DSC, IRTF et titrage chimique. Les différentes compositions étudiées dans ce chapitre (PHBV/HNT (modifiés et non modifiés) et PHBV/HNT/PHBV-g-MA) ont été mises en œuvre dans un microcompoundeur et mises en forme dans une mini-presse à injecter dans le but d'obtenir des éprouvettes normalisées (Norme ISO 527-2 type 1BA).

#### Partie IV. 1. Fonctionnalisation de l'halloysite et l'effet du traitement de surface sur les propriétés des nanocomposites PHBV/HNT

##### IV.1.1. Fonctionnalisation de l'HNT

La modification de surface de l'HNT a été effectuée en présence de l'agent de greffage dans le toluène à reflux du solvant. Afin de mettre en évidence le greffage des différentes molécules sur la surface de l'HNT, plusieurs techniques ont été utilisées.

##### IV. 1.1.1 Comportement des charges dans un mélange biphasique

L'une des méthodes les plus simples à réaliser afin de mettre en évidence l'efficacité des différents traitements de surface de l'HNT est d'observer le comportement de ces particules dans un mélange de solvants biphasiques immiscibles (un polaire, exemple de l'eau et l'autre apolaire comme le toluène).

Alors que l'HNT non modifiée (échantillon 1, figure IV.1) complètement hydrophile se retrouve essentiellement dispersée dans l'eau, les charges modifiées avec les différents agents de traitement (N° 2, 3, 4, 5, figure IV.1) sont localisées dans la partie toluène, confirmant le bon

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

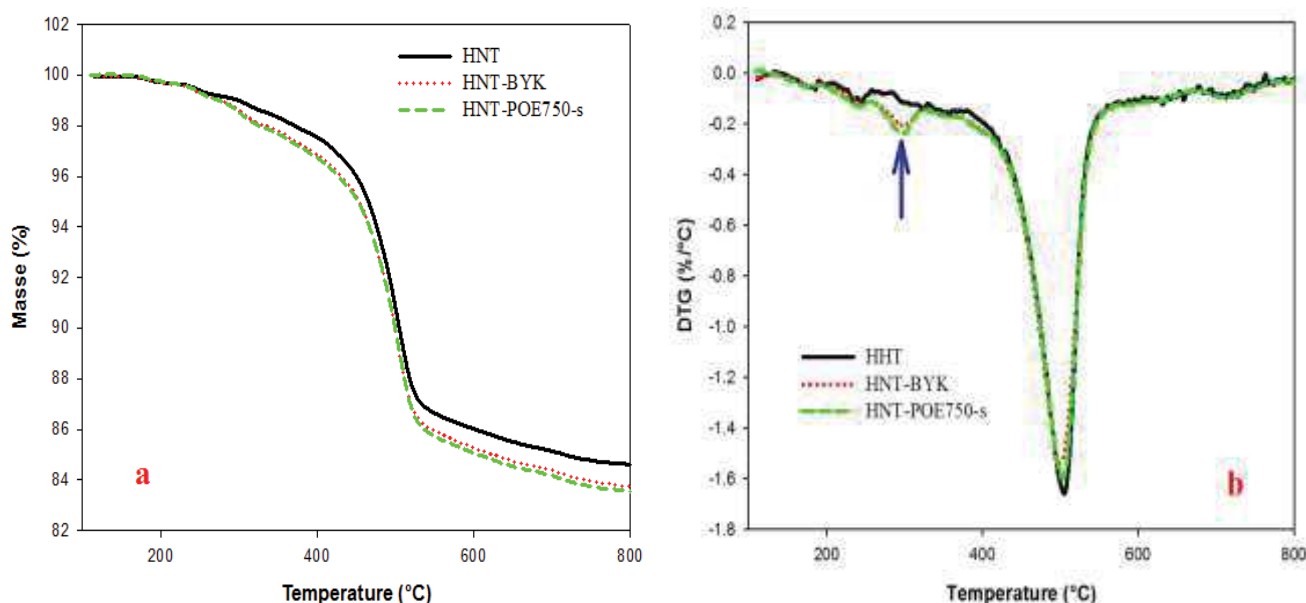
déroulement du greffage. Néanmoins, le traitement de l'HNT avec 1 % en MPS n'a pas parfaitement rendu cette dernière hydrophobe, puisqu'une fraction d'HNT reste dispersée dans l'eau. Cela s'explique par le faible rendement du greffage avec ce silane ou bien par un taux du MPS (1 % en masse) insuffisant pour rendre hydrophobes ces nanotubes. Cette méthode a déjà été utilisée dans la littérature [1,2]



**Figure IV. 1 :** Comportement d'HNT sans et avec modification dans un mélange eau/toluène

#### IV. 1.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de quantifier le greffage des molécules de BYK et de POE750-s sur la surface de l'HNT, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur l'HNT pure et modifiée. Dans le but d'éliminer les molécules d'eau physisorbées à la surface des HNTs, une isotherme de 10 minutes à 110 °C est appliquée. Ensuite, les échantillons subissent une rampe de 10 °C/min allant de 110 à 900 °C sous azote. La figure IV.2a montre l'évolution de la masse de l'HNT pure et modifiée avec le POE750-s et le BYK en fonction de la température. Le résidu obtenu à 800 °C pour l'HNT pure est de 84,6%. Dans le cas de l'HNT modifiée avec 1 % en masse de BYK et de POE750, les résidus à 800 °C sont de respectivement 83,72 % et 83,55 %, ce qui représente des pertes de masse supplémentaires respectivement de 0,88 % et de 1,05 % par rapport à l'HNT non modifiée. Cette perte de masse est attribuée à la dégradation des agents de greffage (BYK, POE750-s).



**Figure IV. 2 :** Dégradation thermique de l'HNT pure et modifiée obtenues par ATG (10 °C/min sous N<sub>2</sub>)

Les courbes DTG (Figure IV.2a) montrent un seul pic de dégradation pour l'HNT pure localisé à 504 °C. Les thermogrammes DTG des HNTs modifiées avec le BYK et le POE750-s présentent un deuxième pic de dégradation localisé aux alentours de 300 °C. Ces pics correspondent à la décomposition des produits de greffage ce qui indique la présence des particules organiques sur la surface de la charge.

#### IV.1.1.3 Détermination du carbone organique total (COT) :

La mesure du carbone est une mesure globale qui intègre toute source de carbone organique quelle qu'elle soit. La quantité de carbone ne provenant pas de l'agent modifiant est prise en compte en soustrayant la quantité de COT obtenue pour l'HNT non modifiée, qui sert donc de référence pour les HNTs modifiées. Les quantités de carbone total et carbone organique total des HNT pure et modifiées sont résumées dans le tableau IV.1.

Les résultats montrent que l'HNT contient 0,204 % de carbone organique. Après modification, on enregistre une augmentation de la valeur du taux de carbone. À titre d'exemple, la modification de l'HNT avec 1 % en masse de BYK augmente le taux de carbone organique de près de 63 %. Dans le cas de l'HNT modifiée avec le POE750-s, le taux de COT est accru de 69 %. Cette augmentation du COT prouve que le greffage a bien eu lieu. On peut aussi constater que le relativement faible taux de COT obtenu pour l'HNT-MPS confirme le faible greffage déjà observé



## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

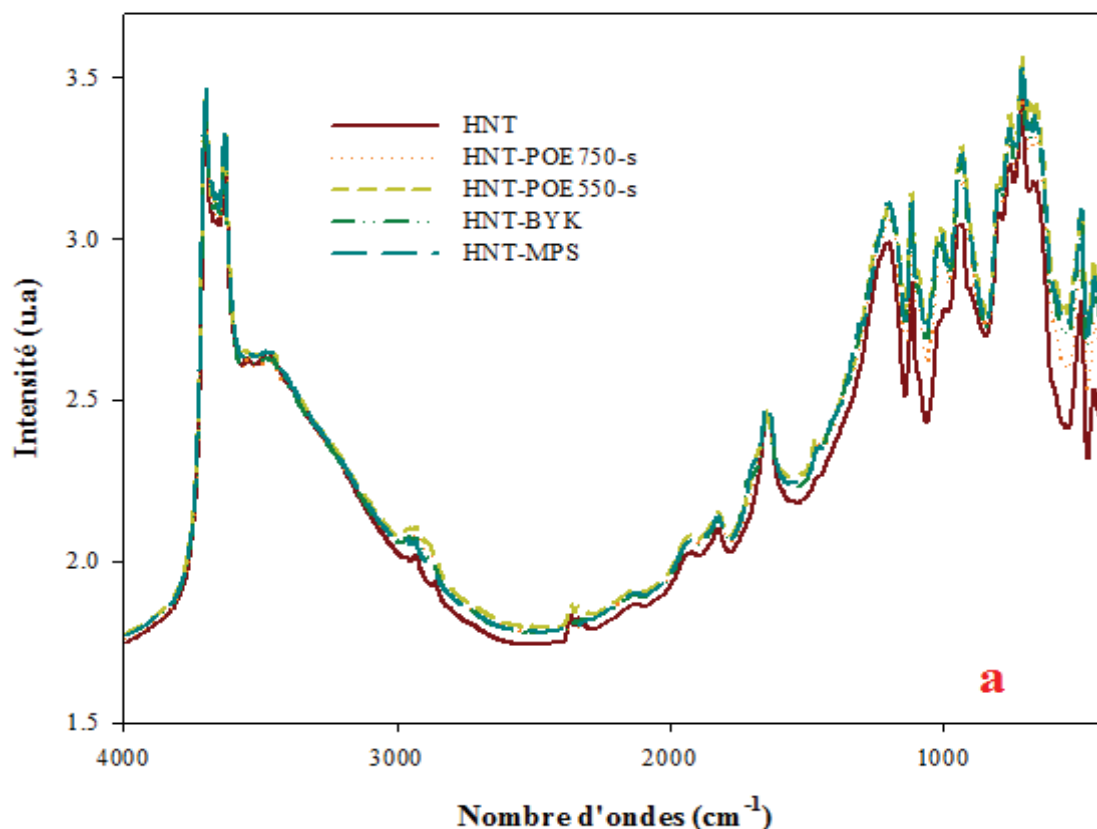
auparavant. Cette technique reste quand même peu utilisée pour vérifier le greffage de molécules à la surface des argiles.

**Tableau IV. 1:** Quantité de CO et de COT de l'HNT pure et modifiée

| Échantillon<br>(masse 7 à 7.7 mg) | Taux de Carbone (%) |                                  |
|-----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
|                                   | CT (Carbone Total)  | COT<br>(Carbone Organique Total) |
| HNT                               | 0,335               | 0,204                            |
| HNT-POE550-s                      | 0,845               | 0,533                            |
| HNT-POE750-s                      | 0,786               | 0,644                            |
| HNT-BYK                           | 0,734               | 0,550                            |
| HNT-MPS                           | 0,538               | 0,494                            |

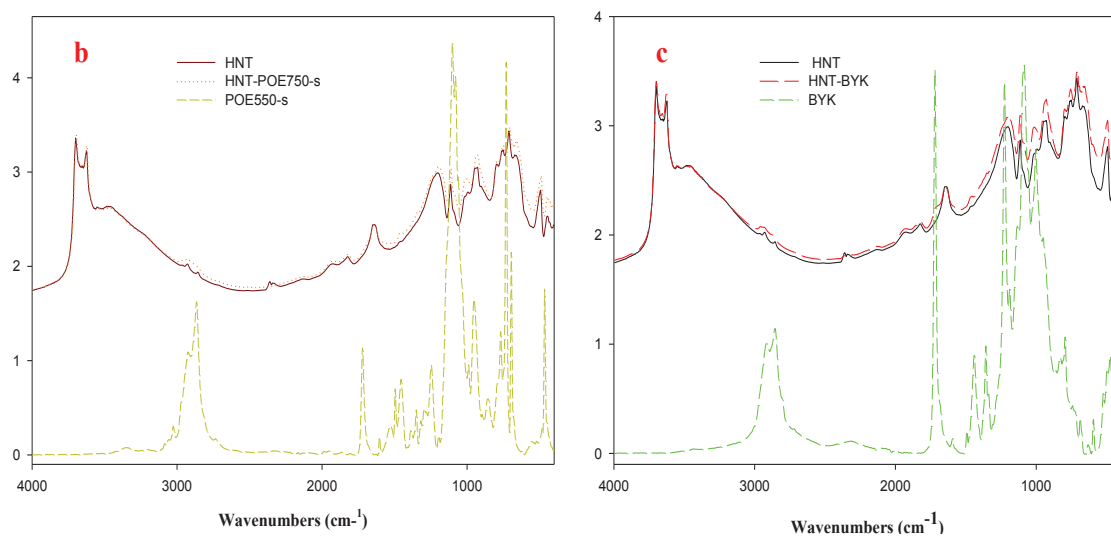
#### IV.1.1.4 Analyse IRTF charges modifiées

La **figure VI.3** montre les spectres IRTF, en mode transmission ; réalisés sur l'HNT non modifiée et modifiée avec le POE750-s et POE550-s, le BYK et le MPS. Le spectre de l'HNT pure, présente des bandes d'absorption à  $3699\text{ cm}^{-1}$  et  $3623\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'étirement des liaisons OH de la surface interne de l'HNT. Les bandes d'absorption caractéristiques de l'HNT avant et après modification sont portées sur le tableau IV.2.



## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant



**Figure IV. 3:** Spectres IRTF de l'HNT non modifiée et l'HNT modifiées avec du BYK, POE750, POE 550 et MPS à 1 % en masse

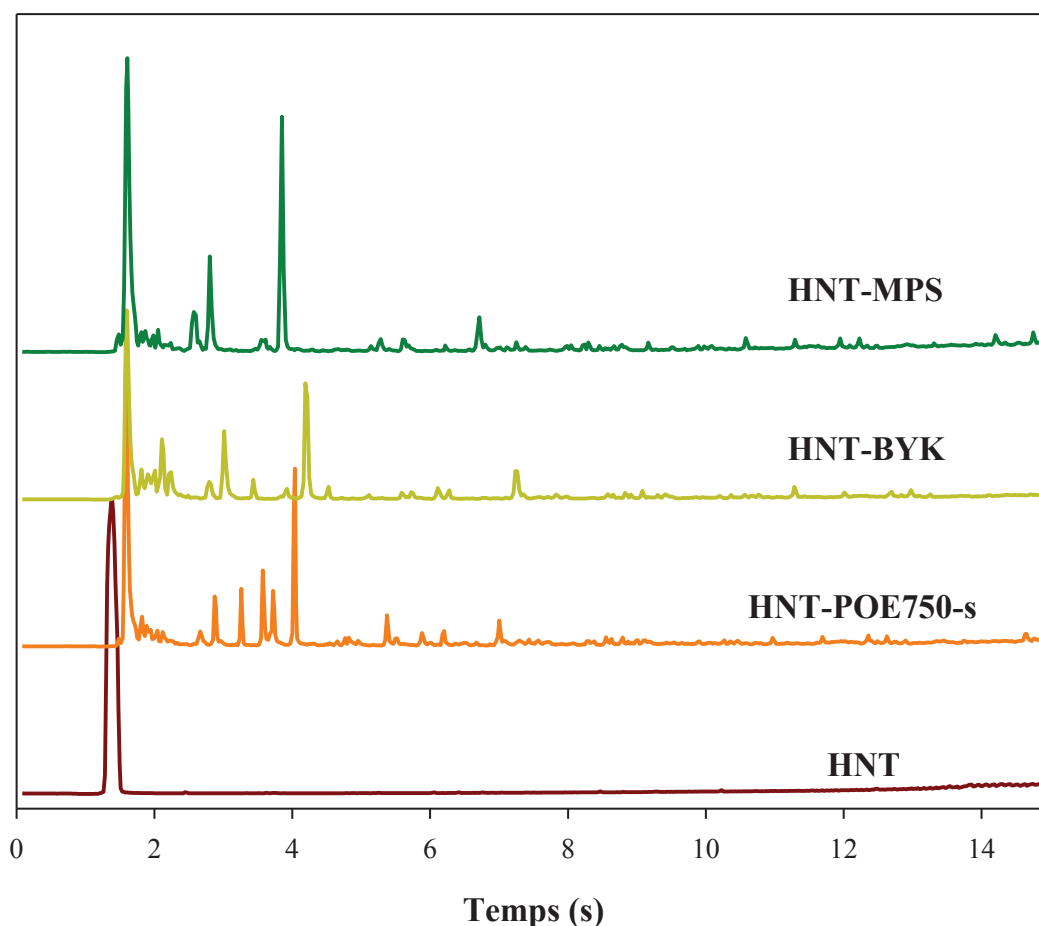
**Tableau IV. 2:** Bandes d'absorption IRTF de l'HNT sans et avec modification

| assignement  | HNT                       | HNT-BYK | HNT-POE 750-s | HNT-POE550-s | HNT-MPS |
|--|---------------------------|---------|---------------|--------------|---------|
|  | Position $\text{cm}^{-1}$ |         |               |              |         |
| Vibrations d'étirement des liaisons OH de la surface interne | 3699                      | 3698    | 3697          | 3699         | 3698    |
| Vibrations des liaisons OH de la surface interne             | 3623                      | 3627    | 3627          | 3624         | 3624    |
| Vibrations d'étirement des liaisons C-H                      |                           | 2937    | 2929          | 2930         |         |
| Déformation des groupements OH de l'eau                      | 1637                      | 1650    | 1650          | 1650         | 1638    |
| Déformation des liaisons OH de la surface interne            | 929                       | 927     | 932           | 931          | 932     |
| Étirement Perpendiculaire des Si-O                           | 751                       | 755     | 755           | 755          | 756     |

Au vu de ces résultats, nous remarquons l'absence de nouvelles bandes d'absorption relatives aux POEs, au BYK ou au silane. Cette absence peut s'expliquer par la faible quantité d'agent de greffage qui est de l'ordre de 1 %.

#### IV.1.1.5 Py-GC/MS :

La modification de surface de l'HNT a également été confirmée par analyse Py-GC/MS. Cette technique permet de caractériser les molécules issues de la dégradation des échantillons de l'halloysite lors de l'étape de pyrolyse. Les chromatogrammes des différents échantillons sont présentés sur la figure IV.4. Le chromatogramme de l'HNT pure présente un seul pic correspondant à la dégradation de molécules contenant du soufre. Les chromatogrammes des HNT traitées avec le POE750-s, le BYK et le MPS présentent plusieurs pics caractéristiques de la dégradation de la chaîne carbonée, des silanes, et de l'acide phosphorique des agents modifiants, respectivement. Ces résultats confirment la réussite des différents greffages.



**Figure IV. 4:** Chromatogrammes de Py-GC-MS de : a) l'HNT modifiées avec les différents agents modifiants à 1 % en masse, b) l'HNT modifiées avec le BYK

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

#### IV.1.2. Étude des propriétés des nanocomposites PHBV/HNT sans et avec modification de la charge

Dans ce qui suit, l'effet des charges modifiées sur la morphologie, les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques des nanocomposites PHBV/HNT est étudié.

##### IV.1.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses DSC ont été entreprises sur le PHBV pur et sur les nanocomposites PHBV/HNT avec et sans modification. Le tableau IV.3 rapporte les valeurs de la température de cristallisation, de fusion, le taux de cristallinité et les différentes enthalpies des compositions de nanocomposites étudiées.

**Tableau IV. 3:** Résultats de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

| Échantillon       | refroidissement     |           | 2ème chauffe        |           |                    |
|-------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|--------------------|
|                   | T <sub>c</sub> (°C) | Δ H (J/g) | T <sub>f</sub> (°C) | Δ H (J/g) | X <sub>c</sub> (%) |
| PHBV              | 115,5±0,0           | 83±0,5    | 169,5±0,1           | 87±0,8    | 59,6±0,7           |
| PHBV_HNT          | 117,7±0,1           | 79,6±0,7  | 170,7±1,7           | 83,4±1,1  | 60,1±1,1           |
| PHBV/HNT-BYK      | 117,9±0,3           | 79,9±0,4  | 170,4±0,2           | 83,2±1,7  | 60,0±0,5           |
| PHBV/HNT-POE750-s | 118,2±0,1           | 78,2±1,9  | 169,3±0,0           | 83,3±0,0  | 60,1±0,0           |
| PHBV/HNT-POE550-s | 118,7±0,1           | 79,8±0,6  | 171,3±0,1           | 82,9±2,0  | 59,8±2,1           |
| PHBV/HNT-MPS      | 118,0±0,0           | 80,7±0,0  | 169,5±0,0           | 83,0±0,2  | 59,8±0,5           |

On note que le taux de cristallinité du PHBV et du nanocomposite PHBV/HNT est d'environ 60 %. L'ajout de l'HNT modifiée ne semble pas affecter le taux de cristallinité noté X<sub>c</sub> du PHBV. De plus, aucun changement n'est enregistré sur la température de cristallisation et cela indépendamment de la nature de l'agent modifiant. Il est aussi constaté que la modification ne semble pas affecter la température de fusion et les enthalpies de fusion de et de cristallisation des systèmes étudiés. Les mêmes résultats ont été trouvés dans la littérature. [3,4].

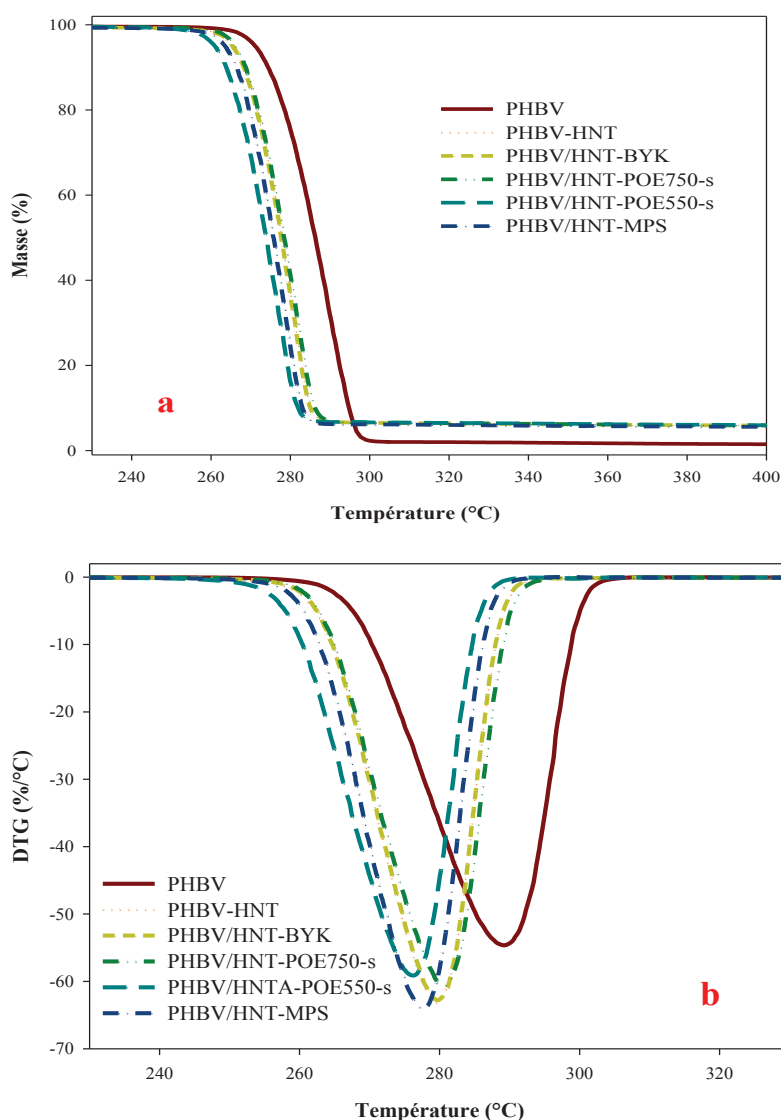
##### IV.1.2.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique du PHBV vierge et des nanocomposites PHBV à base d'halloysite pure et modifiée est illustrée par les courbes ATG et leurs dérivées (DTG) (figure IV.5). On peut observer que la perte de masse du PHBV s'effectue en une seule étape. La dégradation thermique des nanocomposites à base d'HNT pure ou modifiée suit la même évolution que le PHBV dans l'intervalle des températures entre 250 à 290 °C [5]. Cela indique que la dégradation se fait selon le même mécanisme [3]. On note aussi que le traitement de surface de l'HNT ne conduit pas à une

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

amélioration de la stabilité thermique en comparant avec le système PHBV/HNT. , Un léger décalage vers les basses températures est de plus observé pour le PHBV/HNT-MPS.



**Figure IV. 5:** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des systèmes du PHBV et PHBV/HNT avec et sans modification

Le Tableau IV.4 présente les valeurs des températures de décomposition à 5 %, 10 % et à 50 % de perte en masse, de la température de dégradation maximale (déterminée par DTG) et du résidu à 600 °C des formulations étudiées. D'après les résultats du tableau, les nanocomposites PHBV/HNT-POE550-s et PHBV/HNT-MPS enregistrent des températures de dégradation inférieures à celles des nanocomposites PHBV/HNT pur ou modifiée avec du BYK et POE750-s. Les températures de dégradation de ces mêmes composés sont décalées

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

vers les basses températures. On peut donc conclure que l'HNT pure ou modifiée favorise la dégradation thermique du PHBV [3,4].

**Tableau IV. 4:** Valeurs des températures de décomposition à 5%, 10 % et 50 % de perte de masse et du résidu à 600°C PHBV pur et du nanobiocomposite PHBV/HNT avec et sans modification

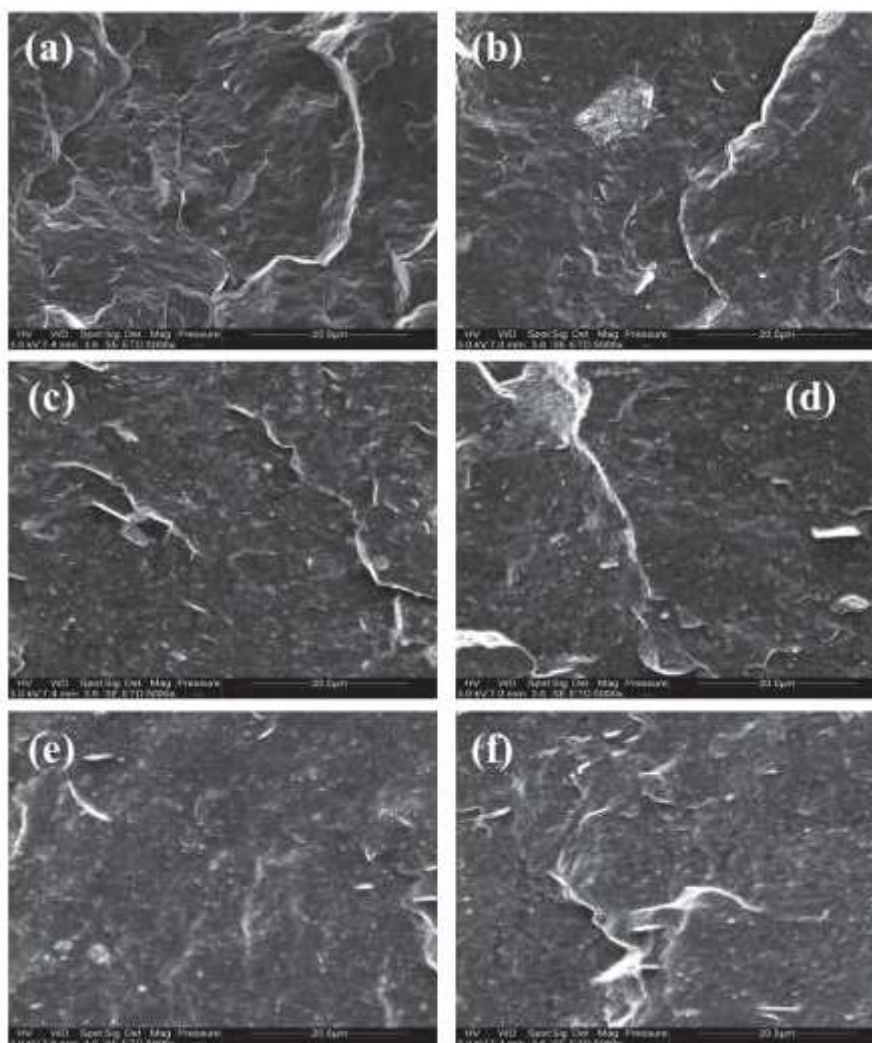
| Formulations      | $T_{5\%}$<br>(°C) | $T_{10\%}$<br>(°C) | $T_{50\%}$<br>(°C) | $T_p$<br>(°C) | Résidu% |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------|
| PHBV              | 271,1             | 274                | 286,3              | 289,3         | 1,21    |
| PHBV/HNT          | 265,4             | 268,2              | 277,7              | 279,5         | 5,01    |
| PHBV/HNT-BYK      | 265,4             | 268,3              | 277,7              | 279,7         | 5,1     |
| PHBV/HNT-POE750-s | 266               | 568,8              | 278,5              | 280,6         | 5,09    |
| PHBV/HNT-POE550-s | 260,9             | 263,8              | 274                | 276,1         | 5,14    |
| PHBV/HNT-MPS      | 263,6             | 266,4              | 275,8              | 277,6         | 4,81    |

#### IV.1.2.3 Étude de la morphologie

Des observations en microscopie électronique à balayage sur les matériaux étudiés ont été effectuées afin d'évaluer la dispersion de l'HNT (pure et modifiée) dans la matrice PHBV. L'observation des clichés réalisés sur les nanocomposites PHBV/HNTs (modifiée ou non) (figure IV.6) montre que l'HNT pure ou modifiée est relativement dispersée dans la matrice PHBV. Cependant, de larges agrégats en plus des particules microniques initiales sont aussi observés et cela que l'HNT soit modifiée ou non. En effet, dans tous les cas on observe des agrégats de taille généralement inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . Des micro-vides sont également observés qui résultent de l'arrachement des nanotubes lors de la préparation des échantillons indiquant ainsi la faiblesse des interactions entre le PHBV et l'HNT modifiée.

## Chapitre IV

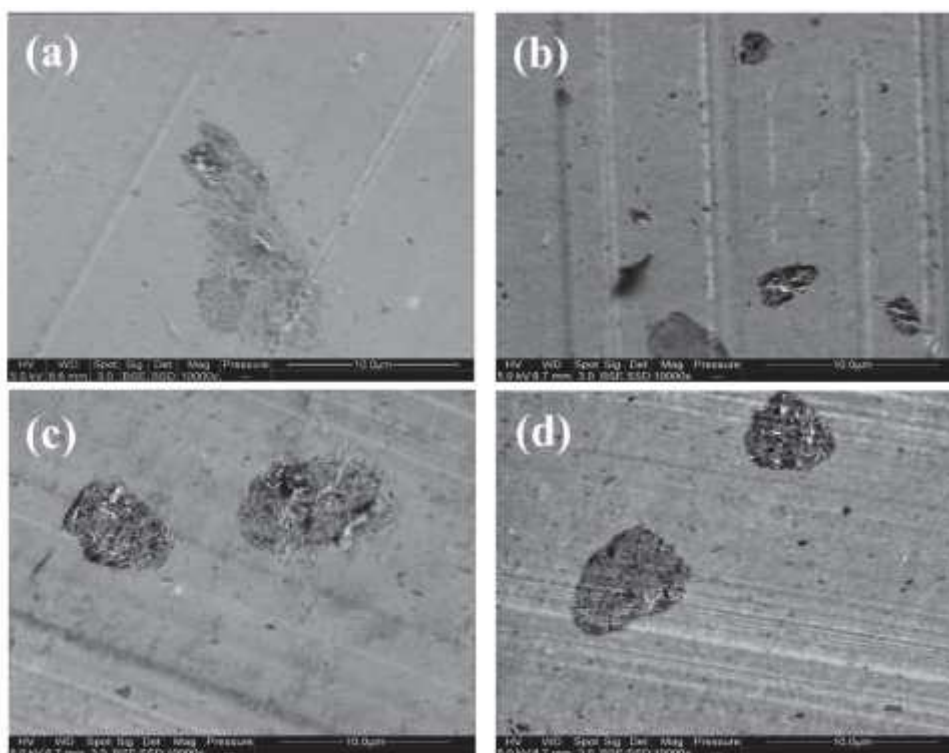
### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant



**Figure IV. 6:** Images MEB de la surface cryofracturée du : a) PHBV, b) PHBV/HNT, c) PHBV/HNT-BYK, d) PHBV/HNT-POE750-s, e) PHBV/HNT-POE550-s et f) PHBV/HNT-MPS (x5000)

Des images en microscopie électronique en mode transmission (STEM) ont été obtenues. Cette technique permet d'avoir un bon contraste entre les phases organiques et inorganiques et d'observer la dispersion de l'HNT (modifiée ou non) dans la matrice PHBV.

La Figure IV.7 montre différents clichés des systèmes nanocomposites étudiés.



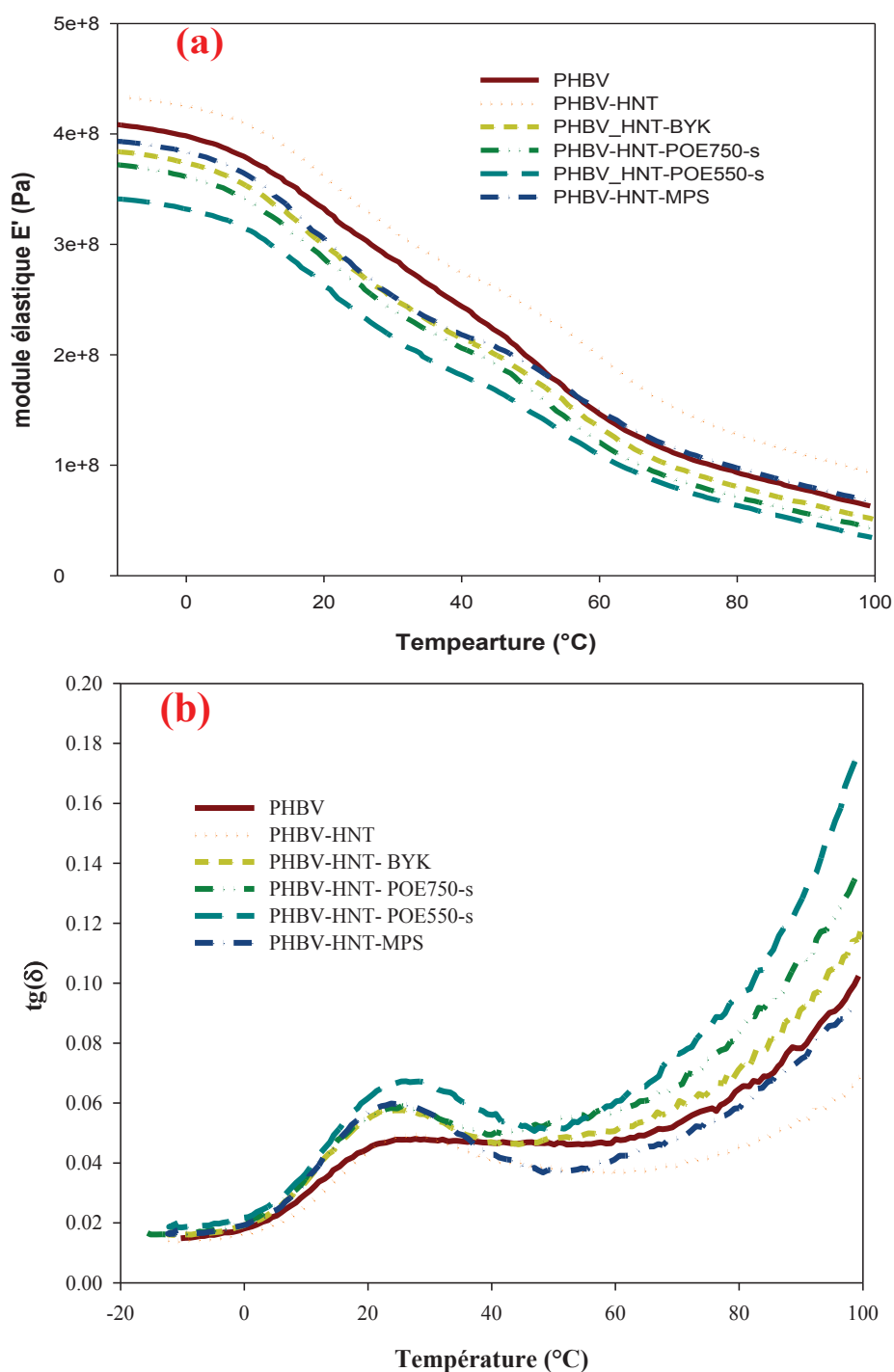
**Figure IV. 7:** Micrographies en STEM: a) PHBV/HNT, b) PHBV/HNT-BYK, c) PHBV/HNT-POE750-s et d) PHBV/HNT-MPS (x10000)

Comme observé par MEB, les images STEM montrent la coexistence de nanoparticules dispersées et de larges agrégats. Ceci indique que la modification de la charge et la nature de l'agent modifiant n'améliore pas la dispersion de cette dernière dans la matrice PHBV.

#### IV.1.2.4 Étude des propriétés viscoélastiques en DMA des mélanges PHBV et PHBV/HNT avant et après modification

Des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées sur le PHBV et les nanocomposites PHBV/HNT avec et sans modification de la charge. Les figures IV.8.a et IV.8.b présentent la variation en fonction de la température du module de conservation  $E'$  et de tangente delta des différentes compositions en comparaison avec le PHBV vierge.





**Figure IV. 8:** Évolution du a) module de conservation  $E'$  et b) de tangente delta du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT avant et après modification de l'HNT

Les résultats montrent que l'ajout de 5 % en masse d'HNT non modifiée augmente le module de conservation dans la gamme de température étudiée. Cependant, l'incorporation de la même quantité de charge modifiée diminue le module de conservation et cette diminution est plus prononcée dans le cas de l'HNT modifiée avec le POE550-s. Cette diminution peut être attribuée à

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

un effet plastifiant des POEs et des différents agents de greffage ainsi qu'à l'agrégation de la charge dans la matrice PHBV.

La valeur de la température correspondant à  $tg(\delta)$  ne semble pas être affectée par les différentes modifications de la charge. L'augmentation de l'intensité du pic s'explique par l'absence d'interactions entre la matrice et la charge modifiée.

#### IV.1.2.5 Étude des propriétés mécaniques

Des travaux ont rapporté l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères chargés avec de l'halloysite modifiée avec des silanes [6]. Le tableau IV.5 résume les différentes propriétés mécaniques du PHBV vierge et des nanocomposites PHBV/HNT avec et sans modification au POE750-s et au BYK. De plus, La figure IV.9 présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la déformation des mêmes systèmes. Le PHBV pur se caractérise avec par un module d'Young d'environ 3253 MPa, un allongement à la rupture de 2,7 % et une contrainte à la rupture de 37,6 MPa. Le PHBV/HNT pur à un taux de 5 % présente un module d'Young de 3520 MPa, un allongement à la rupture de 2,7 % et une contrainte à la rupture de 34,6 MPa. La modification de la charge et la nature de l'agent modifiant ne semblent pas affecter les différentes propriétés mécaniques. Ces résultats sont similaires à ceux trouvée par Dong et al [7] qui ont étudié l'effet de l'HNT pure et modifiée avec le BYK-9076 sur les propriétés des nanocomposites PLA/HNT préparés par électrofilage (électrospining). Les résultats de traction ont montré que l'ajout de 5 % de masse/volume d'HNT modifiée n'a pas d'effet sur le module et la résistance en traction du nanocomposite PLA/HNT.

**Tableau IV. 5:** Propriétés mécaniques du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT (HNT pure et modifiée)

| Échantillons      | Module d'Young (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Contrainte à la rupture (MPa) |
|-------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PHBV              | 3253,3 ± 64,0        | 2,7 ± 0,1                    | 37,6 ± 1,2                    |
| PHBV/HNT          | 3520,0 ± 68,0        | 2,7 ± 0,2                    | 34,6 ± 0,8                    |
| PHBV/HNT-BYK      | 3487,0 ± 285,0       | 2,9 ± 0,2                    | 33,9 ± 0,4                    |
| PHBV/HNT-POE750-s | 3363,0 ± 150,0       | 2,5 ± 0,2                    | 34,1 ± 1,5                    |

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

#### Partie IV.2 : Effet du compatibilisant PHBV-g-MA sur la dispersion de l'HNT dans le PHBV

##### IV.2.1. Greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV

Le greffage de l'anhydride maléique (MA) sur le PHBV a été effectué (Schéma IV.1) afin de produire des groupements fonctionnels réactifs, qui peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'HNT et améliorer ainsi la dispersion des nanotubes dans la matrice.

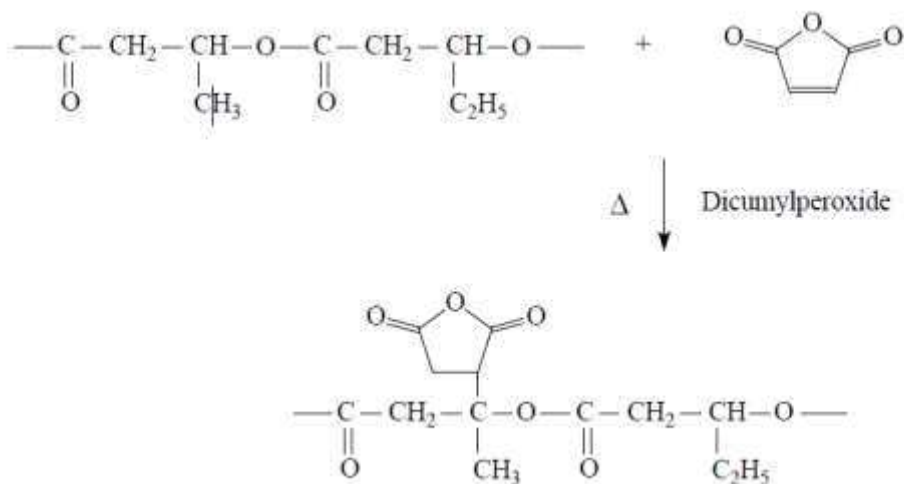
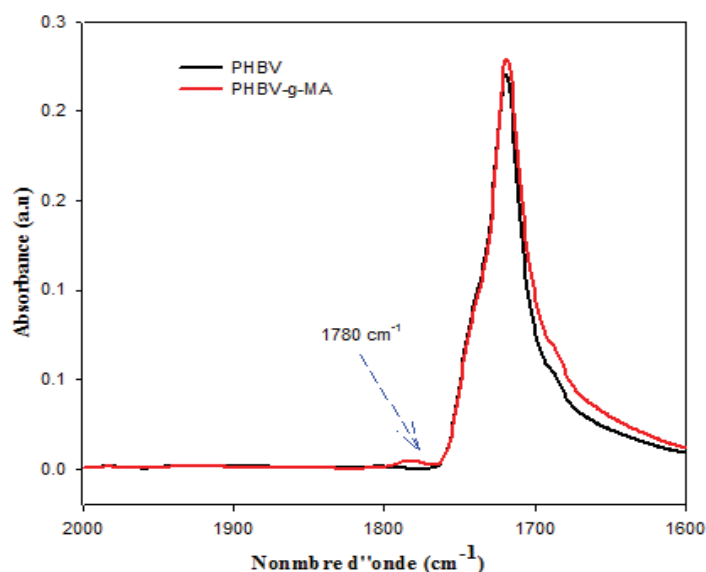


Figure IV.1 [8,9]

Le greffage d'anhydride maléique sur le PHBV a été réalisé à l'état fondu dans un mélangeur interne. La réaction de greffage se produit principalement sur l'unité d'hydroxybutyrate, probablement en raison de l'effet stérique [9]. En raison de sa nature chimique, l'anhydride est un groupe chimique très réactif, qui peut agir comme agent de couplage et compatibilisant entre deux matériaux en formant de nouvelles liaisons chimiques.

Le greffage a été mis en évidence par analyse IRTF. La Figure IV.9 présente les spectres IRTF du PHBV et PHBV-g-MA dans la région  $1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.9:** Spectres IRTF du PHBV et du PHBV-g-MA enregistrés dans la région 1850-1600  $\text{cm}^{-1}$

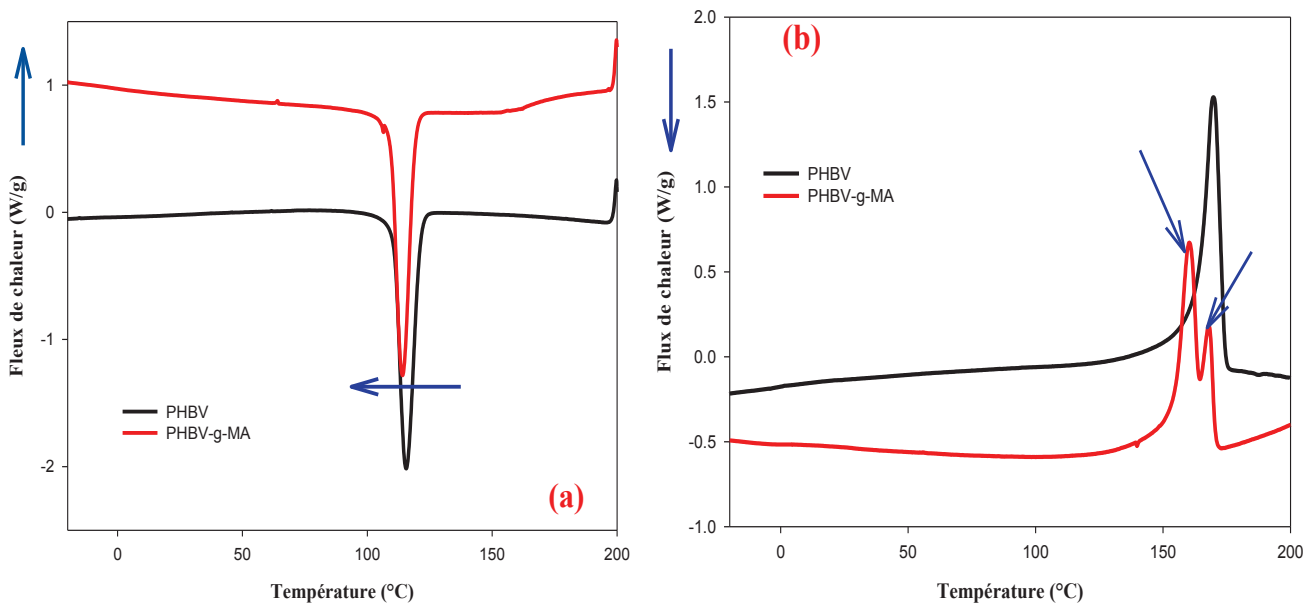
Les spectres montrent la présence d'un épaulement localisé à  $1780 \text{ cm}^{-1}$  pour le PHBV-g-MA et qui est attribué aux vibrations d'élongation symétrique des fonctions carbonyle (C=O) de l'anhydride maléique confirmant ainsi le déroulement de la réaction de greffage [9,10].

La quantité de greffage a été déterminée par titrage en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur [11,12]. L'échantillon greffé ( $2,5 \pm 0,01$ ) a été dissous dans 40 ml de chloroforme et 1,5 d'acide chlorhydrique (1 M) a été ajouté. La solution a été chauffée à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  puis agitée vigoureusement pendant 24 h. Le polymère greffé a été récupéré par précipitation sélective dans 400 ml d'éthanol, puis filtré et séché à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 16 h. 0,4 g d'échantillon ont été complètement dissous dans 40 ml de chloroforme contenant quelques gouttes de phénolphthaléine. Les fonctions anhydride maléique ont été dosées par titrage au KOH (0,06 N). La quantité de greffage correspond au pourcentage massique de 1,7 % déterminée par l'equ.1.

$$\%MA = \frac{C_{\text{KOH}}V_{\text{KOH}}}{2W_{\text{PHBV-g-MA}}} 98,06 \times 100 \dots\dots \text{(eq.1)}$$

Où  $C_{\text{KOH}}$  et  $V_{\text{KOH}}$  sont la concentration et le volume de la solution de KOH [13].

L'effet de l'anhydride maléique sur les propriétés thermiques de PHBV-g-MA a été étudié par analyse DSC.



**Figure IV. 10:** Thermogrammes DSC du PHBV et du PHBV-g-MA obtenus a) après le refroidissement à 10 °C/min et b) après le deuxième chauffage à 10 °C/min.

Les thermogrammes de cristallisation du PHBV et du PHBV-g-MA portés sur la figure IV.10 ont révélé une légère baisse de la température de cristallisation du PHBV-g-MA. Le thermogramme de fusion du PHBV (Figure IV.10b) montre un seul pic de fusion pour le PHBV localisé aux environs de 169,6 °C, tandis que le PHBV-g-MA présente deux pics de fusion bien distincts localisés à 160 °C et 168 °C [12]. L'apparition de ces deux pics de fusion dans le PHBV-g-MA pourrait être attribué à la présence de formes cristallines distinctes ayant différentes températures de fusion ou au phénomène de recristallisation ou réorganisation des petites chaînes moléculaires associées à la dégradation partielle du PHBV [14]. Ceci peut aussi expliquer la diminution de la  $T_m$  du PHBV-g-MA comparativement à la  $T_m$  de PHBV non greffé [8].

Les masses molaires moyennes en nombre ( $\overline{M}_n$ ), en poids ( $\overline{M}_w$ ) et l'indice de polydispersité ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) du PHBV et du PHBV-g-MA déterminées par chromatographie à exclusion stérique sont résumées dans le tableau IV.6. On peut constater que le greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV diminue les masses molaires en nombre et en masse de ce dernier de 57 % et 52,2 %, respectivement. Cette diminution est signe de la dégradation du PHBV en présence d'anhydride maléique par un mécanisme de scission de chaînes et une augmentation de l'indice de polydispersité confirme la prédominance de ce mécanisme.

La masse molaire en nombre et la masse molaire en poids du PHBV mélangé à 5 % en masse de PHBV-g-MA est de 91068 Da et 167719 Da, respectivement, soit une augmentation de 47 % et de 48 %

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

en comparaison avec le PHBV-g-MA pur. Cette augmentation signifie que l'ajout du PHBV pur au PHBV-g-MA limite la dégradation du PHBV en présence d'anhydride maléique.

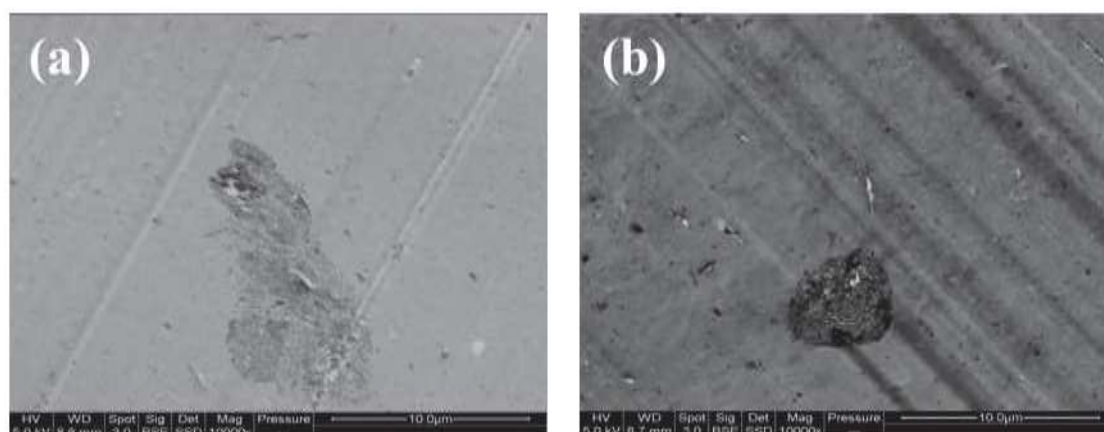
**Tableau IV. 6:** Caractéristiques de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du PHBV, PHBV-g-MA et du PHBV+PHBV-g-MA.

| Échantillon    | $\overline{M}_n$ (Da) | $\overline{M}_w$ (Da) | $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| PHBV           | 112859                | 180456                | 1,6                               |
| PHBV-g-MA      | 48366                 | 85685                 | 1,77                              |
| PHBV+PHBV-g-MA | 91068                 | 167719                | 1,84                              |

#### IV.2.2 Effet du PHBV-g-MA sur les propriétés des nanocomposites PHBV/HNT

##### IV.2.2.1 Étude de la morphologie

La morphologie des nanocomposites PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA (Figure IV.11) a été appréciée par analyse STEM sur des coupes ultramicrotomées.

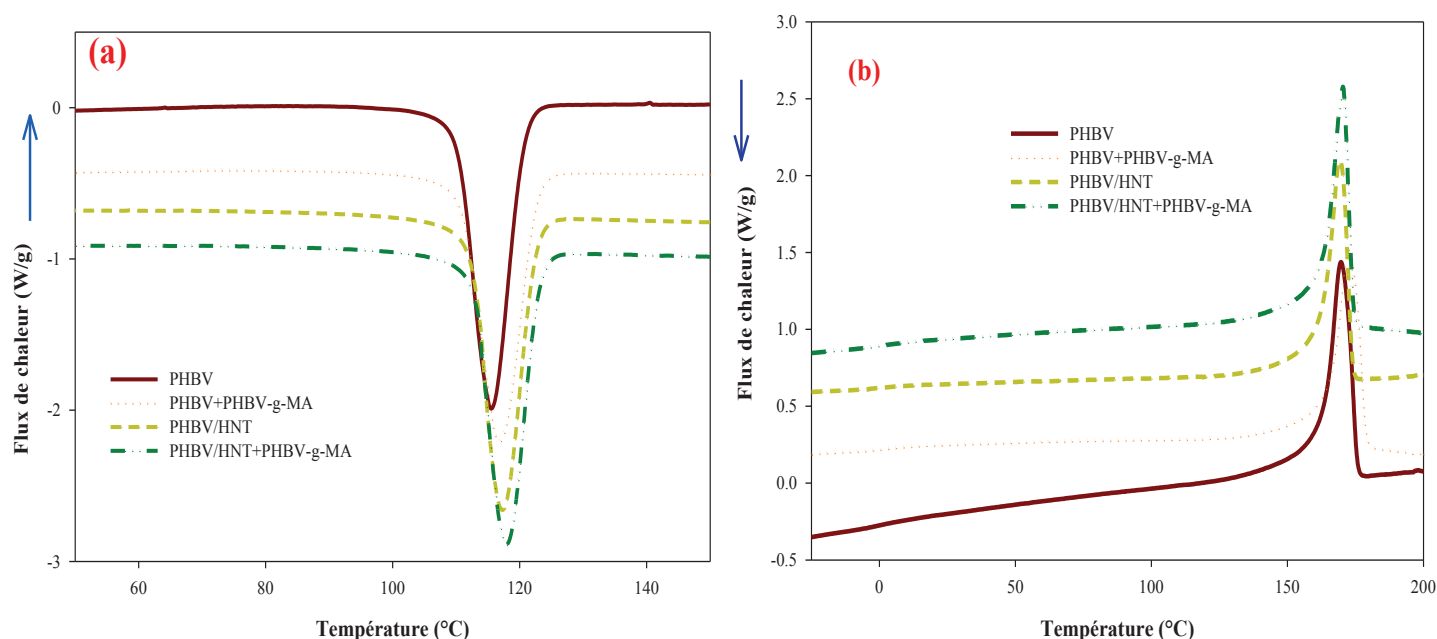


**Figure IV. 11:** Micrographies en MEB de la surface fracturée du (a) PHBV/HNT et (b) : PHBV/HNT+PHBV-g-MA (2500 x)

L'examen des clichés du nanocomposite PHBV/HNT chargé à 5% en masse d'HNT (Figure IV.11a) et du PHBV/HNT+PHBV-g-MA (Figure IV.11b), montre une dispersion acceptable des nanotubes dans la matrice PHBV au regard de la taille des particules.

##### IV.2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Des analyses DSC (Figure IV.12) ont été effectuées pour évaluer les modifications survenues au niveau des propriétés thermiques du PHBV et du nanocomposite PHBV/HNT sans et avec PHBV-g-MA comme compatibilisant. La superposition des thermogrammes du PHBV et du PHBV+PHBV-g-MA montre que l'ajout de 5 % en PHBV-g-MA n'a pas d'effet significatif sur les températures de cristallisation et de fusion du PHBV



**Figure IV. 12 :** Thermogrammes DSC du PHBV, du PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA comme agent compatibilisant obtenus a) lors de la cristallisation b) lors de la fusion

Le tableau IV.7 rapporte les valeurs des températures de cristallisation, de fusion, du taux de cristallinité et des enthalpies des différentes formulations étudiées.

**Tableau IV. 7:** Valeurs des températures de cristallisation ( $T_c$ ), de fusion ( $T_f$ ), des enthalpies de fusion ( $H_f$ ) et de cristallisation du PHBV et ses différents nanocomposites avec et sans compatibilisation

|                    | refroidissement |                  | 2eme chauffe |                  |           |
|--------------------|-----------------|------------------|--------------|------------------|-----------|
|                    | $T_c$ (°C)      | $\Delta H$ (J/g) | $T_f$ (°C)   | $\Delta H$ (J/g) | $X_c$ (%) |
| PHBV               | 115,5±0,0       | 83±0,5           | 169,5±0,1    | 87±0,8           | 59,6±0,7  |
| PHBV+PHBV-g-M      | 115,9±0,9       | 82,4±0,8         | 170,9±1,5    | 84,8±0,0         | 58,1±0,1  |
| PHBV/HNT           | 117,7±0,1       | 79,6±0,7         | 170,7±1,7    | 83,4±1,1         | 60,56±1,1 |
| PHBV/HNT+PHBV-g-MA | 118,8±0,0       | 78,8±1,1         | 170,5±0,0    | 84,0±0,5         | 60,6±0,5  |

On peut noter que l'ajout de la charge avec et sans PHBV-g-MA ne semble pas affecter les propriétés thermiques du PHBV. En effet, le PHBV présente un pic de fusion localisé aux alentours de 169,5 °C et qui reste inchangé dans le cas du PHBV+PHBV-g-MA et des nanocomposites PHBV/HNT sans et avec compatibilisation. Le taux de cristallinité du PHBV est d'environ 60 % et reste inchangé avec l'ajout de la charge et du compatibilisant. Ces résultats sont contradictoires à

## Chapitre IV

### Amélioration de la dispersion de l'HNT dans la matrice PHBV par modification chimique de la surface de l'HNT et par ajout de compatibilisant

ceux de Chow et al. [15] pour le PLA/HNT compatibilisé avec le PLA-g-MA. Les résultats de leur étude indiquent que la température de cristallisation et le taux de cristallinité sont fortement influencés par l'ajout du PLA-g-MA. L'augmentation du taux de cristallinité du PLA avec l'augmentation du taux de compatibilisant est attribuée à la présence de petits fragments de PLA-g-MA de faible masse molaire qui facilitent la cristallisation du PLA suite à la l'augmentation de la mobilité moléculaire.

#### IV.2.2.3 Étude la stabilité thermique

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique obtenus sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) des échantillons PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant sont illustrés sur la figure IV.13a .et b. Le tableau IV.8 résume les différentes températures de dégradation des échantillons étudiés. On note que le profil général des courbes de dégradation est similaire pour l'ensemble des échantillons.

**Tableau IV. 8 :** Résultats ATG du PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA

|                    | $T_{5\%}$<br>(°C) | $T_{10\%}$<br>(°C) | $T_{50\%}$<br>(°C) | $T_p$<br>(°C) | Résidu<br>(%) |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|
| PHBV               | 271,1             | 274,0              | 286,3              | 289,3         | 1,21          |
| PHBV+PHBV-g-M      | 270,4             | 273,7              | 285,5              | 288,1         | 0,43          |
| PHBV/HNT           | 265,4             | 268,2              | 277,7              | 279,5         | 5,01          |
| PHBV/HNT+PHBV-g-MA | 267,6             | 267,6              | 279,0              | 280,6         | 5,26          |

Les résultats montrent que le PHBV+PHBV-g-MA subit une perte de masse en une seule étape dans l'intervalle des températures 270-290 °C. La température du pic de la courbe DTG qui correspond à la température à laquelle on enregistre le maximum de perte de masse, donne une valeur de 288,1 °C (Tableau IV.8). La masse résiduelle à 600 °C est de 0,43 %. Ces valeurs sont très proches de celle du PHBV pur ce qui indique que l'ajout du PHBV-g-MA n'affecte pas la stabilité thermique du PHBV. L'ajout du PHBV-g-MA comme compatibilisant ne semble pas améliorer la stabilité thermique du nanocomposite PHBV/HNT. En effet, les températures de dégradation à 10 % et 50 % de perte en masse sont respectivement 268,2 °C et 277,7 °C pour le PHBV/HNT et de 267,6 °C et de 279 °C pour le PHBV/HNT+PHBV-g-MA.



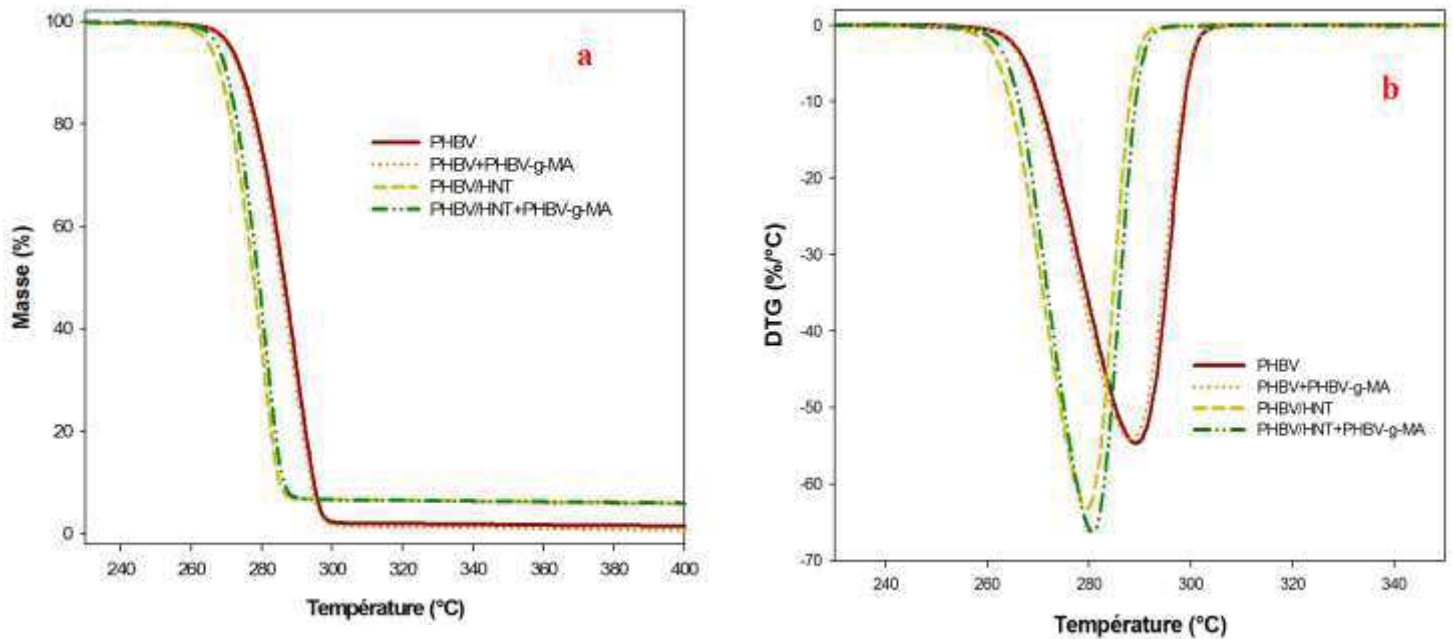


Figure IV. 9: .Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des systèmes PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA

#### IV.2.2.4 Étude des propriétés viscoélastiques par DMA

La DMA est une technique d'analyse thermomécanique utilisée pour étudier les propriétés viscoélastiques des polymères. Elle donne notamment des informations sur le module de conservation qui est une propriété inhérente au matériau qui est associé à la part élastique de la réponse du matériau ainsi que le module de perte.

Les Figures IV.14a et VI.14b montrent la variation du module de conservation et de tangente delta en fonction de la température pour les systèmes PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA. L'ajout du PHBV-g-MA au nanocomposite PHBV/HNT diminue le module de conservation comparant au PHBV/HNT sans PHBV-g-MA (Figure IV 14a). Cette diminution peut être attribuée à l'effet plastifiant de l'anhydride maléique et à la dégradation du PHBV par scission de chaînes en présence du PHBV-g-MA. La température de transition vitreuse, correspondant au sommet du pic des courbes de tangente delta, reste constante pour les trois formulations.

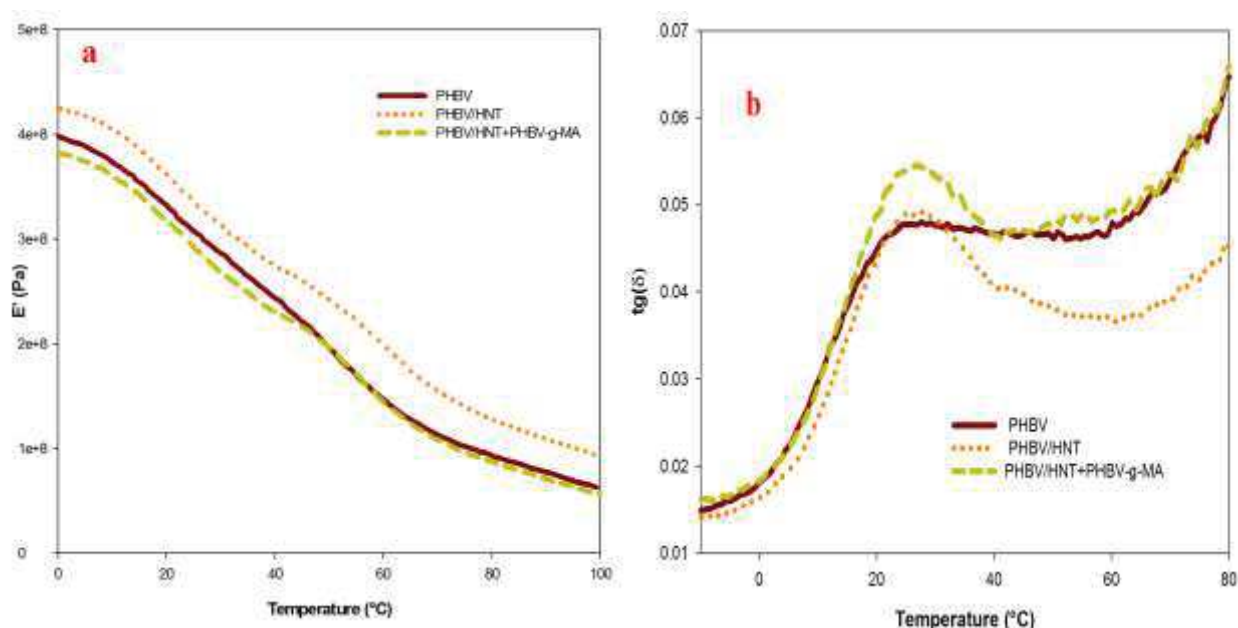


Figure IV. 14: Évolution du a) module de conservation et b) tangente delta du PHBV et PHBV/HNT avec et sans PHBV-g-MA en fonction de la température

#### IV.2.2.5 Étude des propriétés mécaniques en traction

Les valeurs du module d'Young, de la contrainte et de l'allongement à la rupture sont regroupées dans le tableau IV.9.

L'addition du PHBV-g-MA comme compatibilisant au nanocomposite PHBV/HNT n'a aucun effet sur les propriétés mécaniques de ce dernier. En effet, d'après le tableau IV.9, les valeurs du module d'Young, de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture du PHBV/HNT+PHBV-g-MA sont quasiment identiques à celle du PHBV/HNT. Ce résultat est confirmé par DMA.

Tableau IV. 9: Paramètres des courbes contrainte-déformation du PHBV, PHBV/HNT et PHBV/HNT+PHBV-g-MA

| Échantillons       | Module d'Young (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Contrainte à la rupture (MPa) |
|--------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PHBV               | $3253,3 \pm 64,0$    | $2,7 \pm 0,1$                | $37,6 \pm 1,2$                |
| PHBV/HNT           | $3520 \pm 68$        | $2,7 \pm 0,2$                | $34,6 \pm 0,8$                |
| PHBV/HNT+PHBV-g-MA | $3608 \pm 213$       | $2,7 \pm 0,2$                | $34,1 \pm 1,1$                |

#### Conclusions

Deux stratégies ont été développées dans cette partie, ayant pour but l'amélioration de la compatibilité entre l'HNT et la matrice PHBV. La première consiste à réaliser divers traitements de surface de l'HNT. En effet, les groupements portés par l'agent organosilane (MPS et POEs silanés) ou phosphorés (BYK) ont été choisis pour permettre une bonne affinité avec la matrice utilisée et permettre, dans certains cas, la création de liaisons covalentes entre les particules minérales et les chaînes de polymères. Les différentes caractérisations après traitement chimique ont permis de mettre en évidence la modification de la surface de l'HNT. La deuxième consiste en l'utilisation du PHBV-g-MA comme compatibilisant et le greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV a été mis en évidence par plusieurs techniques.

L'effet de la modification et du PHBV-g-MA sur les propriétés des nanocomposites PHBV/HNT a été étudié. L'ensemble des résultats obtenus pour les deux approches ont montré l'inefficacité de ces traitements et du PHBV-g-MA dans l'amélioration de la dispersion des nanotubes dans la matrice. Toutefois, les résultats de DMA ont montré une diminution du module de conservation des nanocomposites PHBV à base d'HNT modifiées et du nanocomposite compatibilisé. Ceci est attribué à l'effet plastifiant des agents modifiants et du PHBV-g-MA.

### Références bibliographiques

- [1] Wang Y, Xu H, Ma Y, Guo F, Wang F, Shi D. Facile one-pot synthesis and morphological control of asymmetric superparamagnetic composite nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:7207–12.
- [2] Parpaite T. Synthèse de nanoparticules hybrides asymétriques et étude de leur effet compatibilisant dans des mélanges de polymères. Thèse de doctorat de l'université de Montpellier, 2014.
- [3] Carli LN, Daitx TS, Soares G V, Crespo JS, Mauler RS. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2014;87:311–9.
- [4] Daitx TS, Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. *Appl Clay Sci* 2015;115:157–64.
- [5] Wang S, Song C, Chen G, Guo T, Liu J, Zhang B, Takeuchi S. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. *Polym Degrad Stab* 2005;87:69–76.
- [6] Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MNA, Bakar AA. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci* 2010;48:405–13.
- [7] Dong Y, Marshall J, Haroosh HJ, Mohammadzadehmoghadam S, Liu D, Qi X, Lau KT. Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification. *Compos Part A* 2015;76:28–36.
- [8] Zembouai I, Bruzard S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, Lopez-Cuesta JM. Synergistic effect of compatibilizer and cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)/polylactide blends. *Polym Eng Sci* 2014;54:2239–51.
- [9] Guo C, Zhou L, Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym Polym Compos* 2013;21:449–56.
- [10] Ismail H, Mathialagan M. Compatibilization of bentonite filled ethylene-propylene-diene monomer composites: Effect of maleic anhydride grafted EPDM. *J Appl Polym Sci* 2013;127:1164–71.
- [11] Issaadi K, Habi A, Grohens Y, Pillin I. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl Clay Sci* 2015;107:62–9.
- [12] Chen C, Peng S, Fei B, Zhuang Y, Dong L, Feng Z, Chen S, Xia H. Synthesis and Characterization of Maleated Poly ( 3-hydroxybutyrate ). *J Appl Polym Sci* 2003;88:659–68.
- [13] Kennouche S, Le Moigne N, Kaci M, Quantin JC, Caro-bretelle A, Delaite C, Lopez-Cuesta JM. Morphological characterization and thermal properties of ( PHBV )/ poly ( butylene succinate ) ( PBS )/ halloysite ternary nanocomposites. *Eur Polym J* 2016;75:142–62.
- [14] Srubar W V., Pilla S, Wright ZC, Ryan C a., Greene JP, Frank CW, Billington S. Mechanisms and impact of fiber–matrix compatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flour engineered biobased composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:708–15.
- [15] Chow WS, Tham WL, Seow PC. Effects of maleated-PLA compatibilizer on the properties of poly(lactic acid)/halloysite clay composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2012;26:1349–63.



### Chapitre V: Effet du PHBV-g-MA sur la morphologie et les propriétés des systèmes ternaires PHBV/PBS/HNT

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie, des propriétés thermiques, de la tenue au feu et des propriétés mécaniques des mélanges binaires PHBV/PBS comprenant 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100 en masse, respectivement. L'effet de l'ajout de l'halloysite au mélange binaire 80/20 et au mélange binaire compatibilisé PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA a été aussi étudié. L'étude de l'effet de l'HNT sur les propriétés thermiques et la tenue au feu du PBS fera l'objet d'une première partie de ce chapitre.

#### Introduction

Mélanger des polymères est un excellent moyen qui permet de développer de nouveaux matériaux avec de bonnes propriétés et un faible coût de revient, en comparaison avec la synthèse de nouveaux polymères [1]. Pour cela le PHBV a été mélangé avec d'autres polymères tels que l'acide polylactique (PLA) [2,3], poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) [4,5], poly(propylène carbonate) [6], poly(caprolactone) (PCL) [7] et le poly(éthylène succinate) (PES) [8]. D'autres travaux ont concerné les mélanges PHBV avec le poly(butylène succinate) (PBS) [9–11]. Ce dernier est un polyester semi-cristallin synthétisé à partir de deux monomères : l'acide succinique et le 1,4-butanediol. Le PBS possède de bonnes résistances à la traction et à l'impact comme les polyoléfines, et une bonne stabilité thermique et chimique [12]. Comparé au PHBV, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité comparé au PHBV qui est très fragile. À cet effet, le PBS peut représenter un bon candidat pour des alliages avec le PHBV. Les travaux antérieurs rapportent que les mélanges PHBV/PBS ont une tendance à la séparation de phase en raison de leur immiscibilité [11]. L'utilisation d'un compatibilisant est donc nécessaire. La littérature rapporte l'utilisation du peroxyde de dicumyle comme compatibilisant des mélanges PHBV/PBS [9]. Dans l'ensemble, les résultats ont conduit à une amélioration de la morphologie, de la diminution de la taille des nodules de PBS et à une amélioration des propriétés mécaniques. Les nanocomposites à base de mélanges polymères ont reçu récemment une attention particulière. Plusieurs travaux ont traité l'effet de l'ajout des nanoparticules sur la miscibilité/compatibilité de mélanges de polymères. L'effet des nanoparticules sur la morphologie et les propriétés des mélanges est modulé par leur géométrie, leur composition chimique, leur dispersion et leur localisation dans ces mélanges [13–16]. À titre d'exemple, **Zembouai et al.** [14] ont rapporté une étude sur l'utilisation de la montmorillonite

modifiée et du PHBV greffé par l'anhydride maléique (PHBV-g-MA) comme agent compatibilisant pour les mélanges polymères à base de PHBV et de PLA. Les auteurs ont rapporté que les mélanges à base de PHBV/PLA présentent un système biphasique. Cependant, l'ajout de la nanocharge et/ou d'agent compatibilisant a engendré une amélioration significative de la miscibilité et autres propriétés résultantes de ces mélanges.

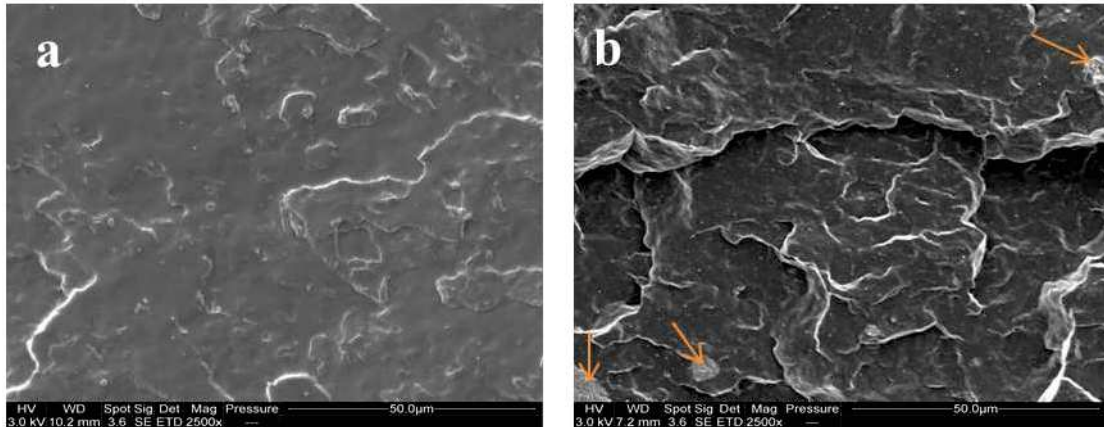
**Russo et al.** [17] ont étudié les propriétés thermiques et structurales du mélange commercial PHBV/PBAT (polybutylène adipate co-téréphtalate) (30/70% en masse) renforcé par une halloysite pure et une halloysite modifiée avec le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MPS). En se basant sur l'étude des propriétés thermiques, les résultats ont montré que l'introduction de l'HNT (pure ou modifiée) n'affecte pas les propriétés du PBAT. Cependant, le degré de cristallinité du PHBV a augmenté avec l'ajout de la charge qui est d'autant plus marqué avec l'ajout de l'HNT non modifiée. Ces observations ont été confirmées par les résultats de DRX.

Dans leurs travaux, **Scarfato et al.**[18] ont préparé par voie fondue des films de PHBV/PBAT (30/70) renforcés avec l'HNT pure et modifiée avec le MPS. Ceux-ci ont été ensuite soumis à la photooxydation dans une chambre climatique. Les auteurs rapportent que l'ajout de la charge favorisait la dégradation des nanocomposites qui est moins prononcée dans le cas de l'HNT modifiée ce qui laisse à envisager que l'agent silane joue le rôle de protecteur. L'analyse de la structure par DRX des mélanges et des nanocomposites avant et après exposition révèle que la structure cristalline n'a pas été affectée indiquant que la dégradation a eu lieu dans la phase amorphe. En ce qui concerne les propriétés barrières, les auteurs ont constaté que la charge n'augmente pas la perméabilité à l'oxygène en comparant avec les films non chargés. Après vieillissement, l'effet barrière des mélanges est considérablement diminué par suite des changements moléculaires de la matrice. Ce phénomène n'est pas compensé par la présence de la charge.

#### Partie V.1: Étude des propriétés de nanocomposite PBS/HNT

##### V.1.1 Étude de la morphologie

La figure V.1 montre la morphologie de surface d'un échantillon de PBS et de PBS/HNT fracturé dans l'azote liquide. D'une manière générale, la morphologie du PBS se distingue par un état de surface homogène. La présence de ligne de fracture à la surface est due à la préparation de la cryofracture.



**Figure V. 1 :** Micrographie en MEB du PBS (a) et PBS/HNT (b): 2500 x

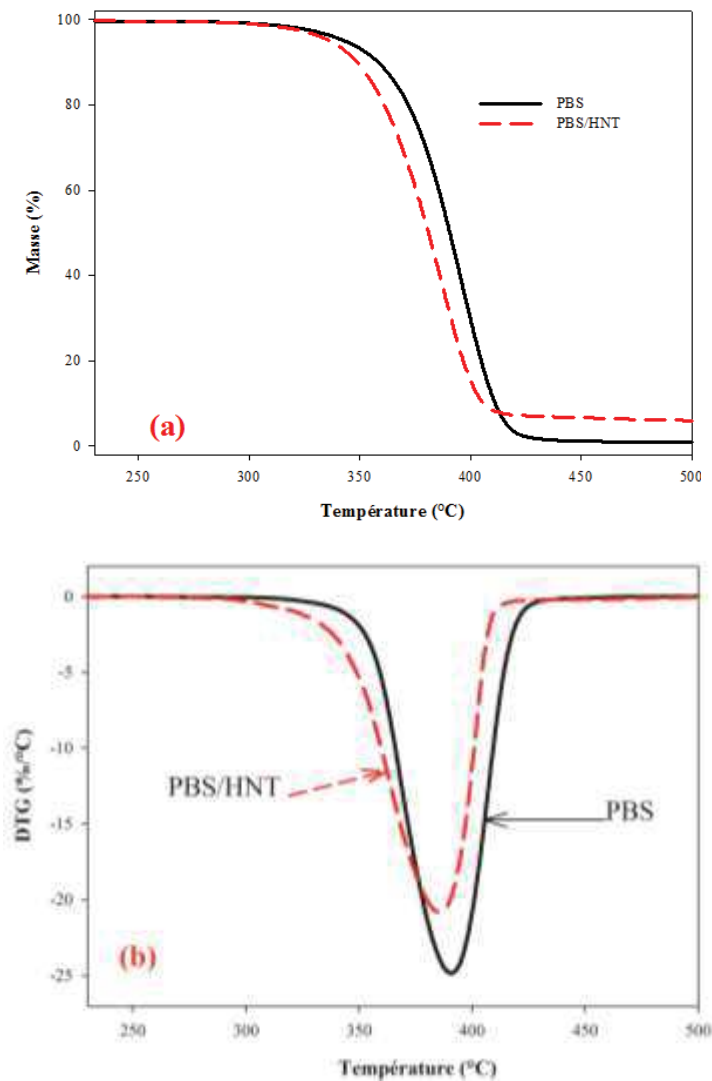
L'observation sur le cliché réalisé sur le nanocomposite PBS/HNT chargé à 5% en masse (Figure V.5b) montre une dispersion homogène et une individualisation des nanotubes dans la matrice PBS. Les mêmes observations ont été faites par Wu et al. [19]. Toutefois, des particules primaires d'HNT de l'ordre de quelques dizaines de micromètres sont présentes.

##### V.1.2 Propriétés thermiques

###### V.1.2.1 Suivi de la perte de masse par ATG

Les figures V.2a et b présentent les thermogrammes ATG et DTG, respectivement, pour le PBS et le PBS/HNT. Les températures correspondant aux étapes de décomposition (5, 10 et 50%), le résidu à 600 °C et la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation sont regroupés dans le tableau V.1.





**Figure V. 2** : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) sous azote du PBS et du PBS/HNT

On peut observer que la dégradation thermique du PBS s'effectue en une seule étape dans la plage de température entre  $\sim 300$  °C et  $\sim 400$  °C [20]. Le taux de résidu à 600 °C après décomposition complète du PBS est quasiment nul. Le thermogramme ATG du nanocomposite PBS/HNT montre que la présence de la charge ne modifie pas le profil de dégradation du PBS. Cependant, la comparaison des différentes températures de décomposition suggère que le nanocomposite PBS/HNT se dégrade à une température inférieure en comparaison au PBS pur. En effet, la  $T_{10\%}$  est d'environ 348 °C pour le PBS/HNT alors qu'elle est de 365 °C pour le PBS pur. Ce résultat indique que l'HNT n'a pas d'effet barrière sur la décomposition thermique du PBS [19]. Le taux de résidu à 600 °C, qui correspond au taux de charge réel dans le nanocomposite est d'environ 5%. Ce résidu correspond à la masse initiale d'HNT.

**Tableau V. 1:** Températures de décomposition du PBS et du PBS/HNT

| Echantillons | $T_{5\%}$ (°C) | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{50\%}$ (°C) | $T_{max}$ (PBS) (°C) | Résidu à 600°C (%) |
|--------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------------|--------------------|
| PBS          | 358            | 365             | 387             | 390                  | 0,2                |
| PBS/HNT      | 336,5          | 348,7           | 381,0           | 387,8                | 5,5                |

### V.1.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les propriétés thermiques obtenues en DSC du PBS et du PBS/HNT sont récapitulées dans le Tableau V.2. La deuxième montée en température et la descente ont été considérées pour évaluer l'impact de la charge sur les propriétés thermiques en effaçant l'historique thermique des échantillons. D'après les résultats obtenus, l'ajout de l'HNT dans le PBS ne modifie pas ses propriétés thermiques et celle-ci ne joue pas un rôle d'agent nucléant. En effet, le taux de cristallinité ainsi que la température de cristallisation ne sont pas modifiés. Ces observations sont en accord avec celle de **Wu et al.** [19]. De même, les températures de fusion et de transition vitreuse du PBS restent stables avec l'ajout de la charge.

**Tableau V. 2:** propriétés thermiques en DSC du PBS et du PBS/HNT

| Échantillons | PBS        |               |               |                    |             |            |
|--------------|------------|---------------|---------------|--------------------|-------------|------------|
|              | $T_c$ (°C) | $T_{m1}$ (°C) | $T_{m2}$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_g$ (°C)  | $X_c$ (%)  |
| PBS/HNT      | 80,3±0,0   | 103,0±0,0     | 115,4±1,6     | 58,0±0,0           | -33,0 ± 2,6 | 30,5±0,0   |
| PBS          | 79,3± 1.5  | 101,8±0,5     | 113,5± 0,3    | 61,1± 0,06         | -33,6 ± 1,0 | 30,5± 0,01 |

### V.1.3. Étude des propriétés de réaction au feu

Le microcalorimètre de combustion a été utilisé pour l'évaluation de la réaction au feu du PBS et du nanocomposite PBS/HNT. Les courbes du taux de dégagement de chaleur HRR obtenues pour les deux formulations sont portées sur la figure V.3. On constate que la température au sommet du pic de HRR du PBS/HNT est décalée vers les basses températures comparativement à celle du PBS pur (de 415 °C à 408 °C). La valeur du pic HRR relatif au PBS est de 427 W/g. L'ajout de 5% en masse d'HNT diminue cette valeur de presque 16%.

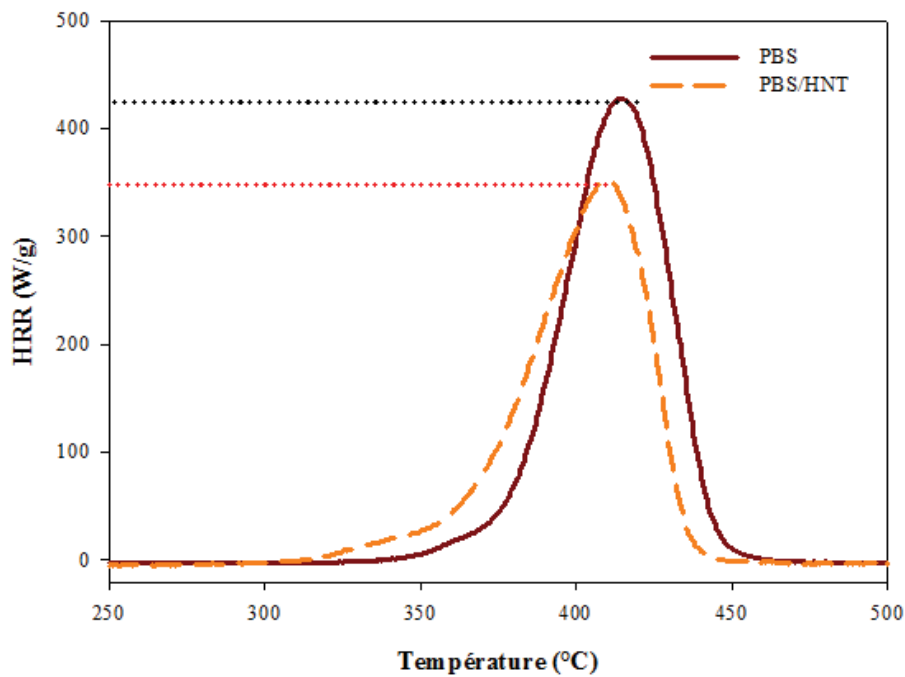


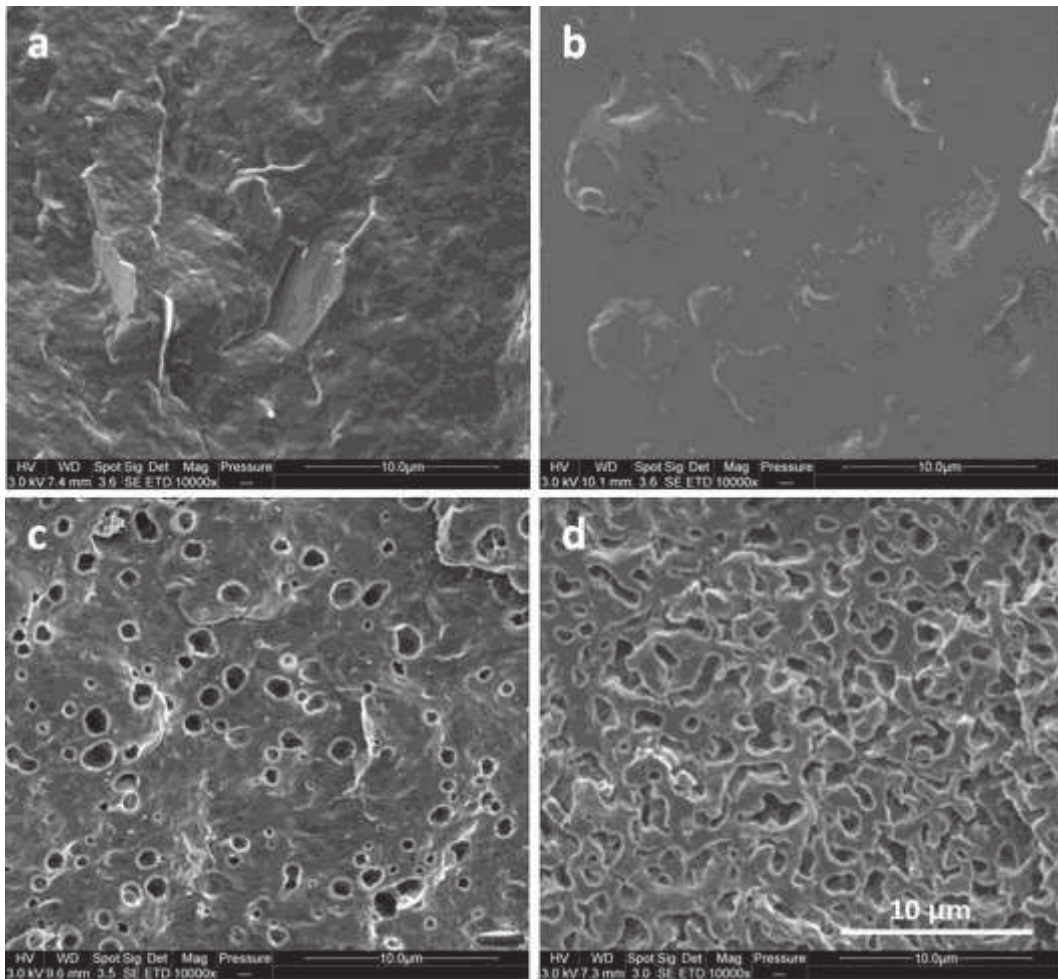
Figure V. 3: Évolution de HRR du PBS et PBS/HNT en fonction de la température

## Partie V.2 : Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation

### V.2.1 Analyse de la structure par MEB

#### V.2.1.1. Morphologie des mélanges PHBV/PBS

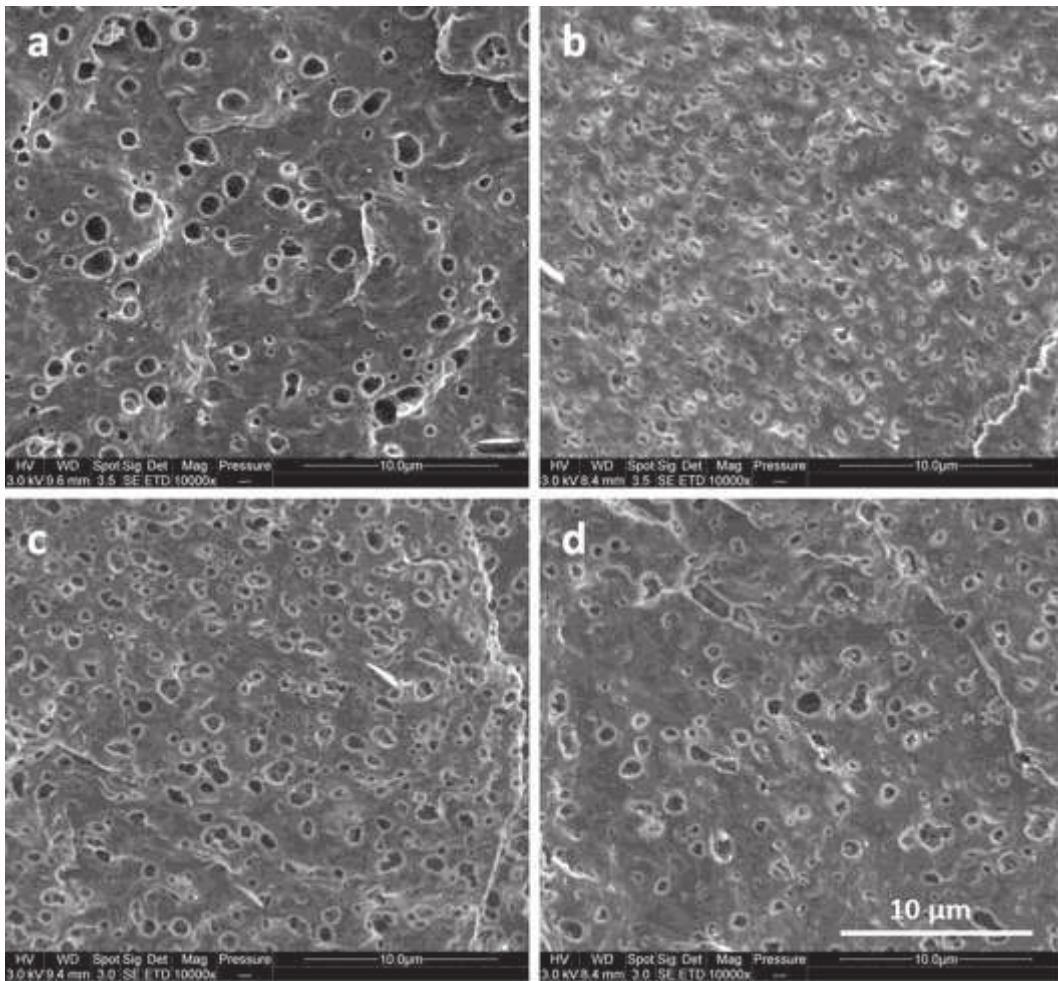
L'analyse MEB a été utilisée pour étudier la morphologie des polymères vierges et des mélanges PHBV/PBS. Les figures V.4 a et b présentent les micrographies MEB du PHBV et du PBS vierges après cryo-fractures. Le PHBV vierge présente une surface irrégulière [2], contrairement au PBS qui présente une surface lisse. La morphologie des mélanges PHBV/PBS a été identifiée après dissolution sélective du PBS. Après cryofracture, les échantillons sont plongés dans le chloroforme à température ambiante pendant une heure. Les cratères visibles sur les clichés correspondent au PBS dissous montrant que le mélange PHBV/PBS à 80/20 présente une structure nodulaire (Figure V.4c). Le mélange équi-massique (PHBV/PBS 50/50) présente une structure co-continue. Une structure similaire est observée par Ma et al. [21] pour les mélanges PHB/PBS. Se basant sur ces résultats, l'effet de l'HNT et du PHBV-g-MA comme compatibilisant dans le mélange PHBV/PBS 80/20 ont été étudiés.



**Figure V. 4:** Micrographie MEB de la surface cryo-fracturée du: PHBV vierge (a), PBS vierge (b) et du mélange PHBV/PBS après dissolution sélective du PBS, 80/20 w/w (c), 50/50 w/w (d). (Les cratères « trous » correspondent aux nodules de PBS.)

#### V.2.1.2 Effet du PHBV-g-MA et de l'HNT sur la morphologie nodulaire des mélanges PHBV/PBS

La figure V.5 montre les micrographies MEB des mélanges PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS avec 5% en masse de PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 avec 5% d'HNT, et la combinaison du PHBV-g-MA et de l'HNT dans le mélange PHBV/PBS 80/20 après dissolution sélective du PBS. Les clichés montrent que les nodules de PBS dans le mélange PHBV/PBS contenant du PHBV-g-MA sont considérablement réduits. Cette réduction peut être attribuée à la réduction de la tension interfaciale entre le PHBV et le PBS en présence du PHBV-g-MA. Un important effet émulsifiant est donc obtenu.

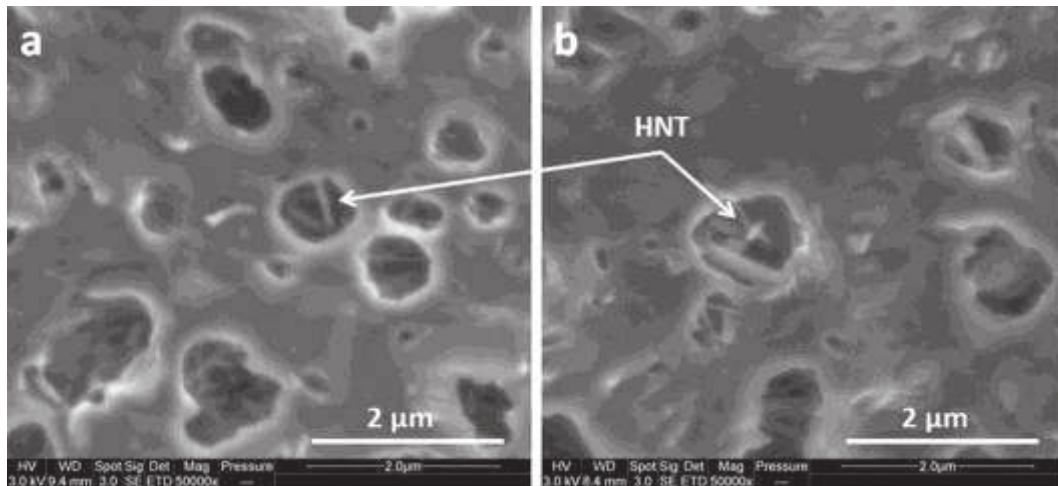


**Figure V. 5:** Micrographies MEB du: PHBV/PBS 80/20 (a), PHBV/PBS 80/20 avec 5% en masse de PHBV-g-MA (b), 5% en masse d'HNT (c) et la combinaison du PHBV-g-MA et HNT (d), après dissolution sélective du PBS dans le chloroforme.

La figure V.5c montre qu'en présence de l'HNT, le mélange PHBV/PBS 80/20 présente toujours une structure nodulaire. Toutefois, une diminution du nombre de nodules à grand diamètre et la présence importante de nodules à petit diamètre est observée. La structure et les propriétés finales des mélanges nanocomposites sont largement déterminées par la localisation des nanoparticules dans le mélange [13]. La localisation de l'HNT dans le mélange PHBV/PBS avec et sans la présence du PHBV-g-MA a été étudiée par MEB (Figure V6). A fort grossissement, les images MEB montrent une localisation préférentielle de l'HNT dans le PBS (Figure V.6a). Les mêmes observations ont été faites en présence du PHBV-g-MA (Figure V.6b).

D'après la littérature, la tension de surface du PBS est d'environ 53,1 mN/m [22] et celle du PHBV est d'environ 42 mN/m [23]. En considérant que le temps de mélangeage était suffisant pour

que les interactions thermodynamiques et physicochimiques aient lieu, cette différence estimée à 11 mN/m peut causer la migration d'une partie d'HNT dans les nodules de PBS qui peut entraîner une augmentation de la viscosité des nodules de ce dernier durant la transformation et limiter leur coalescence. Ce phénomène explique la structure plus raffinée du nanocomposites ternaire.



**Figure V. 6:** Micrographies MEB du PHBV/PBS 80/20 avec 5% en masse of HNT (a) et de la combinaison 5% en masse de PHBV-g-MA avec 5% en masse d'HNT (après dissolution sélective)

La morphologie du mélange PHBV/PBS après l'ajout de 5% en masse d'HNT et de 5% en masse de PHBV-g-MA est similaire à celle du mélange ternaire PHBV/PBS/HNT. Une structure nodulaire est aussi observée avec la même taille des nodules de PBS (Figure V.6d). L'effet émulsifiant du PHBV-g-MA a été sensiblement réduit en présence d'HNTs. Cela peut être attribué à une mobilité et à une diffusion moléculaire restreinte des chaînes de PHBV-g-MA à l'interface du PHBV/PBS, due à leurs interactions potentielles avec l'HNTs.

### V.2.1.3 Analyse d'image et distribution de tailles des nodules de PBS

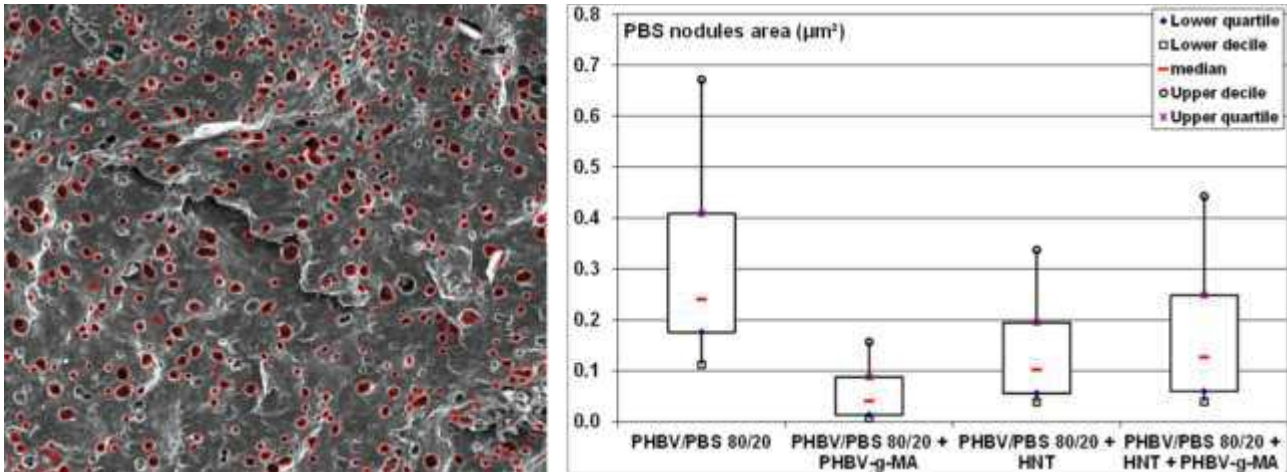
L'analyse d'image a été utilisée dans le but de quantifier la taille des nodules de PBS dans les mélanges en présence du compatibilisant (PHBV-g-MA), de l'HNT et de la combinaison PHBV-g-MA/HNT. Cette analyse a été effectuée sur des clichés MEB après dissolution sélective du PBS. La distribution des aires des nodules de PBS est illustrée sur la figure V.7. On note une surface médiane de 0,240 μm<sup>2</sup> pour les nodules dans le mélange PHBV/PBS 80/20 avec la présence de larges nodules, de surface allant jusqu'à 1,724 μm<sup>2</sup>. L'ajout du PHBV-g-MA comme compatibilisant au mélange PHBV/PBS 80/20 diminue considérablement la taille des nodules pour atteindre une surface médiane est de 0,041 μm<sup>2</sup>. On remarque que la distribution est très étroite et portée sur la valeur médiane avec des valeurs très basses de quartile supérieur et de décile qui sont de 0,088 μm<sup>2</sup> et de 0,157 μm<sup>2</sup>,

respectivement. Ce résultat est conforme aux observations MEB et confirme l'effet émulsifiant du PHBV-g-MA.

L'ajout de l'HNTs au mélange PHBV/PBS 80/20 a également induit une réduction de la surface médiane des nodules de PBS qui est de  $0,102 \mu\text{m}^2$ . En outre, une réduction considérable des grands nodules est observée, avec des valeurs de quartile supérieur et de décile de  $0,195 \mu\text{m}^2$  et de  $0,337 \mu\text{m}^2$ , respectivement.

Ces résultats confirment les observations MEB qui montrent une réduction de la coalescence des nodules de PBS en présence de l'HNT. En combinant le PHBV-g-MA et l'HNT, on remarque une distribution similaire des tailles des nodules de PBS avec le mélange ternaire et non compatibilisé. En effet, les valeurs de la médiane, du quartile supérieur et du décile sont de  $0,127 \mu\text{m}^2$ , de  $0,248 \mu\text{m}^2$  et de  $0,443 \mu\text{m}^2$ , respectivement.

Compte tenu d'une éventuelle interaction entre le PHBV-g-MA et l'HNT, l'effet émulsifiant du PHBV-g-MA a été limité en empêchant la migration des chaînes de ce dernier à l'interface du mélange PHBV/PBS.



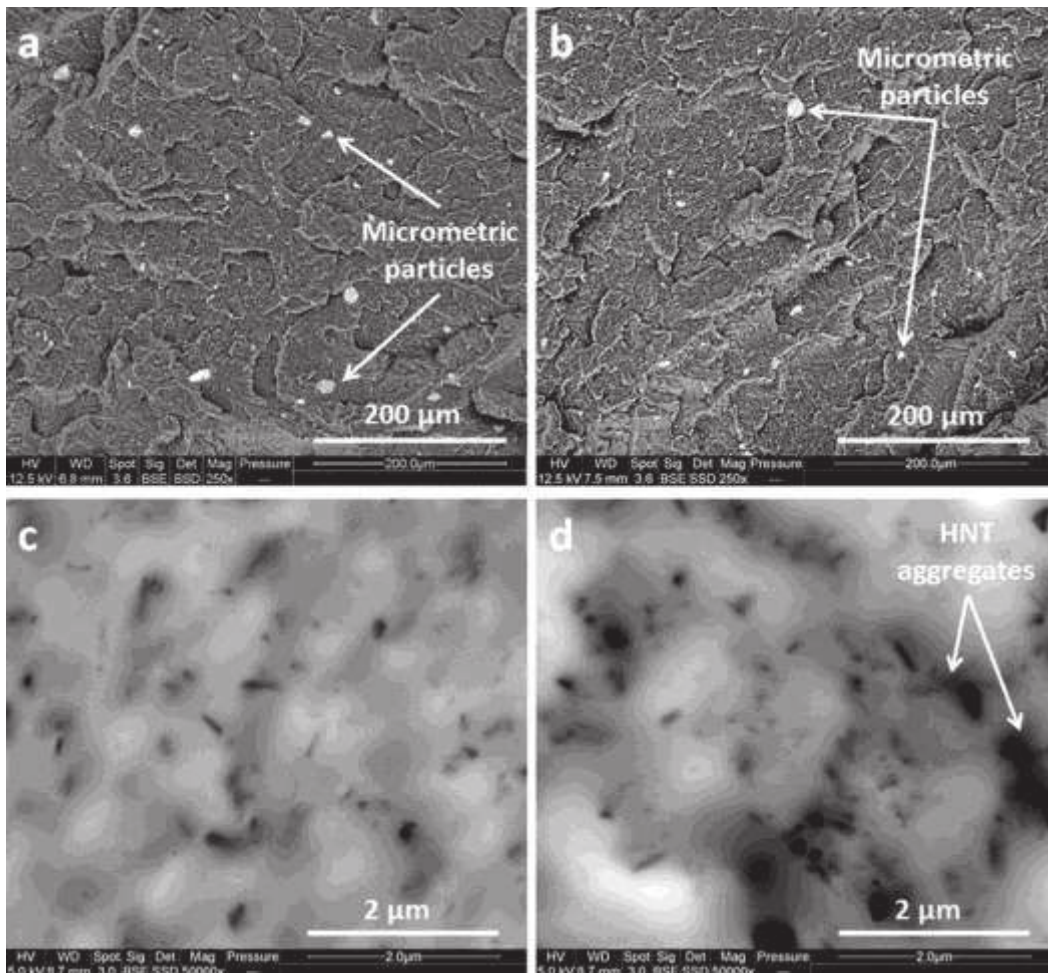
**Figure V. 7:** Exemple de détection des nodules de PBS par analyse d'image sur des micrographes MEB du mélange de PHBV/PBS 80/20 (gauche), diagramme en boîte de la distribution de surface des nodules de PBS pour le mélange de PHBV/PBS 80/20 et des nanocomposites de PHBV/PBS/HNT avec et sans compatibilisation avec le PHBV-g-MA (droite).

#### V.2.1.4 dispersion de l'HNT dans les mélanges PHBV/PBS

La microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à balayage en mode transmission (STEM) ont été utilisées pour étudier l'état de dispersion de l'HNT dans le mélange ternaire PHBV/PBS+HNT avec et sans compatibilisant (Figure V.8). Une dispersion

individuelle de l'HNT est observée pour les deux mélanges ternaires (Figures V.8c and V.8d) avec cependant la présence de quelques larges agrégats ou de particules primaires de diamètre allant de 2 à 10  $\mu\text{m}$  (Figure V.8a and V.8b).

Ce résultat met en évidence que les conditions appliquées pour la mise en œuvre ont permis d'obtenir une bonne dispersion de l'HNTs dans les mélanges de PHBV/PBS. En présence de PHBV-g-MA, on observe la présence d'agrégats d'HNT de l'ordre de 500 nm (figure V.8b) et qui sont dus aux éventuelles interactions entre les groupements hydroxyles de l'HNT et les groupements acides du PHBV-g-MA en formant ainsi des agrégats de PHBV-g-MA/HNT. Comme cité auparavant, ces interactions pourraient gêner la migration des chaînes PHBV-g-MA à l'interface du PHBV/PBS, et par conséquent limiter l'effet émulsifiant du PHBV-g-MA.



**Figure V. 8:** Micrographies MEB des cryofractures du mélanges nanocomposites PHBV/PBS 80/20+HNT (a) sans compatibilisation (b) et avec PHBV-g-MA; et micrographies STEM des coupes microtomées du nanocomposites PHBV/PBS/HNT 80/20 (c) sans compatibilisation (d) et avec PHBV-g-MA.



## V.2.2 Analyse des interactions physico-chimique et la structure chimique

### V.2.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF a été utilisée pour identifier les interactions physico-chimiques entre les polymères purs lors de la mise en œuvre. Les spectres IRTF en mode ATR du PHBV pur, du PBS pur et des différents mélanges PHBV/PBS sont présentés en figure V.9a. On observe sur le spectre du PHBV la présence de bandes à  $2932\text{ cm}^{-1}$  et à  $1451\text{ cm}^{-1}$  attribuées à la liaison  $\text{-CH}$  en mode élongation. On observe aussi l'apparition d'une bande d'absorption à  $2975\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C-H}$  relative à la phase cristalline du PHBV [24]. Une bande de forte intensité attribuée aux élongations des liaisons  $\text{C=O}$  est centrée à  $1719\text{ cm}^{-1}$ [25]. La bande localisée à  $1451\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la déformation asymétrique des liaisons  $\text{CH}_3$  [42, 43]. De plus, des bandes centrées à  $1275$ ,  $1261$ , et  $1226\text{ cm}^{-1}$  sont assignées à l'élongation de la liaison  $\text{C-O-C}$  relative à la partie cristalline. La bande centrée à  $1180\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des liaisons  $\text{C-O-C}$  à l'état amorphe. Pour le PBS, les bandes d'absorption liées à l'élongation des groupes  $\text{-CH}$ , à la vibration d'élongation des groupes  $\text{C-H}$  et à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C=O}$  sont observées à  $2963\text{ cm}^{-1}$ ,  $2921\text{ cm}^{-1}$  and  $1710\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La bande d'absorption localisée à  $1046\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation des groupes  $\text{-O-C-C-}$  du PBS. Le pic centré à  $1155\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux groupes esters  $\text{-C-O-C-}$  du PBS.

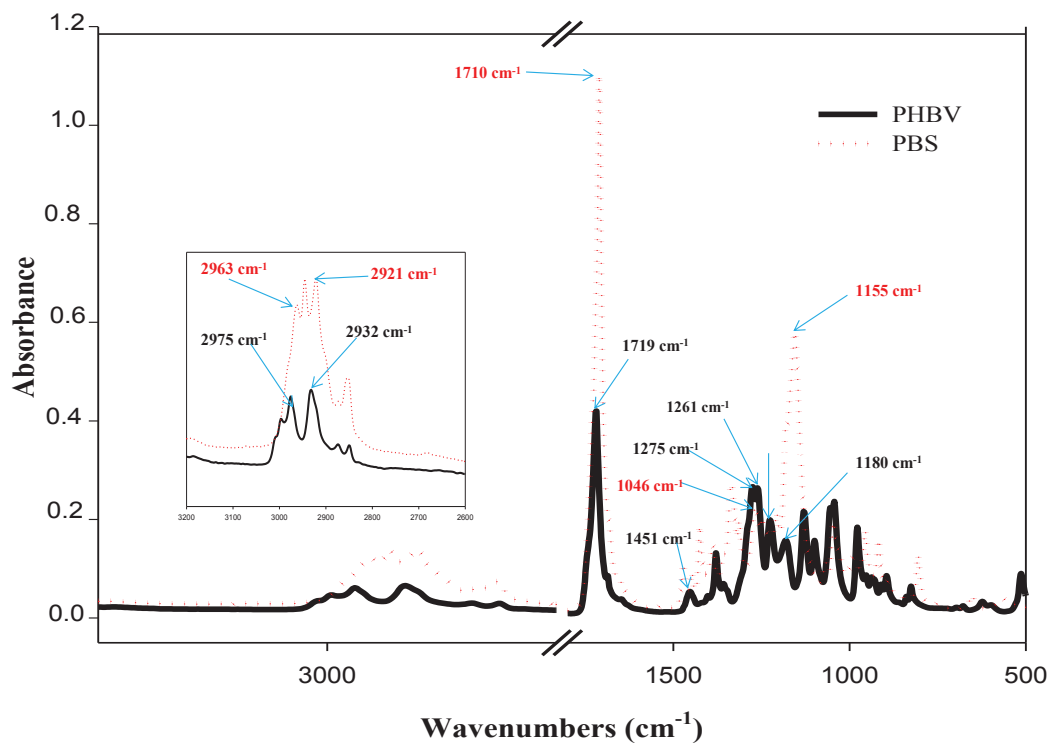
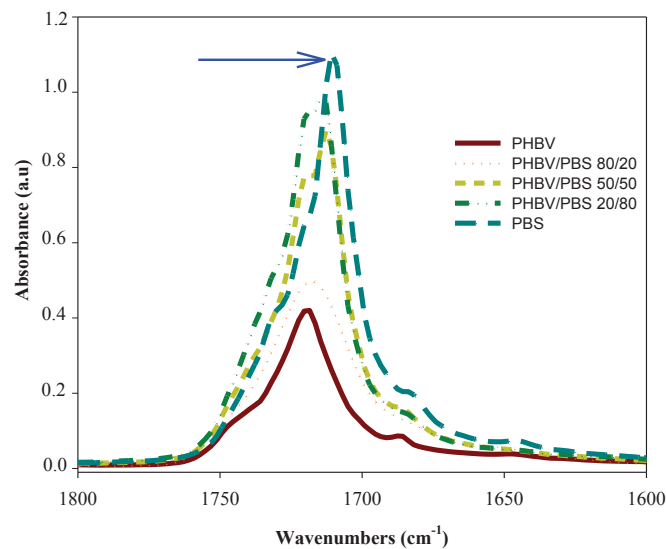


Figure V.9a. Spectres IRTF du PHBV pur et du PBS pur enregistrés dans la région  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres IRTF des mélanges PHBV/PBS enregistrés dans la région  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$  sont présentés en Figure V.9b. La bande d'absorption des groupements carbonyles présente une modification de forme et d'intensité en fonction de la composition du mélange. Il est à noter que l'intensité de la bande caractéristique de la partie cristalline du PHBV, localisée à  $1719\text{ cm}^{-1}$ , augmente en fonction de la teneur en PBS (Figure V.9b). Cette bande est légèrement déplacée vers les basses longueurs d'ondes lorsque le taux de PBS augmente tandis que les autres bandes d'absorption restent inchangées.



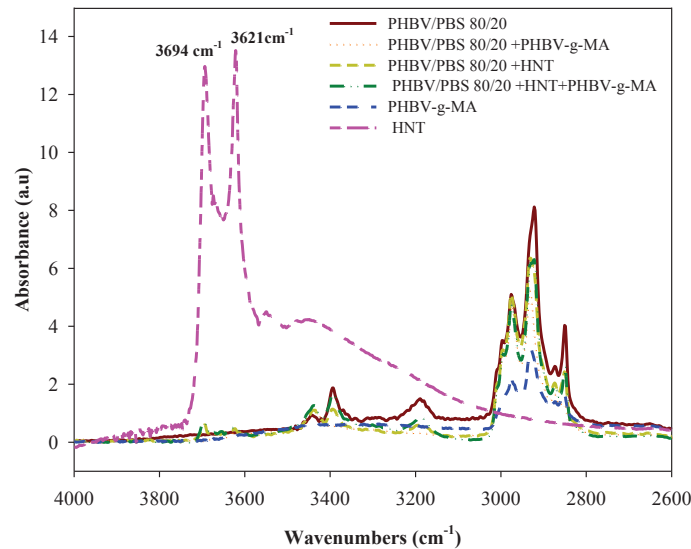
**Figure V.9b:** Spectres IRTF du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS enregistrés dans la région  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$  (région des carbonyles)

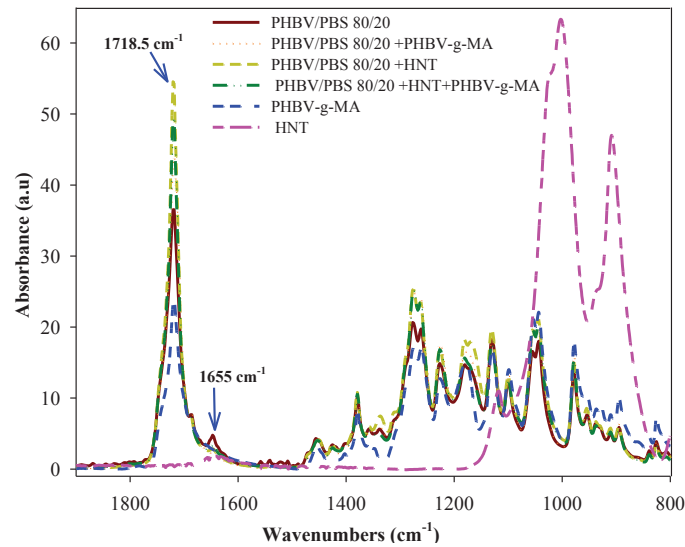
Les spectres IRTF du mélange PHBV/PBS 80/20 et du nanocomposite correspondant à base d'HNT, avec et sans compatibilisation ainsi que ceux du PHBV-g-MA pur et de l'HNT sont présentés figure V.9c. Le spectre de l'HNT montre de bandes d'absorption de forte intensité, centrées à  $3621$  and  $3694\text{ cm}^{-1}$  et qui sont relatives aux vibrations des groupements O-H. La bande d'absorption localisée à  $1655\text{ cm}^{-1}$  est assignée à l'eau intercalaire.

Comme vu auparavant, la réaction de greffage de l'anhydride maléique a été suivie par analyse IRTF. On peut observer l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans le spectre du PHBV-g-MA et qui est localisée à  $1780\text{ cm}^{-1}$  (Figure V.9d). Cette bande d'absorption peut être attribuée à l'élongation symétrique des groupements C=O de l'anhydride [28,29], confirmant ainsi le déroulement de la réaction de greffage.

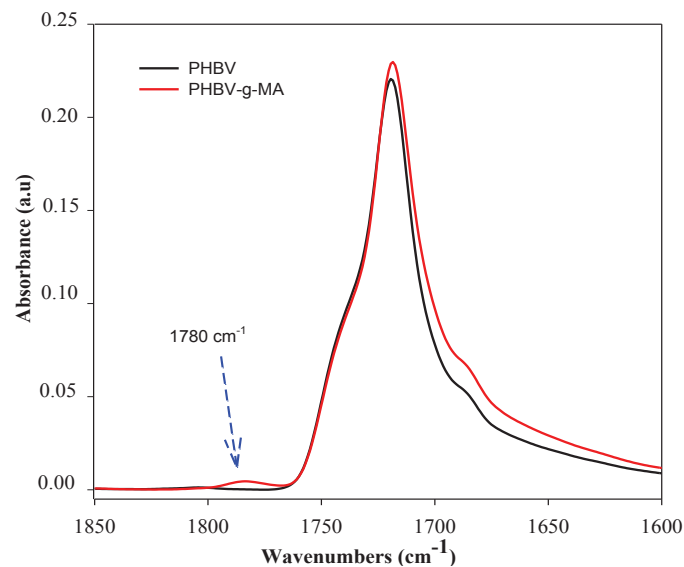
Il est intéressant de noter qu'aucune nouvelle bande d'absorption ou un déplacement de pic n'apparaissent en comparaison avec les spectres des composants des mélanges. Ces observations montrent l'absence de réactions chimiques ou physique entre les composants du mélange ternaire, ou au moins ces dernières ne sont pas détectées par IRTF. Le spectre du mélange contenant le PHBV-g-MA est dominée par l'apparition des bandes caractéristiques du PHBV et du PBS.

Il est à noter qu'une augmentation significative de l'intensité de la bande des carbonyles (à environ  $1718,5\text{ cm}^{-1}$ ) est enregistrée en ajoutant l'HNT avec et sans compatibilisant. Ceci peut s'expliquer par la dégradation du PHBV, et peut être du PBS, en présence d'HNT. La chromatographie d'exclusion stérique (CES) menée sur le PHBV et le PHBV/HNT révèle une réduction d'environ 20% de la masse molaire en masse ( $\overline{Mw}$ ) et en nombre ( $\overline{Mn}$ ), qui passent de 316 430 g/mol à 262 515 g/mol et de 123 990 g/mol à 95 735 g/mol, respectivement. Il est connu que les liaisons esters des biopolyesters sont sensibles à la dégradation dans les couches inorganiques des silicates qui favorisent leur hydrolyse [30,31].





**Figure V.9c.** Spectres IRTF enregistrés dans les régions  $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$  et  $1900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  du PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS/HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant.



**Figure V. 9d.** Spectres IRTF du PHBV et PHBV-g-MA dans la région  $1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$

### V.2.2.2 Spectroscopie RMN du $^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}$

La structure chimique du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS a été étudiée par spectroscopie RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) et du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) (Figure V.10 a, b, c, d). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PHBV montre le signal du proton de méthyle du groupe hydroxyvalerate (V4) à 0,83 ppm. Les signaux enregistrés à 1,18-1,21 ppm, 1,63 ppm, 2,38-2,43, 2,1-2,57 ppm 5,18-5,20 ppm sont assignés

au méthyle du groupe hydroxybutyrate (B3), le proton du  $-\text{CH}_2$  interne de l'hydroxyvalérate (V3), du proton du  $-\text{CH}_2$  (V1, B1) et du  $-\text{CH}$ , respectivement. Les pics caractéristiques du PBS sont présentés dans la figure V.10a. Les signaux enregistrés à 1,63 ppm, 2,56 ppm et 4,05 ppm représentent les protons H2, H3 et H1, respectivement.

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du PHBV et du PBS sont portés sur la figure V.10b. Le pic caractéristique du PHBV centré à 169,14 ppm est attribué aux groupes carbonyles ( $-\text{C}=\text{O}$ ) dans l'hydroxybutyrate (B0) et dans l'unité hydroxyvalérate (V0). Le pic à 67,61 ppm est assigné au groupes ( $-\text{CH}-$ ) (B2). Les pics à 40,78 ppm, 29,69 ppm, 19,78 ppm and 9,36 ppm sont attribués aux groupes ( $-\text{CH}_2$ ) noté B2, ( $-\text{CH}_2$ ) noté V3, méthyle (B3) et V4, respectivement. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PBS présente les signaux suivants: 172,31 ppm, 64,18 ppm, 29,02 ppm and 25,21 ppm qui sont attribués aux C3, C4, C1 et C2, respectivement.

Les figures V.10c et V.10d présentent les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ , respectivement, du mélange PHBV/PBS 80/20, du PHBV et du PBS. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  révèlent la présence de pics à 169,15 ppm, 67,61 ppm, 40,78 ppm, 29,70 ppm, 19,76 ppm et 9,36 ppm assignés au PHBV, tandis que les pics à 172,30 ppm, 29,02 ppm et 25,21 ppm sont caractéristiques du PBS.

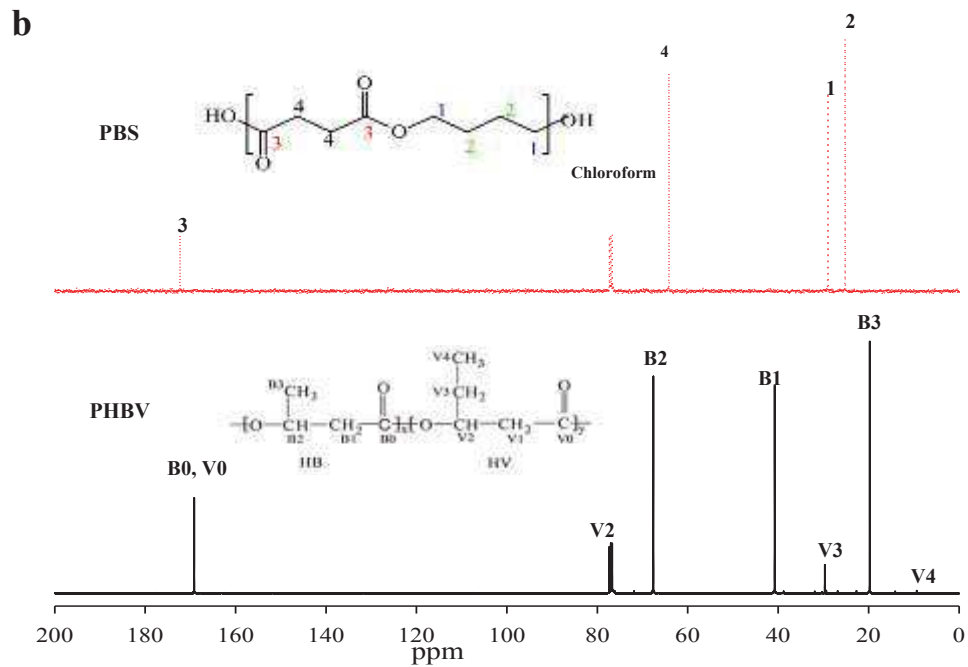
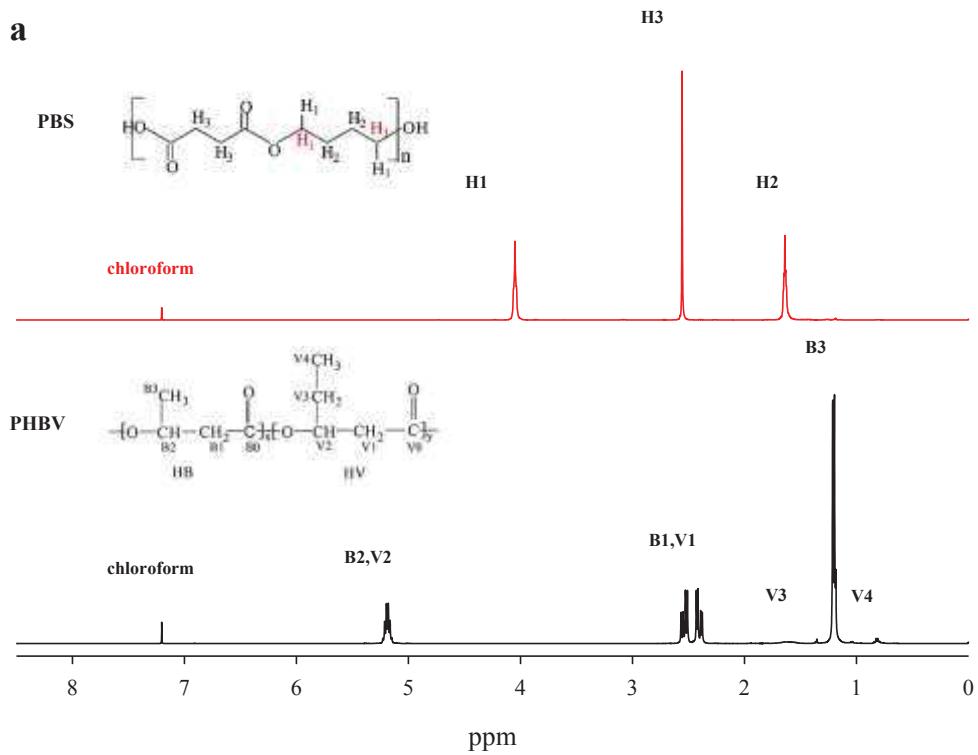
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure V.10d) montrent les signaux relatifs à chaque polymère. Il est évident que les signaux du PHBV/PBS 80/20 restent inchangés en comparaison avec les polymères vierges.

Les figures V.10e et 10f présentent les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et du nanocomposite PHBV/PBS 80/20 +HNT avec et sans compatibilisation. On note que les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  des différents mélanges présentent les mêmes signaux que le mélange binaire PHBV/PBS 80/20.

En se basant sur l'analyse IRTF et RMN, il n'était pas possible d'observer un décalage ou l'apparition de nouveaux de pics, signifiant ainsi l'absence d'interactions entre les composants des mélanges ternaires. Ceci pourrait être expliqué par les faibles quantités d'HNT et de PHBV-g-MA dans les systèmes étudiés qui n'a pas permis de détecter d'éventuelles modifications .

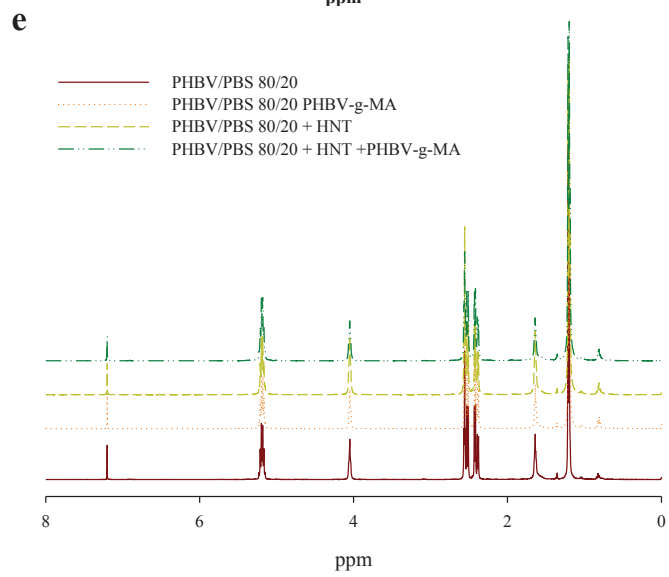
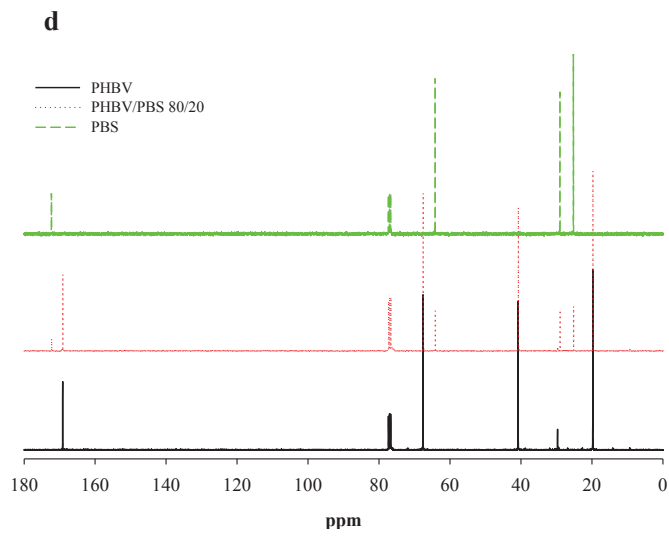
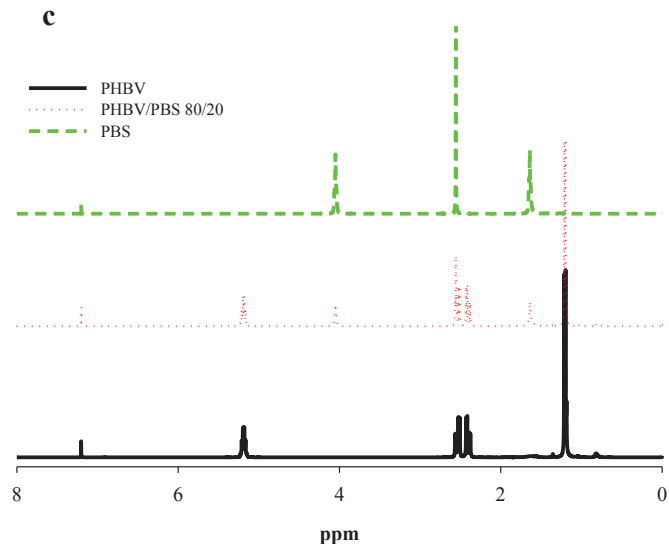
## Chapitre V

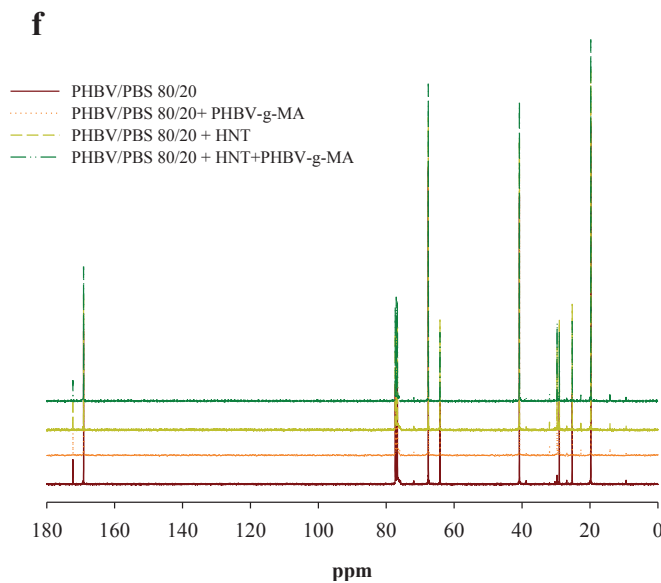
### Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation



## Chapitre V

### Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation





**Figure V. 10:** (a,c,e) Spectres RMN  $^1\text{H}$  et (b,d,f) RMN  $^{13}\text{C}$  du PHBV pur, du PBS pur, du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS +HNT

### V.2.3 Propriétés thermiques

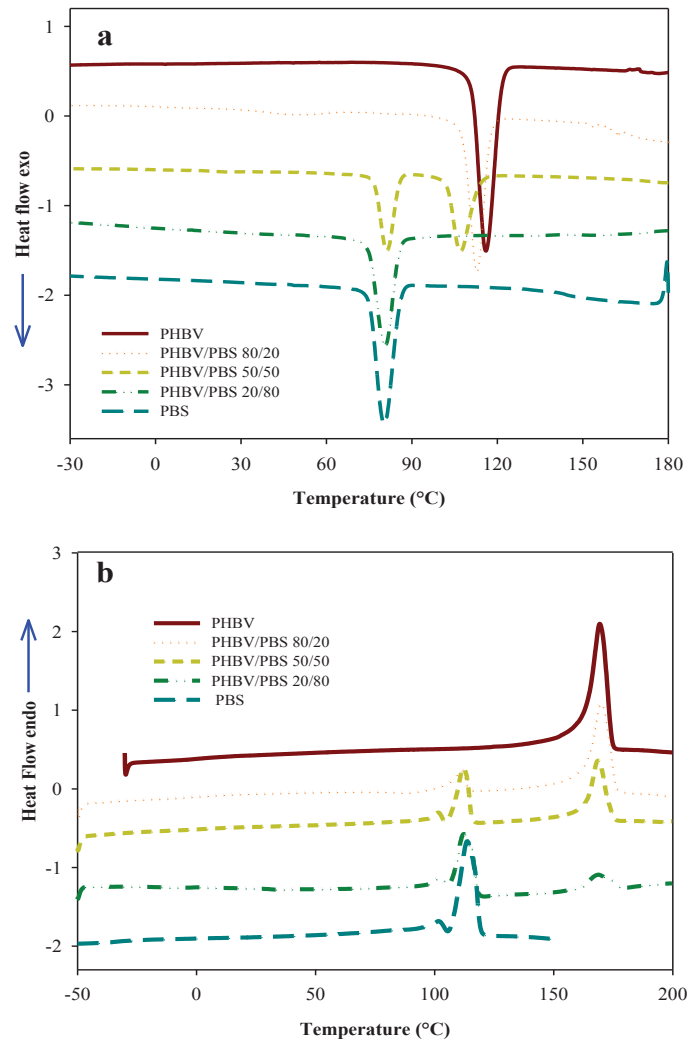
#### V.2.3.1 Analyse DSC

La figure V.11 présente les thermogrammes DSC du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS enregistrés au cours du refroidissement et de la deuxième chauffe. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.3. On observe que le PHBV présente une température de cristallisation ( $T_c$ ) à environ de 116 °C, un point de fusion à 169 °C et un degré de cristallinité de 56,8%. Le PBS pur révèle deux pics endothermiques notés  $T_{m1}$  et  $T_{m2}$  à environ 102 °C et 113,5 °C, respectivement. Les multiples pics caractéristiques du PBS ont été déjà reportés dans la littérature [16, 45, 47]. Ils sont dus aux mécanismes de fusion et de cristallisation. Comme le PHBV et le PBS sont des polymères semi-cristallins, seules de petites fluctuations correspondant à leurs températures de transition ( $T_g$ ) vitreuse sont détectées sur les thermogrammes DSC (Figure V.11).

Dans les mélanges PHBV/PBS, deux températures de transition vitreuse relatives au PBS (à environs -35 °C) et au PHBV (à environ 0 °C) sont observées, attestant l'immiscibilité des deux polymères [9,11].

Toutefois, pour le mélange PHBV/PBS 80/20, à structure nodulaire, la transition vitreuse du PBS n'est pas détectée. Ceci peut être attribué à la cristallinité du PBS, sa faible teneur dans le mélange et aux possibles interactions entre le PHBV et le PBS lorsque ce dernier est en phase minoritaire.





**Figure V. 11:** Thermogrammes DSC du PHBV pur, du PBS pur et des différents mélanges PHBV/PBS: a) refroidissement, b) chauffage.

Étant donné que le PHBV et le PBS sont immiscibles, les pics de cristallisation et de fusion de chaque composé sont distincts dans les thermogrammes des mélanges. Pour les compositions où le PHBV est majoritaire ou lorsque sa teneur est égale à 50% (Figure V.11a), on peut clairement observer la température de cristallisation de ce dernier et elle est décalée vers les basses températures en augmentant la teneur en PBS. Des observations similaires ont été déjà faites dans le cas des systèmes PHB/PBS [34]. La diminution de la  $T_c$  du PHBV peut être le résultat de restrictions physiques sur la nucléation et de la croissance des germes de PHBV en présence de PBS. De plus, on peut noter pour le mélange PHBV/PBS 80/20, l'apparition d'un faible pic de cristallisation du PBS aux faibles températures (à environ 48 °C) et l'absence du pic caractéristique du PHBV dans le mélange PHBV/PBS 20/80. Ces résultats laissent suggérer que lorsque le PHBV ou le PBS se trouvent en phase minoritaire dans le mélange, la cristallisation des chaînes est restreinte et/ou se

produit dans la même plage de température. Dans le cas du mélange PHBV/PBS 80/20, la  $T_g$  du PBS n'est pas facilement détectable et la  $T_c$  des deux polymères est diminuée, attestant de possibles interactions entre les chaînes du PHBV et du PBS qui pourrait limiter leur mobilité moléculaire. La restriction de la cristallisation du PHBV en présence de PBS a été déjà rapportée dans la littérature [10].

Deux régions de fusion bien distinctes sont observées sur la figure V.11b pour les mélanges PHBV/PBS et qui correspondent à la température de fusion ( $T_f$ ) du PBS et PHBV indiquant que la fusion de chaque polymère n'est pas influencée par le mécanisme de cristallisation pendant le refroidissement. On note que la variation de la  $T_f$  du PHBV en ajoutant le PBS dans le mélange n'est pas très importante. Cependant, il est à noter que le premier pic de fusion du PBS n'est pas observé lorsque ce dernier est ajouté à 20% en poids et à 80% en poids dans le mélange, suggérant ainsi que des cristaux de faible stabilité thermique sont produits dans ce mélange.

Le degré de cristallinité ( $X_c$ ) du PHBV et du PBS est calculé à partir du deuxième cycle de chauffe et normalisé en respectant les compositions des mélanges. Les valeurs de  $X_c$  du PHBV et du PBS dans les mélanges sont groupées dans tableau V.3. Dans les mélanges à 80/20 et à 50/50, le  $X_c$  du PHBV est inférieur à celui du PHBV pur et il est significativement inférieur dans le cas du mélange PHBV/PBS 20/80 ce qui soutient l'hypothèse de la restriction de la cristallisation du PHBV lorsqu'il se trouve en phase minoritaire. Une légère diminution du taux de cristallinité du PBS est observée en présence du PHBV même en forte teneur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Qiu et al. [11]. En effet, les auteurs ont constaté que ni le taux de cristallisation, ni le mécanisme de cristallisation du PBS ne sont affectés en présence du PHBV.

## Chapitre V

### Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation

**Tableau V. 3:** Propriétés thermiques du PHBV pur, PBS pur et des mélanges PHBV/PBS enregistrées lors du refroidissement et de la deuxième chauffe

| Samples                   | PHBV           |                       |                |                       |               |               | PBS           |                       |                  |                  |                       |                |                |
|---------------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|----------------|----------------|
|                           | $T_c$<br>(°C)  | $\Delta H_c$<br>(J/g) | $T_m$<br>(°C)  | $\Delta H_m$<br>(J/g) | $T_g$<br>(°C) | $X_c$<br>(%)  | $T_c$<br>(°C) | $\Delta H_c$<br>(J/g) | $T_{m1}$<br>(°C) | $T_{m2}$<br>(°C) | $\Delta H_m$<br>(J/g) | $T_g$<br>(°C)  | $X_c$<br>(%)   |
| <b>PHBV</b>               | 115,7<br>± 0,2 | 83,6<br>± 0,8         | 169,5<br>± 0,2 | 83,0<br>± 1,1         | 2,1<br>± 0,7  | 56,8<br>± 0,0 | –             | –                     | –                | –                | –                     | –              | –              |
| <b>PHBV/PBS<br/>80/20</b> | 113,2<br>± 0,6 | 64,22<br>± 0,3        | 170,5<br>± 0,4 | 61,31<br>± 2,6        | 1,3<br>± 2,3  | 51,5<br>± 0,0 | 48,4<br>± 0,3 | 3,5<br>± 0,21         | –                | 111,4<br>± 0,2   | 10,7<br>± 0,2         | –              | 26,8<br>± 0,0  |
| <b>PHBV/PBS<br/>50/50</b> | 107,7<br>± 0,6 | 37,2<br>± 0,4         | 168,4<br>± 0,2 | 36,7<br>± 0,1         | -1,4<br>± 0,4 | 50,1<br>± 0,0 | 81,9<br>± 0,6 | 28,2<br>± 1,02        | 101,5<br>± 0,43  | 111,9<br>± 0,2   | 26,6<br>± 1,0         | -36,6<br>± 0,6 | 26,6<br>± 0,0  |
| <b>PHBV/PBS<br/>20/80</b> | –              | –                     | 170,5<br>± 2   | 12,7<br>± 0,5         | -1,8<br>± 0,7 | 43,5<br>± 0,0 | 81,8<br>± 1,2 | 49,8<br>± 1,9         | 101,7<br>± 0,14  | 112,4<br>± 1     | 38,7<br>± 1,9         | -33,4<br>± 1,1 | 24,2<br>± 0,0  |
| <b>PBS</b>                | –              | –                     | –              | –                     | –             | –             | 79,3<br>± 1,5 | 62,6<br>± 0,1         | 101,8<br>± 0,5   | 113,5<br>± 0,3   | 61,1<br>± 0,06        | -33,6<br>± 1,0 | 30,5<br>± 0,01 |

Comme on peut le constater en figure V.12, l'incorporation du PHBV-g-MA à 5% en masse dans le mélange PHBV/PBS 80/20 ne semble pas changer les températures de fusion, de cristallisation et les enthalpies du PHBV (tableau V.4). En ajoutant 5% en masse d'HNT, une diminution de l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) et de fusion ( $\Delta H_f$ ) du PHBV est observée, accompagnée d'une diminution de la température de cristallisation et du taux de cristallinité. Ceci laisse à suggérer que l'HNT limite la cristallisation du PHBV dans les mélanges PHBV/PBS. Contrairement au PHBV, l'ajout de l'HNT au mélange 80/20 diminue la température de cristallisation et le degré de cristallinité du PBS de 83 °C et 31.2% à 48 °C et 26.8%, respectivement. Cependant, le taux de cristallinité du PBS ne change pas avec l'ajout de 5% en masse d'HNT.

En combinant le PHBV-g-MA et l'HNT, le PHBV dans le mélange ternaire présente les mêmes propriétés que dans le mélange PHBV/PBS 80/20 binaire, signifiant que le PHBV-g-MA empêche les effets négatifs de l'HNT sur la cristallisation du PHBV. Réciproquement, la combinaison du PHBV-g-MA et de l'HNT empêche la cristallisation du PBS. Ces deux phénomènes suggèrent que le PHBV-g-MA limite les interactions directes PHBV/HNT et PBS/HNT et confirme la théorie de la formation d'agrégats de PHBV-g-MA/HNT.

Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation

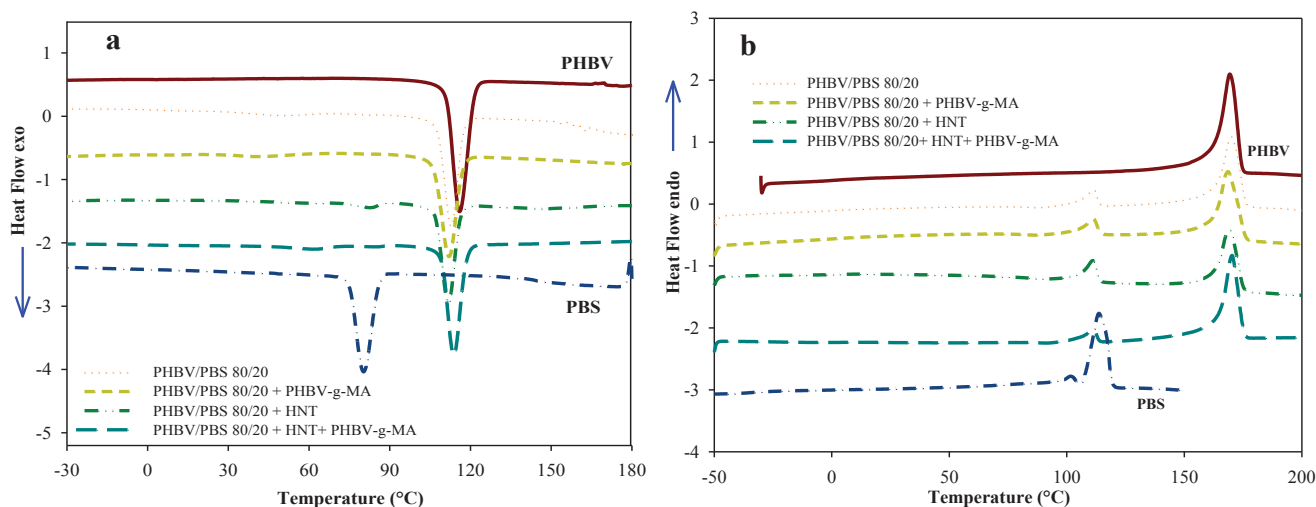


Figure V. 12: Thermogrammes DSC du mélange binaire PHBV/PBS 80/20, mélange nanocomposites PHBV/PBS 80/20 +HNT avec et sans PHBV-g-Ma comme compatibilisant: a) refroidissement, b) chauffage.

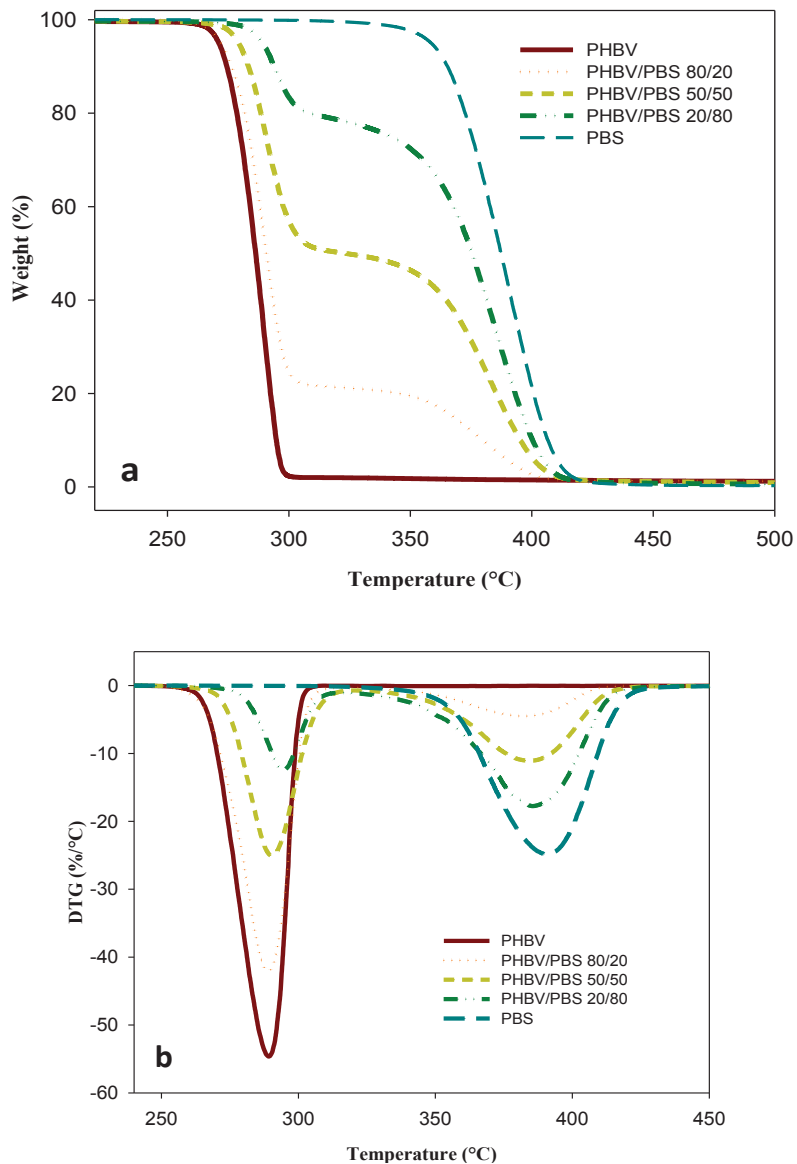
Tableau V. 4: Propriétés thermiques du PHBV pur, du PBS pue, du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS 80/20 +HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant

| Échantillons                     | PHBV          |                       |               |                       |               |              | PBS           |                       |                  |                  |                       |               |              |
|----------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------|---------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|---------------|--------------|
|                                  | $T_c$<br>(°C) | $\Delta H_c$<br>(W/g) | $T_m$<br>(°C) | $\Delta H_m$<br>(J/g) | $T_g$<br>(°C) | $X_c$<br>(%) | $T_c$<br>(°C) | $\Delta H_c$<br>(J/g) | $T_{m1}$<br>(°C) | $T_{m2}$<br>(°C) | $\Delta H_m$<br>(J/g) | $T_g$<br>(°C) | $X_c$<br>(%) |
| PHBV/PBS 80/20                   | 113,2±0,6     | 64,2±0,3              | 170,5±0,4     | 61,3±2,6              | 1,3±2,3       | 52,5±0,0     | 48,4±0,3      | 3,5±0,21              | —                | 111,4±0,2        | 10,7±0,2              | —             | 26,8±0,0     |
| PHBV/PBS 80/20 + PHBV-g-MA       | 113,3±1,8     | 65,5±0,2              | 168,8±0,25    | 59,7±0,6              | -1,8±1,2      | 50,8±0,0     | 45,2±4,8      | 3,7±1                 | —                | 111±0,4          | 11,0±0,4              | —             | 29,0±0,0     |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT             | 111,7±0,1     | 55,4±0,1              | 168,4±1,1     | 50,7±0,5              | -0,3±1,3      | 45,7±0,0     | 83,2±0,7      | 5,5±2,1               | —                | 110,8±0,3        | 11,9±0,8              | —             | 31,2±0,0     |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT + PHBV-g-MA | 113,7±0,1     | 63,1±1,3              | 170,1±0,1     | 59,0±1,8              | 2,9±0,8       | 52,5±0,0     | 59,2±3,7      | 3,0±0,1               | —                | 111,2±0,2        | 8,4±0,3               | —             | 23,4±0,0     |

### V.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes ATG ainsi que les premières dérivées (DTG) du PHBV, du PBS pur et des différents mélanges PHBV/PBS sont présentées en figure V.13 a et 13b, respectivement. La température de début de dégradation (température à 5 et à 10 % de perte de masse), température à 50% de perte de masse et la vitesse maximale de décomposition ( $T_{max}$ ) des différents mélanges sont regroupées dans le tableau V.5.

On peut observer que les polymères purs subissent une perte de masse en une seule étape en atmosphère inerte. La température de début de dégradation du PHBV est d'environ 271 °C, le PBS est plus stable thermiquement et commence à se dégrader à environ 358 °C. On peut observer que la dégradation thermique des mélanges polymères s'effectue en deux étapes, la première associée au PHBV et la deuxième au PBS.



## Chapitre V

### Étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécanique des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS/HNT sans et avec compatibilisation

**Figure V. 13 :** Thermogrammes ATG (a) et DTG du PHBV pur, du PBS pur et des mélanges PHBV/PBS.

**Tableau V. 5:** Températures de décomposition du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS obtenus par ATG et DTG

| Samples               | $T_{5\%}$ (°C) | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{50\%}$ (°C) | $T_{max}$ (PHBV) (°C) | $T_{max}$ (PBS) (°C) |
|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|----------------------|
| <b>PHBV</b>           | 271            | 274             | 286             | 287                   | –                    |
| <b>PHBV/PBS 80/20</b> | 272            | 276             | 291             | 289                   | 382                  |
| <b>PHBV/PBS 50/50</b> | 279            | 283             | 323             | 290.5                 | 384                  |
| <b>PHBV/PBS 20/80</b> | 289            | 294             | 375             | 294,5                 | 385,5                |
| <b>PBS</b>            | 358            | 365             | 387             | –                     | 390                  |

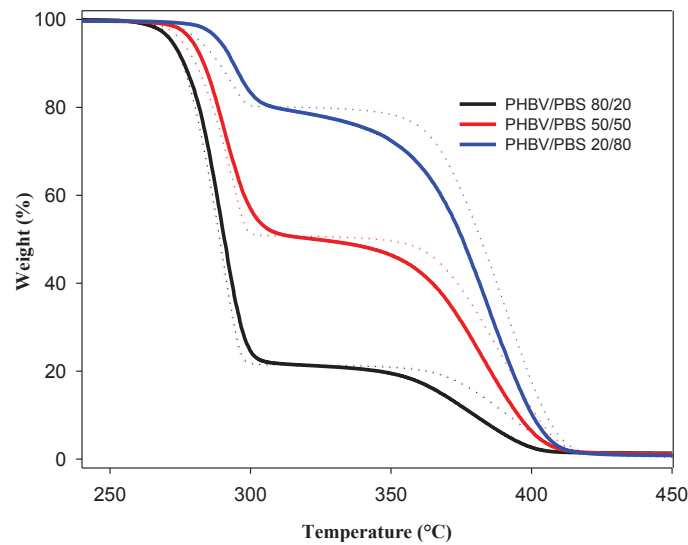
Dans le but de trouver d'éventuelles interactions entre les composants des mélanges, des courbes ATG théoriques des mélanges sont obtenues par combinaison linéaire des ATG expérimentales des produits purs pondérées par leurs quantités dans le mélange.

Les courbes ATG théoriques ont été calculées selon l'équation (3):

$$M_{blend} = W_{PHBV} M_{PHBV} + W_{PBS} M_{PBS} \quad (3)$$

Où  $M_{PHBV}$  est la perte de masse du PHBV pur,  $M_{PBS}$  est la perte de masse du PBS pur,  $W_{PHBV}$  et  $W_{PBS}$  sont les fractions massiques de chaque polymère dans le mélange.

La figure V.13c montre les courbes ATG expérimentales et théoriques des mélanges binaires PHBV/PBS. On peut observer que pour les différents mélanges, la décomposition thermique du PHBV est décalée vers les hautes températures. Cependant, un décalage entre les courbes théoriques et expérimentales du PBS est observé indiquant que la stabilité thermique du PBS dans le mélange est réduite. On démontre ainsi que mélanger le PHBV et le PBS confère au PHBV une stabilité thermique accrue, tandis qu'une diminution de celle du PBS est enregistrée. Des résultats similaires ont été trouvés par **Mofokeng et al.** [16] pour les mélanges PHBV/PCL.



**Figure V.13c.** Courbes ATG des mélanges binaires PHBV/PBS: la ligne continue présente les résultats expérimentaux et la ligne discontinue présente les courbes théoriques calculées selon l'équation 3

L'influence de l'ajout du PHBV-g-MA comme compatibilisant, de l'HNT et de la combinaison de l'HNT et du PHBV-g-MA sur la dégradation thermique du mélange PHBV/PBS 80/20 est présentée en figure V.14 a et b.

On note qu'aucun changement n'est observé dans les propriétés thermiques des mélanges PHBV/PBS 80/20 en ajoutant 5% en masse de PHBV-g-MA. En revanche, l'ajout de 5% en masse d'HNT diminue la stabilité thermique des mélanges nanocomposites en comparaison avec le mélange pur. De même, la combinaison de l'HNT et du PHBV-g-MA montre le même processus de décomposition que le PHBV/PBS 80/20+HNT.

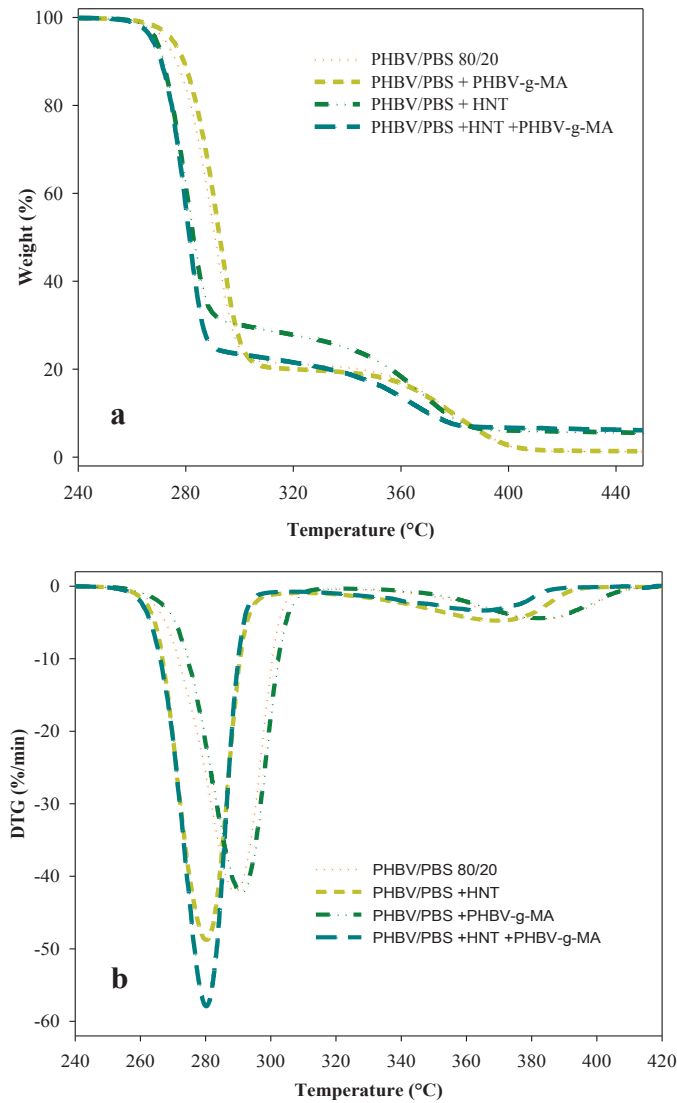
L'effet de la charge sur la dégradation thermique du mélange PHBV/PBS 80/20 est clairement observé en comparant la courbe ATG expérimentale et ATG théorique (figure V.14c). La courbe ATG théorique est calculée selon l'équation (4).

$$M_{\text{blend}} = W_{\text{PHBV}} M_{\text{PHBV}} + W_{\text{PBS}} M_{\text{PBS}} + W_{\text{HNT}} M_{\text{HNT}} \quad (4)$$

Dans ce cas, on note une importante différence entre les courbes expérimentale et théorique. La présence d'HNT a un effet déstabilisant. La dégradation peut être causée par un processus d'hydrolyse par les groupements silanols présents à la surface externe de l'HNT.

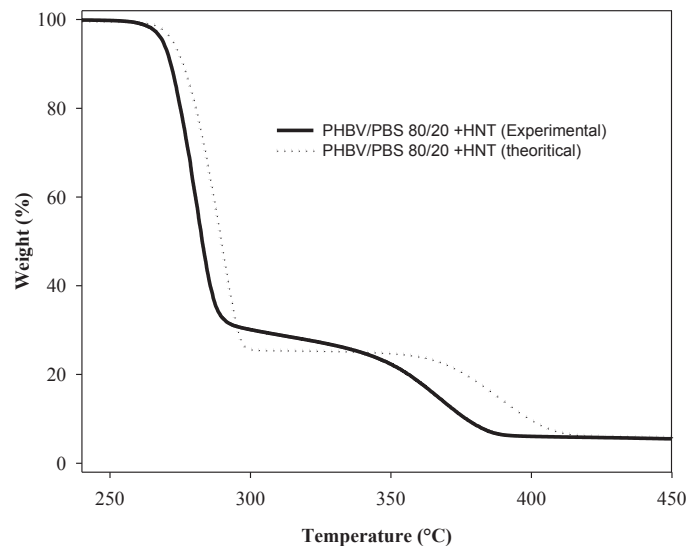
Ces résultats sont en accord avec l'augmentation de l'intensité des bandes carbonyles en présence d'HNT, comme déterminée précédemment par IRTF. **Chrissafi et al.** [35] et **Bikiaris** [36] ont observé que l'argile a deux effets antagonistes sur la stabilité thermique des nanocomposites polymères/argiles. Le premier consiste à en un effet barrière améliorant ainsi la stabilité thermique et

le deuxième consiste en un effet catalytique causé par les groupes silanols à travers les sites acides de Lewis et Bronsted, et dans le cas échéant, par les organo-modifiants qui peuvent diminuer la stabilité thermique.



**Figure V. 14 a et b.** Courbes ATG et DTG du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et des mélanges nanocomposites PHBV/PBS+HNT avec et sans PHBV-g-MA comme compatibilisant.



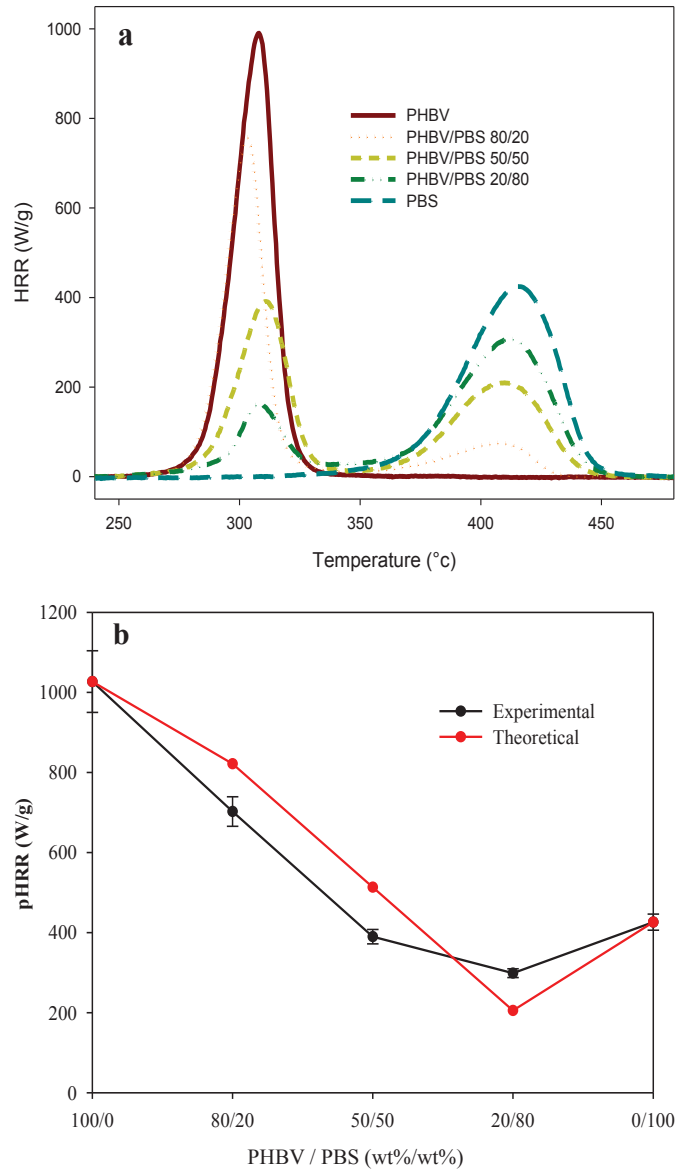


**Figure V14.c.** Courbe ATG du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20 + HNT: la ligne continue représente la courbe expérimentale et la ligne discontinue représente la courbe théorique déterminée selon l'équation (4)

#### V.2.4. Étude des propriétés au feu (PCFC)

Le tableau V.6a résume les résultats de PCFC. La figure V.15 présente les courbes de vitesse de dégagement de chaleur (HRR, Heat Release Rate) des polymères purs et des mélanges binaires PHBV/PBS. Deux pics distincts correspondant à la dégradation du PHBV et du PBS sont identifiés, indiquant que le comportement au feu des deux polymères est différent. Le pic de débit calorifique (pHRR) du PHBV est plus élevé que celui du PBS. Le pic élevé du PHBV en comparaison à d'autres biopolymères a été déjà rapporté en littérature [14]. Cette grande inflammabilité du PHBV peut être attribuée au clivage facile des liaisons esters qui jouent un rôle important dans la stabilité thermique et les produits de décomposition. En comparant les valeurs expérimentales du pHRR et celles obtenues par la loi des mélanges, on peut constater que le fait de mélanger le PHBV et le PBS permet de réduire significativement le pHRR pour les compositions en PHBV supérieures à 50% (figure V.15b). La différence est plus prononcée dans le cas du mélange 50/50 indiquant ainsi l'intérêt de la morphologie co-continue dans la réaction au feu. Dans les mélanges PHBV/PBS, la température correspondant à un maximum de dégradation (observée à 306 °C pour le PHBV et 414 °C pour le PBS) reste inchangée pour le PHBV (excepté pour le mélange 80/20), tandis que pour le PBS, cette température est légèrement décalée vers les basses températures en augmentant le taux de PHBV. L'étude des valeurs de la chaleur totale dégagée (THR) montre que le THR ne semble pas

significativement varier entre les différents mélanges et les polymères purs (THR est d'environ 20 kJ/g). On peut conclure que l'influence de la composition des mélanges et la microstructure n'est visible que sur les valeurs du  $pHRR$  et pas sur celles du THR.



**Figure V. 15:** (a) Courbe ( $HRR$ ) en fonction de la température pour le PHBV, le PBS et les mélanges PHBV/PBS; (b) Valeurs expérimentales et théoriques (loi des mélanges) du  $pHRR$  du PHBV dans les mélanges.

Tableau V. 6a: Données PCFC des polymères purs et des mélanges PHBV/PBS

| Samples               | $pHRR_{PHBV}$<br>(W/g) | $pHRR_{PBS}$<br>(W/g) | $THR_{PHBV}$<br>(kJ/g) | $THR_{PBS}$<br>(kJ/g) | $THR_{blend}$<br>(kJ/g) |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| <b>PHBV</b>           | 1027 ± 77,2            | –                     | 20,6 ± 0,8             | –                     |                         |
| <b>PHBV/PBS 80/20</b> | 702,5 ± 37             | 72,1 ± 2,1            | 16,4 ± 0,1             | 3,6 ± 0,1             | 19,8 ± 0,45             |
| <b>PHBV/PBS 50/50</b> | 390 ± 18,4             | 176,6 ± 7             | 10,4 ± 0,7             | 10,1 ± 0,8            | 20,3 ± 1,24             |
| <b>PHBV/PBS 20/80</b> | 298,7 ± 11             | 303,8 ± 11            | 4,7 ± 0,2              | 15,2 ± 1,3            | 19,5 ± 0,91             |
| <b>PBS</b>            | –                      | 426,1 ± 20            | –                      | 20,4 ± 0,5            |                         |

La figure V.15c et le tableau V.6b présentent l'effet du PHBV-g-MA et de l'HNT sur la réaction au feu du mélange PHBV/PBS 80/20. La présence de l'HNT dans le mélange provoque une diminution considérable du pHRR tandis que la température du pic reste inchangée. On note que le  $THR_{PHBV}$  diminue, tandis que le  $THR_{PBS}$  augmente, cela laisse à suggérer que l'HNT peut modifier les produits de décompositions du mélange. La PCFC couplée à l'IRTF peut fournir plus d'informations sur le mécanisme de combustion et des produits de décomposition des mélanges nanocomposites PHBV/PBS/HNT. L'incorporation de PHBV-g-MA provoque une augmentation du pHRR suggérant que l'énergie dégagée par le PHBV-g-MA est supérieure à celle du PHBV en raison de la présence de l'anhydride maléique. Finalement, la combinaison de l'HNT et du PHBV-g-MA ne semble pas avoir une influence sur les composants du mélange, puisque les paramètres de PCFC sont très proches de ceux du mélange binaire.

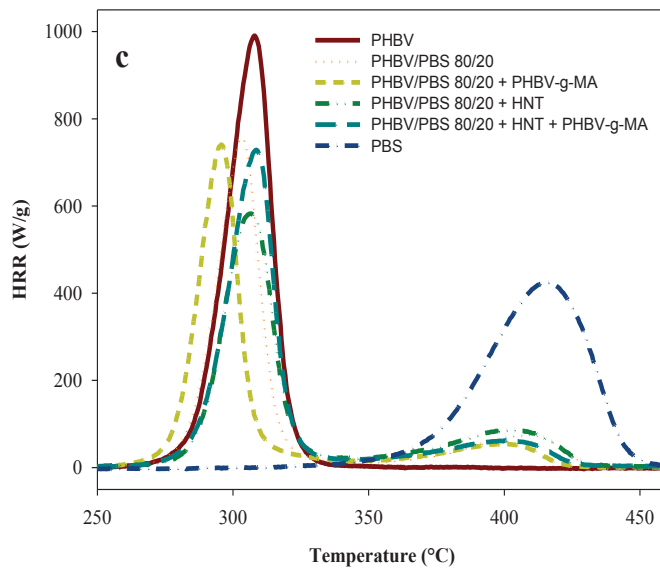


Figure V.15c. Courbes HRR du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et du nanocomposite PHBV/PBS/HNT avec et sans comptabilisation avec du PHBV-g-MA

Table V.6b. Données PCFC des mélanges nanocomposites PHBV/PBS 80/20 avec et sans compatibilisation

| Samples                          | $pHRR_{PHBV}$<br>(W/g) | $pHRR_{PBS}$<br>(W/g) | $THR_{PHBV}$<br>(kJ/g) | $THR_{PBS}$<br>(kJ/g) | $THR_{blend}$<br>(kJ/g) |
|----------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| PHBV                             | 1027 ± 77              | –                     | –                      | –                     | 20,6±0,8                |
| PHBV/PBS 80/20                   | 702,5 ± 37             | 72,1 ± 2,1            | 16,4 ± 0,1             | 3,6 ± 0,1             | 19,8 ± 0,5              |
| PHBV/PBS 80/20 + PHBV-g-MA       | 792 ± 44               | 51,6 ± 0,6            | 14,7 ± 0,5             | 3,5 ± 0,5             | 18,4 ± 0,2              |
| PHBV/PBS 80/20 +HNT              | 584,2 ± 40             | 86 ± 1,5              | 14,4 ± 0,2             | 5 ± 0,3               | 19,7 ± 0,3              |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT + PHBV-g-MA | 738,6 ± 19             | 77,5 ± 11             | 16,2 ± 0,6             | 3,7 ± 0,4             | 19,6 ± 0,6              |
| PBS                              | 426,1±20               | 26,15 ± 2             | –                      | –                     | 20,4 ± 0,5              |

### V.2.5 Essais mécaniques de traction

La figure V.16 montre les courbes contrainte-déformation du PHBV vierge, du PBS et des mélanges binaires PHBV/PBS à différents taux de PBS. De plus les valeurs du module d'Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture sont rapportées dans le tableau V.7. La comparaison entre le PHBV et le PBS montre que le PHBV pur a un comportement fragile avec un module d'Young relativement élevé, près de 3253,3 MPa, et un allongement à la rupture d'environ

2,7%, tandis que les valeurs du module d'Young et de l'allongement à la rupture du PBS sont de 510 MPa et 14,5% signifiant un comportement ductile de ce dernier. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus en littérature [37].

L'incorporation du PBS dans la matrice PHBV provoque une chute notable et progressive du module d'Young qui passe de 3253,3 MPa pour le PHBV vierge à 610 MPa pour le mélange PHBV/PBS 20/80, soit une diminution de presque 81%. Toutefois, une augmentation de l'allongement la rupture est enregistrée pour le PHBV en fonction de la teneur massique en PBS qui conduit à un état flexible des mélanges PHBV/PBS. Cependant, les contraintes à la rupture du PHBV et du PBS sont très proches. Par ailleurs, une diminution de cette dernière est enregistrée dans le cas des mélanges et qui est autours de 31 MPa. Ce comportement mécanique est le résultat logique de l'incompatibilité et les faibles interactions entre le PHBV et le PBS [37].

La capacité de résistance d'un matériau polymère à la déformation sous contraintes dépend de la mobilité moléculaire et cette aptitude à la déformation détermine les propriétés mécaniques du matériau [38]. Ainsi, les propriétés mécaniques peuvent être utilisées pour évaluer la miscibilité des mélanges polymères à travers une comparaison entre les valeurs expérimentales obtenus et les prédictions basées sur des modèles théoriques. Des modèles simples peuvent être appliqués pour prédire les éventuelles modifications du module en fonction de la composition du mélange. Ce dernier se situe théoriquement entre une limite supérieure donnée par le modèle de Reuss ou la loi des mélanges (equ.5)

$$E = E_1 \cdot \varphi_1 + E_2 \cdot \varphi_2 \quad (\text{equ.5})$$

Et une limite inférieure donnée par le modèle de Voigt ou le modèle en série (equ.6)

$$\frac{1}{E} = \frac{\varphi_1}{E_1} + \frac{\varphi_2}{E_2}$$

Dans lesquels  $E_i$  et  $\varphi_i$  sont le module et la fraction volumique de la phase  $i$ , respectivement. Ces modèles ont été largement utilisés dans la littérature [39,40]. Sur la Figure V17, l'évolution du module d'Young expérimental des mélanges PHBV/PBS a été tracée en fonction de la composition du mélange et comparée avec les valeurs obtenues par la loi des mélanges et du modèle en parallèle.

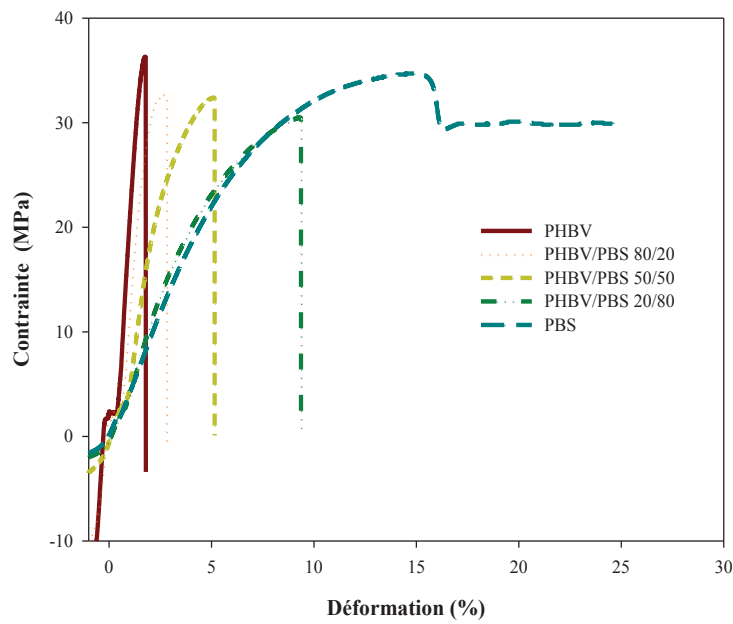
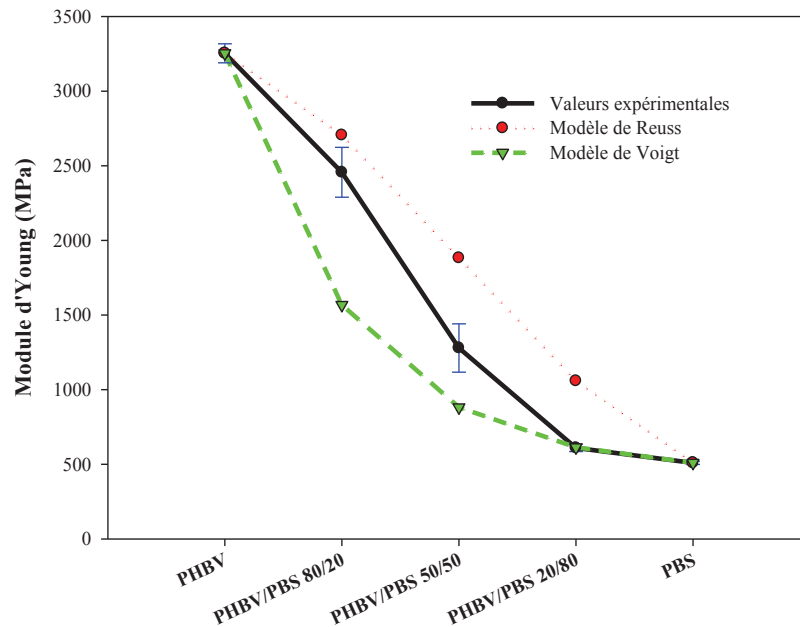


Figure V. 16: Courbes contrainte-déformation des mélanges PHBV/PBS

Tableau V. 7: Propriétés mécaniques du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS

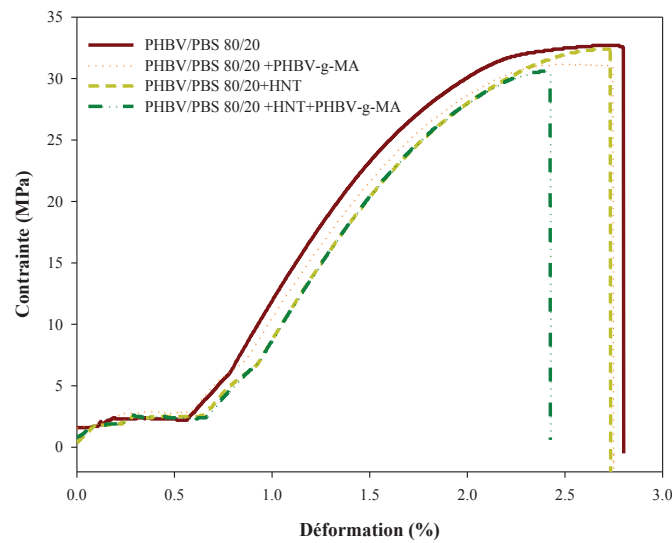
| Echantillons   | Module d'Young (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Contrainte à la rupture (MPa) |
|----------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PHBV           | 3253,3±64,0          | 2,7 ±0,1                     | 37,6 ±1,2                     |
| PHBV/PBS 80/20 | 2456±167             | 3,9±0,6                      | 32,2 ±0,3                     |
| PHBV/PBS 50/50 | 1279,1 ±162          | 5,1± 0,9                     | 30,3± 1,2                     |
| PHBV/PBS 20/80 | 610,1±25             | 9,9 ±0,8                     | 31,0±0,5                      |
| PBS            | 510±10,9             | 14,5 ± 0,3                   | 34,7±0,2                      |



**Figure V. 17:** Comparaison de l'évolution de module d'Young des mélanges PHBV/PBS avec les modèles théoriques

Nous observons ici une déviation négative par rapport à une loi de mélange additive où le module expérimental des mélanges étudiés est inférieur à celui calculé par la loi de Reuss. Ce résultat confirme l'immiscibilité des deux polymères sur toute la gamme de compositions étudiées.

Dans la figure V.18, les courbes contrainte-déformation sont illustrées dans le but de montrer l'effet du compatibilisant, de l'HNT et la combinaison de l'HNT et le compatibilisant sur les propriétés mécaniques du mélange PHBV/PBS 80/20. Le tableau V.8 regroupe les principaux paramètres de traction de ces mélanges. Le mélange binaire PHBV/PBS 80/20 présente un comportement fragile. L'ajout du compatibilisant, de l'HNT ou de la combinaison des deux ne semble pas affecter le module d'Young, l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture du mélange PHBV/PBS 80/20.



**Figure V. 18:** Courbes contrainte-déformation des mélanges PHBV/PBS 80/20 vierge et compatibilisé, et du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20+HNT sans et avec compatibilisant

**Tableau V. 8:** Propriétés mécaniques du PHBV/PBS 80/20 vierge et compatibilisé, et du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20+HNT sans et avec compatibilisant

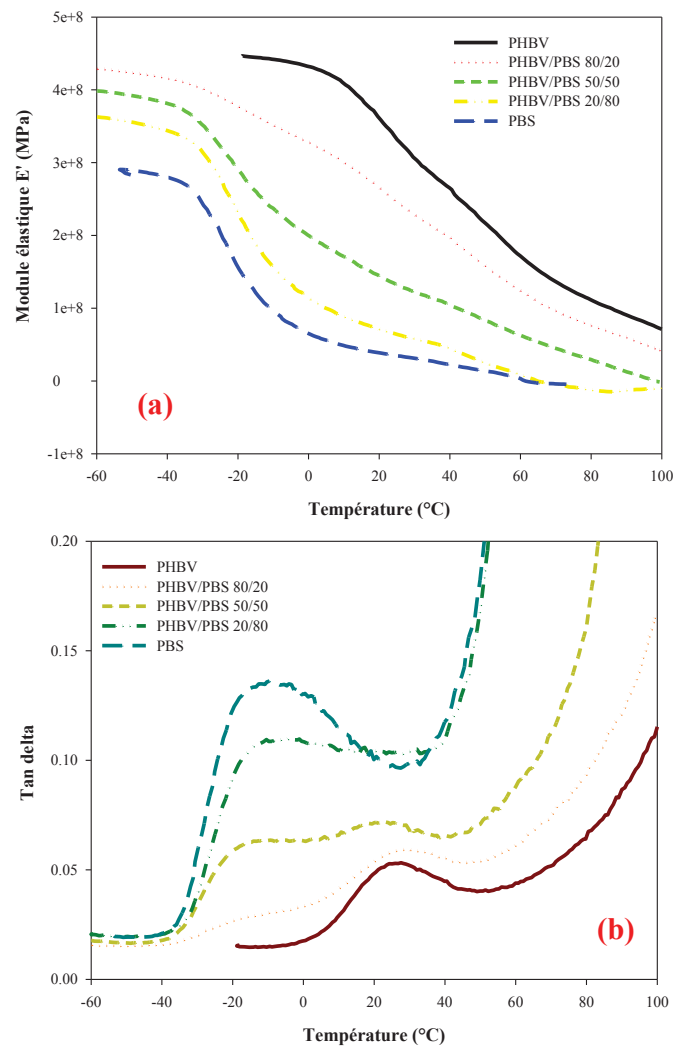
| Echantillons                            | Module d'Young (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Contrainte à la rupture (MPa) |
|---|----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <b>PHBV/PBS 80/20</b>                   | 2283,6±54,0          | 3,9±0,6                      | 32,2 ±0,3                     |
| <b>PHBV/PBS 80/20 + PHBV-g-MA</b>       | 2430,0±260,0         | 3,9 ±0,8                     | 31,8 ± 0,6                    |
| <b>PHBV/PBS 80/20 +HNT</b>              | 2360,0±155,0         | 4,0 ±0,6                     | 33,2± 0,7                     |
| <b>PHBV/PBS 80/20 + HNT + PHBV-g-MA</b> | 2477,3±144.0         | 4.3± 0.2                     | 30.6± 0.5                     |

### V.2.6 Étude des propriétés thermo-mécaniques

Des analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) en flexion (simple-cantilever) ont été réalisées afin de déterminer les propriétés viscoélastiques des formulations étudiées en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées entre -60 et 100 °C à une fréquence de 5 Hz afin de pouvoir observer les relaxations principales  $T\alpha$  associées aux températures de transition mécanique du PHBV et du PBS. Les Figure V.19a et V.19b montrent l'évolution du module de conservation dynamique et tangente delta du PHBV, du PBS et des mélanges PHBV/PBS en fonction de la température, respectivement. Les résultats obtenus montrent que le PHBV présente un module de conservation plus important que celui du PBS. Ces résultats sont en accord avec les valeurs du



module élastique en traction [37]. Pour les deux polymères, le module diminue progressivement à partir de la température de transition vitreuse. En augmentant la température, la mobilité des chaînes moléculaires augmentent, réduisant ainsi la rigidité du polymère ainsi que le module de conservation [37]. Les mélanges PHBV/PBS enregistrent un module de conservation intermédiaire entre le PHBV et le PBS. On constate une diminution du module de conservation du PHBV dans les mélanges en fonction de la teneur en PBS et qui est dû à l'état de flexibilité apporté par le PBS.

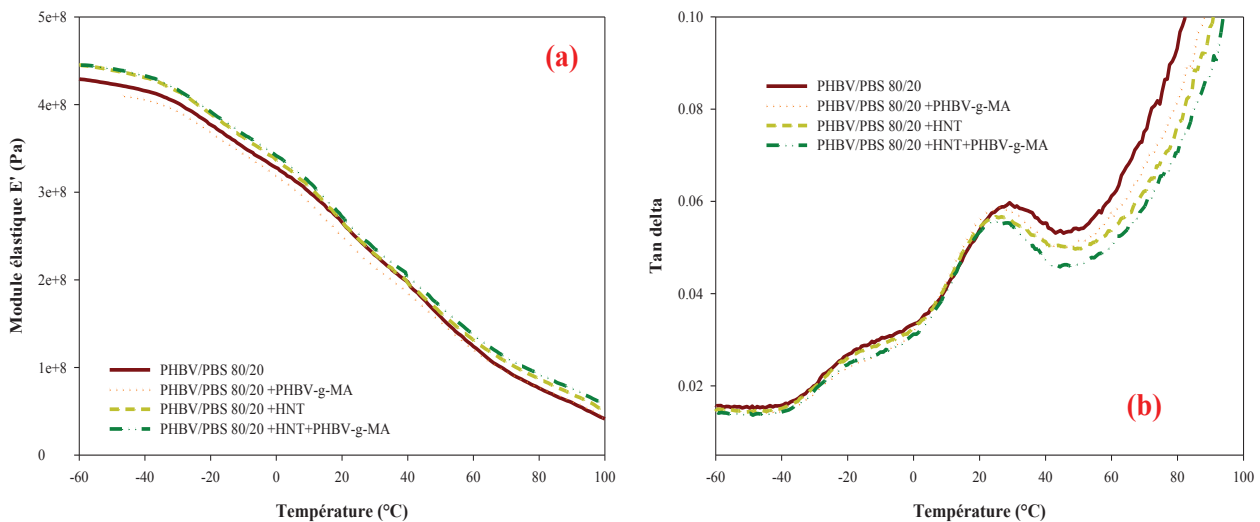


**Figure V. 19:** Évolution du module de conservation (a) et de tangente delta (b) en fonction de la température pour le PHBV, le PBS et les mélanges PHBV/PBS.

La  $T_g$  est généralement interprétée comme le sommet de la courbe de Tan delta en fonction de la température lors des essais de DMA. Comme montré sur la figure V.19b, deux pics de tangente delta sont observés dans le cas des mélanges PHBV/PBS et qui sont relatifs à la  $T_g$  de chaque polymère, confirmant ainsi leur immiscibilité [37]. Dans le cas du mélange PHBV/PBS 20/80, la  $T_g$

du PHBV est difficilement détectable du fait de la faible teneur en PHBV. Le même résultat a été observé par **Phua et al.** [37] pour le mélange PBS/PHBV 90/10. L'augmentation progressive de l'intensité du pic de tangente delta des mélanges PHBV/PBS avec l'augmentation du taux du PBS est due la forte mobilité des chaînes de polymères. Effectivement le mélange 20/80 présente la plus forte intensité du fait d'une forte relaxation des chaînes polymères et d'une importante énergie dégagée par ce dernier [37].

L'effet de l'agent compatibilisant (PHBV-g-MA), de l'HNT et de la combinaison de l'HNT et le PHBV-g-MA sur le module de conservation et tangente delta est présenté en figure V.20a et b, respectivement. L'addition du PHBV-g-MA semble diminuer légèrement le module de conservation du mélange dans la région inférieure à la température de transition vitreuse indiquant une amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PHBV et le PBS. Ce résultat confirme les micrographies MEB de ce système. L'ajout de l'HNT et de l'HNT+PHBV-g-MA au mélange augmente légèrement le module de conservation du mélange PHBV/PBS 80/20 jusqu'à une température avoisinant les 20 °C, conduisant à une faible rigidification du mélange dans cette plage de températures. Toutefois, aucun changements n'est observé sur l'allure des courbes de tangente delta des mélanges PHBV/PBS 80/20 +PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT et PHBV/PBS 80/20 +HNT+PHBV-g-MA et qui sont quasiment identiques à celle du mélange binaire PHBV/PBS 80/20.



**Figure V.20:** Évolution du module de conservation (a) et de tangente delta (b) en fonction de la température pour les mélanges : PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20 +PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT et PHBV/PBS 80/20+HNT+PHBV-g-MA

#### Conclusions

Des mélanges PHBV /PBS (100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/10, % massique) ont été préparés par voie fondue, dans une mini-extrudeuse, suivie d'une injection à la mini-presse. L'effet du PHBV-g-MA, de l'HNT et la combinaison des deux sur les propriétés du mélange PHBV/PBS 80/20 a été examiné. Le nanocomposite PBS/HNT a été préparé dans les mêmes conditions afin d'étudier l'effet de la charge sur le PBS. Les résultats obtenus au MEB ont montré une dispersion homogène des nanotubes dans le PBS avec la présence de particules primaires agrégées. La stabilité thermique du PBS est diminuée en présence de l'HNT, tandis que les propriétés thermiques déterminées par DSC semblent inchangées. Les mélanges PHBV/PBS 80/20 et 20/80 forment un système nodulaire, tandis qu'une morphologie co-continue est obtenue pour le mélange PHBV/PBS 50/50. Les résultats DSC ont révélé que l'ajout du PBS au PHBV limite la cristallisation de ce dernier. L'étude de la stabilité thermique par ATG a montré que le PBS est plus stable thermiquement que le PHBV et l'ajout du PBS au PHBV décale la température de dégradation du PHBV vers les hautes températures. Les propriétés au feu ont été évaluées par PCFC. Les résultats montrent que le PHBV libère plus d'énergie que le PBS. Cependant, le pic HRR du PHBV diminue en fonction du taux de PBS. L'étude des propriétés mécaniques en traction a révélé une diminution du module d'Young ainsi que de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la teneur en PBS dans le mélange. Cependant, une augmentation de l'allongement à la rupture est observée. Les résultats des tests DMA ont montré deux valeurs de transition vitreuse pour les mélanges, une relative au PHBV et l'autre au PBS. Il s'agit d'une indication de la non-miscibilité des mélanges.

Les images MEB et l'analyse d'image indiquent que l'ajout du PHBV-g-MA améliore la morphologie du mélange PHBV/PBS 80/20 qui se traduit par une diminution de la taille des nodules de PBS. Ceci est dû à la diminution de la tension interfaciale entre le PHBV et le PBS. La présence de l'HNT dans le mélange contribue aussi à la diminution de la taille des nodules de PBS, mais d'une manière moins efficace que le PHBV-g-MA. Cependant, la combinaison du PHBV-g-MA et de l'HNT limite l'effet émulsifiant de l'agent compatibilisant dû à l'agrégation de l'HNT en présence du PHBV-g-MA. Les données DSC et ATG montrent que le PHBV-g-MA n'a aucun effet sur les propriétés et la stabilité thermiques du mélange PHBV/PBS. La présence de la charge (ou la combinaison de la charge et le PHBV-g-MA) diminue la stabilité thermique du mélange. Toutefois, la présence de l'HNT joue un rôle positif dans la diminution du pic HRR. Enfin, l'étude révèle que les propriétés mécaniques du mélange ternaire ou du mélange ternaire compatibilisé, présentent des valeurs comparables à celle du mélange pur.

## Références bibliographiques

- [1] Liu Q, Shyr T-W, Tung C-H, Liu Z, Shan G, Zhu M, Deng B. Particular thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) oligomers. *J Polym Res* 2012;19:9756.
- [2] 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;32:842–51.
- [3] Nanda MR, Misra M, Mohanty AK. The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromol Mater Eng* 2011;296:719–28.
- [4] Nar M, Staufenberg G, Yang B, Robertson L, Patel RH, Varanasi VG, D'Souza NA. Osteoconductive bio-based meshes based on Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2014;38:315–24.
- [5] Nagarajan V, Misra M, Mohanty AK. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Ind Crops Prod* 2013;42:461–8.
- [6] Tao J, Song C, Cao M, Hu D, Liu L, Liu N, Wang Shufang Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends. *Polym Degrad Stab* 2009;94:575–583.
- [7] Chun YS, Kim WN. Thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends. *Polymer (Guildf)* 2000;41:2305–8.
- [8] Miao L, Qiu Z, Yang W, Ikehara T. Fully biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* 2008;68:446–57.
- [9] Ma P, Hristova-Bogaerds DG, Lemstra PJ, Zhang Y, Wang S. 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;297:402–10.
- [10] Ma P, Cai X, Wang W, Duan F, Shi D, Lemstra PJ. Crystallization behavior of partially crosslinked poly( $\beta$ -hydroxyalkonates)/poly(butylene succinate) blends. *J Appl Polym Sci* 2014;131.
- [11] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends. *Polymer* 2003;44:7519–27.
- [12] Bhatia A, Gupta R. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application. *Korea-Australia Rheol J* 2007;19:125–31.
- [13] Taguet A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. *Prog Polym Sci* 2014;39:1526–63.
- [14] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, Lopez-Cuesta JM. Synergistic effect of compatibilizer and cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends. *Polym Eng Sci* 2014;54:2239–51.

- [15] Bittmann B, Bouza R, Barral L, Castro-Lopez M, Dopico-Garcia S. Morphology and thermal behavior of poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)/poly(butylene adipate- co - terephthalate)/clay nanocomposites. *Polym Compos* 2015;36:2051–8.
- [16] Mofokeng JP, Luyt a. S. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as filler. *J Mater Sci* 2015;50:3812–24.
- [17] Pietro R, Vetrano B, Acierno D, Mauro M. Thermal and Structural Characterization of Biodegradable Blends Filled With Halloysite Nanotubes. *Polym Compos* 2012;34:1460–70.
- [18] Paola Scarfato, Dominico A, Pietro R. Photooxidative Weathering of Biodegradable Nanocomposite Films Containing Halloysite. *Polym Compos* 2015;36: 1169-1175.
- [19] Wu W, Cao X, Luo J, He G, Zhang Y. Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube. *Polym Compos* 2014;35:847–55.
- [20] Phua YJ, Chow WS, Mohd Ishak Z a. Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. *Express Polym Lett* 2013;7:340–54.
- [21] Ma P, Hristova-Bogaerds DG, Zhang Y, Lemstra PJ. Enhancement in crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) by poly(butylene succinate). *Polym Bull* 2014;71:907–23.
- [22] Jin HJ, Lee BY, Kim MN, Yoon JS. Properties and biodegradation of poly(ethylene adipate) and poly(butylene succinate) containing styrene glycol units. *Eur Polym J* 2000;36:2693–8.
- [23] Shogren R. Starch-Poly(hydroxyalkanoate) Composites and Blends. In: Yu L, editor. *Biodegrad. Polym. Blends Compos. from Renew. Resour.*, John Wiley & Sons, Inc; 2009, p. 211–26.
- [24] Wang X, Chen Z, Chen X, Pan J, Xu K. 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;117:838–48.
- [25] Buzarovska A, Grozdanov A. Crystallization kinetics of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: Thermal properties and hydrolytic degradation. *J Mater Sci* 2009;44:1844–50.
- [26] Furukawa T, Sato H, Murakami R, Zhang J, Duan YX, Noda I. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/ poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules* 2005;38:6445–54.
- [27] Singh S, Mohanty AK, Sugie T, Takai Y, Hamada H. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:875–86.
- [28] Issaadi K, Habi A, Grohens Y, Pillin I. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl Clay Sci* 2015;107:62–9.
- [29] John J, Tang J, Yang Z, Bhattacharya M. Synthesis and Characterization of Anhydride-Functional Polycaprolactone. *Polym Sci Part A Polym Chem* 1996;35:1139–48.
- [30] Maiti P, Batt CA, Giannelis EP. New biodegradable polyhydroxybutyrate/ layered silicate

- nanocomposites. *Biomacromolecules* 2007;8:3393–400.
- [31] Bordes P, Pollet E, Avérous L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog Polym Sci* 2009;34:125–55.
- [32] Wang X, Zhou J, Li L. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). *Eur Polym J* 2007;43:3163–70.
- [33] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Satou T, Iura K. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2005;43:2039–47.
- [34] Qiu Z, Ikehara T, Nishi T. Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization. *Polymer* 2003;44:2503–8.
- [35] Chrissafis K, Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim Acta* 2011;523:1–24.
- [36] Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. *Thermochim Acta* 2011;523:25–45.
- [37] Phua YJ, Pegoretti A, Araujo TM, Ishak Z a. M. Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) biodegradable blends. *J Appl Polym Sci* 2015;132: 42815 (1 of 10).
- [38] Lee S, Ohkita T. Mechanical and Thermal Flow Properties of Wood Flour – Biodegradable Polymer Composites. *J Appl Polym Sci* 2003;90:1900–5.
- [39] Martin.O, Averous.L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphases systems. *Poly(lactic Acid)* 2001;42:6209–19.
- [40] Chou PM, Mariatti M, Zulkifli A, Todo M. Changes in the crystallinity and mechanical properties of poly(L-lactic acid)/poly(butylene succinate-c-L-lactate) blend with annealing process. *Polym Bull* 2011;67:815–30.



#### Chapitre VI: Retransformations multiples des systèmes ternaires PHBV/PBS/HNT

Le recyclage des plastiques fait l'objet d'études de plus en plus nombreuses depuis les années 90. Les scientifiques et les industriels y travaillent, et le grand public y est de plus en plus sensibilisé [1]. Cependant, le recyclage et la réutilisation des polymères induisent des effets néfastes sur les propriétés finales, dues à la dégradation causée par les forces de cisaillement mécaniques couplés à des effets thermo-oxydatifs lors des processus de retransformation [2,3]. **Zaverl et al.** [1] ont étudié les changements survenus sur les propriétés physiques, thermiques et la structure chimique du PHBV recyclé. Le PHBV a été extrudé cinq fois en utilisant une extrudeuse bi-vis, suivi d'un moulage par injection. Les auteurs ont constaté que la masse molaire moyenne en nombre et en poids du polymère ne diminue qu'au bout du 3<sup>ème</sup> cycle d'extrusion. Toutefois, le taux de cristallinité du PHBV est passé de 54,4% au cycle 1 à 42,7% au 5ème cycle alors que la température de fusion n'a pas été affectée. La température de décomposition thermique a légèrement diminué. La résistance au choc du PHBV reste inchangée en fonction du nombre de cycles d'extrusion. **Zembouai et al.** [4] ont étudié l'effet du nombre de cycles d'extrusion répétés sur la structure et les propriétés du PHBV, du PLA et du mélange PHBV/PLA 50/50. Les échantillons ont subi une série de six cycles d'extrusion à l'aide d'une extrudeuse mono-vis suivi d'injection. Plusieurs techniques ont été employées pour caractériser la structure chimique, la morphologie, les propriétés viscoélastiques, la masse molaire et les propriétés thermomécaniques. Les auteurs ont rapporté une diminution de la stabilité thermique du PHBV lors du recyclage répété alors que celle du mélange PHBV/PLA s'est nettement améliorée en comparaison avec celle du PHBV et cela grâce à l'effet stabilisant du PLA. Les résultats de la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ont indiqué une forte diminution de la masse molaire du PHBV pendant le recyclage en raison du phénomène de scission de chaîne résultant de la dégradation thermomécanique. Les propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA restent quasiment stables après 6 cycles d'extrusion contrairement au PHBV vierge. L'effet de la retransformation sur les propriétés thermiques et mécaniques du PBS reste peu ou pas étudié.

Dans les travaux précédents, nous nous sommes focalisés sur une étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites PHBV/HNT, des mélanges binaires PHBV/PBS et des mélanges ternaires PHBV/PBS 80/20+HNT sans et avec compatibilisation, préparés par voie « fondue » [5].



Dans ce chapitre, l'objectif recherché est d'évaluer l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur les propriétés des nanocomposites PHBV/HNT, PBS/HNT du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 sans et avec compatibilisation et du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20 +HNT. Le PHBV et PBS purs ont été préparés dans les mêmes conditions pour des fins comparatives. Les extrudats recyclés sont ensuite moulés dans une presse à injection pour obtenir des haltères ISO 1A. Les changements induits par le recyclage sur la structure chimique, la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiés. Dans cette partie, deux PHBV de masses molaires différentes ont été utilisés.

### VI.1 Mesure des masses molaires par CES

Les valeurs de la masse molaire moyenne en poids ( $\overline{M}_w$ ) de la masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ), et de l'indice de polydispersité ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ), du PHBV et du nanocomposites PHBV/HNT, en fonction du nombre de cycles d'extrusion sont présentées dans le Tableau VI.1.a.

**Tableau VI. 1.a:** Effet du recyclage sur les masses molaires moyennes du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNT

| Échantillon | Nombre de cycles (C) | $\overline{M}_n$ (Da) | $\overline{M}_w$ (Da) | <b>D</b> |
|-------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| PHBV pur    | 0                    | 109169                | 182319                | 1,67     |
| PHBV        | 1                    | 108142                | 181611                | 1,68     |
|             | 5                    | 101809                | 165496                | 1,62     |
| PHBV/HNT    | 1                    | 122846                | 200774                | 1,63     |
|             | 5                    | 76381                 | 134645                | 1,76     |

On constate que les masses molaires en nombre ( $\overline{M}_n$ ) et en poids ( $\overline{M}_w$ ) du PHBV pur diminuent légèrement en raison du premier cycle d'extrusion, signe d'une dégradation du PHBV lors de la mise en œuvre [1,6]. Après le 5<sup>ème</sup> cycle, la masse molaire en nombre du PHBV est réduite de 11,3% et la masse molaire en poids d'environ 9% due à une dégradation du PHBV attribuée à une scission de chaînes de polymère. Cependant, cette diminution reste faible. Des résultats similaires ont été rapportés par Zaverl et al. [1].

Pour les nanocomposites PHBV/HNT, les résultats de CES et qui sont rapportés dans le tableau VI.1.a montrent que la retransformation provoque la dégradation du PHBV en présence de la charge impliquant un processus de scission de chaînes confirmé à la fois par la diminution de  $\overline{M}_n$  et

$\overline{M}_w$  [6,7]. En effet, la masse molaire en nombre et en poids du nanocomposites après 5 cycles d'extrusion ont enregistré une diminution de 38% et de 33%, respectivement en comparaison au nanocomposites après le premier cycle.

Le tableau VI.1.b résume les valeurs de la ( $\overline{M}_w$ ), de la ( $\overline{M}_n$ ), et de l'indice de polydispersité ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) du PBS pur et du nanocomposite PBS/HNT.

**Tableau VI. 1.b:** Effet de la retransformation sur les masses molaires moyennes du PBS et du nanocomposite PBS/HNT

| Échantillon | Nombre de cycles (C) | $\overline{M}_n$ (Da) | $\overline{M}_w$ (Da) | <b>D</b> |
|-------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| PBS pur     | 0                    | 66871                 | 142274                | 2,12     |
| PBS         | C1                   | 56267                 | 113139                | 2,01     |
|             | C5                   | 53818                 | 104715                | 1,94     |
| PBS/HNT     | C1                   | 52395                 | 111355                | 2,12     |
|             | C5                   | 69398                 | 130676                | 1,88     |

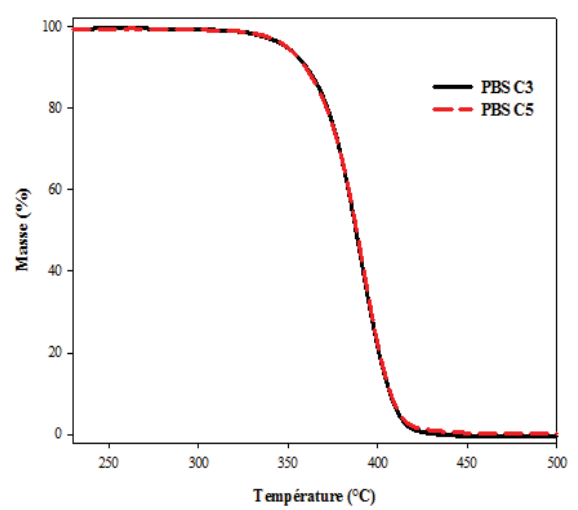
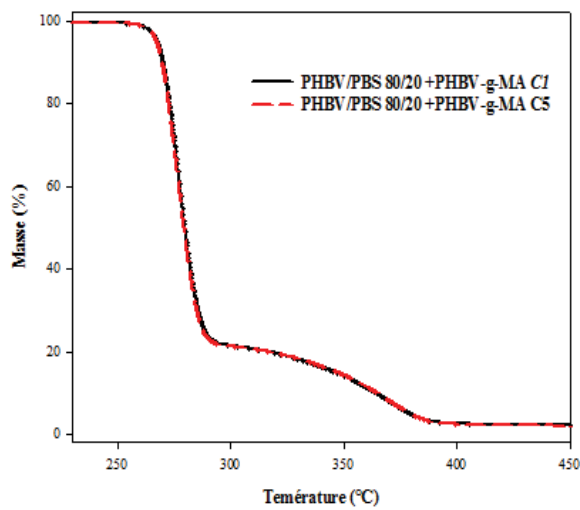
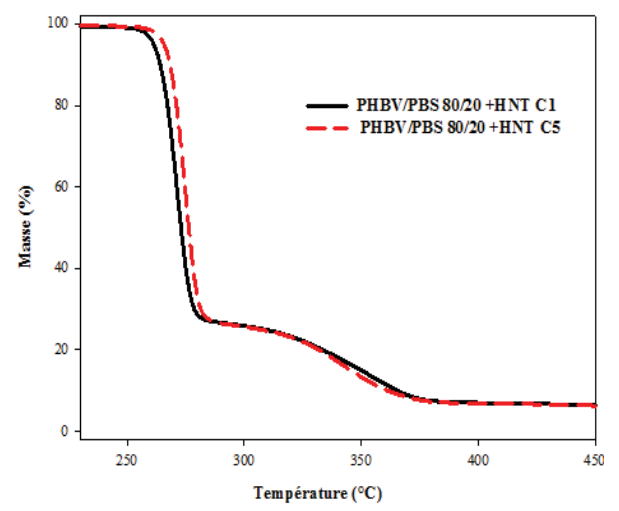
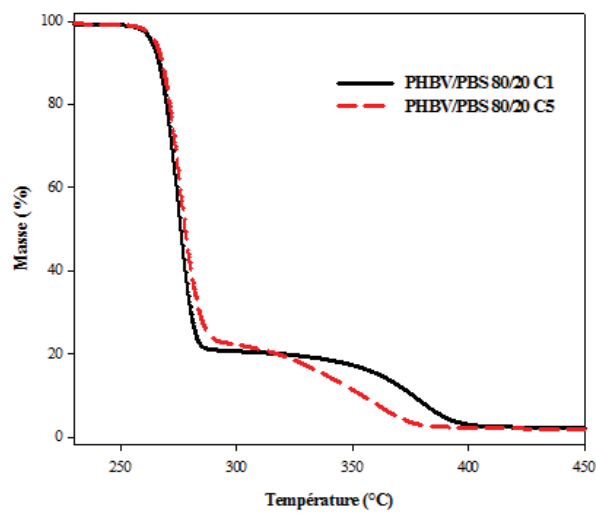
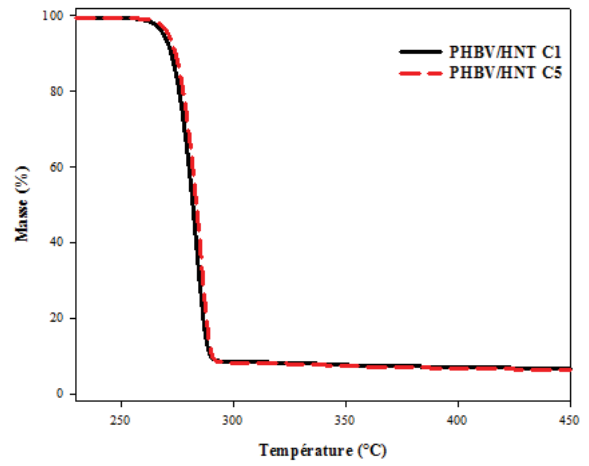
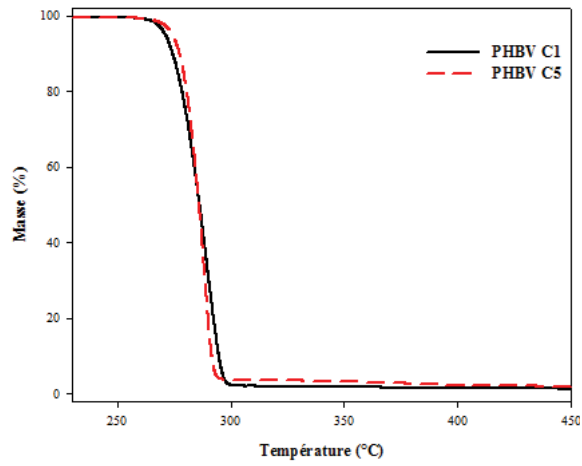
Après le 1<sup>er</sup> cycle d'extrusion, le PBS subit une diminution d'environ 16% et 20% de la  $\overline{M}_n$  et de la  $\overline{M}_w$  respectivement. Une diminution de l'indice de polydispersité est aussi observée. Cela signifie que le PBS se dégrade par des réactions de scission de chaînes. Cette diminution est plus prononcée après 5 cycles d'extrusion.

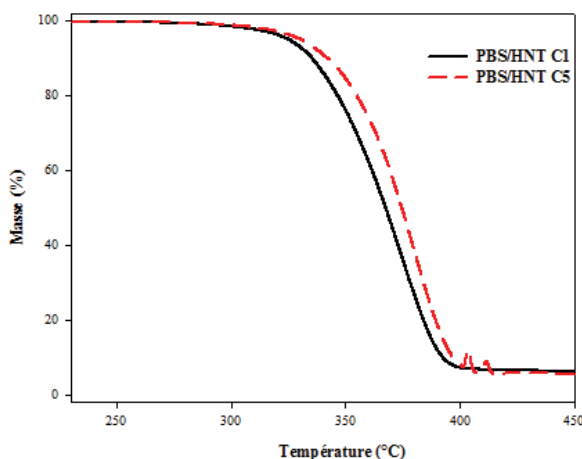
L'ajout de 5% d'HNT au PBS diminue sa masse molaire moyenne en nombre d'environ 7%. Après cinq cycles d'extrusion, on note une augmentation de la  $\overline{M}_n$  et de la  $\overline{M}_w$  du PBS/HNT en comparaison avec le 1<sup>er</sup> cycle. Cette augmentation suggère la prédominance d'un phénomène de réticulation du PBS après 5 cycles d'extrusion en présence d'HNT.

## VI.2 Étude des propriétés thermiques

### VI.2.1 Étude de la stabilité thermique par ATG

Le comportement thermique du PHBV, PHBV/HNT, PBS, PBS/HNT, et des mélanges PHBV/PBS 80/20 a été étudié par ATG sous gaz inerte (N<sub>2</sub>). Les thermogrammes obtenus relatifs au premier et dernier cycle sont présentés en figure VI.1. De plus, la température correspondant à 10% et 50% de perte de masse, la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation et le résidu à 600 °C sont rapportés dans le tableau VI.2.a et b.





**Figure VI. 1 :** Thermogrammes ATG des différentes formulations après 1 et 5 cycles d'extrusion

On constate en Figure VI.1, et comme vu dans les chapitres précédents, que la dégradation thermique de la matrice PHBV sous flux d'azote, se fait en une seule étape. 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) [8–13]. Les résultats de l'ATG portés dans le tableau VI.2.a et b indiquent que pour la matrice PHBV, les valeurs initiales de  $T_{10\%}$  et  $T_{50\%}$  et  $T_p$  sont d'environ 277 et 286, 287 °C, respectivement. Après le cinquième passage, ces températures restent inchangées. Les mêmes résultats ont été rapportés dans la littérature [1,4,7]. L'addition de 5% d'HNT dans la matrice polymère a pour effet le décalage des températures correspondant à 10 et 50% de la perte de masse vers des températures plus basses pour atteindre 272 et 282 °C, respectivement. Ce résultat indique que l'HNT favorise la thermo-oxydation du PHBV [5,14]. Après cinq cycles d'extrusion, ces températures ont été très légèrement décalées vers les hautes températures signe d'une amélioration de la dispersion de la charge, pouvant entraîner un effet barrière sur les processus de décomposition thermique.

L'analyse ATG du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 indique que la stabilité thermique du PHBV reste inchangée après cinq cycles d'extrusion. Cependant, la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation du PBS passe de 377,4 °C lors du premier cycle à 357,7 °C après cinq cycles d'extrusion indiquant que le PBS est sensible à la dégradation thermomécanique. La compatibilisation du mélange PHBV/PBS avec le PHBV-g-MA provoque une légère amélioration de la stabilité thermique du PHBV comparé au mélange non compatibilisé après le premier cycle d'extrusion. Après cinq cycles d'extrusion, on constate que la stabilité thermique du mélange stabilisé reste inchangée. L'incorporation dans le mélange, de 5% en masse d'HNT décale légèrement négativement les  $T_{10\%}$  et  $T_{50\%}$  et  $T_p$  du PHBV pour atteindre 264,1, 273,0 et 271,9 °C, respectivement, après le premier cycle. La température correspondant à la vitesse de dégradation

maximale du PBS est 4 °C inférieure que celle dans le cas du mélange binaire. Ce résultat confirme les résultats obtenus précédemment montrant que l'HNT contribue à la dégradation thermique du mélange [5]. Une légère amélioration est enregistrée après le 5<sup>ème</sup> cycle. Cette augmentation est probablement due à l'effet barrière de la charge et l'amélioration de sa dispersion dans le mélange. Les résultats montrent aussi que le PBS est plus stable thermiquement que le PHBV. En effet, les valeurs obtenues pour la  $T_{10\%}$ , la  $T_{50\%}$  et la  $T_p$  après le premier cycle sont 360,4, 387,6 et 390,3 °C, respectivement. Ces valeurs restent inchangées après 5 cycles d'extrusion. Le nanocomposite PBS/HNT présente une stabilité thermique inférieure à celle du PBS en enregistrant une  $T_{10\%}$ , une  $T_{50\%}$  et une  $T_p$  de 335,3, 367,6 et 371,4 °C, soit une diminution de 25,1 °C, 20 °C et 18,9 °C, respectivement. Les mêmes résultats ont été trouvés par **Wu et al.** [15]. Néanmoins, après cinq cycles de transformation, ces températures sont légèrement décalées vers des valeurs plus élevées indiquant une amélioration de la stabilité thermique du nanocomposites après cinq cycles d'extrusion.

La dégradation thermique à 600 °C du PHBV, des nanocomposites et des différents mélanges a comme conséquence une petite quantité de résidu qui est relative aux agents nucléants et stabilisants pour le PHBV et les mélanges PHBV/PBS et à la teneur en minéraux d'HNT dans le cas des nanocomposites. Le résidu du PBS à cette température est nul.

D'une manière générale, on peut conclure que la stabilité thermique du PHBV et du nanocomposite PHBV/HNT restent quasiment inchangées après 5 cycles d'extrusion. Cependant, le PBS semble être affecté par le recyclage thermomécanique dans le cas des mélanges.

**Tableau VI. 2.a:** Résultats ATG du PHBV et PHBV/HNT après 1 et 5 cycles d'extrusion.

| Formulations    | Nombre de cycles | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{50\%}$ (°C) | $T_p$ (PHBV) (°C) | $T_p$ (PBS) (°C) | Résidu % |
|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|----------|
| <b>PHBV</b>     | <b>1</b>         | 276,4           | 286,34          | 287,0             | /                | 1,21     |
|                 | <b>5</b>         | 277,4           | 286,1           | 287,7             | /                | 1,34     |
| <b>PHBV/HNT</b> | <b>1</b>         | 272,4           | 282,0           | 283,2             | /                | 5,9      |
|                 | <b>5</b>         | 274,37          | 283,7           | 285,1             | /                | 5,4      |

**Tableau VI. 2.b:** Résultats ATG du PBS, PBS/HNT et des mélanges PHBV/PBS après 1 et 5 cycles d'extrusion

|                                  | Nombre de cycles | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{50\%}$ (°C) | $T_p$ (PHBV) (°C) | $T_p$ (PBS) (°C) | Résidu % |
|----------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|----------|
| <b>PHBV</b>                      | <b>1</b>         | 265,9           | 271,3           | 271,7             | /                | 1,6      |
| <b>PHBV/PBS 80/20</b>            | <b>1</b>         | 266,8           | 276,3           | 276,2             | 377,4            | 1,5      |
|                                  | <b>5</b>         | 268,16          | 278,2           | 276,7             | 357,7            | 1,3      |
| <b>PHBV/PBS 80/20 +PHBV-g-MA</b> | <b>1</b>         | 270,1           | 279,9           | 278,6             | 367,4            | 1,8      |
|                                  | <b>5</b>         | 269,8           | 279,5           | 278,1             | 368,0            | 1,6      |
| <b>PHBV/PBS 80/20 +HNT</b>       | <b>1</b>         | 264,1           | 273,0           | 271,9             | 353,9            | 5,5      |
|                                  | <b>5</b>         | 268,3           | 276,4           | 275,1             | 347,1            | 5,5      |
| <b>PBS</b>                       | <b>1</b>         | 357,34          | 384,1           | /                 | 388,1            | 0        |
|                                  | <b>5</b>         | 359,8           | 388,3           | /                 | 390,5            | 0        |
| <b>PBS/HNT</b>                   | <b>1</b>         | 335,3           | 367,6           | /                 | 371,4            | 5,1      |
|                                  | <b>5</b>         | 341,9           | 374,7           | /                 | 378,5            | 5,1      |

### VI.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les valeurs des températures caractéristiques du refroidissement et de la deuxième chauffe, d'enthalpies de fusion et du taux de cristallinité du PHBV, du PHBV/HNT, du, PBS, du nanocomposite PBS/HNT et des mélanges PHBV/PBS 80/20 déterminées par DSC sont récapitulées dans les Tableaux VI.3.1 à IV.3.7. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons issus du premier, du troisième et du cinquième cycle d'extrusion.

Les résultats indiquent qu'après le premier cycle de transformation, le PHBV enregistre une température de cristallisation aux alentours de 114,6 °C, une température de fusion de 170,5 °C et un taux de cristallinité de 57,3%. Après trois et cinq cycles d'extrusions les valeurs de de la  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  et  $X_c$  sont très proches de celle du PHBV issu du premier cycle ce qui indique que la retransformation n'a pas d'effet sur la fusion et le taux de cristallinité du PHBV. Cependant, une légère diminution de la température de cristallisation est enregistrée après le troisième et le cinquième cycle d'extrusion. La diminution de la température de cristallisation est expliquée par la réduction de la longueur des chaînes macromoléculaires causée par les réactions de scission de chaînes. Ces dernières étant plus mobiles peuvent s'organiser aux nouvelles cristallites à basses températures. Ce résultat est confirmé par l'analyse CES pour le cycle 5.

La présence de l'HNT dans la matrice ne semble pas affecter les températures de cristallisation et de fusion. Cependant, une légère augmentation du taux de cristallinité du nanocomposite est enregistrée après le premier cycle. Après trois cycles d'extrusion, un léger

déplacement de la  $T_c$  vers les basses températures est observé et qui reste constante après le 5<sup>ème</sup> cycle. Le taux de cristallinité a aussi enregistré une légère baisse à partir du troisième cycle et qui est probablement dû à la dégradation du PHBV en présence de l'HNT sous l'effet de la retransformation.

**Tableau VI.3. 1 :** Caractéristiques thermiques du PHBV en fonction de nombres de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PHBV | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) | $\Delta H_f$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|------|------------|------------|--------------------|-----------|
| C1   | 114,6±0,6  | 170,5±0,3  | 83,1±0,3           | 57,3 ±0,5 |
| C3   | 111,4±0,3  | 169±0,4    | 82,11±1,8          | 56,2±0,6  |
| C5   | 111,0±0,4  | 170,7±0,5  | 82,7±0,2           | 56,6±0,2  |

**Tableau VI.3. 2:** Caractéristiques thermiques du PHBV/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PHBV/HNT | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) | $\Delta H_f$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|----------|------------|------------|--------------------|-----------|
| C1       | 115,5±0,0  | 169,9±0,3  | 83,2±1,8           | 60,0±0,4  |
| C3       | 112,6±0,6  | 169,9±0,4  | 80,1±1,0           | 57,7± 0,6 |
| C5       | 112,0±1,13 | 170,7±2,5  | 78,5±0,13          | 56,6±0,3  |

**Tableau VI.3. 3:** Caractéristiques thermiques du PHBV/PBS 80/20 en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PHBV/PBS 80-20 | PHBV       |            |                    |           | PBS        |               |               |                    |           |
|----------------|------------|------------|--------------------|-----------|------------|---------------|---------------|--------------------|-----------|
|                | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) | $\Delta H_f$ (J/g) | $X_c$ (%) | $T_c$ (°C) | $T_{f1}$ (°C) | $T_{f2}$ (°C) | $\Delta H_f$ (J/g) | $X_c$ (%) |
| C1             | 115,3±0,6  | 172,3±2    | 64,8±0,1           | 55,8±0,6  | 84,9       | -             | 112,2±1,5     | 9,3±0,2            | 23,3±0,5  |
| C3             | 116,4±1,3  | 173,1±3,4  | 64,5±1,6           | 55,8±0,5  | 86,55      | -             | 112,8±2,3     | 9,0±0,2            | 22,4±0,5  |
| C5             | 116,9±1,3  | 173,7±1,7  | 61,6±4,5           | 55,36±0,1 | 86,2       | -             | 113,1±0,0     | 10,1±0,0           | 25,3±0,1  |

**Tableau VI.3. 4:** Caractéristiques thermiques du PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PHBV/PBS 80/20 +PHBV-g-MA | PHBV       |            |                    |           | PBS        |               |               |                    |           |
|---------------------------|------------|------------|--------------------|-----------|------------|---------------|---------------|--------------------|-----------|
|                           | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) | $\Delta H_f$ (J/g) | $X_c$ (%) | $T_c$ (°C) | $T_{f1}$ (°C) | $T_{f2}$ (°C) | $\Delta H_f$ (J/g) | $X_c$ (%) |
| C1                        | 115,2±0,0  | 170,3±0,0  | 64,2±0,0           | 54,6±1,1  | 85,2       | -             | 110,4±0,8     | 9,9±0,8            | 26,1±2,0  |
| C3                        | 115,6±0,0  | 172,7±0,9  | 64,6±1,3           | 54,8±0,0  | 86,3       | -             | 112,7±0,7     | 9,7±0,0            | 25,5±0,0  |
| C5                        | 114,9±1,4  | 172,5±2,7  | 64,4±0,5           | 54,8±0,0  | 86,2       | -             | 112,8±1,7     | 9,6±0,2            | 25,2±0,4  |

**Tableau VI,3, 5:** Caractéristiques thermiques du PHBV/PBS 80/20 +HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PHBV/PBS<br>80/20 + HNT | PHBV                |                     |                           |                    | PBS                 |                         |                      |                           |                    |
|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------|
|                         | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>f</sub> (°C) | Δ H <sub>f</sub><br>(J/g) | X <sub>c</sub> (%) | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>fl</sub><br>(°C) | T <sub>f2</sub> (°C) | Δ H <sub>f</sub><br>(J/g) | X <sub>c</sub> (%) |
| C1                      | 116,9±1,5           | 170,6±2,0           | 58,6±2,7                  | 53,3±0,4           | 87,6                | -                       | 112,8±1,3            | 9,4±0,0                   | 24,8±0,0           |
| C3                      | 115,5±1,5           | 172,1±3,5           | 59,2±0,4                  | 54,0±1,8           | 86,3                | -                       | 113,0±2,4            | 8,6±1,0                   | 24,0±0,9           |
| C5                      | 114,7±1,4           | 169,6±1,3           | 59,9±2,0                  | 56,8±2,2           | 86,3                | -                       | 110,9±0,8            | 8,7±0,6                   | 23,0±1,5           |

**Tableau VI.3. 6:** Caractéristiques thermiques du PBS en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PBS | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>fl</sub> (°C) | T <sub>f2</sub> (°C) | Δ H <sub>f</sub><br>(J/g) | X <sub>c</sub> (%) |
|-----|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|--------------------|
| C1  | 84,5±0,4            | 104,3±1,6            | 113,8±1,8            | 57,6±0,5                  | 28,8±0,4           |
| C3  | 81,2±0,2            | 101,1±0,4            | 112,2±1,1            | 59,2±2,7                  | 29,6±1,4           |
| C5  | 80,63±1,1           | 101,9±1,4            | 113,5±1,5            | 54,2±0,5                  | 27,1±0,2           |

**Tableau VI.3. 7:** Caractéristiques thermiques du PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion obtenues par DSC

| PBS/HNT | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>fl</sub> (°C) | T <sub>f2</sub> (°C) | Δ H <sub>f</sub><br>(J/g) | X <sub>c</sub> (%) |
|---------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|--------------------|
| C1      | 79,3±0,0            | 101±2                | 113,2±2,2            | 58,0±2,6                  | 30,5±1,3           |
| C3      | 78,0±0,5            | 100,4±1,5            | 113,8±1,6            | 56,0±0,9                  | 29,1±0,4           |
| C5      | 76,9±0,0            | -                    | 112,5±0,0            | 55,9±0,0                  | 29,4±0,0           |

Les résultats DSC des différents mélanges étudiés (Tableaux VI.3.3 à VI.3.5) montrent que les valeurs de la T<sub>c</sub>, T<sub>f</sub>, Δ H<sub>f</sub> et X<sub>c</sub> du PHBV et du PBS dans le mélange sont peu affectées par la retransformation. Les mêmes résultats ont été rapportés pour le mélange PHBV/PLA [4].

Pour le PBS (Tableau VI.3.6) après le premier cycle, la température de cristallisation est égale à 84,5 °C. Cette dernière est légèrement décalée vers les basses températures. Toutefois, les deux températures de fusion, le taux de cristallinité semblent ne pas être affectés par la retransformation. L'ajout de 5% en masse d'HNT au PBS, diminue la température de cristallisation de ce dernier lors du premier cycle. Au cinquième cycle cette température atteint 76,9 °C. Le taux de cristallinité et la température de fusion ne semblent pas être affectés par l'ajout de la charge ni le nombre de cycle d'extrusion.



#### VI.3 Étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage

Les changements de la morphologie de la surface cryofracturée du PHBV, du PHBV/HNT, du PBS et du PBS/HNT après le premier et le cinquième cycle d'extrusion ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure VI.2). L'examen de la morphologie de surface du PHBV après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle d'extrusion (Figure VI.2.a et b) montre une bonne homogénéité et les deux surfaces de rupture sont presque identiques. Les irrégularités qui apparaissent sur ces micrographies sont probablement dues à la préparation de la cryofracture et aux agents nucléants que contient le PHBV. Les mêmes résultats ont été observés par **Zembouai et al.** [1,4]. Dans le cas du PBS on retrouve la même tendance. En effet, après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle d'extrusion on peut voir clairement une surface régulière et homogène.

Les Figures VI.2.c et d présentent les micrographies en MEB du nanocomposite PHBV/HNT chargé à 5% en masse d'HNT, après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle d'extrusion, respectivement. Après le premier cycle et comme souligné dans les chapitres précédents, les nanotubes d'HNT sont relativement bien distribués dans la matrice PHBV, mais avec une tendance à l'agrégation. L'extrusion répétée de ce nanocomposite semble avoir un léger effet sur la dispersion de l'HNT dans la matrice. Les mêmes observations sont obtenues dans le cas du PBS/HNT. Toutefois, les irrégularités présentes à la surface du PBS/HNT sont dues à la préparation de la cryofracture.

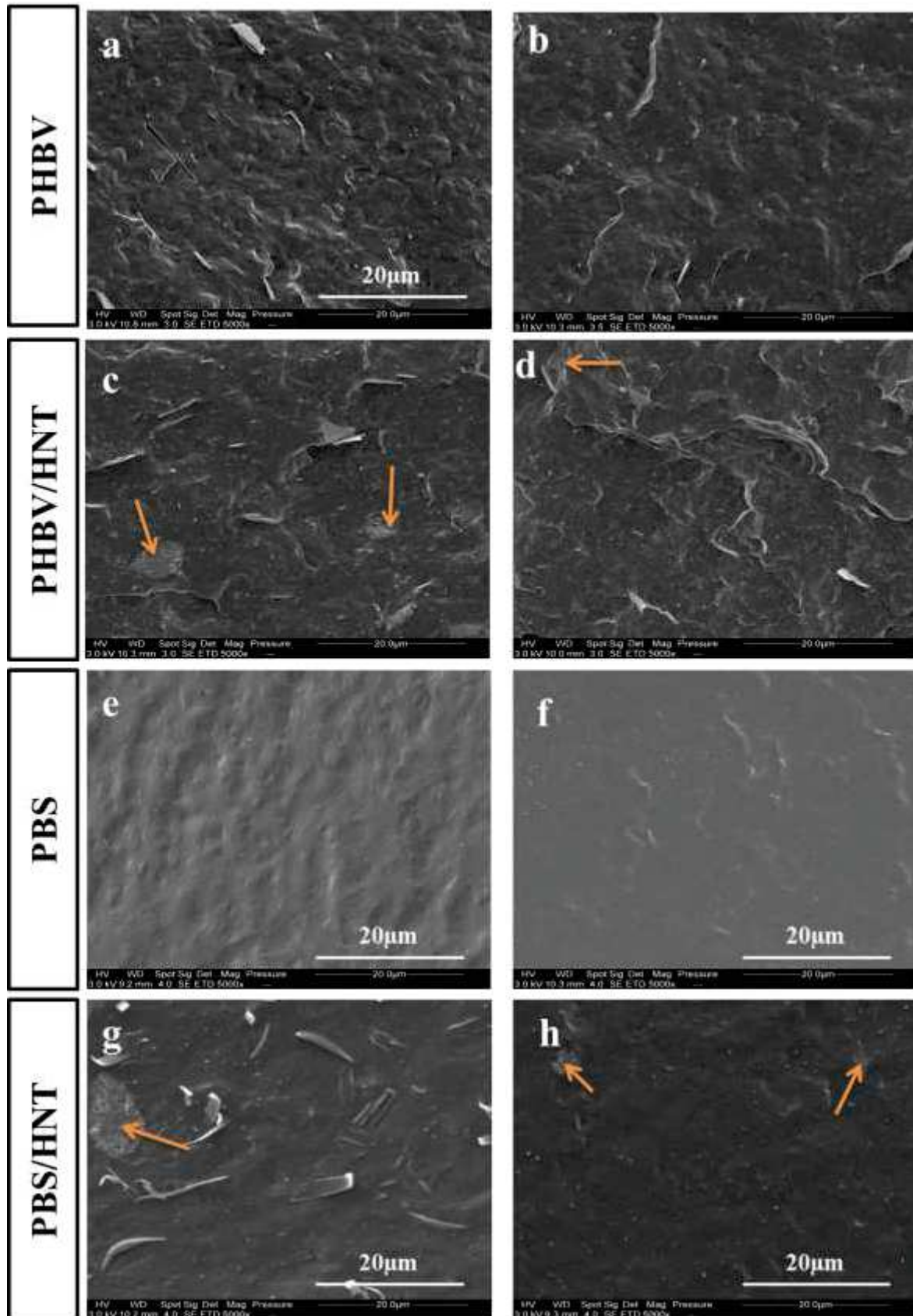
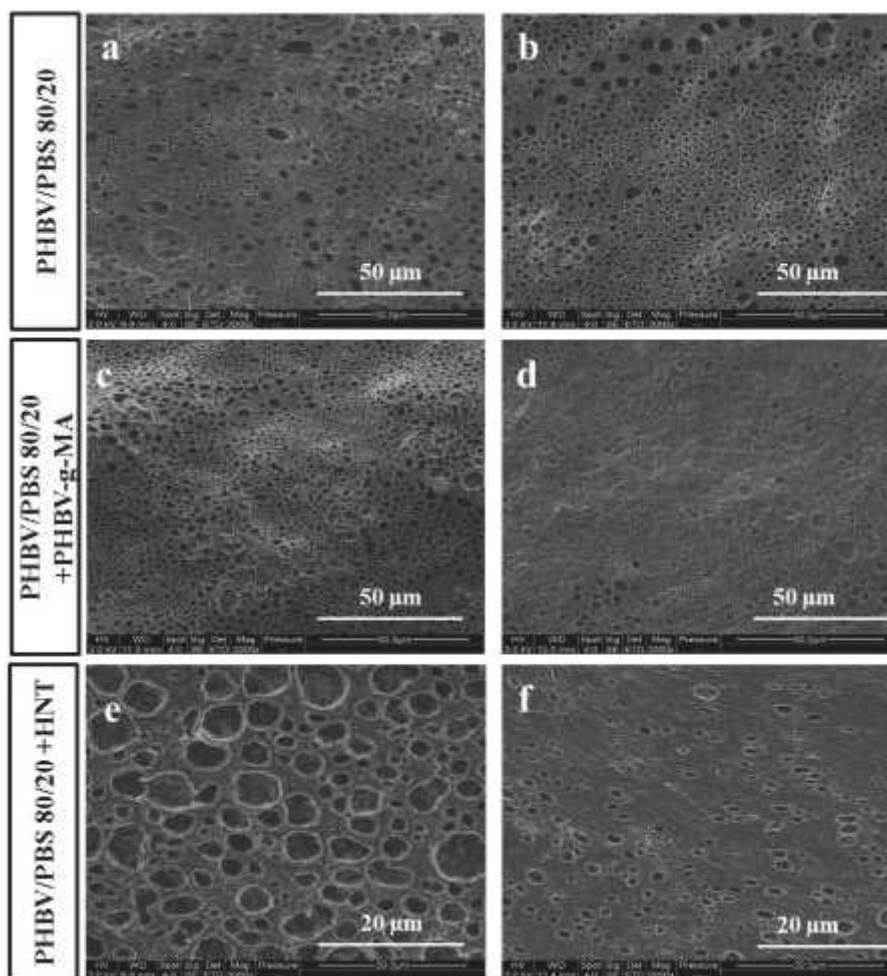


Figure VI. 2: Micrographies en MEB de la surface cryofracturée du PHBV, PHBV/HNT, PBS et PBS/HNT après (a, c, e, g) 1 cycle, et (b, d, f, h) 5 cycles d'extrusion



**Figure VI. 3:** Micrographies en MEB de la surface cryofracturée après dissolution sélective du PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA et PHBV/PBS 80/20+HNT après (a, c, e) cycle 1, et (b, d, f,) cycle 5

La figure VI.3 présente les micrographies MEB des mélanges PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20 +PHBV-g-MA et PHBV/PBS 80/20+HNT après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle d'extrusion. Ces images ont été obtenues sur des cryofractures suivie d'une dissolution sélective de la phase dispersée. Dans le cas de tous nos mélanges, le chloroforme a été utilisé pour dissoudre le PBS à température ambiante. Il est évident que dans tous les cas nous obtenons une morphologie nodulaire avec des tailles de nodules plus au moins différentes après le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle d'extrusion. L'effet du PHBV-g-MA et de l'HNT sur la morphologie des mélanges PHBV/PBS 80/20 a été précédemment étudié (Chapitre V). Nous avons observé une nette diminution de la surface des nodules de PBS avec l'ajout de 5% en masse de PHBV-g-MA signifiant que le PHBV-g-MA a joué le rôle d'un émulsifiant, tandis que l'HNT avait un effet limité avec une localisation préférentielle des nanotubes dans les nodules de PBS [5]. Les mélanges recyclés sont aussi dominés par une nette séparation de phase avec des domaines de PBS plus petits que ceux du 1<sup>er</sup> cycle.

Ce résultat est prévisible compte tenu des défauts de structure présents dans les cryofractures et une analyse d'image est nécessaire pour évaluer la taille et le nombre de nodules de PBS en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

#### VI.4 Propriétés mécaniques

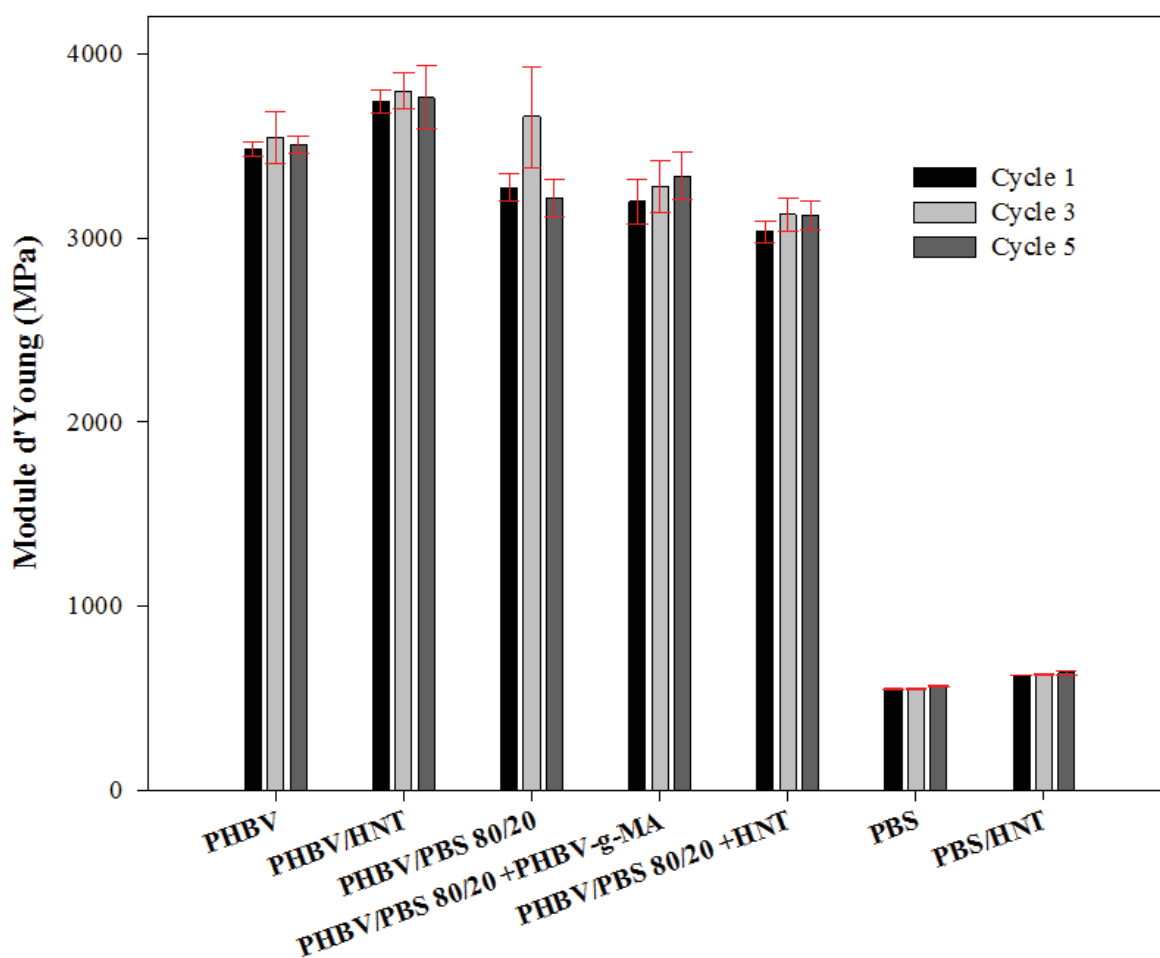
Les changements induits par la retransformation thermomécanique sur les propriétés mécaniques ont été suivis par essais mécaniques en traction en mesurant la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et le module d'Young des formulations étudiées en fonction du nombre de cycles d'extrusion (Figure VI.4, VI.5 et VI.6, respectivement).

On observe sur les Figures VI.4, VI.5 et VI.6 que le PHBV au premier cycle d'extrusion se caractérise par un module d'Young de 3481 MPa, une contrainte à la rupture de 35 MPa et un allongement à la rupture de 1,6%, respectivement. Après 5 cycles d'extrusion, les résultats indiquent que la retransformation a un effet limité sur les propriétés mécaniques du PHBV. Ce résultat signifie que le PHBV garde son caractère cassant même après cinq cycles d'extrusion confirmant ainsi les résultats de DSC indiquant que le taux de cristallinité demeure quasiment stable. Toutefois, une légère baisse de 5,1% et de 7,9% est enregistrée pour la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, respectivement. Les mêmes résultats ont été obtenus par **Zaverl et al.** [1] pour le PHBV jusqu'à 5 cinq cycles d'extrusion.

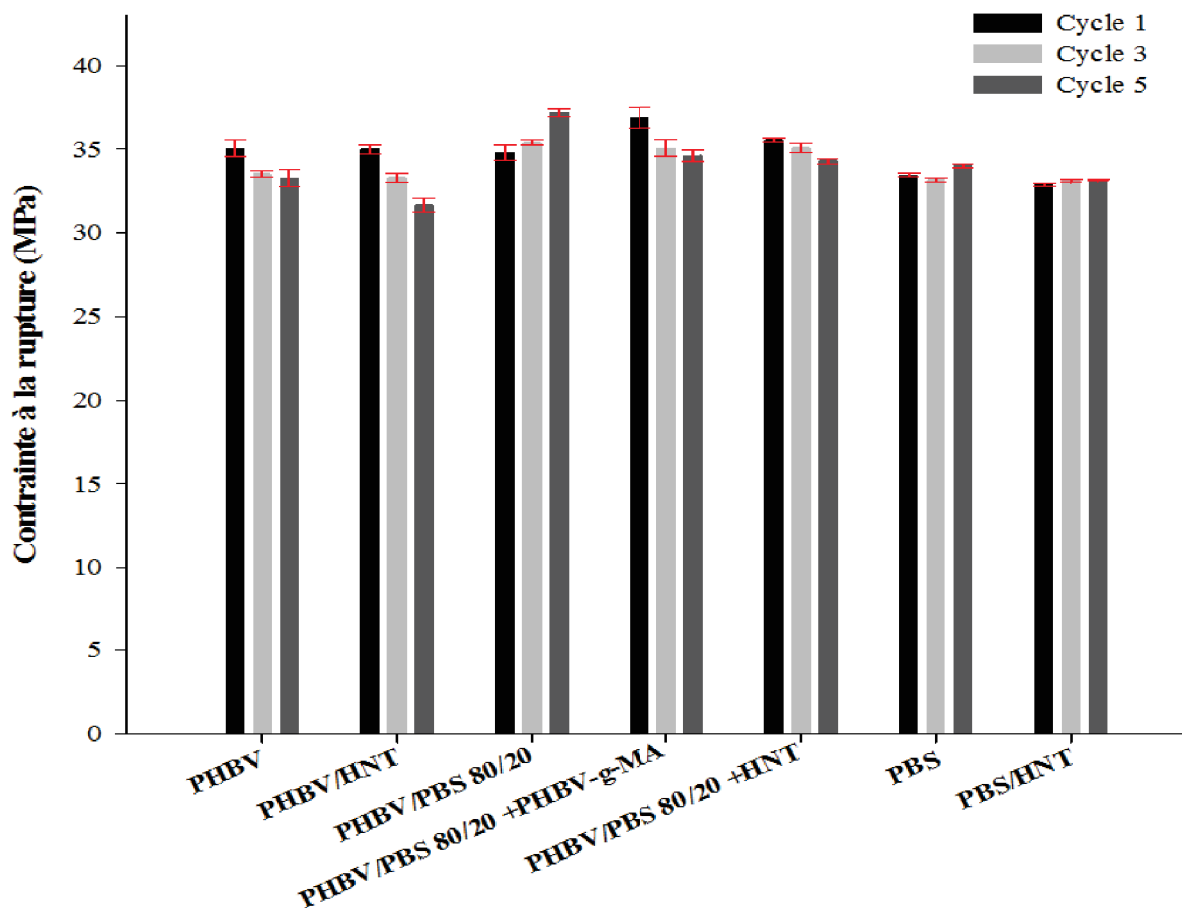
L'ajout de 5% en masse d'HNT augmente le module d'Young du PHBV de près de 7% après le premier cycle. La valeur du module d'Young reste inchangée jusqu'au 5<sup>ème</sup> cycle de retransformation. De plus, on remarque une baisse de 9,4% de la contrainte à la rupture après 5 cycles d'extrusion. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par CES, où on a enregistré une perte de 38% de la masse molaire moyenne en nombre. Une tendance similaire est observée pour l'allongement à la rupture.

Quant aux modules d'Young du PBS et du PBS/HNT, ceux-ci présentent des valeurs de 549 MPa et 625 MPa (soit une augmentation de 12% avec l'ajout de 5% en masse d'HNT), respectivement. Comme pour le PHBV et le PHBV/HNT, ces valeurs restent inchangées après le 3<sup>ème</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'ATG, du MEB et de la DSC où peu de différences sont enregistrées entre le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> cycle de retransformation. Des résultats similaires sont obtenus pour le PHBV après 5 cycles d'extrusion [1] et pour le PS/OMMT jusqu'à 7 cycles d'extrusion [7].

Après le premier cycle d'extrusion, le module d'Young du mélange PHBV/PBS 80/20 est inférieur à celui du PHBV, tandis que l'allongement à la rupture est nettement supérieur. En effet, l'addition de 20% en masse de PBS a apporté une certaine ductilité au PHBV qui est un polymère semi-cristallin et cassant [16]. L'ajout du PHBV-g-MA et de l'HNT au mélange PHBV/PBS 80/20 comme compatibilisants ne semble pas avoir un effet considérable sur la valeur du module d'Young et de la contrainte à la rupture. Toutefois, une augmentation de l'allongement à la rupture est enregistrée pour le mélange compatibilisé avec le PHBV-g-MA et le mélange ternaire PHBV/PBS 80/20 +HNT signifiant que ces mélanges plus ductiles que le mélange vierge. En effet, le PHBV-g-MA en raison de son rôle compatibilisant [5], par l'amélioration des interactions interfaciales entre le PHBV et le PBS, procure également une souplesse et une attitude à la déformation au mélange PHBV/PBS.

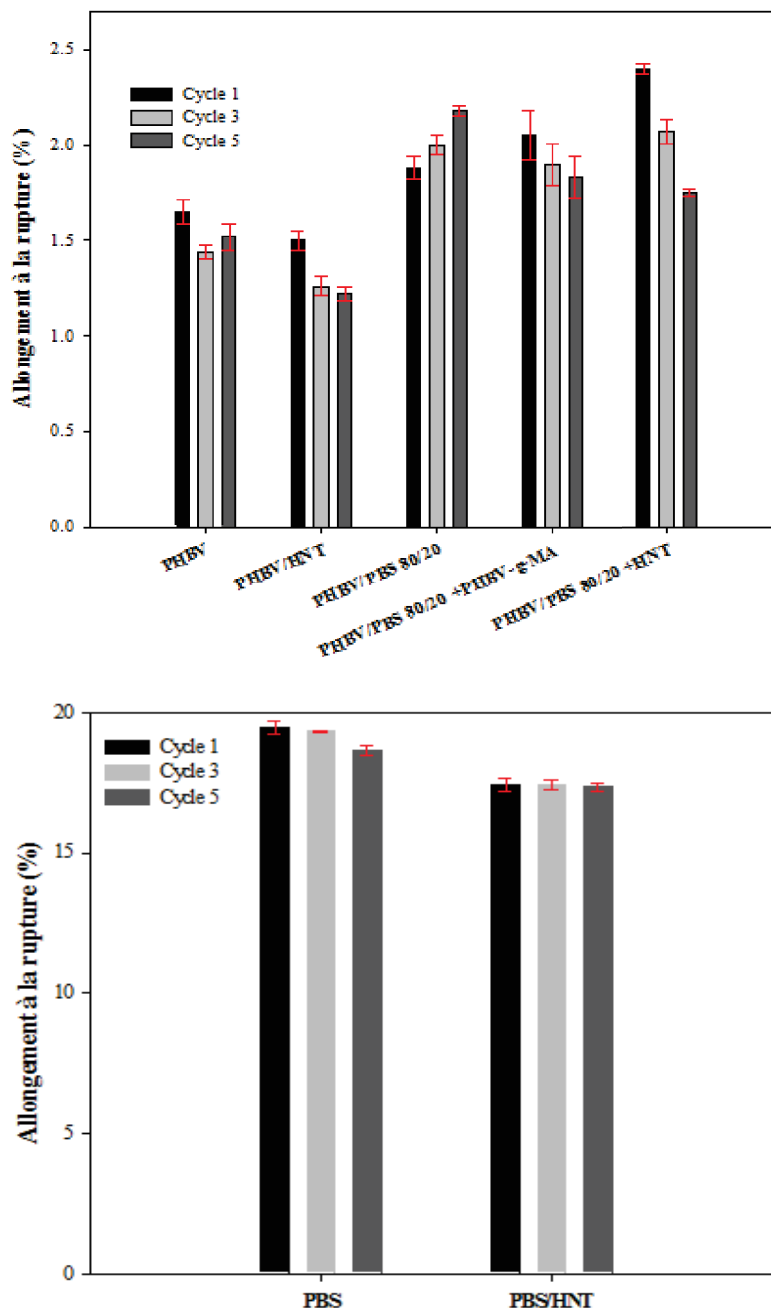


**Figure VI. 4:** Évolution du module d'Young du PHBV, PHBV/HNT, PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT, PBS et PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion



**Figure VI. 5:** Évolution de la contrainte à la rupture du PHBV, PHBV/HNT, PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20+HNT, PBS et PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion

D'après la figure VI.6, on note que les valeurs de l'allongement à la rupture du mélange comptabilisé et du mélange nanocomposite au cinquième cycle sont inférieures à celles des mélanges après le premier cycle. Cette diminution est probablement due à la dégradation de ces mélanges lors de la retransformation.

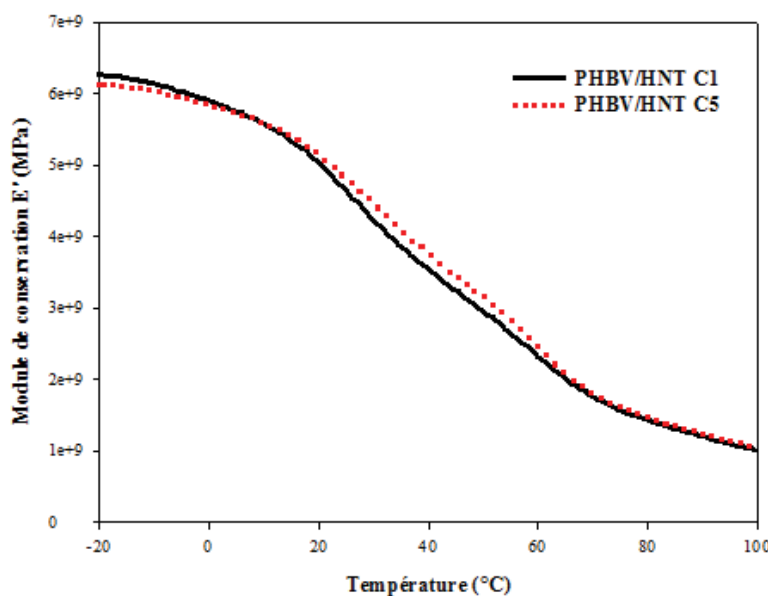
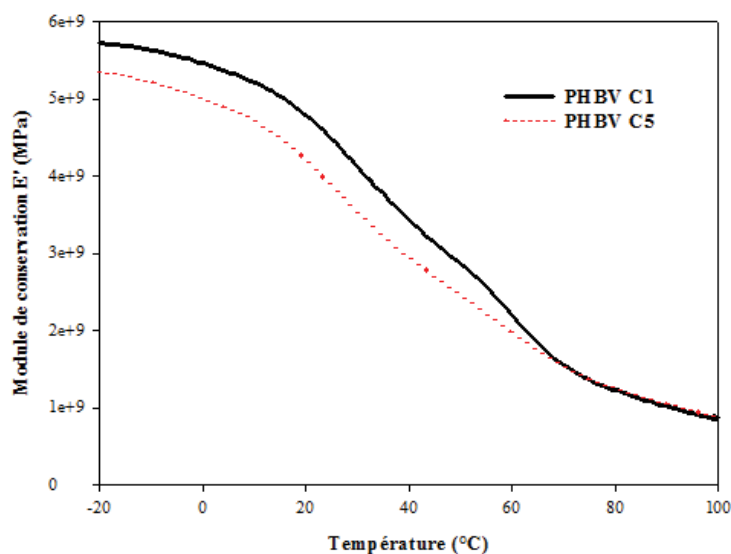


**Figure VI. 6:** Évolution de l'allongement à la rupture du PHBV, PHBV/HNT, PHBV/PBS 80/20, PHBV/PBS 80/20+PHBV-g-MA, PHBV/PBS 80/20 +HNT, PBS et PBS/HNT en fonction du nombre de cycles d'extrusion

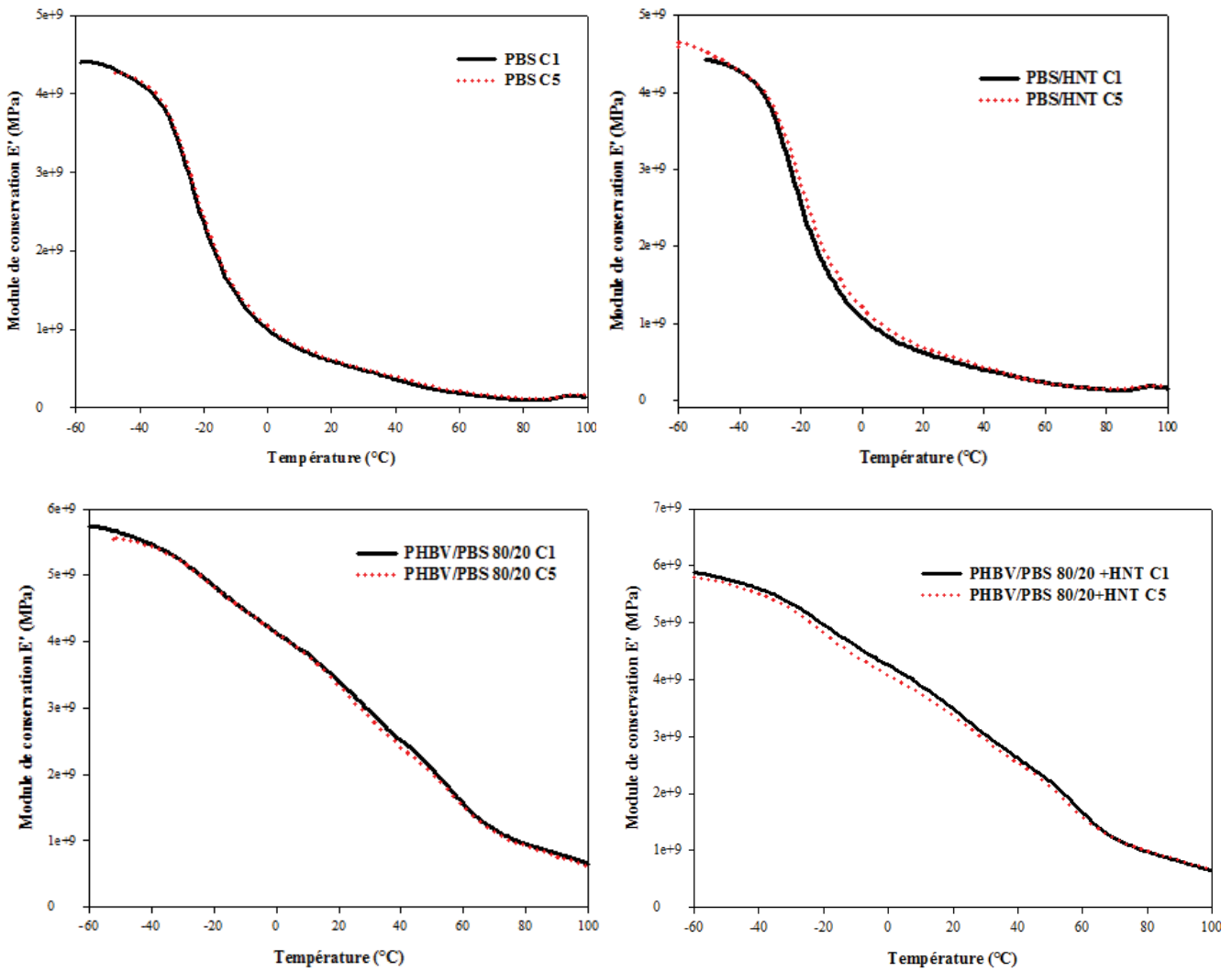
### VI.5 Analyse thermomécanique dynamique (DMA)

L'analyse dynamique mécanique (DMA) permet de caractériser le comportement viscoélastique de nos matériaux en fonction du nombre de cycles d'extrusion. À cet effet, la variation, en fonction de la température, du module de conservation du PHBV, du PHBV/HNT, du PBS, du PBS/HNT, du mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et du mélange ternaire PHBV/PBS 80/20+HNT est présentée sur la figure VI.7.

Après le premier cycle d'extrusion, le PHBV enregistre un module de conservation de 5726 MPa. Une chute de 7% du module de conservation est observée pour le PHBV dans le domaine vitreux après cinq cycles d'extrusion. Cependant aucune différence n'est enregistrée dans le domaine caoutchoutique (température supérieure à 60 °C). Pour le PHBV/HNT, PBS et PBS/HNT, le module de conservation reste stable jusqu'au 5<sup>ème</sup> cycle d'extrusion suggérant la possibilité de recyclage de ces matériaux. Pour le mélange binaire PHBV/PBS 80/20 et le mélange ternaire PHBV/PBS 80/20 +HNT, les mêmes observations sont faites. En effet, les valeurs du module de conservation restent stables jusqu'à 5 cycles d'extrusion.







**Figure VI. 7:** Évolution du module de conservation: du PHBV, PHBV/HNT, PBS , PBS/HNT, les mélanges PHBV/PBS 80/20 et PHBV/PBS 80/20 +HNT, après 1 et 5 cycles d'extrusion

#### Conclusions

Le recyclage de biopolymères tels que le PHBV, le PBS, les nanocomposites PHBV/HNT, PBS/HNT et les mélanges PHBV/PBS 80/20 et le mélange ternaire PHBV/PBS 80/20+HNT a été réalisée en utilisant une extrudeuse bi-vis jusqu'à 5 cycles répétés suivis d'injection. Les changements induits par le recyclage en termes de masse molaire, de morphologie, de propriétés thermiques et mécaniques ont été examinés. Des modifications de la structure molaire ont été observées en fonction du nombre de cycles d'extrusion. Ceci s'est traduit par une diminution de la masse moléculaire du PHBV. Cette diminution est plus marquée en présence d'HNT indiquant la prédominance des réactions de scission de chaînes. L'étude des propriétés thermiques a montré que le recyclage n'a pas d'effet sur la stabilité thermique et la cristallinité des matériaux étudiés. Les micrographies MEB ont mis en évidence l'effet limité du recyclage sur la morphologie du PHBV, du PBS et de leurs nanocomposites. Cependant, une diminution des tailles des nodules de PBS dans les différents mélanges PHBV/PBS 80/20 est observée après cinq passages dans l'extrudeuse. Par conséquent, les propriétés mécaniques et les données DMA des différents matériaux restent quasiment stables jusqu'à 5 cycles d'extrusion.

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus, on peut conclure que la recyclabilité du PHBV, du PBS, des nanocomposites PHBV/HNT et PBS/HNT et des mélanges PHBV/PBS est établie du fait que la nanostructure des matériaux recyclés est améliorée, et que les propriétés thermiques et mécaniques ne sont pas affectées après 5 cycles d'extrusion.

## Références bibliographiques

- [1] Zaverl M, Seydibeyoğlu MÖ, Misra M, Mohanty A. Studies on recyclability of polyhydroxybutyrate-co-valerate bioplastic: Multiple melt processing and performance evaluations. *J Appl Polym Sci* 2012;125:E324–31.
- [2] Rytlewski P, Moraczewski K, Stepczyn M. Characterisation of multi-extruded poly ( lactic acid ). *Polym Test* 2009;28:412–8.
- [3] Le A, Pillin I, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax / poly ( l-lactide ) composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:1471–8.
- [4] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y. Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends. *J Polym Environ* 2014;22:449–59.
- [5] Kennouche S, Le Moigne N, Kaci M, Quantin JC, Caro-bretelle A, Delaite C. Lopez-Cuesta JM. Morphological characterization and thermal properties of ( PHBV )/ poly ( butylene succinate ) ( PBS )/ halloysite ternary nanocomposites. *Eur Polym J* 2016;75:142–62. d
- [6] Iggui K, Le Moigne N, Kaci M, Cambe S, Degorce-Dumas J-R, Bergeret A. A biodegradation study of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organoclay nanocomposites in various environmental conditions. *Polym Degrad Stab* 2015;119:77–86.
- [7] Remili C, Kaci M, Benhamida A, Bruzaud S, Grohens Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene / Cloisite15A nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 2011;96:1489–96.
- [8] Liu QS, Zhu MF, Wu WH, Qin ZY. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. *Polym Degrad Stab* 2009;94:18–24.
- [9] Lee SN, Lee MY, Park WH. Thermal stabilization of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(glycidyl methacrylate). *J Appl Polym Sci* 2002;83:2945–52.
- [10] Hablot E, Bordes P, Pollet E, Avérous L. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polym Degrad Stab* 2008;93:413–21.
- [11] Grassie N, Murray EJ, Holmes PA. The thermal degradation of poly(-(d)-β-hydroxybutyric acid): Part 1-Identification and quantitative analysis of products. *Polym Degrad Stab* 1984;6:47–61
- [12] Grassie N, Murray EJ, Holmes PA. The thermal degradation of poly(-(d)-β-hydroxybutyric acid): Part 2-Changes in molecular weight. *Polym Degrad Stab* 1984;6:95–103.
- [13] Grassie N, Murray EJ, Holmes PA. The thermal degradation of poly(-(d)-β-hydroxybutyric acid): Part 3—The reaction mechanism. *Polym Degrad Stab* 1984;6:127–34.
- [14] Carli LN, Crespo JS, Mauler RS. 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* 2011;42:1601–8.
- [15] Wu W, Cao X, Luo J, He G, Zhang Y. Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube. *Polym Compos* 2014;35:847–55.
- [16] Miao L, Qiu Z, Yang W, Ikehara T. Fully biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene succinate) blends: Phase behavior, crystallization and mechanical properties. *React Funct Polym* 2008;68:446–57.



## Conclusion Générale

Les travaux présentés dans cette thèse sont une contribution à l'amélioration de la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV). En effet, la littérature a révélé la forte sensibilité de ce biopolymère aux conditions de transformations du fait que sa température de mise en œuvre est proche de sa température de dégradation.

Nous avons eu pour cela le choix de deux approches :

- L'approche d'élaboration des nanocomposites en introduisant une nanocharge minérale de type halloysite. En effet par sa structure nanotubulaire, son facteur de forme important et sa faible densité en groupements hydroxyles en surface, cette argile est largement utilisée comme renfort pour polymères. Compte tenu de la forte présence de cette halloysite en Algérie, et son utilisation limitée à l'adsorption de métaux lourds et en céramique, l'objectif principal de cette thèse est de valoriser l'halloysite algérienne par son incorporation dans une matrice biodégradable. L'accent a été mis sur la dispersion de cette argile et son effet sur les propriétés structurales du PHBV. La modification chimique et l'ajout d'un compatibilisant ont été entrepris pour améliorer la dispersion de cette HNT dans le PHBV.
- L'approche des mélanges polymères qui permet d'obtenir de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées. À cet effet, le poly(butylène succinate) (PBS) a été choisi pour sa bonne stabilité thermique et ses bonnes propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfinés. La compatibilisation de ces mélanges immiscibles via l'ajout de l'HNT et d'un compatibilisant a été entreprise.

Dans ce travail, **une revue bibliographique** a permis de détailler les deux biopolymères utilisés lors la thèse (à savoir le PHBV et le PBS) ainsi que la charge étudiée (l'halloysite). Ensuite, une revue des travaux antérieurs rapportant les nanocomposites PHBV/argiles, PBS/argiles, polymères/HNT et les mélanges PHBV/PBS a été présentée.

**Notre travail expérimental** s'est d'abord orienté vers la caractérisation physico-chimique de l'halloysite algérienne (HNT) brute et sa comparaison à une halloysite commerciale d'Imerys. L'étude a révélé que les deux argiles se présentent sous forme de nanotubes individualisés avec la présence de larges agrégats. La surface spécifique de l'HNT et le nombre de particules nanométriques sont considérablement supérieures à celle de l'HNT<sub>NZ</sub> ce qui peut favoriser les interactions physico-chimiques entre la matrice polymère et l'HNT.

Les analyses chimique (XRF) et minéralogique (DRX) ont révélé que l'HNT est plus pure que l'HNT<sub>NZ</sub> qui présente un fort taux d'impuretés sous forme de quartz.

**L'enjeu** étant d'étudier l'effet de cette HNT sur les propriétés morphologique, thermiques et mécaniques de la matrice biodégradable PHBV, nous avons élaboré des nanocomposites PHBV/HNT à différents taux de charge, par voie fondue dans une mini-extrudeuse et dans une extrudeuse bi-vis. Le système PHBV/HNT<sub>NZ</sub> a été élaboré dans les mêmes conditions pour des fins comparatives. Les résultats MEB et STEM ont montré une distribution relativement homogène de l'HNT et l'HNT<sub>NZ</sub> avec la présence de larges agrégats. Les résultats ont aussi mis en évidence la faible adhésion interfaciale entre la charge et la matrice. Les résultats MEB sont confirmés par l'étude des propriétés viscoélastiques dont les résultats ont montré une augmentation du facteur de perte (tan delta), dévoilant ainsi une faible affinité matrice-charge. Les résultats DSC indiquent que le taux d'HNT n'a pas d'effet sur les températures de cristallisation et de fusion des nanocomposites. Les résultats au cône calorimètre mettent en évidence l'efficacité de l'HNT à diminuer la valeur de l' HRR et le THR pour des taux de charge importants.

**Afin d'augmenter la compatibilité et d'améliorer l'affinité** entre la charge et la matrice, deux stratégies ont été développées durant l'étude. Pour cela, divers traitements de surface de l'HNT en utilisant des agents organosilanes à 1% en masse (MPS et POEs silanés) ou phosphorés (BYK) ont été choisis. Ainsi, et dans le même but de créer des liaisons entre la charge et la matrice un agent compatibilisant de type PHBV greffé par l'anhydride maléique a été utilisé. Les différentes caractérisations après traitement chimique ont permis de mettre en évidence la modification de la surface de l'HNT utilisée et le greffage de l'anhydride maléique sur le PHBV

Pour les nanocomposites PHBV/HNT modifiée et PHBV/HNT+PHBV-g-MA, l'étude de la morphologie par MEB et STEM a révélé que les traitements de surface ou l'ajout de compatibilisant n'a pas amélioré la dispersion de la charge dans la matrice PHBV. En effet, de larges agrégats ont été observés. Toutefois, les résultats de DMA ont montré une diminution du module de conservation des nanocomposites PHBV à base d'HNT modifiées et du nanocomposite compatibilisé. Ceci est dû à l'effet plastifiant des agents modifiants et du PHBV-g-MA.

Dans la revue bibliographique, on a montré que mélanger le PHBV avec d'autres polymères conduit à l'amélioration des propriétés du PHBV et que le PBS est un bon

candidat. Dans ce contexte, **des mélanges PHBV/PBS** (100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100, % massique) ont été préparés par voie fondue dans une mini-extrudeuse suivie d'une injection à la mini-presse. L'effet du PHBV-g-MA, de l'HNT et la combinaison des deux sur les propriétés du mélange PHBV/PBS 80/20 a été examiné. Suite aux résultats obtenus, les images MEB ont montré que les mélanges PHBV/PBS 80/20 et 20/80 forment un système nodulaire, tandis qu'une morphologie co-continue est obtenue pour le mélange PHBV/PBS 50/50. Les résultats des analyses thermiques ont révélé que l'ajout du PBS au PHBV limite la cristallisation de ce dernier et améliore sa stabilité thermique. Les résultats PCFC montrent que le PHBV libère plus d'énergie que le PBS. Cependant, le pic HRR du PHBV diminue en fonction du taux de PBS. L'étude des propriétés mécaniques en traction a révélé une diminution du module d'Young ainsi que de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la teneur en PBS dans le mélange. Les résultats des tests DMA ont montré deux valeurs de la transition vitreuse pour les différents mélanges, une relative au PHBV et l'autre au PBS. Il s'agit d'une indication de la non-miscibilité des mélanges.

Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés au mélange PHBV/PBS 80/20. Le PHBV et le PBS étant immiscible, il était important d'améliorer leur compatibilité. Des mélanges par incorporation de PHBV-g-MA, d'HNT ou la combinaison des deux ont été préparés par voie fondue dans une mini-extrudeuse. Les images MEB et l'analyse d'image indiquent que l'ajout de 5% en masse de PHBV-g-MA améliore la morphologie du mélange PHBV/PBS 80/20 qui se traduit par une diminution de la taille des nodules de PBS. L'ajout de 5% massique d'HNT dans le mélange contribue aussi à la diminution de la taille des nodules de PBS, mais d'une manière moins efficace que le PHBV-g-MA. Cependant, la combinaison du PHBV-g-MA et de l'HNT limite l'effet émulsifiant de l'agent compatibilisant dû à l'agrégation de l'HNT en présence du PHBV-g-MA. Les données DSC et ATG montrent que le PHBV-g-MA n'a aucun effet sur les propriétés et la stabilité thermiques du mélange PHBV/PBS. La présence de la charge (ou la combinaison de la charge et le PHBV-g-MA) diminue la stabilité thermique du mélange. Toutefois, la présence de l'HNT joue un rôle positif dans la diminution du pic HRR. Enfin, l'étude révèle que les propriétés mécaniques du mélange ternaire ou du mélange ternaire compatibilisé présentent des valeurs comparables à celles du mélange pur.

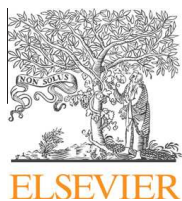
**Dans la dernière partie du travail**, l'effet du nombre de cycles d'extrusion sur les propriétés du PHBV, du PBS, des nanocomposites PHBV/HNT, PBS/HNT et des mélanges binaire PHBV/PBS 80/20 sans et avec compatibilisation et du mélange ternaire PHBV/PBS

80/20+HNT a été réalisée en utilisant une extrudeuse bi-vis suivie d'injection. Les résultats ont montré que des modifications de la structure molaire du PHBV ont été observées en fonction du nombre de cycles d'extrusion. Ceci s'est traduit par une diminution de la masse moléculaire du PHBV. Cette diminution est plus marquée en présence d'HNT indiquant la prédominance des réactions de scission de chaînes. L'étude des propriétés thermiques a montré que le recyclage n'a pas d'effet sur la stabilité thermique et la cristallinité des matériaux étudiés. Les micrographies MEB ont mis en évidence l'effet limité du recyclage sur la morphologie du PHBV, du PBS et de leurs nanocomposites. Cependant, une diminution des tailles des nodules de PBS dans les différents mélanges PHBV/PBS 80/20 est observée après cinq passages dans l'extrudeuse. Par conséquent, les propriétés mécaniques et les données DMA des différents matériaux restent quasiment stables jusqu'à 5 cycles d'extrusion.

Enfin, on peut conclure que la recyclabilité du PHBV, du PBS, des nanocomposites PHBV/HNT et PBS/HNT et des mélanges PHBV/PBS est possible du fait que la nanostructure du matériau recyclé est améliorée et que les propriétés thermiques et mécaniques ne sont pas affectées après 5 cycles d'extrusion.







Macromolecular Nanotechnology

# Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene succinate) (PBS)/halloysite ternary nanocomposites



Salima Kennouche<sup>a,b</sup>, Nicolas Le Moigne<sup>b,\*</sup>, Mustapha Kaci<sup>a</sup>, Jean-Christophe Quantin<sup>b</sup>, Anne-Sophie Caro-Bretelle<sup>b</sup>, Christelle Delaite<sup>c</sup>, José-Marie Lopez-Cuesta<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA), Université de Bejaia, 06000, Algeria

<sup>b</sup> Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA), Ecole des mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France<sup>1</sup>

<sup>c</sup> Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 12 October 2015

Received in revised form 7 December 2015

Accepted 13 December 2015

Available online 14 December 2015

## Keywords:

Nanocomposite

Halloysite

Polymer blend

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)

Poly(butylene succinate) (PBS)

## ABSTRACT

Blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and poly(butylene succinate) (PBS) at different weight ratios (80/20, 50/50 and 20/80 w/w) and ternary PHBV/PBS/halloysite nanotubes (HNT) nanocomposites were prepared by melt compounding. Typical co-continuous and nodular morphologies were obtained with the neat blends. The effect of maleic anhydride-grafted PHBV (PHBV-g-MA) compatibilizer and HNT on the nodular microstructure and thermal properties of PHBV/PBS/HNT nanocomposites was investigated. Morphological observations using scanning electron microscopy (SEM) showed an improved dispersion of PBS nodules in the immiscible PHBV/PBS 80/20 blends, owing to the diffusion and emulsifying effect of PHBV-g-MA chains at the PHBV/PBS interface. A preferential location of HNTs in the PBS nodules was observed, due to their better wettability with PBS phase. Image analysis showed that combining HNT and compatibilizer led to a reduced emulsifying effect, attributed to the formation of PHBV-g-MA/HNT aggregates that limit the diffusion of PHBV-g-MA chains at the interface. Thermogravimetric analysis (TGA) and Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry (PCFC) showed a better thermal stability and fire reaction of PHBV in the PHBV/PBS blends as compared to neat PHBV. Incorporation of HNT in the blends decreased their thermal stability but improved significantly their fire reaction, whereas combining PHBV-g-MA and HNT seems to level the influence of each component.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The development of biobased and biodegradable polymers as potential substitutes for plastics from fossil resources is an emerging field of research and development. In recent years, different types of biodegradable polymers have attracted much attention for developing various new polymeric materials with reduced environmental impacts [1,2]. Polyhydroxyalkanoates

\* Corresponding author.

E-mail address: [nicolas.le-moigne@mines-ales.fr](mailto:nicolas.le-moigne@mines-ales.fr) (N. Le Moigne).

<sup>1</sup> C2MA is member of the European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE), <http://www.epnoe.eu>.

(PHAs) are derived from renewable resources and are fully biodegradable thermoplastics [3]. They are aliphatic biopolyesters naturally produced via a microbial process on sugar-based medium, and act as a source of carbon and energy storage for microorganisms [4,5].

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) is one of the most widely studied PHA polymers due to its potential use in packaging, automotive, biomedical, and agricultural applications because of its natural origin, biocompatibility, and thermoplastic behavior [6]. However, PHBV shows some drawbacks such as its high crystallinity and brittleness [7]. Moreover, its degradation temperature close to its melting temperature [8] makes it difficult to process. Various solutions have been proposed to solve the above problems, including physical blending, or block copolymerization [9]. Blending PHBV with other polymers such as poly(lactic acid) (PLA) [4,10], poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) [11,12], poly(propylene carbonate) [13], poly(caprolactone) (PCL) [14] and poly(ethylene succinate) (PES) [15] represent interesting routes to control the properties of PHBV. Another polymer that can be used to blend with PHBV is poly(butylene succinate) (PBS) [16–18]. PBS is a thermoplastic polyester synthesized through the polycondensation reaction of 1,4-butanediol with succinic acid. This polymer has high flexibility, excellent impact strength, thermal and chemical resistance [19]. It can be processed easily and it is thus a good candidate for blending with PHBV. In this respect, Qiu et al. [16] blended PHBV with PBS in solution using chloroform. They reported that PHBV and PBS are immiscible and the crystallization rate of PHBV was decreased by adding PBS, although its crystallization mechanism did not change significantly. Ma et al. [17] studied the in-situ compatibilization of PHBV/PBS and PHB/PBS blends in the presence of dicumyl peroxide (DCP). During processing, DCP initiated a free-radical reaction between PHBV and PBS (and also PHB and PBS) forming PHBV-g-PBS copolymers which subsequently acted as compatibilizer and partially cross-linked networks in the blends. The size of PBS particles in PHBV or PHB decreased significantly accompanied by an improvement of the interfacial adhesion. Consequently, the mechanical properties of the PHBV/PBS and PHB/PBS blends were significantly improved.

Many strategies were developed to compatibilize polymer blends. An interesting one is the use of targeted and modified inorganic micro and nano-fillers. The effects of fillers on the morphology and structural properties of the blends vary depending on their geometry, chemical composition and modification which influence significantly their location in the blend microstructure [20]. Zembouai et al. [21] studied the effect of organomodified montmorillonite (OMMT) Cloisite 30B (C30B) with and without compatibilizer, maleic anhydride-grafted-PHBV (PHBV-g-MA), on the morphology and properties of PHBV/PLA blends prepared by melt mixing. The results showed that C30B enhances the thermal stability and improves the tensile properties of the blends such as Young's modulus. Further, a synergistic effect of compatibilizer and C30B was highlighted, leading to an improved miscibility of the two blend components. Bittmann et al. [22] investigated the properties of PHBV/PBAT blends as well as the effect of C30B on the morphology and thermal behavior of the blends. The results revealed a good dispersion of C30B in the polymer blend. They also showed that C30B enhances the thermal stability, delays the crystallization of PHBV and accelerates its melting and increases the crystallinity of PHBV. Mofokeng et al. [23] studied the morphology, thermal stability and thermal degradation kinetics of melt-mixed PHBV/PCL blends filled with titanium(IV) oxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles. They showed a well dispersion of TiO<sub>2</sub> in both polymers with the presence of some aggregates. They found that the presence of TiO<sub>2</sub> enhanced the thermal stability of PHBV and PCL.

Recently, various papers have been published about the interest to incorporate halloysite (HNT) in polymer nanocomposites [24–26]. The structure and chemical composition of HNT is similar to that of kaolinite (molecular formula Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) but the unit layers in HNT are separated by a monolayer of water molecules [27–29]. HNTs have tubular microstructure with high aspect ratio and typical dimensions of 10–30 nm in inner diameter, 30–50 nm in outer diameter and 100–2000 nm in length [30,31]. HNTs are mined from natural deposits in various countries like China, New Zealand, France and Algeria [30]. Russo et al. [31] studied the thermal and structural properties of commercial PHBV/PBAT blends by varying the concentration of neat and silanized HNTs within the blends. Their investigations demonstrated that HNT increases the degree of crystallinity of PHBV whereas the crystallization of PBAT remained unchanged.

In the present study, PHBV/PBS blends at various ratios (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100) have been prepared by melt compounding. PHBV-g-MA (prepared by melt mixing in an internal mixer using maleic anhydride and dicumyl peroxide as initiator) was used as compatibilizer for the blends. Halloysite nanotubes were added to neat and compatibilized PHBV/PBS blends. The influence of PHBV-g-MA, HNT and the combined effects of HNT and compatibilizer on the morphology, crystallization, thermal stability and flammability of PHBV/PBS blends were investigated.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

An injection molding grade of PHBV containing 7 wt% of hydroxyvalerate (HV) and nucleated by boron nitride [32], was purchased from NaturePlast (France) under the trade name PHI 002. According to the manufacturer, PHBV has the following physical properties: density = 1.25 g/cm<sup>3</sup>, melting temperature  $T_m$  = 170 °C and glass transition temperature  $T_g$  = 5 °C. Poly(butylene succinate) (PBS) (Bionolle 1001MD) was supplied by Showa Denko K.K. (Japan). It has a density of 1.26 g/cm<sup>3</sup>, a crystallization temperature  $T_c$  of 80 °C and melting temperature  $T_m$  of 115 °C (determined by differential scanning calorimetry, DSC).

Algerian halloysite (HNT) was collected from the Djebel Debbagh in the region of Guelma located in the north-east of Algeria. It was supplied by SOALKA Company (Algerian Company of Kaolins). Prior to use, the stone-like raw HNT was finely ground into powder using a laboratory ball mill (FAURE Equipement SA) for 1 h and sifted through a 40  $\mu\text{m}$  sieve to obtain primary microparticles having an average diameter of 25  $\mu\text{m}$  with a nanoparticle fraction. The micrographs of HNT obtained with a scanning transmission electron microscopy detector (STEM) and scanning electron microscopy (SEM) are shown in Fig. 1. Micrographs show that halloysite is present in nanometric size range with the presence of aggregates. The specific surface area of HNT was measured using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method and equals 51.4  $\text{m}^2/\text{g}$ . The elemental composition of Algerian halloysite obtained with a MagiX Philips X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF Spectrometer) is indicated in Table 1. Algerian halloysite contains a substantial amount of  $\text{MnO}_2$  (1.88 wt%) which gives it its gray color.

## 2.2. Preparation of PHBV-g-MA compatibilizer

PHBV-g-MA was prepared by mixing 291 g of PHBV, 9 g of maleic anhydride (MA) (Sigma Aldrich) and 4.5 g of dicumyl peroxide (DCP) as initiator (Sigma Aldrich) in a HAAKE Rheomix internal mixer, according to the procedure reported by Salim et al. [33]. The rotor speed was set at 20 rpm for 3 min and increased progressively to 30 rpm for 5 min when MA and DCP were added. PHBV-g-MA was collected, ground and dried under vacuum for 6 h at 100  $^{\circ}\text{C}$  to remove any non-reacted MA. The grafting amount of MA was determined by titration using phenolphthalein as indicator according to the procedure described by Issaadi et al. [34] and Chen et al. [35]. The grafted sample ( $2.5 \pm 0.01$  g) was dissolved in 40 mL of chloroform, and 1.5 mL of 1 M hydrochloric acid was added. The solution was heated at 60  $^{\circ}\text{C}$  and stirred vigorously for 24 h. The grafted polymer was selectively recovered by precipitation into 400 mL of ethanol, followed by filtration, and dried at 100  $^{\circ}\text{C}$  for 16 h.

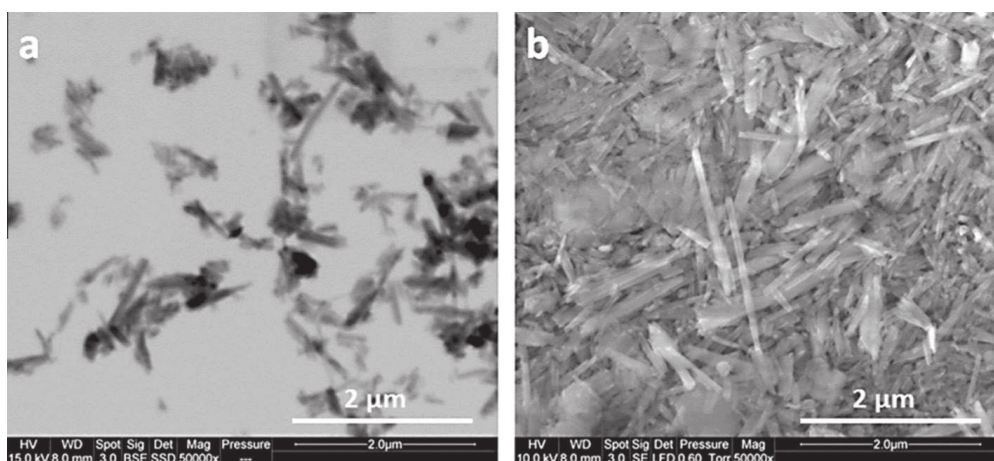


Fig. 1. STEM (a) and SEM (b) micrographs of Algerian HNT.

**Table 1**  
Elemental composition of HNT obtained by X-ray fluorescence analysis.

|   | Content (wt%) |
|---|---------------|
| $\text{SiO}_2$                                    | 40.1          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                           | 37.4          |
| $\text{TiO}_2$                                    | 0.03          |
| $\text{P}_2\text{O}_5$                            | 0.04          |
| $\text{SO}_3$                                     | 1.72          |
| $\text{MnO}_2$                                    | 1.88          |
| $\text{CaO}$                                      | 0.41          |
| $\text{NiO}$                                      | 0.08          |
| $\text{MgO}$                                      | 0.01          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                           | 0.3           |
| $\text{CoO}$                                      | 0.06          |
| $\text{Cl}$                                       | 0.05          |
| $\text{Na}_2\text{O}$                             | 0.14          |
| $\text{As}_2\text{O}_3$                           | 0.13          |
| $\text{BaO}$                                      | 0.07          |
| $\text{ZnO}$                                      | 0.06          |
| $\text{CuO}$                                      | 0.02          |
| $\text{K}_2\text{O}$                              | 0.33          |
| LOI (Loss Of Ignition at 800 $^{\circ}\text{C}$ ) | 17.4          |

Samples of  $0.4 \pm 0.01$  g were completely dissolved in 40 mL of chloroform containing phenolphthalein indicator. The titration was carried out with 0.06 N of potassium hydroxide (KOH) in methanol. The percentage of MA grafting was calculated according to Eq. (1), and it was found that 1.17% of MA was grafted on PHBV.

$$\%MA = \frac{C_{KOH} \cdot V_{KOH}}{2W_{PHBV-g-MA}} 98.06 \times 100 \quad (1)$$

where  $C_{KOH}$  and  $V_{KOH}$  are the concentration and the volume of KOH solution, respectively, and  $W_{PHBV-g-MA}$  is the weight of the maleated sample.

### 2.3. Preparation of PHBV/PBS blends and PHBV/PBS/HNT nanocomposites

To minimize the moisture effect and hydrolytic degradation, pellets of PHBV, PBS and PHBV-g-MA were dried in a vacuum oven at 60 °C for 16 h and HNT was dried at 100 °C prior to compounding. PHBV/PBS blends at various ratios (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 w/w) were prepared using a twin-screw microcompounder (DSM Xplore, Netherlands; 15 cm<sup>3</sup> barrel volume) at 175 °C for 5 min and 40 rpm. PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without compatibilization were prepared by adding 5 wt% of HNT during compounding. Compatibilized PHBV/PBS blends and PHBV/PBS/HNT nanocomposites were prepared by adding 5 wt% of PHBV-g-MA during compounding. After granulating, all samples were injection-molded in a small injection molding device Zamak Mercator (Poland) and dumbbell-shaped specimens (ISO 527-2 1BA) were prepared. Blends were heated at 170 °C for 5 min in the heating chamber. The mold temperature was held constant at 60 °C and the injection pressure was set at 2 bar. The codifications and compositions of the samples are given in Table 2.

### 2.4. Structural and chemical characterization

#### 2.4.1. Scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) observations

The morphology of cryo-fractured surfaces of the different extrudates of PHBV/PBS blends was examined using a Quanta 200 FEG (FEI Company) in environmental mode. Chloroform was used to selectively dissolve the PBS phase at room temperature for one hour. To avoid any degradation during observation, the samples surfaces were coated with carbon. SEM micrographs were analyzed with Aphelion™ 4.3.1 (ADCIS) software. The background images were first subtracted from the micrographs to remove background illumination differences by mean of opening/closing procedures. The resulting image was then binarized and PBS domains (around 2000 objects) were identified, labeled and filtered by surface area value with respect to the scale of observation. For each sample, nodule size distribution was obtained from a multi-scale analysis (from 0.004 to 0.06 μm<sup>2</sup> (scale factor 5000) and from 0.06 to 1.8 μm<sup>2</sup> (scale factor 10,000).

Scanning transmission electron microscopy (STEM) analyses were performed using a STEM detector at acceleration voltage of 5 kV to observe HNT dispersion in ultrathin sections (thickness about 70 nm) of PHBV/PBS 80/20 + HNT without and with compatibilization, which were prepared using an ultra-microtome (Leica Ultracut) equipped with a diamond knife. The ultrathin sections were cut at –80 °C and deposited on Cu grids.

#### 2.4.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectra of PHBV/PBS blends and PHBV/PBS/HNT nanocomposites were recorded on injected specimens with a BRUKER Vertex 70 spectrometer in attenuated total reflectance (ATR) mode. FTIR spectra were recorded in the range of 4000–400 cm<sup>–1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>–1</sup> and 50 scans. All the spectra were normalized according to the band at 1450 cm<sup>–1</sup>, assigned to –CH<sub>3</sub> asymmetric group deformation.

#### 2.4.3. Nuclear magnetic resonance spectroscopy

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C high-resolution one-dimensional NMR spectra were recorded at room temperature in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) using a Bruker Avance-300 NMR spectrometer. <sup>1</sup>H NMR spectra were obtained at 400.17 MHz and an acquisition time of 3.9715 s and <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained at 100.62 MHz and an acquisition time of 1.3631 s. Chemical shifts were referenced to the residual proton peak of CDCl<sub>3</sub> at 7.20 ppm and to the carbon peak of CDCl<sub>3</sub> at 77 ppm.

**Table 2**

Codification and composition of the different PHBV/PBS and PHBV/PBS/HNT nanocomposites blends prepared.

| Samples                          | PHBV (wt%) | PBS (wt%) | HNT (wt%) | PHBV-g-MA (wt%) |
|----------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------------|
| PHBV                             | 100        | 0         | –         | –               |
| PBS                              | 0          | 100       | –         | –               |
| PHBV/PBS 80/20                   | 80         | 20        | –         | –               |
| PHBV/PBS 50/50                   | 50         | 50        | –         | –               |
| PHBV/PBS 20/80                   | 20         | 80        | –         | –               |
| PHBV/PBS 80/20 + PHBV-g-MA       | 76         | 19        | –         | 5               |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT             | 76         | 19        | 5         | –               |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT + PHBV-g-MA | 72         | 18        | 5         | 5               |

#### 2.4.4. Size exclusion chromatography (SEC)

The molecular weights of PHBV were determined by size exclusion chromatography (SEC). Samples (typically 10 mg) were dissolved at a concentration of 10 mg/mL in chloroform and let under stirring for 2 min at 70 °C. Before injection, all samples were filtered through a 0.2 µm filter to remove any insoluble fractions or particles. SEC experiments were carrying out using a refractive index detector with 3 columns Agilent PLgel 5 µm (7.5 × 300 mm). The pore size of each column was 10,000 Å, 1000 Å and 500 Å, respectively. The SEC was calibrated using a mix of polystyrene standards. Chloroform was used as the eluent at a flow rate of 0.8 mL/min. The weight and number average molecular weights,  $\overline{Mw}$  and  $\overline{Mn}$  respectively, as well as the polydispersity index  $I_p$  were determined for neat PHBV and PHBV/HNT nanocomposites.

### 2.5. Thermal characterization

#### 2.5.1. Differential scanning calorimetry (DSC)

A Perkin-Elmer Diamond DSC differential scanning calorimeter (Pyris-1 DSC) equipped with an Intracooler II was used to investigate the melting and non-isothermal crystallization of the different PHBV/PBS blends and PHBV/PBS/HNT nanocomposites. The temperature and heat flow were calibrated with indium. Samples of 13 mg were encapsulated in aluminum pans and heated from –50 °C to 200 °C at a heating and cooling rate of 10 °C/min using nitrogen as purge gas. The thermal history of the samples was erased by a preliminary heating (–50 °C to 200 °C range). The measurements were made from the first cooling scan and the second heating scan. At least two measurements were performed for each sample to ensure repeatability. The degree of crystallinity ( $X_c$ ) of PHBV and PBS in their blends was determined from the second melting enthalpy values according to Eq. (2):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f_p \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

where  $\Delta H_m$  (J/g) is the second melting enthalpy of the polymer matrix,  $f_p$  is the polymer weight fraction of PHBV or PBS in the sample and  $\Delta H_m^0$  is the melting enthalpy of pure crystalline PHBV ( $\Delta H_m^0 = 146$  J/g) [36] or PBS ( $\Delta H_m^0 = 200$  J/g) [37].

#### 2.5.2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermal stability of various samples was performed using a TGA apparatus (SETSYS, Setaram, France). The sample weight was approximately 15 mg. Experiments were performed in the temperature range 30–650 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. The initial decomposition temperatures were determined at 5% and 10% of weight loss. The maximum degradation rate temperature was measured at the DTG peak maximum, and the residue left at 600 °C was determined for all the samples.

#### 2.5.3. Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC)

Flammability of the different blends and nanocomposites was investigated using a pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC) (Fire Testing Technology). This technique was firstly developed by Lyon and Walters [38] in order to study the thermal degradation of samples at the microscopic scale. Sample weights are around  $2 \pm 0.5$  mg. Samples are first pyrolyzed at 1 °C/s and the volatile thermal degradation products are swept from a pyrolysis chamber by an inert gas and combined with excess oxygen in a tubular furnace at flame temperatures to force complete combustion. Heat Release Rate (HRR) is measured as function of temperature. This enables to determine the peak value of HRR as well as the Total Heat Release THR (area below the HRR curve). The effective heat capacity corresponds to the Heat Release/Mass Loss ratio. An average value of three repeated tests was taken for each composition.

## 3. Results and discussion

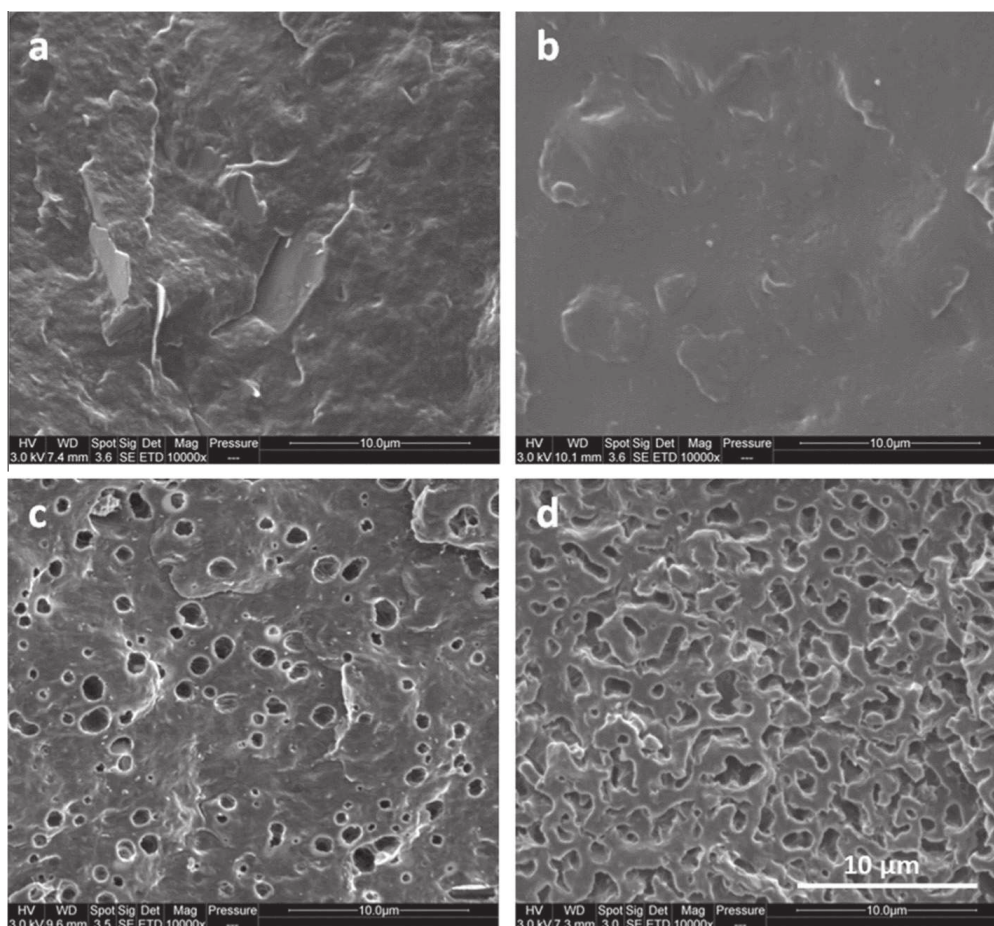
### 3.1. Structural analysis by SEM

#### 3.1.1. Morphology of PHBV/PBS blends

SEM analysis was used to investigate the morphology of neat polymers and the different PHBV/PBS blends. Fig. 2a and b shows SEM images of the cryo-fractured surfaces for neat PHBV and neat PBS, respectively. Neat PHBV shows an irregular surface due to its crystalline structure [10], whereas PBS exhibits a smoother one. Phase morphology of the blends was identified after selective dissolution of PBS using chloroform at room temperature for 1 h. For the PHBV/PBS blend at 80/20% w/w, the holes correspond to the extracted PBS and reveal a nodular structure (Fig. 2c). A co-continuous structure was observed at 50 wt% of PBS in PHBV (Fig. 2d). Similar microstructures were observed by Ma et al. [39] for PHB/PBS blends. Based on these results, the effect of HNTs and the PHBV-g-MA compatibilizer was investigated on PHBV/PBS 80/20 blend so as to analyze their potential compatibilizing effect on the nodular structure.

#### 3.1.2. Effect of PHBV-g-MA and HNTs on the nodular structure of PHBV/PBS blend

SEM micrographs after selective etching of PBS for the PHBV/PBS 80/20 blend with 5 wt% of PHBV-g-MA, 5 wt% of HNT and combining PHBV-g-MA and HNT are shown in Fig. 3. Adding 5 wt% of PHBV-g-MA (Fig. 3b) refined greatly the nodular



**Fig. 2.** SEM micrographs of cryo-fractured surfaces of neat PHBV (a), neat PBS (b) and PHBV/PBS blends after selective etching of PBS with chloroform, 80/20 w/w (c), 50/50 w/w (d). Holes correspond to the PBS nodules.

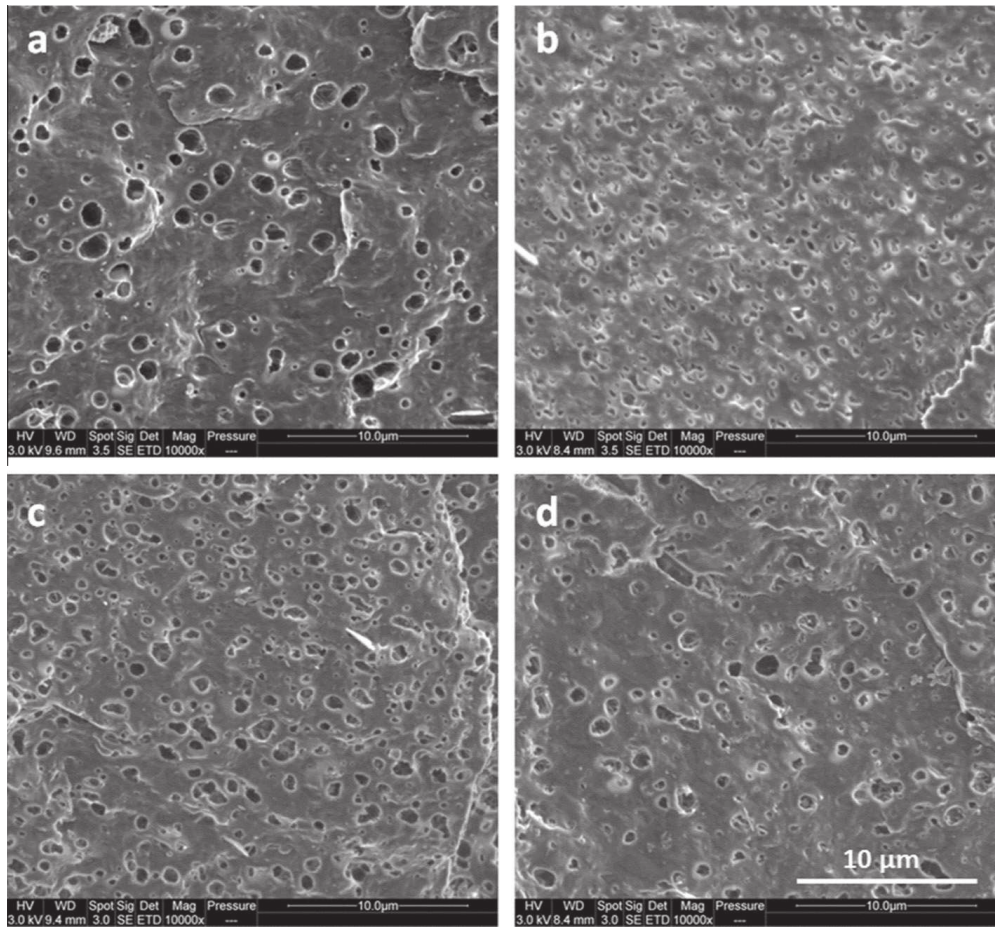
morphology of PHBV/PBS 80/20 blend (Fig. 3a). The PBS droplet sizes are noticeably reduced, and this reduction may be attributed to the formation of an interphase resulting from the migration of PHBV-g-MA chains to the PHBV/PBS interfacial zone which reduces the interfacial tension between PHBV and PBS. A significant emulsifying effect is thus obtained with the presence of PHBV-g-MA in the PHBV/PBS 80/20 blend.

With the presence of HNT, the ternary PHBV/PBS 80/20 nanocomposite still exhibit a nodular structure with fewer large PBS nodules and higher amount of small PBS nodules (Fig. 3c). The structure and final properties of nanocomposites blends are known to be widely determined by the location of nanoparticles in the blends [20]. Location of HNTs in the PHBV/PBS blend with and without PHBV-g-MA compatibilizer was thus investigated by SEM analysis (Fig. 4) at high magnification. A preferential location of HNT in the PBS phase instead of PHBV one was expected and indeed observed (Fig. 4a). The same observations were made in presence of PHBV-g-MA (Fig. 4b). According to literature, the surface tension of PBS is about 53.1 mN/m [40] and that of PHBV is about 42 mN/m [41]. Considering that the mixing time was sufficient for the thermodynamics and physical chemical interactions to be primarily responsible for the structuration of the nanocomposite blends [20], this difference in surface tension of 11 mN/m may cause the preferential migration of a part of the HNTs in PBS nodules during mixing, due to the better wettability of high surface tension HNT nanoparticles with the PBS phase that has the highest surface tension. The presence of HNTs within the PBS nodules should increase the viscosity of the PBS droplets during processing and hence limits their further coalescence, resulting in a slightly more refined structure for ternary PHBV/PBS 80/20 nanocomposite.

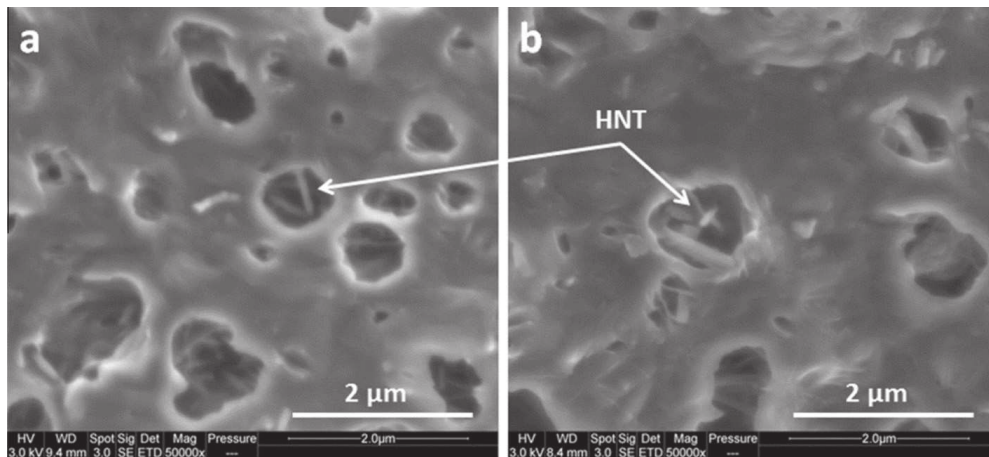
The morphology of the PHBV/PBS blend with adding together 5 wt% of HNT and 5 wt% of PHBV-g-MA looks like the one of the ternary PHBV/PBS/HNT nanocomposites, showing a nodular structure with similar PBS nodule sizes (Fig. 3d). The emulsifying effect of PHBV-g-MA was thus significantly reduced in the presence of HNTs, which can be attributed to a restricted molecular mobility and diffusion of PHBV-g-MA chains at the PHBV/PBS interface due to their potential interactions with HNTs.

### 3.1.3. Image analysis of PBS nodules distribution from SEM micrographs

In order to quantify the compatibilizing effect of PHBV-g-MA, HNT and combining PHBV-g-MA and HNT on the morphology of PHBV/PBS 80/20 blends, image analysis was performed on SEM micrographs of selectively etched surfaces for each



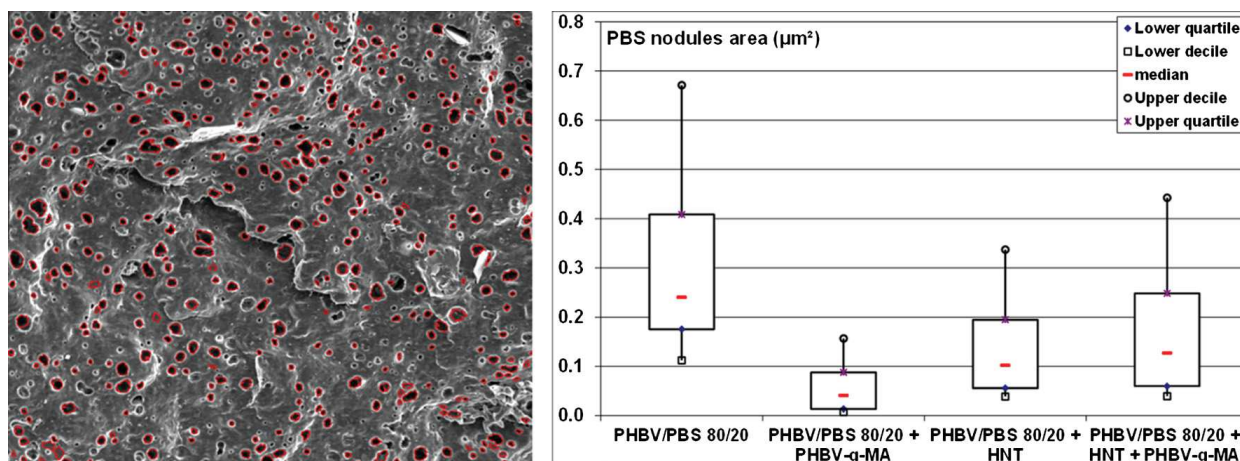
**Fig. 3.** SEM micrographs of PHBV/PBS 80/20 (a), PHBV/PBS 80/20 with 5 wt% of PHBV-g-MA (b), 5 wt% of HNT (c) and combining PHBV-g-MA and HNT (d), after selective etching of PBS with chloroform. Holes correspond to the PBS nodules.



**Fig. 4.** SEM micrographs of PHBV/PBS 80/20 with 5 wt% of HNT (a) and combining 5 wt% of PHBV-g-MA and 5 wt% of HNT (after selective etching of PBS with chloroform).

sample. The resulting area distributions number weighted of the PBS nodules are shown in Fig. 5. The median nodule area for the neat PHBV/PBS 80/20 blend was  $0.240 \mu\text{m}^2$  with many large nodules having areas up to  $1.724 \mu\text{m}^2$ . For the PHBV/PBS 80/20 blend compatibilized with PHBV-g-MA, the area distribution was considerably modified with a median nodule area of  $0.041 \mu\text{m}^2$  and minimum nodule areas that reached  $0.004 \mu\text{m}^2$ . As can be seen, the distribution is very narrow and centered on the median value with very low upper quartile and decile values of  $0.088 \mu\text{m}^2$  and  $0.157 \mu\text{m}^2$ , respectively. This result is thus in accordance with the SEM observations and attests for the marked emulsifying effect of PHBV-g-MA and the homogenization of the PBS nodules size within the blend. The addition of HNTs to the PHBV/PBS 80/20 blend also





**Fig. 5.** Example of PBS nodules detection by image analysis on SEM micrographs of PHBV/PBS 80/20 blend (left), and box plots of area distributions number weighted of PBS nodules for PHBV/PBS 80/20 blend and PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without PHBV-g-MA compatibilization (right).

induced a significant reduction of the median nodule area which is  $0.102 \mu\text{m}^2$ . Furthermore, a substantial reduction of the large nodules was observed with upper quartile and decile values of  $0.195 \mu\text{m}^2$  and  $0.337 \mu\text{m}^2$ , respectively. This supports the SEM observations and the assumption of a restricted coalescence of PBS nodules in the presence of HNTs. When combining PHBV-g-MA and HNT, a similar area distribution of the PBS nodules is observed as compared to the filled and non-compatibilized blend with median and upper quartile and decile values of  $0.127 \mu\text{m}^2$ ,  $0.248 \mu\text{m}^2$  and  $0.443 \mu\text{m}^2$ , respectively. This result confirms the limited emulsifying of the PHBV-g-MA in the presence of HNTs due to their potential interactions that should impede the diffusion of a part of PHBV-g-MA chains at the PHBV/PBS interface.

#### 3.1.4. HNT dispersion within the nodular PHBV/PBS blend

SEM and STEM observations were achieved to study the dispersion of HNTs in PHBV/PBS 80/20 + HNT with and without PHBV-g-MA compatibilization (Fig. 6). For both ternary PHBV/PBS/HNT blends, individually dispersed HNTs were observed (Fig. 6c and d), in addition with few large aggregates or rather primary micrometric particles of 2–10  $\mu\text{m}$  in diameter (Fig. 6a and b). This result shows that the grinding and processing conditions used allowed obtaining a good dispersion of HNTs within the PHBV/PBS blends down to the nanometric scale. It seems like more HNT aggregates of about 500 nm (Fig. 6b) were produced in the presence of PHBV-g-MA, which supports the occurrence of interactions between the surface hydroxyl groups of HNT and acidic groups of PHBV-g-MA to form PHBV-g-MA/HNT aggregates. As postulated above, these interactions should hinder the migration of PHBV-g-MA chains at the PHBV/PBS interface, hence limiting the emulsifying effect of PHBV-g-MA.

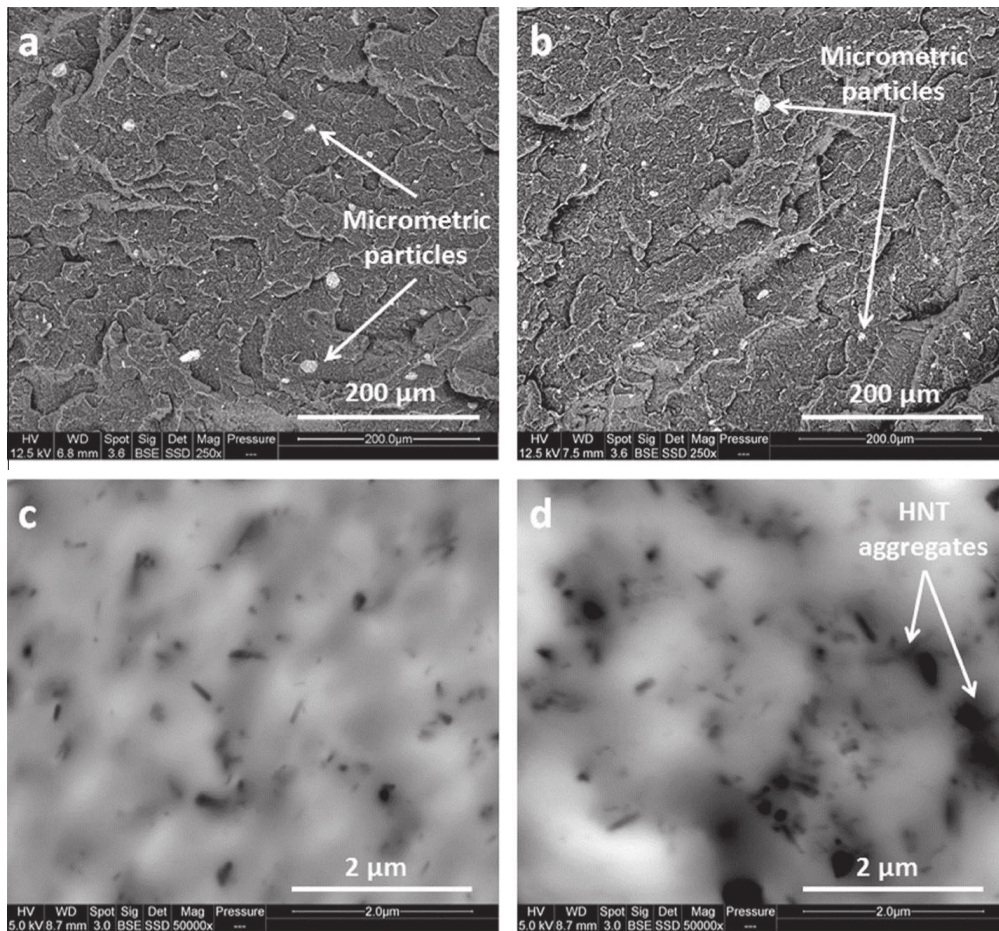
### 3.2. Physical chemical interactions and chemical structure

#### 3.2.1. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis

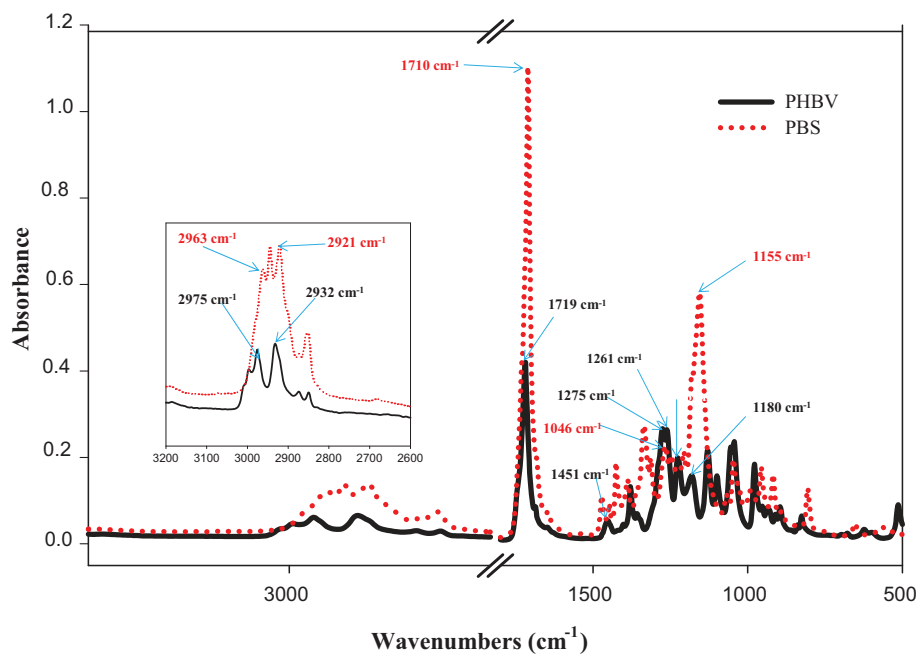
The FTIR analysis was performed to identify the physical and chemical interactions between the neat polymers during melt blending. The ATR-FTIR spectra of neat PHBV, neat PBS and their different blends are shown in Fig. 7. For neat PHBV, absorption bands at  $2932 \text{ cm}^{-1}$  and  $1451 \text{ cm}^{-1}$  were attributed to  $-\text{CH}$  stretching. The presence of absorption band at  $2975 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to  $\text{C}-\text{H}$  stretching vibration of crystalline phase of PHBV [42]. A strong and sharp absorption band at  $1719 \text{ cm}^{-1}$  is observed which is assigned to the  $\text{C}=\text{O}$  stretching mode of the crystalline parts in PHBV [43]. Band at  $1451 \text{ cm}^{-1}$  is caused by  $\text{CH}_3$  asymmetric deformation [44,45]. In addition, the peaks at  $1275$ ,  $1261$ , and  $1226 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to the  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  stretching modes of the crystalline parts. The peak detected near  $1180 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the amorphous state of  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  stretching band. For neat PBS, the absorption band related to  $-\text{CH}$  stretching,  $\text{C}-\text{H}$  stretching vibration and  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration are observed at  $2963 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2921 \text{ cm}^{-1}$  and  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The absorption band at  $1046 \text{ cm}^{-1}$  is due to  $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$  stretching vibration in PBS. The peak at  $1155 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to the stretching of the  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  group in the ester linkages of PBS.

The FTIR spectra of PHBV/PBS blends recorded in the region  $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  are shown in Fig. 7. The carbonyl absorption bands show modification in shape and intensity depending on the blend composition. It is interesting to note that the characteristic band for crystalline parts in PHBV, positioned at  $1719 \text{ cm}^{-1}$ , gradually increases with the increase of PBS content (Fig. 7b). The peak of carbonyl group in the blends is also slightly shifted to lower wavenumbers, when the content ratio of PBS increases. The other bands remain unchanged.

The FTIR spectra of PHBV/PBS 80/20 and its HNT based nanocomposites with and without compatibilizer as well as those of neat PHBV-g-MA and HNT are presented in Fig. 7c. The spectrum of HNT exhibits two intense bands at  $3621$  and  $3694 \text{ cm}^{-1}$ , which are assigned to the  $\text{O}-\text{H}$  group vibration. The interlayer water is indicated by the stretching vibration



**Fig. 6.** SEM micrographs of cryo-fractured surfaces of PHBV/PBS/HNT 80/20 nanocomposites (a) without and (b) with PHBV-g-MA; and STEM micrographs of ultrathin sections of PHBV/PBS/HNT 80/20 nanocomposites (c) without and (d) with PHBV-g-MA.



**Fig. 7a.** FTIR spectra of neat PHBV and neat PBS recorded in the region 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ .

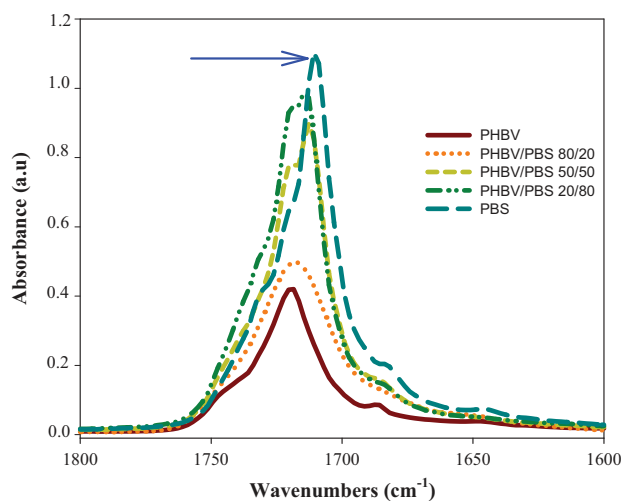


Fig. 7b. FTIR spectra of the carbonyl region (1800–1600 cm<sup>-1</sup>) for PHBV, PBS and various PHBV/PBS blends.

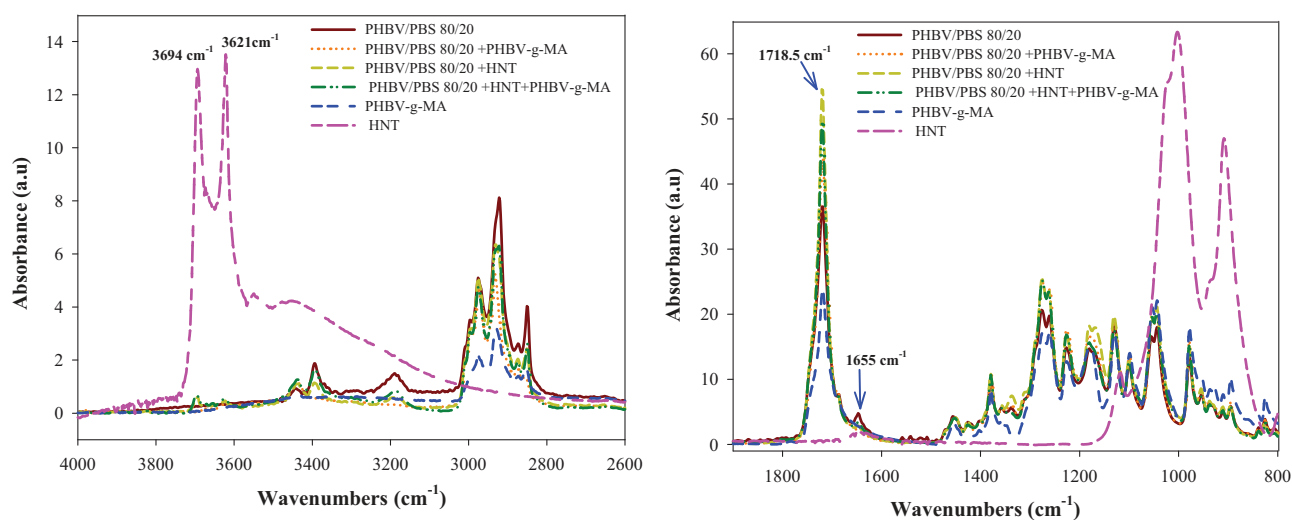


Fig. 7c. FTIR spectra in the range 4000–2600 cm<sup>-1</sup> and 1900–800 cm<sup>-1</sup> of PHBV/PBS 80/20 binary blend and PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without PHBV-g-MA compatibilization.

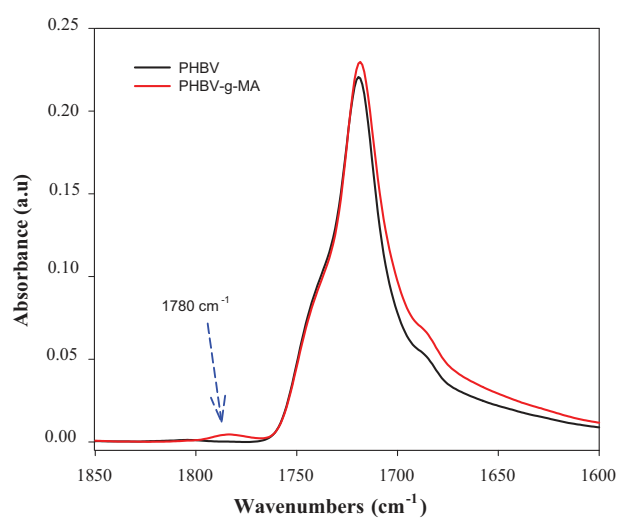


Fig. 7d. FTIR spectra in the range 1850–1600 cm<sup>-1</sup> of PHBV and PHBV-g-MA.

bands at  $1655\text{ cm}^{-1}$ . The grafting reaction of MA was monitored by FT-IR analysis. A new absorption band centered at  $1780\text{ cm}^{-1}$  appeared in the spectra of PHBV-g-MA (Fig. 7d). This band is attributed to the symmetric C=O stretching bonds of MA [34,46], thus confirming that grafting reaction occurred.

These bands are also present in the PHBV/PBS 80/20 with HNT (with and without compatibilization). It is interesting to note that there is no new absorption bands or peak shifts appearing with respect to the individual spectra of the blend components. This suggests that there are no specific chemical or physical interactions created in the ternary nanocomposite systems, or at least not detectable by FTIR. The spectrum of blends containing PHBV-g-MA was also dominated by the characteristic signals of PHBV and PBS.

It should be mentioned that a significant increase of the carbonyl band intensity (at  $1718.5\text{ cm}^{-1}$ ) is observed when adding HNT with and without PHBV-g-MA. This is explained by the degradation of PHBV, and possibly PBS, in the presence of HNT. SEC measurements conducted on neat PHBV and PHBV/HNT nanocomposite revealed a decrease of roughly 20% for both  $\overline{M}_w$  and  $\overline{M}_n$ , from 316,430 g/mol to 262,515 g/mol and 123,990 g/mol to 95,735 g/mol, respectively. The ester linkage of biopolyesters is indeed known to be sensitive to the presence of Al Lewis and Brønsted acid sites in the inorganic layers of silicates which catalyze its hydrolysis [47,48].

### 3.2.2. $^{13}\text{C}$ and $^1\text{H}$ NMR spectra

The chemical structure of PHBV, PBS and PHBV/PBS 80/20 blends was also investigated by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR (Fig. 8a–d). In the  $^1\text{H}$  NMR of PHBV (Fig. 8a) chemical shift values ranging from 0.83 ppm represent the protons of methyl terminal group of hydroxyvalerate group (V4). Chemical shift values at 1.18–1.21 ppm, 1.63 ppm, 2.38–2.43, 2.1–2.57 ppm 5.18–5.20 refer to methyl group of hydroxybutyrate group (B3), internal  $-\text{CH}_2$  group of hydroxyvalerate group (V3),  $-\text{CH}_2$  groups (V1, B1) and  $-\text{CH}$  groups, respectively. Characteristic peaks of PBS appear in the spectra of PBS as shown in Fig. 8a. Chemical shift at 1.63 ppm, 2.56 ppm and 4.05 ppm represent the H2, H3 and H1, respectively.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of PHBV and PBS are shown in Fig. 8b. The characteristic peak of PHBV located at 169.14 ppm is attributed to carbonyl groups ( $-\text{C}=\text{O}$ ) in the 3-hydroxybutyrate (B0) and 3-hydroxyvalerate (V0) units. The peak at 67.61 ppm is assigned to ( $-\text{CH}-$ ) group (B2). Peaks at 40.78 ppm, 29.69 ppm, 19.78 ppm and 9.36 ppm are attributed to ( $-\text{CH}_2$ ) noted B2, ( $-\text{CH}_2$ ) group, noted V3, methyl group (B3) and V4, respectively.  $^{13}\text{C}$  NMR of PBS has the following signals: 172.31 ppm, 64.18 ppm, 29.02 ppm and 25.21 ppm attributed to C3, C4, C1 and C2, respectively.

Fig. 8c and d shows the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , respectively, of PHBV/PBS 80/20, neat PHBV and PBS.  $^{13}\text{C}$  NMR peaks appearing at 169.15 ppm, 67.61 ppm, 40.78 ppm, 29.70 ppm, 19.76 ppm and 9.36 ppm are assigned to the PHBV component, while the peaks at 172.30 ppm, 29.02 ppm and 25.21 ppm are assigned to the PBS component. In the  $^1\text{H}$  NMR (Fig. 8d), all chemical shift values represent components of each polymer. It is clearly seen that the chemical shift of the PHBV/PBS 80/20 is still unchanged compared with neat polymers.

Fig. 8e and f displays  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of PHBV/PBS 80/20 blend, and its HNT based nanocomposites with and without compatibilizer. It can be observed that  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra exhibit the same chemical shift as neat PHBV/PBS 80/20 for all formulations.

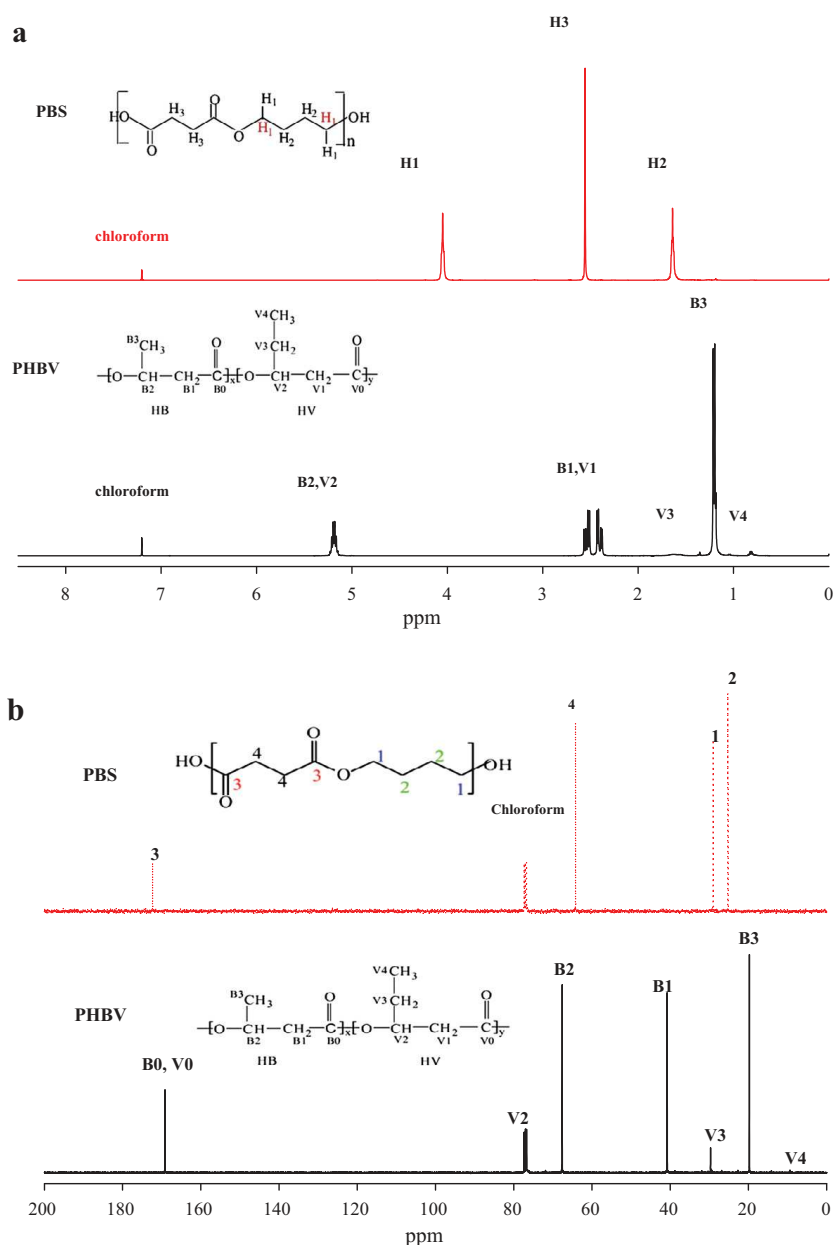
Based on FTIR and NMR analysis, it was thus not possible to observe significant shift or appearance of new peaks, which would be a proof of specific interactions occurring between the components in the ternary nanocomposites. This might be explained by the low amounts of HNTs and PHBV-g-MA within the system that does not allow detecting such variations.

## 3.3. Thermal properties

### 3.3.1. DSC analysis

Fig. 9 shows the DSC thermograms of neat PHBV, neat PBS and the different blends derived from the cooling scan and the second heating scan. The results are summarized in Table 3. It is observed that neat PHBV exhibits a crystallization peak ( $T_c$ ) at around  $116\text{ }^\circ\text{C}$ , an endothermic melting point ( $T_m$ ) at  $169\text{ }^\circ\text{C}$  and a degree of crystallinity ( $X_c$ ) of 56.8%. Neat PBS shows a  $T_c$  at around  $80\text{ }^\circ\text{C}$  and  $X_c$  of 30.5%. It is observed that PBS exhibits two endothermic peaks denoted  $T_{m1}$  and  $T_{m2}$  at  $102\text{ }^\circ\text{C}$  and  $113.5\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. The multiple melting behavior of PBS as observed by DSC was already reported [16,49,50] and is believed to be due to a melting and recrystallization mechanism. Because PHBV and PBS are semi-crystalline polymers, only small fluctuations corresponding to their glass transitions ( $T_g$ ) were detected on thermograms (Fig. 9). Two distinct glass transitions were observed for PBS (at around  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ) and PHBV (at around  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), attesting for the immiscibility of the two polymers in the blends [16,17]. However, for the 80/20 PHBV/PBS nodular blend, the glass transition of PBS was not detectable. This was attributed to the crystallinity of PBS, its low amount within the blend and possible interactions between PHBV and PBS chains when PBS is the minor phase.

Since PHBV and PBS are immiscible, crystallization and melting peaks of each component should also appear distinctly in the blends' thermograms. For blend compositions for which the amount of PHBV is greater than or equal to 50 wt% (Fig. 9a), the PHBV crystallization peak is noticeable and shifted to lower temperatures when the amount of PBS increases, i.e.  $107.7\text{ }^\circ\text{C}$  for the PHBV/PBS 50/50 blend. Similar observation has also been reported on PHB/PBS blends [51]. The decrease in  $T_c$  of PHBV may be the result of physical restrictions to the nucleation and growth of PHBV crystallites by the PBS domains. Further, it can be noticed for the PHBV/PBS 80/20 blend, a weak crystallization peak of PBS at low temperature (around  $48\text{ }^\circ\text{C}$ ), and the absence of characteristic crystallization peak of PHBV for PHBV/PBS 20/80 blend. These results suggest that when PBS or



**Fig. 8.** (a, c, e)  $^1\text{H}$  NMR and (b, d, f)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of neat PHBV, neat PBS and PHBV/PBS 80/20 binary blend and PHBV/PBS/HNT nanocomposites.

PHBV are the minor phases within the blends, crystallization of the chains is restricted and/or occurs in the same temperature range for these particular blends. In the case of PHBV/PBS 80/20 blend,  $T_g$  of PBS was not easily detectable and  $T_c$  of both PBS and PHBV were decreased, attesting for possible interactions between PHBV and PBS chains that could restrict their molecular mobility. Besides, a restricted crystallization of PHBV in the presence of PBS was already reported in literature [18]. For PHBV/PBS 20/80 blend, migration of PHBV nuclei to the major and still molten PBS phase may also have occurred, hence limiting the nucleation in the PHBV nodules and decreasing its  $T_c$  [52].

Two separate melting peaks can be found in Fig. 9b for all PHBV/PBS blends that correspond to the melting temperatures ( $T_m$ ) of PBS and PHBV, indicating that the melting behavior of each component was not influenced significantly by the crystallization mechanism during cooling. The variations in the melting temperature of PHBV when adding PBS in the blend are indeed not very important. However, it should be mentioned that the first melting peak of PBS was not observed when PBS was added at 20 wt% and 80 wt% in the blend, suggesting that crystals of lower thermal stability were produced in this blend.

The degree of crystallinity of both PHBV and PBS were calculated from the second melting step and normalized with respect to the composition of each component in the blend. The values of  $X_c$  for PHBV and PBS in the blends are summarized in Table 3. The degree of crystallinity of PHBV for the 80/20 and 50/50 blends is lower than that of neat PHBV, and it is significantly decreased for 20/80 blend, which supports a restricted crystallization of PHBV when it is in minor amount in PBS. The degree of crystallinity of PBS slightly decreased in the presence of PHBV. The PBS crystallization was therefore slightly

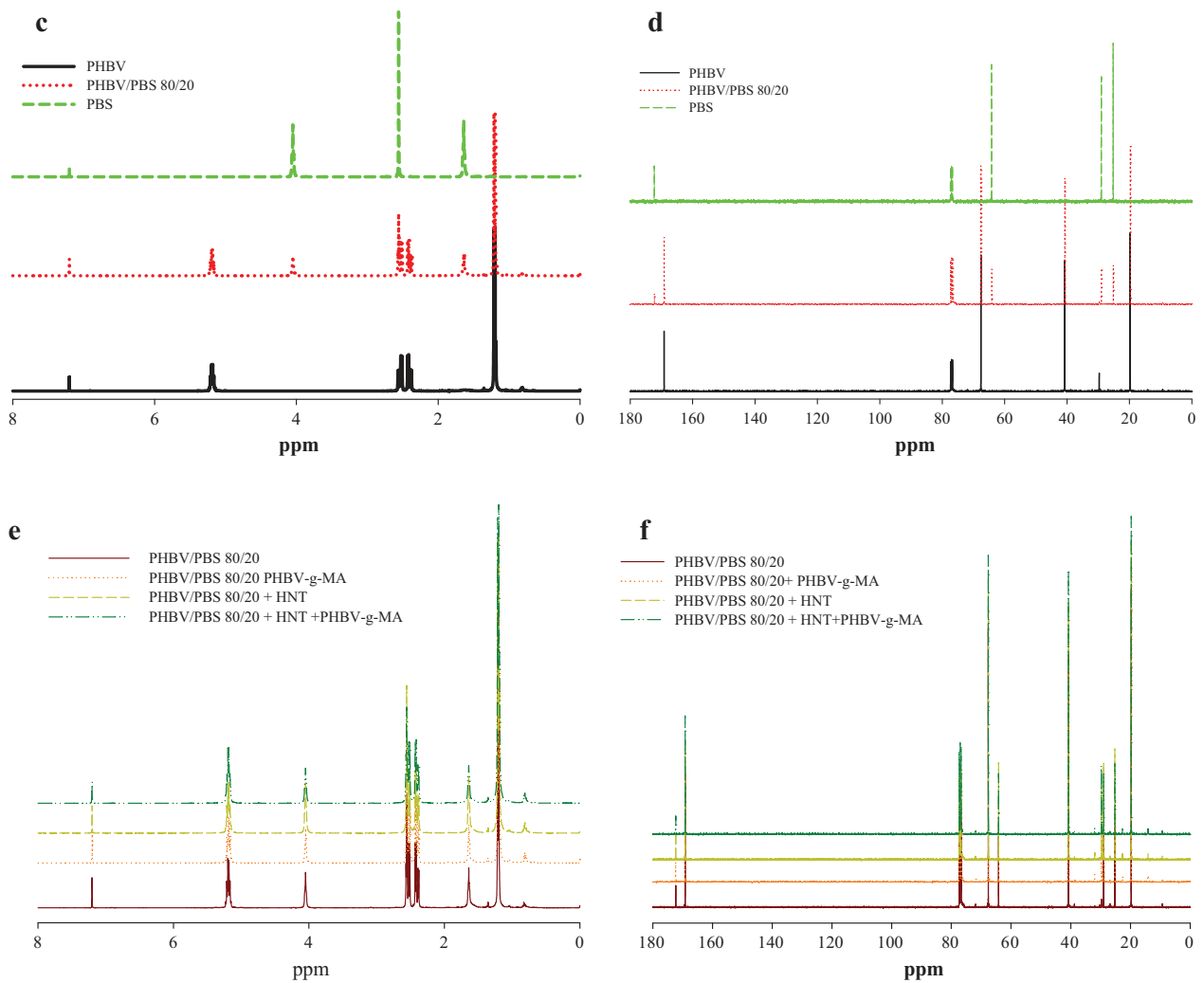


Fig. 8 (continued)

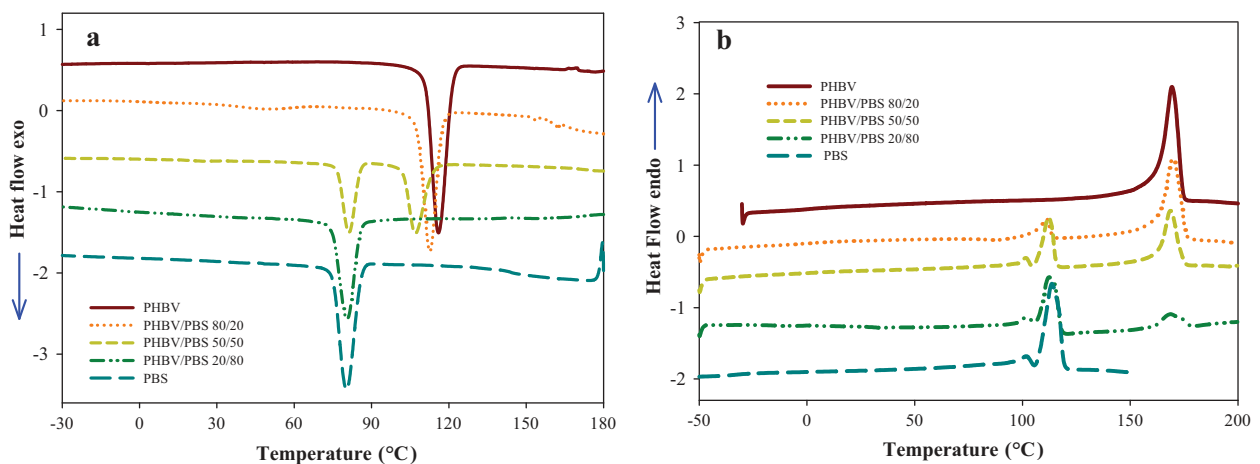


Fig. 9. DSC thermograms of neat PHBV, neat PBS and various PHBV/PBS: (a) cooling and (b) heating.

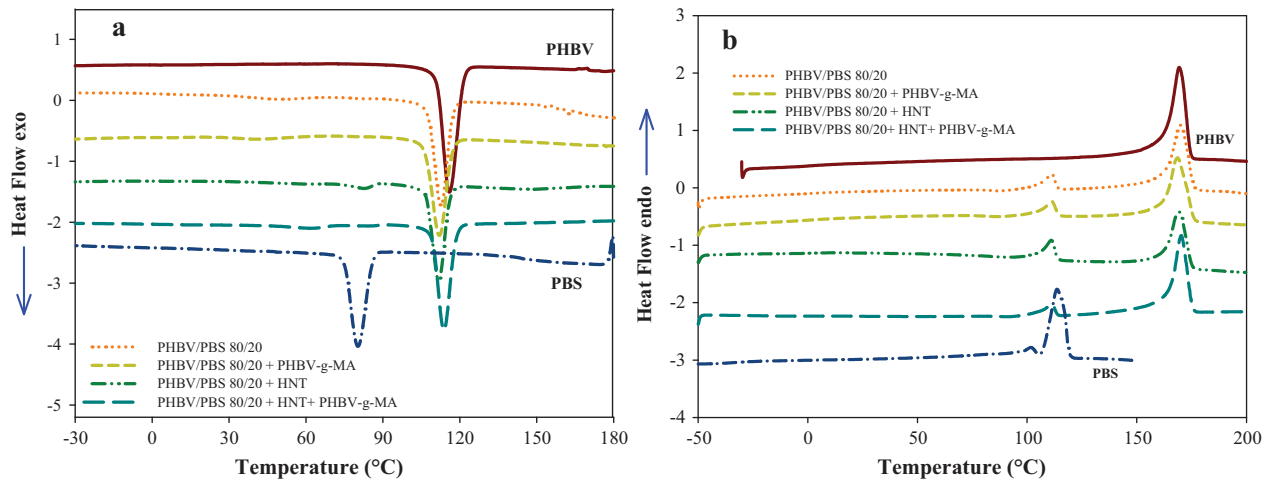
affected by the presence of PHBV, even at large PHBV amount. These results are in accordance with the work of Qiu et al. [16]. The authors indeed found that neither the crystallization rate nor the crystallization mechanisms of PBS were changed in the presence of PHBV.

As shown in Fig. 10, the incorporation of PHBV-g-MA at 5 wt% in the 80/20 blend does not involve any appreciable changes in melting and crystallization temperatures and enthalpies of PHBV (Table 4). In the presence of 5 wt% HNT, a

**Table 3**

Thermal Properties of neat PHBV, neat PBS, and PHBV/PBS Blends obtained from the cooling scan and the second heating scan.

| Samples        | PHBV        |                    |             |                    |            |            | PBS        |                    |               |               |                    |             |             |  |
|----------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|------------|------------|------------|--------------------|---------------|---------------|--------------------|-------------|-------------|--|
|                | $T_c$ (°C)  | $\Delta H_c$ (J/g) | $T_m$ (°C)  | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_g$ (°C) | $X_c$ (%)  | $T_c$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $T_{m1}$ (°C) | $T_{m2}$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_g$ (°C)  | $X_c$ (%)   |  |
| PHBV           | 115.7 ± 0.2 | 83.6 ± 0.8         | 169.5 ± 0.2 | 83.0 ± 1.1         | 2.1 ± 0.7  | 56.8 ± 0.0 | –          | –                  | –             | –             | –                  | –           | –           |  |
| PHBV/PBS 80/20 | 113.2 ± 0.6 | 64.2 ± 0.3         | 170.5 ± 0.4 | 61.3 ± 2.6         | 1.3 ± 2.3  | 51.5 ± 0.0 | 48.4 ± 0.3 | 3.5 ± 0.21         | –             | 111.4 ± 0.2   | 10.7 ± 0.2         | –           | 26.8 ± 0.0  |  |
| PHBV/PBS 50/50 | 107.7 ± 0.6 | 37.2 ± 0.4         | 168.4 ± 0.2 | 36.7 ± 0.1         | –1.4 ± 0.4 | 50.1 ± 0.0 | 81.9 ± 0.6 | 28.2 ± 1.02        | 101.5 ± 0.43  | 111.9 ± 0.2   | 26.6 ± 1.0         | –36.6 ± 0.6 | 26.6 ± 0.0  |  |
| PHBV/PBS 20/80 | –           | –                  | 170.5 ± 2   | 12.7 ± 0.5         | –1.8 ± 0.7 | 43.5 ± 0.0 | 81.8 ± 1.2 | 49.8 ± 1.9         | 101.7 ± 0.14  | 112.4 ± 1     | 38.7 ± 1.9         | –33.4 ± 1.1 | 24.2 ± 0.0  |  |
| PBS            | –           | –                  | –           | –                  | –          | –          | 79.3 ± 1.5 | 62.6 ± 0.1         | 101.8 ± 0.5   | 113.5 ± 0.3   | 61.1 ± 0.06        | –33.6 ± 1.0 | 30.5 ± 0.01 |  |



**Fig. 10.** DSC thermograms of PHBV/PBS 80/20 binary blend and PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without PHBV-g-MA compatibilization: (a) cooling scan and (b) heating scan.

decreased enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ ) and melting ( $\Delta H_m$ ) of PHBV were observed, accompanied by lower crystallization temperature and degree of crystallinity. This suggests that HNTs restrict the crystallization of PHBV in PHBV/PBS blends. Conversely, incorporating HNT in the 80/20 blend increases significantly the crystallization temperature and the degree of crystallinity  $X_c$  of PBS, i.e. 83 °C and 31.2% as compared to 48 °C and 26.8% for 80/20 blend, respectively. Based on these observations, it is postulated that HNTs act as nucleating agents for PBS, favored by their preferential localization in PBS nodules.

When combining PHBV-g-MA with HNT in the blend, an interesting behavior is observed. PHBV presents similar behavior as in the unfilled and non-compatible 80/20 blend, meaning that the presence of PHBV-g-MA prevents the negative effect of HNTs on the crystallization of PHBV. Conversely, PHBV-g-MA with HNTs tends to inhibit the crystallization of PBS. These two phenomena suggest that PHBV-g-MA limits the direct PHBV/HNT and PBS/HNT interactions, and hence support the assumption that PHBV-g-MA/HNT aggregates are formed.

### 3.3.2. Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA and scans of neat PHBV, PBS and PHBV/PBS blends at different ratios are presented in Fig. 11a and b, respectively. The onset decomposition temperature (temperature at 5 and 10 wt% loss), temperature at 50 wt% loss and peak decomposition temperatures ( $T_{max}$ ), of the respective blend compositions are given in Table 5. The DTG curves for PHBV/PBS blends in Fig. 11b show the temperatures of decomposition of PHBV and PBS in the blends.

Neat polymers show single step decomposition in the nitrogen atmosphere. PHBV starts degrading at around 271 °C, PBS is more thermally stable and its degradation starts at around 358 °C. The immiscible polymer blends show two degradation steps, the first one associated to their PHBV fraction and the second one related to their PBS fraction.

In order to find out whether interactions between the components of the blends occur, the theoretical TGA curves of the blends were constructed from the experimental TGA curves of the pure components assuming no interactions. Theoretical TGA curves were calculated according to Eq. (3):

$$M_{blend} = W_{PHBV}M_{PHBV} + W_{PBS}M_{PBS} \quad (3)$$

where  $M_{PHBV}$  is the mass loss of neat PHBV,  $M_{PBS}$  is the mass loss of neat PBS,  $W_{PHBV}$  and  $W_{PBS}$  are the respective polymer weight fractions in the blends.

Fig. 11c shows experimental and theoretical TGA curves of PHBV/PBS binary blends. It can be observed that for all blends, thermal decomposition of PHBV is shifted to higher temperature. However, it is observed an important negative deviation between the experimental and theoretical curves of PBS, meaning that the thermal stability of PBS in the blends is reduced. It is thus evidenced that blending PHBV and PBS confers a higher thermal stability for PHBV, but a lower thermal stability for PBS. Similar results were found by Mofokeng et al. [23] for PHBV/PCL blends.

Influence of the addition of PHBV-g-MA as compatibilizer, HNT and combination of HNT and PHBV-g-MA on the thermal degradation of PHBV/PBS 80/20 blends can be seen in Fig. 12a and b. There are no significant changes in thermal properties of PHBV/PBS blend with adding 5 wt% of PHBV-g-MA but the addition of HNT to the polymer blends leads to a decreasing thermal stability of the nanocomposites compared to the neat blend. Similarly, PHBV/PBS blend in presence of PHBV-g-MA and HNT also exhibits the same decomposition process as PHBV/PBS/HNT nanocomposites. The influence of clay on the thermal degradation of PHBV/PBS 80/20 blend is clearly shown when comparing experimental and theoretical TGA curves (Fig. 12c). Theoretical TGA curves were calculated according to Eq. (4):

$$M_{blend} = W_{PHBV}M_{PHBV} + W_{PBS}M_{PBS} + W_{HNT}M_{HNT} \quad (4)$$



**Table 4**

Thermal properties of neat PHBV, neat PBS and PHBV/PBS 80/20 binary blends and PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without PHBV-g-MA compatibilization.

| Samples                          | PHBV        |                    |             |                    |            |            | PBS        |                    |               |               |                    |            |            |
|----------------------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|------------|------------|------------|--------------------|---------------|---------------|--------------------|------------|------------|
|                                  | $T_c$ (°C)  | $\Delta H_c$ (J/g) | $T_m$ (°C)  | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_g$ (°C) | $X_c$ (%)  | $T_c$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $T_{m1}$ (°C) | $T_{m2}$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $T_g$ (°C) | $X_c$ (%)  |
| PHBV/PBS 80/20                   | 113.2 ± 0.6 | 64.2 ± 0.3         | 170.5 ± 0.4 | 61.3 ± 2.6         | 1.3 ± 2.3  | 52.5 ± 0.0 | 48.4 ± 0.3 | 3.5 ± 0.21         | –             | 111.4 ± 0.2   | 10.7 ± 0.2         | –          | 26.8 ± 0.0 |
| PHBV/PBS 80/20 + PHBV-g-MA       | 113.3 ± 1.8 | 65.5 ± 0.2         | 168.8 ± 0.3 | 59.7 ± 0.6         | –1.8 ± 1.2 | 50.8 ± 0.0 | 45.2 ± 4.8 | 3.7 ± 1            | –             | 111.0 ± 0.4   | 11.0 ± 0.4         | –          | 29.0 ± 0.0 |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT             | 111.7 ± 0.1 | 55.4 ± 0.1         | 168.4 ± 1.1 | 50.7 ± 0.5         | –0.3 ± 1.3 | 45.7 ± 0.0 | 83.2 ± 0.7 | 5.5 ± 2.1          | –             | 110.8 ± 0.3   | 11.9 ± 0.8         | –          | 31.2 ± 0.0 |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT + PHBV-g-MA | 113.7 ± 0.1 | 63.1 ± 1.3         | 170.1 ± 0.1 | 59.0 ± 1.8         | 2.9 ± 0.8  | 52.5 ± 0.0 | 59.2 ± 3.7 | 3.0 ± 0.1          | –             | 111.2 ± 0.2   | 8.4 ± 0.3          | –          | 23.4 ± 0.0 |

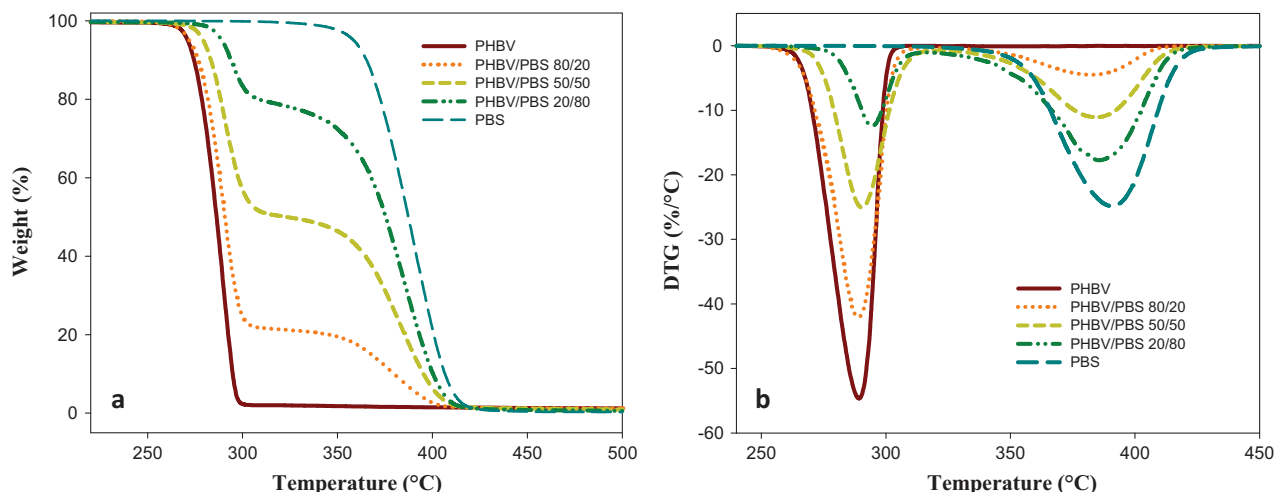


Fig. 11. (a) and (b) TGA and DTG curves of neat PHBV, neat PBS and PHBV/PBS blends.

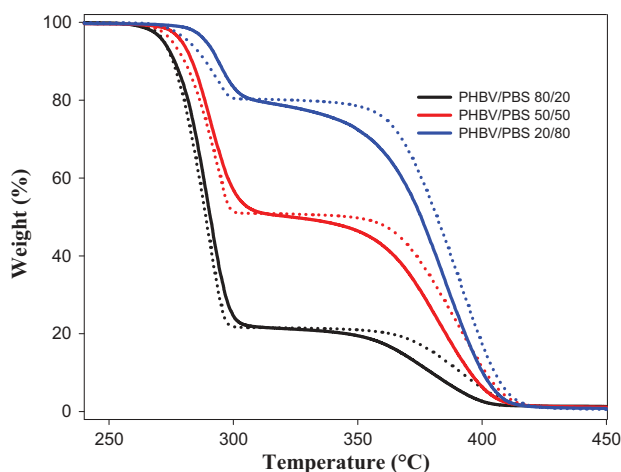


Fig. 11. (c) TGA of PHBV/PBS binary blends: continuous lines show the behavior observed experimentally and the dashed lines stands for the theoretical curves according to Eq. (3).

Table 5

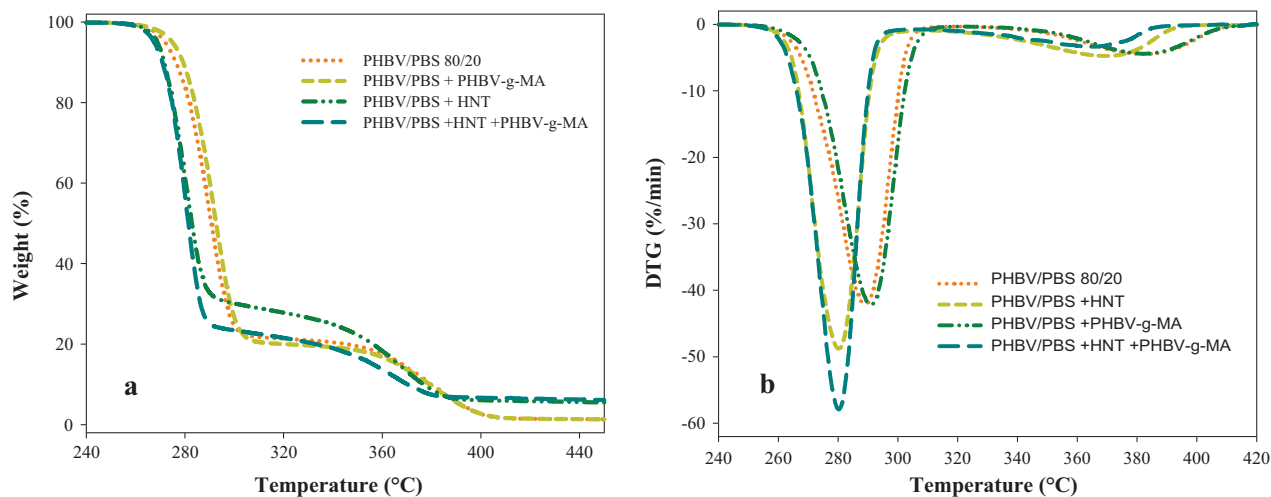
Decomposition temperatures of PHBV, PBS and PHBV/PBS blends obtained from TGA and DTG.

| Samples        | $T_5\%$ (°C) | $T_{10\%}$ (°C) | $T_{50\%}$ (°C) | $T_{\max}$ (PHBV) (°C) | $T_{\max}$ (PBS) (°C) |
|----------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| PHBV           | 271          | 274             | 286             | 287                    | –                     |
| PHBV/PBS 80/20 | 272          | 276             | 291             | 289                    | 382                   |
| PHBV/PBS 50/50 | 279          | 283             | 323             | 290.5                  | 384                   |
| PHBV/PBS 20/80 | 289          | 294             | 375             | 294.5                  | 385.5                 |
| PBS            | 358          | 365             | 387             | –                      | 390                   |

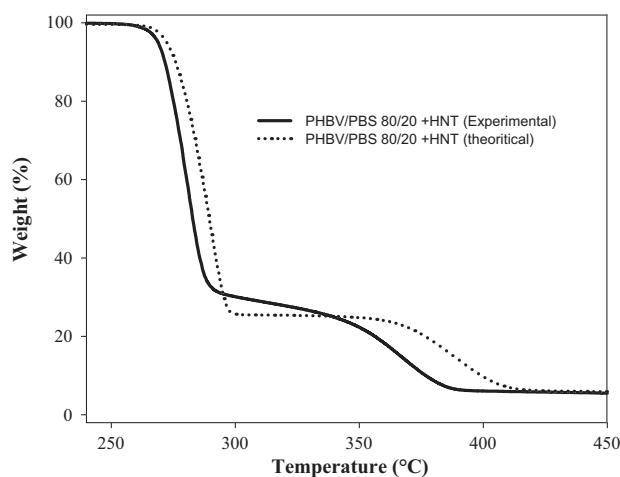
A noticeable difference between the theoretical and experimental curves is observed. It can be ascribed to the unfavorable effect of HNT on the degradation of PHBV/PBS blend which can be caused by hydrolysis processes affecting polyester matrices through the silanol groups present at the external surface of HNT particles. This result is in accordance with the increasing carbonyl amount in the presence of HNT, as determined by FTIR. Chrissafi and Bikiaris [53] and Bikiaris [54] showed that clay has two antagonist effects on the thermal stability of polymer/clay nanocomposites: (i) a barrier effect that could improve the thermal stability and (ii) a catalyzed degradation effect, caused by silanols through Al Lewis and Brønsted acid sites and, if any by organo-modifiers, that can decrease the thermal stability.

### 3.4. Flammability properties (PCFC)

Table 6a presents the results of PCFC experiments. Fig. 13a shows the heat release rate (*HRR*) curves of neat polymer and PHBV/PBS binary blends. Two distinct peaks corresponding to PHBV and PBS degradation can be identified, showing that the



**Fig. 12.** (a and b) TGA and DTG diagrams of PHBV/PBS 80/20 binary blend and PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without PHBV-g-MA compatibilization.



**Fig. 12.** (c) TGA of PHBV/PBS 80/20 + HNT ternary blend: continuous lines show the effect observed experimentally and the dashed line stands for the theoretical curve according to Eq. (4).

**Table 6a**

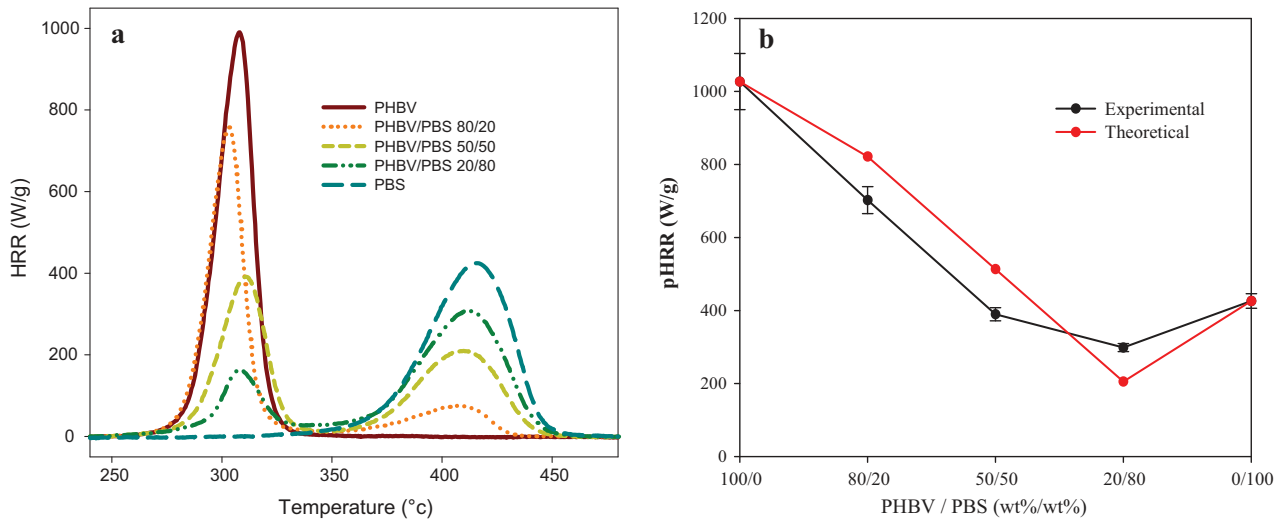
PCFC data for pure polymers and PHBV/PBS blends.

| Samples        | $pHRR_{PHBV}$ (W/g) | $pHRR_{PBS}$ (W/g) | $THR_{PHBV}$ (kJ/g) | $THR_{PBS}$ (kJ/g) | $THR_{blend}$ (kJ/g) |
|----------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| PHBV           | $1027.0 \pm 77.2$   | –                  | $20.6 \pm 0.8$      | –                  | –                    |
| PHBV/PBS 80/20 | $702.5 \pm 37.0$    | $72.1 \pm 2.1$     | $16.4 \pm 0.1$      | $3.6 \pm 0.1$      | $19.8 \pm 0.4$       |
| PHBV/PBS 50/50 | $390.0 \pm 18.4$    | $176.6 \pm 7.0$    | $10.4 \pm 0.7$      | $10.1 \pm 0.8$     | $20.3 \pm 1.2$       |
| PHBV/PBS 20/80 | $298.7 \pm 11.0$    | $303.8 \pm 11.0$   | $4.7 \pm 0.2$       | $15.2 \pm 1.3$     | $19.5 \pm 0.9$       |
| PBS            | –                   | $426.1 \pm 20.0$   | –                   | $14.2 \pm 0.5$     | –                    |

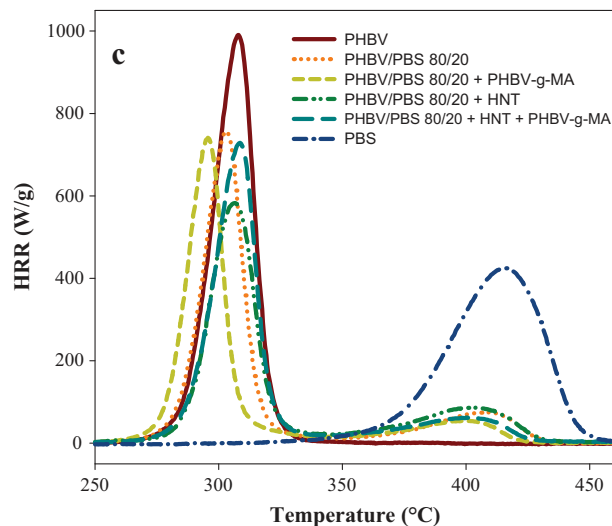
**Table 6b**

PCFC parameters of PHBV/PBS 80/20 nanocomposites without and with compatibilization.

| Samples                          | $pHRR_{PHBV}$ (W/g) | $pHRR_{PBS}$ (W/g) | $THR_{PHBV}$ (kJ/g) | $THR_{PBS}$ (kJ/g) | $THR_{blend}$ (kJ/g) |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| PHBV                             | $1027 \pm 77$       | –                  | –                   | –                  | $20.6 \pm 0.8$       |
| PHBV/PBS 80/20                   | $702.5 \pm 37$      | $72.1 \pm 2.1$     | $16.4 \pm 0.1$      | $3.6 \pm 0.1$      | $19.8 \pm 0.5$       |
| PHBV/PBS 80/20 + PHBV-g-MA       | $792.0 \pm 44$      | $51.6 \pm 0.6$     | $14.7 \pm 0.5$      | $3.5 \pm 0.5$      | $18.4 \pm 0.2$       |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT             | $584.2 \pm 40$      | $86.0 \pm 1.5$     | $14.4 \pm 0.2$      | $5.0 \pm 0.3$      | $19.7 \pm 0.3$       |
| PHBV/PBS 80/20 + HNT + PHBV-g-MA | $738.6 \pm 19$      | $77.5 \pm 11$      | $16.2 \pm 0.6$      | $3.7 \pm 0.4$      | $19.6 \pm 0.6$       |
| PBS                              | $426.1 \pm 20$      | $26.15 \pm 2$      | –                   | –                  | $14.2 \pm 0.5$       |



**Fig. 13.** (a) Heat release rate (*HRR*) versus temperature for PHBV, PBS and PHBV/PBS blends; (b) experimental and theoretical values (additive rule of mixture) of *pHRR* of PHBV in blends.



**Fig. 13.** (c) *HRR* curves of PHBV/PBS 80/20 binary blend and PHBV/PBS/HNT nanocomposites with and without PHBV-g-MA compatibilization.

fire behaviors of both polymers are very different. The peak heat release rate (*pHRR*) of PHBV is far higher than that of PBS. The high *pHRR* of PHBV as compared to others biopolyesters has already been reported in literature [21]. This highlights a greater flammability of PHBV because the chemical environment around ester linkages involves their easier cleavage, and hence plays a role in its thermal stability and released products during thermal degradation. Blending PHBV with PBS allows the *pHRR* to be reduced more strongly than the rule of mixture for the compositions in which the fraction of PHBV is at least 50% (Fig. 13b). The relative deviation to this rule is the highest for the 50/50 blends, showing the interest of the co-continuous morphology toward fire behavior.

The temperatures corresponding to the degradation peaks of each polymer (PHBV at 306 °C, PBS at 414 °C) remain unchanged for the PHBV in the blend (except for the PHBV/PBS 80/20 composition), while it slightly decreases for PBS with increasing amount of PHBV.

The study of the total heat release values for the blends (*THR*) shows that *THR* does not vary significantly between the different blends and neat PHBV (around 20 kJ/g). *THR* for PBS alone is particularly low (around 14 kJ/g) in comparison with PHBV/PBS blends and neat PHBV. Generally, the decrease of the *THR* associated to each polymer in function of its percentage in the blend follows an additive rule of mixture. Consequently, the influence of blends composition and microstructure appears only visible on *pHRR* and not on *THR* values.

Fig. 13c and Table 6b present the influence of PHBV-g-MA and HNT on the fire retardancy of the 80/20 PHBV/PBS blends. The presence of HNT in the blend leads to a considerable reduction of *pHRR*, whereas the temperature peak is unchanged.

HNT may have modified the decomposition products of the blend since  $THR_{PHBV}$  decreases while  $THR_{PBS}$  increases. FTIR-PCFC coupling should brought information about the combustion mechanisms and decomposition products of the PHBV/PBS/HNT nanocomposites. The incorporation of PHBV-g-MA involves a significant increase of  $pHRR$ , suggesting that the energy release rate of PHBV-g-MA is higher than that of PHBV due to the presence of the maleic anhydride group. Finally, the combination of both HNT and PHBV-g-MA seems to level the influence of each of these components since the PCFC parameters are very close to those of the neat blend.

#### 4. Conclusions

PHBV/PBS immiscible blends were prepared by melt compounding at different weight ratios (80/20, 50/50 and 20/80 w/w). The PHBV/PBS 80/20 blend showed a nodular morphology whereas a co-continuous morphology was observed at 50 wt% of PBS in PHBV. DSC experiments revealed that the addition of PBS limits the crystallization of PHBV and TGA investigations indicated that PBS is much more thermally stable than PHBV. Adding PBS in PHBV induced an enhancement of the overall thermal stability of the resulting blends. Theoretical TGA curves indeed showed that PHBV degrades at higher temperature for all blends. PCFC data clearly show that neat PHBV releases much more energy than neat PBS during combustion. However, the peak of heat released rate of PHBV was decreased by the addition of PBS.

The PHBV/PBS 80/20 blend was selected to investigate the effect of maleic anhydride-grafted PHBV (PHBV-g-MA) compatibilizer and HNTs, on the microstructure and thermal properties of ternary PHBV/PBS/HNT nanocomposites. SEM micrographs and image analysis confirmed that the nodular morphology of PHBV/PBS was refined by adding PHBV-g-MA. The size distribution of PBS nodules was indeed greatly decreased due to the migration of PHBV-g-MA chains to the interfacial area that reduce the interfacial tension between PHBV and PBS. The dispersion of HNTs in the blend also reduced to a lesser extent the size of PBS nodules. However, combining HNTs with PHBV-g-MA limited the emulsifying effect of PHBV-g-MA. Although being not fully elucidated, it is postulated that PHBV-g-MA and HNT interact to form aggregates that could limit the PHBV-g-MA chains diffusion at the PHBV/PBS interface. The DSC and TGA thermograms indicated that the emulsifying effect of PHBV-g-MA had no significant influence on the thermal properties and crystallization of PHBV/PBS blend. In contrast, the incorporation of HNT (or combining HNT with PHBV-g-MA) in the 80/20 blend promoted its thermal degradation. The calculation of theoretical TGA curves indeed showed that HNTs lower the thermal decomposition temperature of the ternary nanocomposite. However, the presence of HNT in the PHBV/PBS blend led to an improvement of their fire reaction, characterized by a significant decrease of the heat release rate of PHBV.

Concluding, this set of results demonstrates the interest of preparing PHBV/PBS blends and the possibility to control their structure and thermal properties by compatibilization with PHBV-g-MA or the addition of HNT nanoparticles. Improved dispersion of PBS nodules can be obtained by both strategies. Moreover, HNT nanoparticles involve more significant changes in the thermal properties. Combining PHBV-g-MA/HNT seems to level these effects, and efforts should be made to better characterize and control the localization of each component within the ternary PHBV/PBS/HNT nanocomposites. To this respect, a control of the processing steps and/or the compatibilization of HNTs could be considered.

#### Acknowledgments

This work was supported by the international program EGIDE through the TASSILI (PHC Hubert Curien) program 13 MDU 891. The authors are grateful to Jean-Jacques Robin, Olinda Gimello, Loïc Dumazert, Jean-Marie Taulemesse, Gaëtan Garreffa for their help in the experimental work.

#### References

- [1] Q. Zhang, Q. Liu, J.E. Mark, I. Noda, A novel biodegradable nanocomposite based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and silylated kaolinite/silica core-shell nanoparticles, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 51–56.
- [2] H. Schmitt, K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Preparation and properties of novel melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites, *Carbohydr. Polym.* 89 (2012) 920–927.
- [3] P. Phukon, J.P. Saikia, B.K. Konwar, Bio-plastic (P-3HB-co-3HV) from *Bacillus circulans* (MTCC 8167) and its biodegradation, *Colloids Surf. B Biointerf.* 92 (2012) 30–34.
- [4] M.R. Nanda, M. Misra, A.K. Mohanty, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 719–728.
- [5] H. Zhao, Z. Cui, X. Wang, L.S. Turng, X. Peng, Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites, *Compos. B Eng.* 51 (2013) 79–81.
- [6] 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.
- [7] J. Wang, Z. Wang, J. Li, B. Wang, J. Liu, P. Chen, et al, Chitin nanocrystals grafted with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and their effects on thermal behavior of PHBV, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 784–789.
- [8] 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.
- [9] Q. Liu, T.-W. Shyr, C.-H. Tung, Z. Liu, G. Shan, M. Zhu, et al, Particular thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) oligomers, *J. Polym. Res.* 19 (2011) 9756.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12] V. Nagarajan, M. Misra, A.K. Mohanty, New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: fabrication and performance evaluation, *Ind. Crops Prod.* 42 (2013) 461–468.
- [13] J. Tao, C. Song, M. Cao, D. Hu, L. Liu, N. Liu, et al, Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly( $\beta$ -hydroxybutyrate-co- $\beta$ -hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 575–583.
- [14] Y.S. Chun, W.N. Kim, Thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polymer* 41 (2000) 2305–2308.
- [15] L. Miao, Z. Qiu, W. Yang, T. Ikehara, Fully biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene succinate) blends: phase behavior, crystallization and mechanical properties, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 446–457.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] P. Ma, X. Cai, W. Wang, F. Duan, D. Shi, P.J. Lemstra, Crystallization behavior of partially crosslinked poly( $\beta$ -hydroxyalkonates)/poly(butylene succinate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [19] A. Bhatia, R. Gupta, Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application, *Kor.-Aust. Rheol. J.* 19 (2007) 125–131.
- [20] A. Taguet, P. Cassagnau, J.-M. Lopez-Cuesta, Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1526–1563.
- [21] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y.-M. Corre, Y. Grohens, et al, 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.
- [22] B. Bittmann, R. Bouza, L. Barral, M. Castro-Lopez, S. Dopico-Garcia, Morphology and thermal behavior of poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate)/poly(butylene adipate- co -terephthalate)/clay nanocomposites, *Polym. Compos.* 36 (2015) 2051–2058.
- [23] J.P. Mofokeng, A.S. Luyt, Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as filler, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 3812–3824. z.
- [24] M. Murariu, A.-L. Dechief, Y. Paint, S. Peeterbroeck, L. Bonnaud, P. Dubois, Polylactide (PLA)—halloysite nanocomposites: production, morphology and key-properties, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 932–943.
- [25] A. Hao, I. Wong, H. Wu, B. Lisco, B. Ong, A. Salleau, et al, Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11-halloysite nanotube nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 157–167.
- [26] H. Han, X. Wang, D. Wu, Mechanical properties, morphology and crystallization kinetic studies of bio-based thermoplastic composites of poly(butylene succinate) with recycled carbon fiber, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 1200–1211.
- [27] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals – a review, *Clay Miner.* (2005) 40383–40426.
- [28] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1498–1525.
- [29] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review, *Polym. Int.* 59 (2010) 574–582.
- [30] D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30 (2012) 282–295.
- [31] P. Russo, B. Vetrano, D. Acierno, M. Mauro, Thermal and structural characterization of biodegradable blends filled with halloysite nanotubes, *Polym. Compos.* 34 (2012) 1460–1470.
- [32] K. Iggui, N. Le Moigne, M. Kaci, S. Cambe, J.-R. Degorce-Dumas, A. Bergeret, A biodegradation study of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ organoclay nanocomposites in various environmental conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 119 (2015) 77–86.
- [33] Y.S. Salim, A.A.-A. Abdullah, C.S.S.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.
- [34] K. Issaadi, A. Habi, Y. Grohens, I. Pillin, Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties, *Appl. Clay Sci.* 107 (2015) 62–69.
- [35] C. Chen, S. Peng, B. Fei, Y. Zhuang, L. Dong, Z. Feng, et al, Synthesis and characterization of maleated poly(3-hydroxybutyrate), *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 659–668.
- [36] P.J. Barham, A. Keller, E.L. Otun, P.A. Holmes, Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 2781–2794.
- [37] 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.* 114 (2009) 3923–3932.
- [38] R.E. Lyon, R.N. Walters, Pyrolysis combustion flow calorimetry, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71 (2004) 27–46.
- [39] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, Y. Zhang, P.J. Lemstra, Enhancement in crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) by poly(butylene succinate), *Polym. Bull.* 71 (2014) 907–923.
- [40] H.J. Jin, B.Y. Lee, M.N. Kim, J.S. Yoon, Properties and biodegradation of poly(ethylene adipate) and poly(butylene succinate) containing styrene glycol units, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 2693–2698.
- [41] R. Shogren, Starch-poly(hydroxyalkanoate) composites and blends, in: L. Yu (Ed.), *Biodegrad. Polym. Blends Compos. from Renew. Resour.*, John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 211–226.
- [42] 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.* 117 (2010) 838–848.
- [43] A. Buzarovska, A. Grozdanov, Crystallization kinetics of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: thermal properties and hydrolytic degradation, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1844–1850.
- [44] T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, Y.X. Duan, I. Noda, et al, Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/ poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry, *Macromolecules* 38 (2005) 6445–6454.
- [45] S. Singh, A.K. Mohanty, T. Sugie, Y. Takai, H. Hamada, Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic, *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 875–886.
- [46] J. John, J. Tang, Z. Yang, M. Bhattacharya, Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone, *Polym. Sci. A Poly. Chem.* 35 (1996) 1139–1148.
- [47] P. Maiti, C.A. Batt, E.P. Giannelis, New biodegradable polyhydroxybutyrate/layered silicate nanocomposites, *Biomacromolecules* 8 (2007) 3393–3400.
- [48] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 125–155.
- [49] X. Wang, J. Zhou, L. Li, Multiple melting behavior of poly(butylene succinate), *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3163–3170.
- [50] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, T. Satou, K. Iura, Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 2039–2047.
- [51] Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization, *Polymer* 44 (2003) 2503–2508.
- [52] R.T. Tol, V.B.F. Mathot, G. Groeninckx, Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro – and nanometer sized PA6 droplets, part 1: uncompatibilized PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 and PPE/PA6 blends, *Polymer* 46 (2005) 369–382.
- [53] K. Chrissafis, D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: an overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochim. Acta* 523 (2011) 1–24.
- [54] D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: an overview on thermal decomposition of polycondensation polymers, *Thermochim. Acta* 523 (2011) 25–45.



## **Abstract**

Among biopolymers, the poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalerate) (PHBV) has attracted the attention of researchers and industry. However, its thermal sensitivity and its fragility limited its use for some applications. Thus, to improve its properties, two strategies were considering during this thesis. The first consists in incorporating halloysite (HNT), type of clay, collected from Djebel Debbagh in Guelma (Algeria). For this purpose, nanocomposites PHBV/HNT were prepared by melt compounding. The results of scanning electron microscopy (SEM) and STEM showed a relatively homogeneous distribution of the HNT with the presence of large aggregates. Consequently and in the aim to improve the dispersion of these nanotubes, it was necessary to carry out the modification of interfaces polymer-clay, either by the chemical modification of halloysite, or by the incorporation of compatibilizer like PHBV-g -MA in the binary system. The results obtained highlight the coexistence of individualized and aggregated nanotubes.

The second approach consists in mixing the PHBV with another biopolymère like polybutylene succinate (PBS). This one was selected for its good thermal stability and its good mechanical properties. Hybrid systems were prepared by melt compounding by incorporating HNT and PHBV-g-MA as compatibilizers. The SEM analysis reveals that the addition of 5wt.% of PHBV-g-MA improves morphology of PHBV/PBS 80/20 blend inducing a reduction in the size of PBS nodules. The addition of 5wt.% of the HNT in the blend favorites also the reduction in the size of PBS nodules. However, the combination of PHBV-g-MA and the HNT limits the emulsifying effect of the compatibilizer due to the aggregation of the HNT. DSC analysis and TGA show that PHBV-g-MA has no effect on the thermal properties and the thermal stability PHBV/PBS blend. However, the presence of the HNT plays a positive role in the reduction in the peak of heat release rate (HRR). The mechanical properties of ternary mixture PHBV/PBS/HNT with or without compatibilisant are comparable with those of PHBV/PBS 80/20 pure blend.

The last part deals the thermomechanical recycling of the PHBV, the PBS, nanocomposites PHBV/HNT and PBS/HNT, the pure mixtures PHBV/PBS 80/20 and those charged with or without PHBV-g-MA. The results of this study showed that the recyclability of these systems is possible owing to the fact that the nanostructure of recycled material is improved and that the thermal and mechanical properties are not affected after 5 cycles of extrusion.



## Résumé

Parmi les biopolymères, le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels. Cependant, sa sensibilité thermique et son comportement mécanique fragile restreint son utilisation dans certaines applications. Ainsi pour améliorer ses propriétés, deux stratégies ont été suivies au cours de cette thèse. La première consiste à incorporer une argile de type halloysite (HNT), issue du gisement de Djebel Debbagh à Guelma (Algérie). À cet effet, des nanocomposites PHBV/HNT ont été élaborés par voie fondue. Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et STEM ont montré une distribution relativement homogène de l'HNT avec la présence de larges agrégats. En conséquence et dans le but, d'améliorer la dispersion de ces nanotubes, il a été nécessaire de procéder à la modification des interfaces polymère-argile, soit par la modification chimique de l'halloysite, soit par l'incorporation d'un compatibilisant de type PHBV-g-MA dans le système binaire. Les résultats obtenus mettent en évidence la coexistence d'agrégats et de nanotubes individualisés.

La seconde approche consiste à mélanger le PHBV avec un autre biopolymère comme le polybutylène succinate (PBS). Celui-ci a été choisi pour sa bonne stabilité thermique et ses bonnes propriétés mécaniques. Des systèmes hybrides ont été préparés par voie "fondue" en incorporant l'HNT et le PHBV-g-MA comme compatibilisant. L'étude révèle à travers le MEB que l'ajout de 5% en masse de PHBV-g-MA améliore la morphologie du mélange PHBV/PBS 80/20 qui se traduit par une diminution de la taille des nodules de PBS. L'ajout de 5% en masse de l'HNT dans le mélange favorise aussi la diminution de la taille des nodules de PBS. Cependant, la combinaison du PHBV-g-MA et de l'HNT limite l'effet émulsifiant de l'agent compatibilisant dû à l'agrégation de l'HNT. Les résultats de DSC et d'ATG montrent que le PHBV-g-MA n'a aucun effet sur les propriétés et la stabilité thermiques du mélange PHBV/PBS. Toutefois, la présence de l'HNT joue un rôle positif dans la diminution du pic de dégagement de chaleur (HRR). Les propriétés mécaniques du mélange ternaire PHBV/PBS/HNT avec ou sans compatibilisant sont comparables à celles du mélange pur PHBV/PBS 80/20.

Une dernière partie des travaux a été menée sur le recyclage thermomécanique à travers une évaluation des effets du nombre de cycles d'excursion répétés sur le PHBV, le PBS, les nanocomposites PHBV/HNT et PBS/HNT, les mélanges purs PHBV/PBS 80/20 et ceux chargés avec ou sans compatibilisant. Les résultats de cette étude ont montré que la recyclabilité de ces systèmes est possible du fait que la nanostructure du matériau recyclé soit améliorée et que les propriétés thermiques et mécaniques ne sont pas affectées après 5 cycles d'extrusion.