



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun – Tiaret

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

Pour l'obtention de diplôme de master

Spécialité : Chimie des Matériaux

Présenté par

M^{elle} KABIR LAMIA

Thème :

Préparation et caractérisation de mélange de deux copolymères :

Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) et le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

Soutenue le : 03 /07/2023

Devant Le Jury :

Noms et Prénoms	Grade	Qualité	Département
KADARI Ahmed	Pr	Président	Chimie
BENNABI Lamia	MCA	Examinatrice 1	Chimie
DAHANE Soraya	MCA	Examinatrice 2	Chimie
BALEH Hinane	MCB	Encadrant	Physique
BENHAOUA Chahrazed	MCA	Co-Encadrant	Physique

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022/ 2023

Remerciements

Remerciements

En tout premier lieu nous remercions ALLAH, le tout puissant et miséricordieux qui nous donne la santé, la force, la volonté pour avoir accomplir ce travail.

Je remercie mes encadrants Mme H. Balah et Melle C. Benhaoua pour tous les conseils et les aides qu'ellesont apporté, pour leurs patiences, leurs confiances qu'elles m'ont toujours confié pour mener à bien mon travail.

Je remercie sincèrement Mr A.Kadari, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je remercie M^{me}Bennabi Lamia et M^{elle} Dahane Soraya pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie Mr .B. Benrabah pour son accueil au sein du laboratoire génie physique durant cette année afin de finaliser mes travaux de mémoire.

Enfin, Je remercie profondément, les ingénieurs du laboratoire de graduation de chimie, ceux du laboratoire de génie physique et de synthèse et catalyse pour toutes les aides apportées.

Sans oublier de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé ainsi que tous mes amis.

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années d'études.

A mon frère Mohammed Tadjedine et mes sœurs (Hadjer, Sara, Ritadje),

A ma très chère amie Belabide Mokhtaria et Seghir Turkia

A mes proches, ceux qui m'ont soutenu.

A tous mes amis et mes collègues qui m'ont toujours encouragé.

Merci à tous.

Table des Matières

Tables des matières

Remerciements

Dédicaces

Table des Matières

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Liste des abréviations

Introduction Générale

Introduction 1

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. Introduction..... 3

Partie I : Généralité sur les semi-conducteurs et polymères 3

I.2. Les matériaux semi conducteurs 3

I.2.1 La classification des semi-conducteurs..... 4

a .Le Semi-conducteur intrinsèque 4

b. Le Semi-conducteur extrinsèque 4

I.3.Les polymères 6

I. 3.1 Définition générale d'un polymère 6

I.3.2 Classification des polymères 6

I.3.2.a Selon leur origine 6

I.3.2.b Selon le nombre de motifs..... 7

I.3.2. c Selon l'architecture des chaînes moléculaires 8

I.3.2.d Selon les propriétés 9

I.3.3.La synthèse de polymères 10

I.3.3.1.Synthèse par voie chimique..... 10

I.3.3.2.La synthèse par voie électrochimique 10

I.4. Les polymères semi-conducteurs 11

I.4.1 l'origine de la conductivité 11

I.4.2 Le Principe de conduction dans les matériaux organiques conjugués :..... 12

Partie II : Les polymères biodégradables 16

I.5. Introduction..... 16

I.5.1. Définition d'un biopolymère	16
I.5.2. Classification des polymères biodégradables	16
I.5.3. Propriétés et applications	18
I.5.4. Biodégradabilité des biopolymères	18
I.5.6. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	18
I.5.7. Les propriétés de PHBV	19
I.5.8. Applications du PHBV	19
I.6. Le blende : ou mélange de polymère	20
I.6.1 Définition de blende.....	20
I.5.2 Les mélanges des polymères.....	21
I.5.3.Types de mélanges de polymères	21
I.5.3.a. Mélanges miscibles	21
I.5.3.b. Mélanges non miscibles	21
I.5.3.c. Les mélanges compatibles	21
I.5.4 Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques	22
I.5.5 Propriétés des mélanges des polymères	22
Conclusion.....	22

Chapitre II :Partie Expérimentale et Résultats

II.1.Introduction	23
II.2. Matériels et méthodes.....	23
II.2.1. produits et les matériels utilisés	23
II. 3. Les techniques de caractérisations utilisées.....	26
II.3.1. La Spectroscopie UV-Visible	26
II. 3.1.1.Définition	26
II.3.1.2. Principe de la spectroscopie UV	26
II.3.1.3. Instrumentation de la spectroscopie UV	27
II.3.1.3.1. Source de lumière	27
II.3.1.3.2. Monochromateur	28
II.3.1.3.3 Cellules d'échantillon et de référence.....	28
II.3.1.3.4. Détecteur	28
II.3.1.3.5. Amplificateur	28
II.3.1.3.6. Dispositifs d'enregistrement	29
II.3.1.4.Applications de la spectroscopie UV	29
II.3.2. La Spectroscopie Infrarouge IR	29
II.3.2.1.Définition	29

II.3.2.2. Instrumentation de la spectroscopie infrarouge	29
II.3.3. La diffraction des rayons X (DRX)	30
II.3.3.1. Définition	30
II.3.3.2. Comment fonctionne la DRX ?.....	30
II.4. Protocol de Synthèse	31
II.4.1.Synthèse du copolymère	31
II.4.2. Elaboration des mélanges (blendes) :	32
II.4. Caractérisations des matériaux	33
II.4.1. Etude par la diffraction des rayons X (DRX)	33
II.4.2. Etude par la Spectroscopie Infrarouge IR	34
II.4.3. Caractérisation par UV-visible	39
Conclusion.....	43

Chapite III: Activité Biologique

III. 1. Introduction	44
III.2. Généralités sur les microorganismes	44
III.3.Les méthodes utilisées pour évaluer l'activité antimicrobienne	45
III.3.1.Les méthodes de dilution.....	46
a) En milieu liquide :.....	46
b) En milieu solide	46
III.3.2.Les méthodes de diffusion en milieu solide	46
a)La méthode des puits	46
b) La methode des disques	47
III.4. L'activité antibactérienne des polymères semi-conducteur	47
III.5.Partie expérimentale.....	48
III.5.1 Matériel et méthodes	48
III.5.1.1 produits et les matériels utilisés	48
III.5.1.2.Les choix des souches de test.....	48
III.5.1.3.Préparation des échantillons	48
III.5.1.4.Protocole expérimental.....	49
III.5 .2.Résultats et discussions	50

Conclusion Générale

Conclusion.....	52
-----------------	----

*Liste des Tableaux et
Figures*

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau I.1 : Les valeurs de la conductivité électrique des métaux : conducteurs, semi-conducteurs, et des isolants.	4
Tableau I.2 : Valeurs des énergies de gapde polymères conjugués	14

Chapitre II : Partie Expérimentales et Résultats

Tableau II.1 : Matériels et produit utilisé	23
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du thiophène	24
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde	24
Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques du PHBV	25
Tableau II.5 : Différentes formulation préparées	32
Tableau II.6 : Valeurs estimées des énergies de gap.....	43

Chapitre III : Activité Biologique

Tableau III.1 :Diamètre des zones d'inhibition des échantillons sur les quatre souches. ...	50
---	----

Liste des Figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I.1 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteur, et conducteur	4
Figure I.2 : Exemple semi-conducteur intrinsèque de type n.....	5
Figure I.3 : Exemple semi-conducteur extrinsèque de type P.....	5
Figure I.4 : Schéma représentatif d'une chaîne macromolécules	6
Figure I.5 : a. homopolymère, b. copolymère alterné, c. copolymère statistique, d. copolymère bloc)	7
Figure I.6 : Polymères linéaires.....	8
Figure I.7 : Polymères ramifié.....	8
Figure I.8 : Conductivité des matériaux	10
Figure I.9 : Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal. 11	
Figure I.10 : Les différentes liaisons dans l'éthylène.....	12
Figure I.11 : Structure de bandes dans les matériaux organique.....	13
Figure I.12 : Structure chimique des quelques polymères semi-conducteur.....	13
Figure I.13: Diagramme des l'orbitales moléculaires niveau énergie (π) en fonction de nombre d'unités monomères	14
Figure I.14: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie $h\nu$ pour le PBT (Thèse de doctorat)	15
Figure I.15: Classification des polymères biodégradables.....	17
Figure I.16 : Structure chimique du PHBV	18
Figure I.17 : L'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et l'automobile.....	19

Figure I.18 : Représente la fabrication des gélules en PHBV	20
Figure I.19 : Exemples de chaînes polymériques associées aux copolymères de synthèse et de mélange physique.....	20

Chapitre II: Partie Expérimentale et Résultats

Figure II.1: Structure chimique du thiophène	23
Figure II.2 : Structure chimique du benzaldéhyde	24
Figure II.3 : a)Structure chimique du PHBV et b)Les granulés du PHBV vierge.	25
Figure II.4 : Schéma illustrant la notion de transmittance	27
Figure II.5 : Schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis	27
Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre FTIR.	29
Figure II.7 : Spectromètre infrarouge SHIMADZUDE de type FTIR-8400.....	30
Figure II.8 : Schéma représentation d'une diffraction classique.....	31
Figure II.9 : Réaction de synthèse du copolymère poly(benzaldéhyde-co-thiophène)PBT	31
Figure II.10 :a) Forme poudre du copolymère b) Montage de synthèse du copolymère ..	32
Figure II.11: Films obtenus : a) PHBV pure, b) PHBV 0.9– PBT 0.1, c) PHBV 0.8– PBT 0.2 ; d) PHBV 0.7– PBT 0.3 ; e)PHBV- 0.6– PBT 0.4 ; f) PHBV 0.5– PBT 0.5 ; g)PHBV 0.4 – PBT 0.6.....	33
Figure II.12 : Spectre de DRX du PBT/PHBV	34
Figure II.13 : Spectre infrarouge du PHBV pur	35
Figure II.14 : Spectre infrarouge du Poly (benzaldéhyde –co-thiophène) PBT.....	36
Figure II.15:Spectre infrarouge du PBT/PHBV et les poudres PBT-PHBV.....	37
Figure II.16: Spectre infrarouge du PBT /PHBV et les films PBT-PHBV.....	38
Figure II.17: Spectre UV-Visible du PBT et PHBV	39

Figure II.18: Spectre UV-Visible des poudres obtenues par le blende du PBT /PHBV	40
Figure I.19: Spectre UV-Visible des films obtenus par la blende PBT /PHBV.....	40
Figure I.20 :Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (hv) des poudres obtenus PBT-PHBV	41
Figure I.21 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (hv) des poudres obtenus PBT- PHBV	42
Figure I.22:Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie(hv) des films obtenus PBT-PHBV	42

Chapitre III : Activité Biologique

Figure III.1 : a) Forme bâtonnet dune bactérie, c) Forme sphérique	45
Figure III.2 : Paroi bactérienne gram positif et gram négatif.....	45
Figure III.3 : Etapes de réalisation de l'activité antibactérienne.....	49

Abbreviations

PBT : poly (benzaldéhyde/thiophène)

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

PA : polyacétylène

DRX : Diffraction des Rayons X

HOMO : HighestOccupiedMolecular Orbital

LUMO : LowestUnoccupiedMolecular Orbital

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

ν : Nombre d'onde (cm⁻¹)

E_g: Energie de la bande interdite (eV)

σ : Conductivité électrique (S/m)

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction

L'utilisation des matières plastiques est connue depuis les années 50, elle est devenue indispensable dans notre vie du quotidien. Ces matières sont produites en grande quantité pour diverses applications technologiques. Cependant leur caractère isolant a limité leurs applications dans différents domaines tel que l'électronique.

Les matières plastiques, et les polymères organiques généralement sont des isolants, utilisés pour masquer les fils et des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970 Heeger, Marc Diarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs (Prix Nobel de la chimie en 2000) ont découvert que le polyacétylène, pouvait avoir un comportement semi-conducteur qu'après certaines modifications ; un polymère peut devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, la molécule polymère doit être conjuguée. (Doubles ou triples liaisons).¹ Ces molécules possèdent des électrons π conjugués qui sont délocalisés le long de la chaîne polymérique.

Dans ce domaine, le poly (**benzaldéhyde-co-thiophène**)(PBT), ayant des propriétés semi conductrices, apparaît comme un candidat sérieux pour offrir une alternative aux polymères isolants.²

Le polymère biodégradable (**3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalérate**) ou PHBV produits par des bactéries qui le stockent comme réserve énergétique intracellulaire³ est un polymère ayant des propriétés thermiques et mécaniques. Il 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.

Les mélanges des polymères constituent actuellement une force d'innovation et de développement dans le domaine des matériaux plastiques.⁴

¹ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, & A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. (1977)

² H. Baleh, A. Bouazza, C. Benhaoua, S. Bassaid, A. Dehbi, & A. Belfedal, The structure and Electrical Properties of New Poly (benzaldehyde-co-thiophene)/SnO₂ Composites. *Polymer Science, Series A*, 63, 872-878. (2021)

³ M. ontanille, Y. ghanou, *Chimie et physico-chimie des polymères, 3eme édition, ed : DUNOD (2013)*.

⁴ P. Phukon, J.P. Saikia, B.K. Konwar, « Bio-plastic (P-3B-3HV) from *Bacillus circulans* (MTCC8167) and its biodegradation », *Colloids and Surfaces B : Biointerface*, 92, 30-34. (2012).

Introduction générale

Les mélanges de polymère sont intéressants par leurs propriétés que l'on peut varier avec la composition de mélange, surtout que la miscibilité n'est plus un problème pour obtenir d'excellents mélanges.⁵

L'objectif de notre travail est l'élaboration et la caractérisation de différentes blends à base de PBT/PHPV et une étude sur les relations structure/propriétés de mélanges PBT/PHBV préparés sur toute une gamme de composition.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse par voie chimique d'un copolymère semi conducteur en utilisant le benzaldéhyde et le thiophène comme réactifs. Des blends sont réalisées par les mélanges PBT et PHBV à différentes compositions.

Leurs propriétés structurales, optiques sont réalisées par diffraction aux Rayons X (DRX), spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectroscopie UV/Visible.

Afin d'évaluer l'activité antimicrobienne des blends ; nous avons travaillé avec 4 souches : *Staphylococcus aureus*, *Echerichiacoli*, *Pseudomanaeruginasa*, *Bacillus subtilis*.

Ce manuscrit est structuré en 3 chapitres :

Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les semi conducteurs, et les polymères biodégradables.

Le second chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation ainsi que la discussion des résultats obtenus.

Dans le chapitre trois, les résultats de l'activité antimicrobienne des mélanges sur les bactéries seront discutés.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale.

⁵ M.R.Nanda, M.Misra, A .K Mohanty, «the effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, Macromol». Colloid interfaces B :Biointerface, 92,30-34.(2012)

Chapitre I :
Etude Bibliographique

I.1. Introduction

La Chimie Organique est une discipline qui offre une base de données pour l'électronique plastique utilisant des composés carbonés, possédant des propriétés semi-conductrices.⁶ La première partie de ce chapitre concerne une présentation générale sur les semi conducteurs, ainsi que les polymères plus particulièrement les polymères semi conducteurs. La deuxième partie sera consacrée aux polymères biodégradables et les mélanges « blends ».

Partie I : Généralité sur les semi-conducteurs et polymères

I.2. Les matériaux semi conducteurs

De manière générale un semi-conducteur est un matériau électriquement intermédiaire entre un matériau isolant et un matériau conducteur.

Dans un semi-conducteur, la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un gap (bande interdite) plus faible, compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV. Dans un isolant, la largeur de la bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait des porteurs de charges dans la bande de conduction.⁷

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

La différence entre ces matériaux réside dans la présentation de la structure des bandes. (Figure I.1).

⁶Hagen Klauk (Ed.) Organic electronics. More materials and applications, Wiley-VCH, Weinheim. (2010)

⁷A. Chovet, & P. Masson, Cours de physique des semi-conducteurs. École Polytechnique Universitaire de Marseille, IMT, Technopole de Château-Gombert, 13451. (2007).

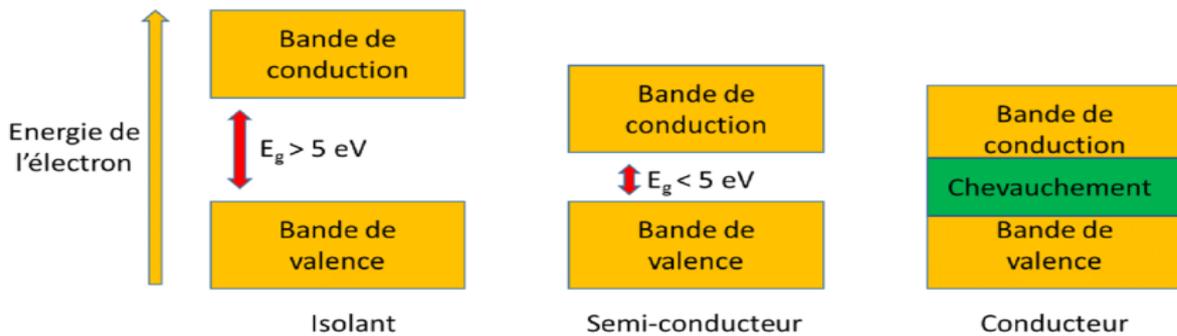


Figure I.1 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs

Tableau I.1 : Les valeurs de la conductivité électrique des métaux : Conducteurs, semi-conducteurs et des isolants.⁸

Matériaux	Conductivité électrique (σ)
Conducteurs	$\sigma = 10^6 \text{ à } 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Semi-conducteurs	$\sigma = 10^2 \text{ à } 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Isolants	$\sigma = 10^{-14} \text{ à } 10^{-16} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

I.2.1 La classification des semi-conducteurs

Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

a. Le Semi-conducteur intrinsèque

Ce comportement correspond à son état pur, donc parfait, sans défaut structural ou impuretés. Toutefois, un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, ces semi-conducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température.⁹

b. Le Semi-conducteur extrinsèque

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur sont déterminées par la présence des impuretés, on parle de conductivité extrinsèque. L'adjonction délibérée d'impuretés à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque est appelée dopage.⁴

⁸ http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html.

⁹ a) G. Roosen, « Matériaux semi-conducteurs pour l'optoélectronique », Ed. Hermesscience, (2003)

b) C. Kittel, Introduction à la physique du solide. John Wiley et fils, (2004).

En général, il existe deux types d'atomes de dopant résultant en deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

- Semi-conducteurs de type n.
- Semi-conducteurs de type p.

1. Le Semi-conducteurs de type n :

Un semi-conducteur extrinsèque dopé avec des atomes donneurs d'électrons est appelé **semi-conducteur de type n**, car la majorité des porteurs de charge dans le cristal sont des électrons négatifs. Les atomes d'impuretés avec 5 électrons de valence produisent des semi-conducteurs de type n en apportant des électrons supplémentaires.

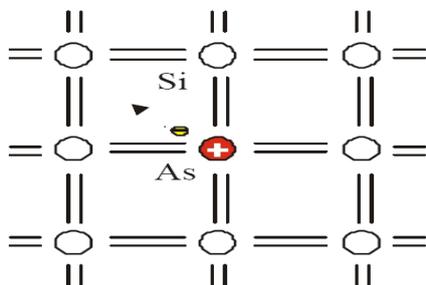


Figure I.2:Exemple semi-conducteur extrinsèque de type n.

2. Le Semi-conducteurs de type p

Un **semi-conducteur dopé avec des atomes accepteurs d'électrons** est appelé **semi-conducteur de type p**. Il est formé par l'ajout d'une **impureté trivalente** à un semi-conducteur pur par conséquent, un grand nombre de trous y sont créés. Ce type d'impuretés trivalentes sont telles que **Gallium et Indium**. Ce type d'impuretés qui produit un semi-conducteur de type p est connu sous le nom **impuretés de l'accepteur** parce que chaque atome d'eux crée un trou qui peut accepter un électron.

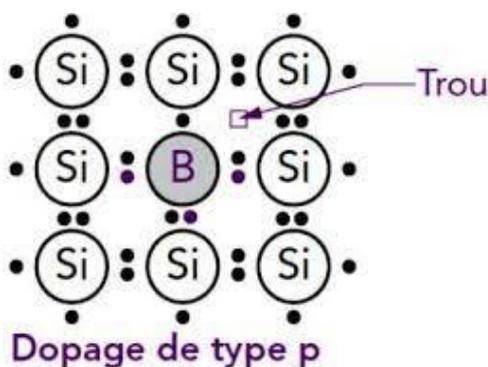


Figure I.3:Exemple semi-conducteur extrinsèque de type P.

I.3. Les polymères

I. 3.1 Définition générale d'un polymère

Le terme *polymère* désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi-organique, formé par la répétition d'un nombre « n » de monomères liés entre eux par des liaisons covalentes.¹⁰

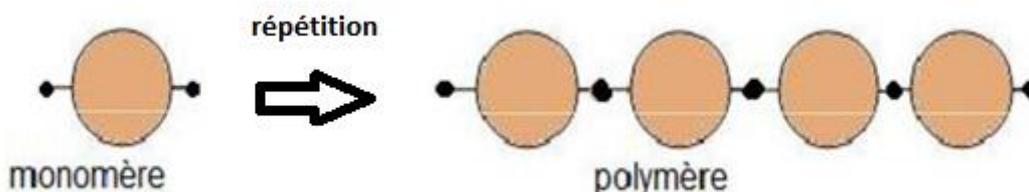


Figure I.4 : Schéma représentatif d'une chaîne macromoléculaire

Exemple : l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ conduit au polyéthylène $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$

Le nombre n de motifs est appelé degré de polymérisation (Dp). Il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné. La masse molaire est alors $M_n = n M_0$ où M_0 est la masse molaire du monomère.

I.3.2 Classification des polymères

Il est possible de classer les polymères selon différents critères :

I.3.2.a Selon leur origine¹¹

Polymères naturels : sont obtenus à partir de sources végétales ou animales, ils sont sous forme de fibres. Les fibres végétales sont : le bois, le papier, le coton, le latex (extrait de l'arbre L'hévéa)... Les fibres animales sont : cuir, soie et laine...

Polymères artificiels (dérivés des polymères naturels) : sont obtenus par modification chimique de polymère naturel. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose (ex : les esters cellulosiques, caoutchouc, soie artificielle, etc.)

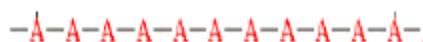
¹⁰I. Teraoka « Polymer Solutions, An introduction to physical properties », Ed, Polytechnic, University Brooklyn, New York, (2000).

¹¹N. Zerdoumi ; «Elaboration de composites à base de PEBD: Etude des effets du taux de charges et des interactions à l'interface», mémoire de master, UNIVERSITE FERHAT ABBAS, SETIF Algérie(2015)

Polymères synthétiques: sont entièrement fabriqués par l'homme à partir de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. (Ex : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET))

I.3.2.b Selon le nombre de motifs ¹²

Les homopolymères : Ils sont constitués d'un seul type de monomère (ex: PS, PVC).



a-Homopolymère linéaire

Les copolymères : Ils sont constitués de plusieurs types de monomères (ex: PET).

Il existe plusieurs types de copolymères :

Copolymère alterné : deux monomères qui alternent sur la chaîne.



b-Copolymère alterné

Copolymère statistique (aléatoire) : deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre, A et B se répartissent en suivant une statistique. Les copolymères désordonnés font partie de cette famille.



c-Copolymère statistique

Copolymère bloc (séquencé) : est considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités, Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences.



d-Copolymère bloc

Figure I.5 : a. homopolymère, b. copolymère alterné, c -copolymère statistique, d- copolymère bloc)

¹²a): Gohfriedw –Ehrenstein ; Fabienne Montagne ; matériau polymères (structures propriétés et applications) paris (2000).

b): E. Maréchal; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 041.

c): J-P Trotignon; J- Verdu; A-Doraczynski; M-Piperaud; Précis matières plastiques ,(1996).

I.3.2. cSelon l'architecture des chaînes moléculaires

Les polymères existent sous deux arrangements linéaire et non linéaire.

a) Arrangement linéaire

Un polymère linéaire est constitué de longues chaînes d'atomes, appelée chaîne principale, attachée par de petites chaînes, appelées chaînes secondaires.

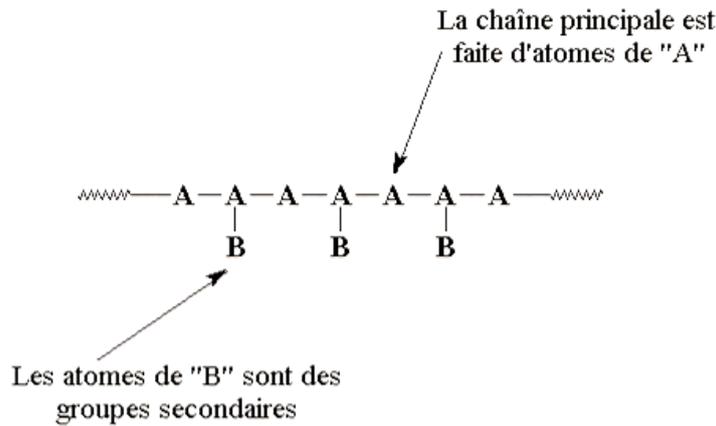


Figure I.6 : Polymères linéaires

Polymère ramifié :est un polymère présentant des ramification(branchement). Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur la chaîne au cours de la polymérisation.

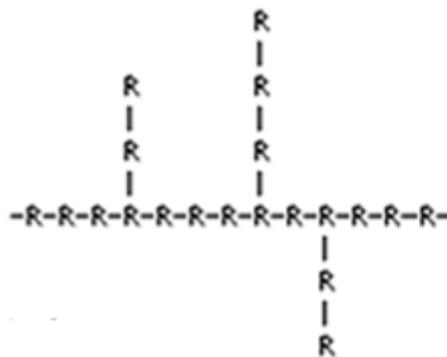


Figure I.7 : Polymèresramifié

I.3.2.d Selon les propriétés

Les utilisations des polymères sont extrêmement nombreuses. Les propriétés des polymères dépendent du type d'assemblage (structure chimique) des monomères et du degré de polymérisation.

On peut distinguer :

a) Les propriétés mécaniques

Selon leurs usages technologiques : on distingue

Les polymères thermoplastiques : se sont des polymères linéaires ou ramifiés pouvant être ramolli par chauffage et durcis par refroidissement dans un intervalle de température spécifique **exemples** : le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS).¹³

-Les polymères Thermodurcissables : ne peuvent pas être recyclés, car leur forme, conférée dans un moule selon un processus chimique, est définitive. Ils sont plus durs et plus rigides que les polymères thermoplastiques. Les principaux polymères thermodurcissables sont : les époxydes, les phénoliques et les polyamides.¹⁴

-Les élastomères (caoutchoucs) : se caractérisent par leur grande déformabilité, avec par exemple des allongements réversibles jusqu'à 1000 % de leur longueur initiale. Les plus utilisés sont : la silicone et le polyuréthane.¹⁵

b) Classification par conductivité

Les polymères peuvent être classés en trois groupes, les isolants, les semi conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les polymères de conductivité $\sigma < 10^{-8}$ (S/cm), comme semi-conducteurs tels que 10^{-8} (S/cm) $< \sigma < 10^3$ (S/cm) et comme conducteurs les polymères tels que 10^3 (S/cm) $< \sigma$.

¹³D. Dudic, V.Djokovic, and D.Kostoski, The high temperature secondary crystallization of atactic polypropylene. *Polymer Testing*, (2004).

¹⁴K.Mitsubishi, S. Kodama and H. Kawasaki Mechanical properties of polypropylene filled with calcium carbonate. *Polym Eng Sci*, vol25.(1985)

¹⁵C. Marisa, G.Rocha, Antonio H.M.F.T.Silva, Fernanda M.B.Coutinho and Ana Lucia N.Silva. Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design. *Polymer Testing*, vol24.(2005)

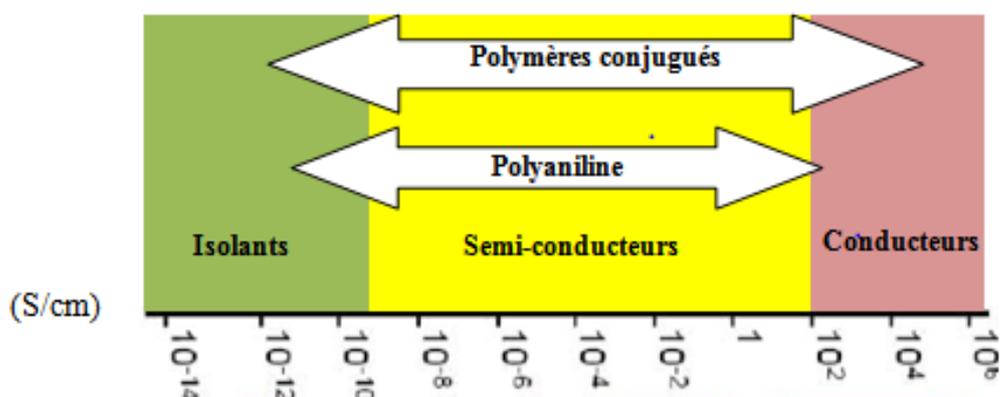


Figure I.8 : Conductivité des matériaux

I.3.3. La synthèse de polymères

Les polymères sont synthétisés par voie chimique ou électrochimiques. La voie électrochimique est la méthode la plus utilisée.¹⁶

I.3.3.1. Synthèse par voie chimique

Cette synthèse est réalisée en présence d'un catalyseur fortement réducteur. La structure et les propriétés du composé obtenu dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Il existe un grand nombre de polymères semi-conducteurs synthétisés par voie chimique, on cite par exemple : le polypyrrole et ses dérivés, la polyaniline et le polythiophène.¹⁷

I.3.3.2. La synthèse par voie électrochimique

Cette méthode de synthèse est très utilisée ces dernières années et considérée comme méthode satisfaisante.¹⁸

I.3.4 La structure chimique des polymères

Les polymères conjugués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

Systèmes polyéniques, comme le polyacétylène

Systèmes aromatiques, comme le poly-phénylène

¹⁶M.COULIBALY, & M. El Rhazi, Les polymères conducteurs. *Les technologies de laboratoire*, 3(12). (2008).

¹⁷B.Daho, C. Fontanesi, M.Messori, A.Dejbi, & A. Belfedal, Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664. (2019).

¹⁸Y.Weil, W.Focke, G. E. Wnek, A.Ray, & A. G. MacDiarmid, Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(1), 495-499.(1989).

Systèmes mixtes aromatiques vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène)

Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane

Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

I.4. Les polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs conjugués font l'objet de recherches approfondies depuis les travaux d'Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa en 1977, lauréats du prix Nobel de chimie en 2000. Par leurs travaux sur le poly(acétylène), ils ont montré qu'après certaines modifications, un polymère pouvait devenir conducteur.¹⁹

I.4.1 l'origine de la conductivité

Le caractère conducteur d'un polymère conjugué est du à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

La théorie qui permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau est la théorie des bandes^{20, 21}. Dans le modèle des bandes, la structure électronique du matériau enseigne sur ses propriétés électriques et permet de le classer parmi les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants. Figure I.9

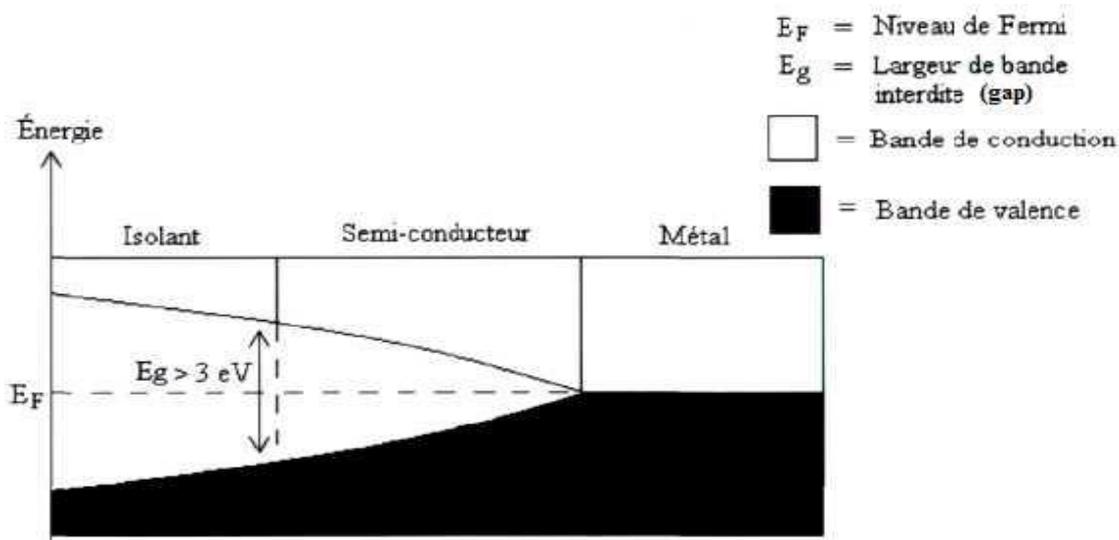


Figure I.9 : Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal

¹⁹ a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, & Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. (1977).

²⁰ J.G. Doh, I. Cho *Polymer bulletin*, 41, 511-518 (1998).

²¹ J.W. Gilman, *Applied Clay Science*, 15, 31-49 (1999).

I.4.2 Le Principe de conduction dans les matériaux organiques conjugués :

Les semi-conducteurs organiques (polymères) sont basés sur les propriétés uniques de l'atome de carbone. L'existence de liaisons covalentes du carbone avec d'autres atomes entraîne la fusion des orbitales atomiques 2s avec les orbitales atomiques 2p. (hybridation).

Comme il est connu, trois formes d'hybridation peuvent survenir : sp^1 , sp^2 , sp^3 . Celle qui nous intéresse est l'hybridation sp^2 formant des liaisons doubles entre les atomes de carbone qui constituent l'ossature des systèmes conjugués. L'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales : les orbitales sp^2 formant par recouvrement axial les liaisons σ entre les atomes de carbone, et les orbitales p_z perpendiculaires au plan des orbitales sp^2 formant la liaison π (Figure I.10).

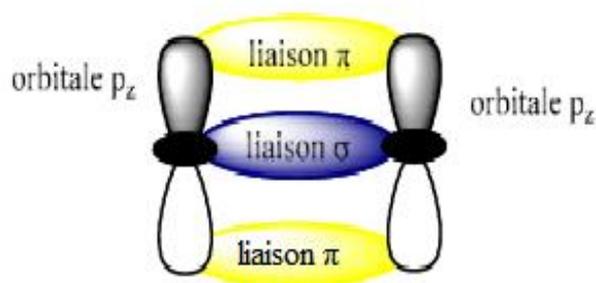


Figure I.10: Les différentes liaisons dans l'éthylène.

L'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire liante π - et l'antiliante π^* est plus petit que σ — σ^* car les recouvrements latéraux (liaisons π) sont plus faibles que les recouvrements axiaux (liaisons σ). Les faibles différences d'énergie entre la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) conduit à une forte absorption proche ou dans la gamme du visible et à des propriétés semi-conductrices.

Par ailleurs, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution du « gap » entre le niveau HOMO et le niveau LUMO en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons $\pi \rightarrow \pi^*$.

Dans un matériau organique ou polymère chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi le chevauchement des niveaux d'énergie HOMO entre eux d'une part, et les niveaux d'énergie LUMO entre eux d'autre part, fait apparaître la notion de « bande ». Figure I.11.

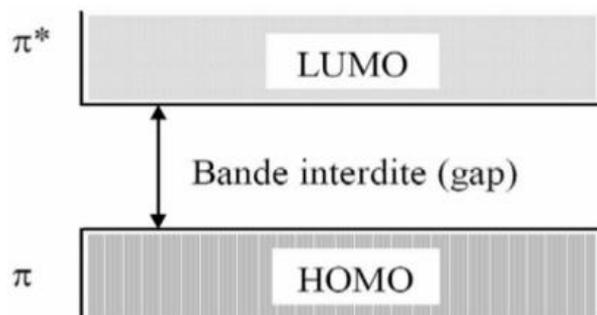


Figure I.11: Structure de bandes dans les polymères.

Les propriétés semi-conductrices d'un matériau polymère est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance de liaison carbone simple (σ) et double (π).

La Figure. I.12 montre la structure chimique des quelques polymères semi-conducteur utilisées dans ce domaine.

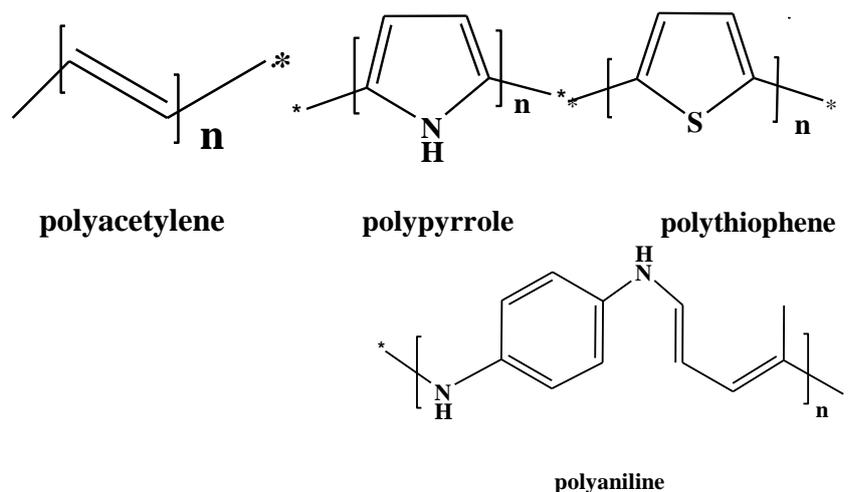


Figure .I.12 : Structure chimique des quelques polymères semi conducteurs.

Dans le cas des polymères : Les niveaux des orbitales moléculaires d'une macromolécule dépendent de sa longueur de conjugaison, (unité de répétition de base)²².

La Figure I. 12 montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO (niveaux de plus haute énergie occupé) et LUMO (niveaux de plus basse énergie inoccupé) d'un système en fonction du nombre d'unités monomères

²² A.J.Attias, polymères conjugués et polymères conducteurs électronique, Techniques de l'ingénieur. *Electronique (Tech. ing., Electron.)*, 1, E1862. (2002).

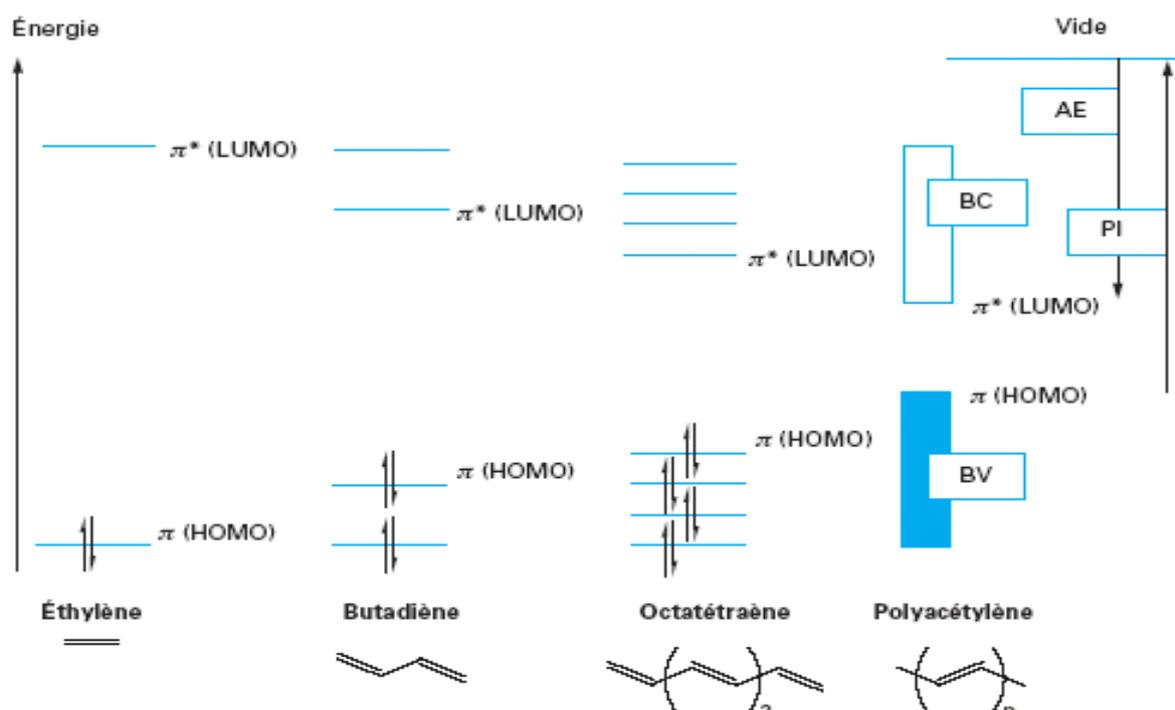


Figure .I.13: Digramme de l'orbital moléculaire niveau énergie (π) en fonction de nombre d'unités monomères.

Le tableau suivant nous donne quelques valeurs des énergies de gap de polymères conjugués.

Tableau. I.2 : Valeurs des énergies de gap de polymères conjugués.

Polymères conjugué	Gap (eV)	Polymères conjugué	Gap (eV)
Trans- PA	1,4-1,5 ^{14, 15}	PPP	2,7 ^{14, 15}
PANI-EB	1,4 ^{18, 19}	PPV	2,5-2,7 ^{19, 21}
PANI-PNGB	1,8-2,0 ^{18, 19}	PPy	3,2 ²²
PT	2,0-2,1 ^{23, 24}	PANI-LEB	3,8 ^{18, 19}

Tableau I.2 : Le gap des principales familles des polymères conjugués.

Dans notre cas nous avons choisi le poly (benzaldéhyde-co-thiophène), suite à un travail antérieur d'une thèse de doctorat de Mme Balah .H

D'après ces résultats, il s'est avéré que le co-polymère a une énergie de gap de 2.30 eV. Figure .I.14

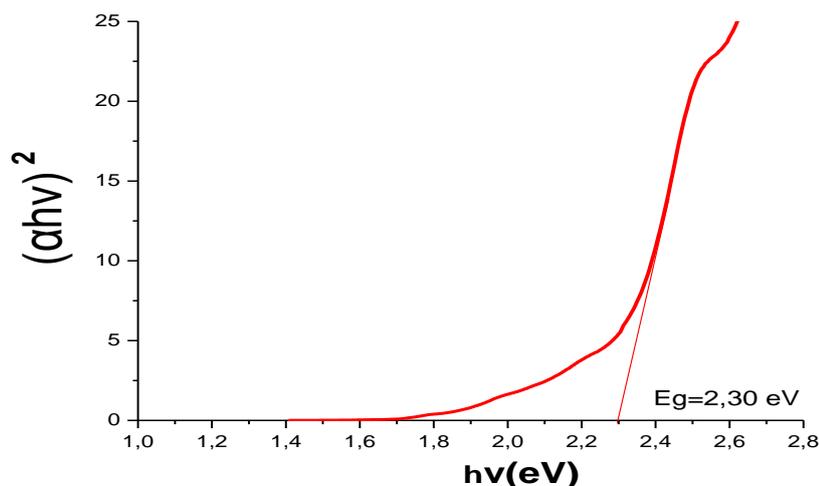


Figure. I.14: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour le PBT
(Thèse de doctorat)

La valeur de l'énergie de gap optique du copolymère est de 2,3 eV. Cette valeur est supérieure à l'énergie de gap du Poly (3, 4-éthylènedioxythiophène), du Polyacétyle, et du polythiophène qui sont : 1,1eV, 1,5 eV et 2,1 eV respectivement, et elle est inférieure à celle du Poly (phénylènevinylène), à celle du polypyrrole de la polyaniline et qui sont de 2,5eV, 3,1eV et 3,2 eV respectivement²³. D'après l'étude de Daho et son équipe, l'énergie de gap optique du poly (para-méthoxybezaldehyde-co-thiophène) est de 1,6 eV.²⁴ Ce résultat montre que le PBT possède bien un caractère semi conducteur.

Nous avons pensé alors de mélanger (une blende) ce copolymère synthétique avec un copolymère biodégradable pour avoir une blende, le but est de voir l'évolution de cette propriété semi conductrice. Pour cela il est nécessaire de présenter une partie bibliographique sur les polymères biodégradables ainsi que le mélange. « Blende »

²³B.Daho, C.Fontanesi, M. Messori, A. Dehbi, & A. Belfedal, Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664.(2019).

²⁴N. K.Swamy, S.Sandeep, & A. S. Santhosh, Conductive polymers and their nanohybrid transducers for electrochemical biosensors applications: a brief review. *Indian Journal of Advances in Chemical Science* S2, 6, 9. (2017).

Partie II : Les polymères biodégradables

I.5. Introduction

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

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

I.5.1. Définition d'un biopolymère

Un bio polymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle.²⁵ Ils peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. La biodégradation est une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique. Les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires des matériaux et les décomposent en éléments de masse plus faible.

I.5.2. Classification des polymères biodégradables

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. **Avérous et al.**²⁶ 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.15) :

²⁵M. Nadir, préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane, (2013)

²⁶Avérous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. Carbohydr Polym;56:111–22.(2004)

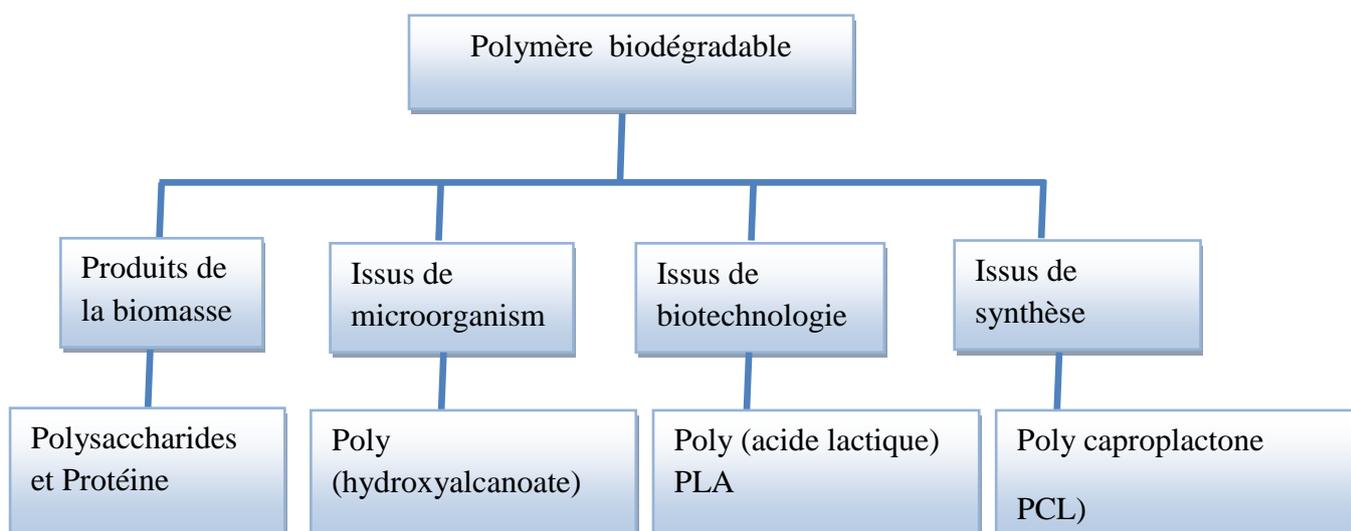


Figure I.15 : Classification des polymères biodégradables.²⁷

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.²⁸ 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 monomères sont obtenus à partir d'agro-ressources et/ou par biotechnologie. Le plus connu de ces polymères est le poly(acidelactique) (PLA) provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon.²⁹

c) Polymères biodégradables d'origine bactérienne

Ces polymères sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon.³⁰ Parmi ces polymères, les plus connus sont le poly (hydroxybutyrate) (PHB), le poly(hydroxyvalérate) (PHV) et le copolymère de poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).

²⁷LN. Carli, JS. Crespo, RS. Mauler, Compos Part A ApplSciManuf; 42:1601–8.(2011).

²⁸LS .Nair, Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. ProgPolymSci;32:762–98.(2007)

²⁹H. Bewa Usage des résines biosourcées : quels développements en France, dans l'Union Européenne et dans le monde.(2011).

³⁰H. Bewa Matériaux polymères biodégradables et applications. ADEME: (2006).

I.5.3. Propriétés et applications

Le développement et les multiples applications des polymères biodégradables sont dus à leurs biodégradabilités, biocompatibilité et à la non-toxicité des produits de dégradation.³¹ Mais leurs comportements limitent leur utilisation, à cause de leur fragilité et leur instabilité thermique.³²

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...)

I.5.4. Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité est un des paramètres caractérisant l'impact d'un produit organique sur l'environnement. Pour les polymères biodégradables, ce terme se réfère à une fragmentation des chaînes de ce dernier, une perte de ses propriétés mécaniques ou une décomposition sous l'action des microorganismes (bactéries, champignons...) conduisant à la formation de petits fragments et des molécules simples.

I.5.6. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Il est constitué à la fois d'un monomère d'acide hydroxy butyrique et d'un monomère d'acide valérique. Ces monomères ont des propriétés qui diffèrent, c'est la raison pour laquelle un copolymère est créé. La figure I.16 présente les formules développées des poly (β -hydroxyalcanoates).

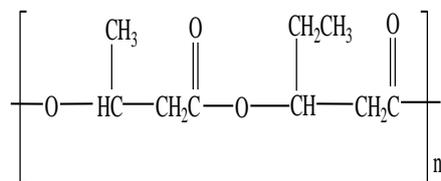


Figure. I.16: Structure chimique du PHBV

³¹Luckachan GE, Pillai CKS. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. J Polym Environ; 19:637-76. (2011)

³²Ray SS, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Prog Mater Sci; 50:962-1079. (2005).

I.5.7. Les propriétés de PHBV

- Propriété de biocompatibilité.³³
- Polymère d'origine naturelle, biodégradable.³⁴
- Non toxique, miscible dans des solvants chlorés.³⁵
- Structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant.³⁶

I.5.8. Applications du PHBV

Les applications industrielles du PHBV sont très diversifiées nous citons :

- L'emballage alimentaires (sacs de stockage, sacs à provisions, etc.), films, pièces automobiles, carton enduit, bouteilles d'eau, etc.³⁷ par exemples: les films, encre flexographie, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule Automobile ...etc.



Figure .I.17: L'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et l'automobile.

- Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical pour produire des médicaments à libération contrôlée.

³³. 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 62–69.(2015)

³⁴. 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 - 3626–3628. (2011)

³⁵Y.X Weng.Y.Wang, X.L.Wang, Y.Z. Wang. Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition. *Polym. Test.* 2010;29:579–587. doi: 10.1016/j.polymertesting.2010.04.002.

³⁶LN Carli, JS Crespo, RS Mauler. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Compos Part A ApplSciManuf*;42:1601–8.(2011)

³⁷L Shen, J Haufe, Patel MK. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. The Netherlands: (2009).



Figure .J.18: Représente la fabrication des gélules en PHBV

Puisque l'objectif de notre travail est la préparation d'une blende de deux co-polymère l'un synthétique et l'autre biodégradable, la partie qui suivent est consacré à la définition des blends ou mélanges.

I.6. Le blende : ou mélange de polymère

I.6.1 Définition de blende

Un mélange de polymère est un mélange macroscopiquement homogène d'au moins deux polymères ou copolymères. Ils peuvent être miscibles ou non miscibles.³⁸ Ce sont des mélanges de natures chimiques différentes.³⁹

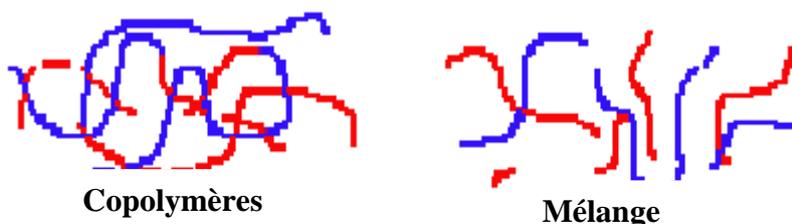


Figure .J.19: Exemples de chaines polymériques associées aux copolymères de synthèse et de mélanges physiques.⁴⁰

³⁸ L.A.UTRACKI, « Melt flow of polymer blends»;polym.Eng.and Sci., vol.123,pp.602, (1983).

³⁹ M.Coleman, J.F.Graf, P.Painter, "Spific Interactions and the Miscibility of Polymer blends."Paris, Technomic, p 20-46, (1991).

⁴⁰Jacques Rault;Les polymères solides .

I.5.2 Les mélanges des polymères

Le mélange de polymères est une méthode efficace permettant de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Cette stratégie est généralement la plus simple à réaliser et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de modes de polymérisation.⁴¹

I.5.3.Types de mélanges de polymères⁴²

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymère

I.5.3.a. Mélanges miscibles

Mélanges de polymère se comportant comme un système monophasé à l'échelle moléculaire.Ses propriétés varient avec sa composition.

I.5.3.b. Mélanges non miscibles

Mélange mécanique de deux polymères non miscibles, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation.

I.5.3.c.Les mélanges compatibles

Procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases (éviter la séparation des constituants du mélange).

⁴¹M. M. Coleman, J.F.Graf, P .Painter, «Specific Interactions and the Miscibility ofpolymer blends», Applied Polymer Science, 20-46,(1991)

⁴² D.R. PAUL et J.W.BARLOW, «polymerblendsoralloys », International Plastics Exposition Conference, Chicago, (1979).

I.5.4 Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être conduite généralement selon deux voies ⁴³ :

- Le mélange à l'état fondu.

Dans ce type de mélange (malaxage), la température de mélange doit être supérieure à la température de transition vitreuse (polymères amorphes) et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin pour que la dispersion soit efficace. ⁴⁴

- Le mélange en solution.

Ce procédé repose sur la possibilité de la solubilité des constituants dans un solvant commun. ⁴² La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation. ^{41 a}

I.5.5 Propriétés des mélanges des polymères

Le principal avantage des mélanges de polymères réside dans l'offre des nouvelles propriétés des matériaux, difficile à réunir sur une seule macromolécule, en variant simplement la composition du mélange pour aboutir à 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, etc.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les semi-conducteurs de manière générale, les polymères, en parlant sur, leur définition, leur classement, leurs propriétés. Dans la deuxième partie, nous avons présenté les polymères biodégradables, l'intérêt ou propriétés des mélanges de polymères.

⁴³A)-M. Nobelen, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, 2006. B)-M. Fontanille, J.P. Vairon, Techniques de l'Ingénieur, A 3040-4, (1996).

⁴⁴M. Fontanille, Y. Gnanou, Techniques de l'Ingénieur, A 3042, (2002).

*Chapitre II : Partie
Expérimentale et
Résultats*

II.1.Introduction

Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés sont fournies, suivies par la présentation de la méthode de synthèse et de formulation. Par la suite les techniques de caractérisation élaborée sont décrites en détails. Enfin, nous exposerons les différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. produits et les matériels utilisés

Lors de nos travaux, nous avons utilisés un matériel et des produits commerciaux : le nécessaire est présenté dans le tableau .II.1

Tableau. II.1: *Matériels et produit utilisés*

Matériels	Produits
Ballon	Thiophène
Cristalliseur	Benzaldéhyde
\$La glace	Acide sulfurique
Eprouvette graduée	Dichlorométhane
Agitateur magnétique+ chauffage	Méthanol
Barreau magnétique	L'eau distillée
Bécher	Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV
Ampoule décanté (50 ml et250ml)	Chloroforme
Pipette graduée	
Support	
Erlenmeyer	

II.2.2. Le thiophène

C'est un composé chimique de formule C_4H_4S . C'est un composé organosulfuré hétérocyclique de la classe des métalloles. Sa nature aromatique se traduit par un grand nombre Réactions chimiques

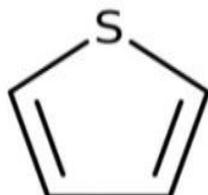


Figure. II. 1 : *Structure chimique du thiophène*

Les propriétés physico- chimiques du thiophène

Il est non miscible à l'eau et soluble dans les solvants organiques apolaires. Les propriétés physico-chimiques du thiophène sont reportées sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du thiophène

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	84,14g.mol
Densité	1,06
Point de fusion	-38°C
Point d'ébullition	84°C

II.2.3. Le benzaldéhyde

Le benzaldéhyde est un liquide incolore à odeur d'amande amère, c'est l'aldéhyde aromatique le plus simple. Une molécule proche du benzaldéhyde.

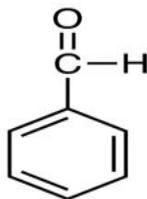


Figure II.2 : Structure chimique du benzaldéhyde

Les propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde

Il est légèrement soluble dans l'eau, dans l'éthanol, l'éther, l'acétone et le benzène. Le tableau II.3 nous donne quelques propriétés physico-chimiques du benzaldéhyde.

Tableau II.3 : Propriétés physico chimiques du benzaldéhyde

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	106,12 g. mol ⁻¹
Densité	3,66 g. Cm ⁻¹
Point de fusion	-26°C
Point d'ébullition	179°C
Indice de réfraction	1,5437

II.2.4. Le poly (3-hydroxy butyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le polymère utilisé est le Poly hydroxyalcanoate (**GRADE : PHI 002**), issue à plus de 90% (selon la norme ASTM D6866) de ressources végétales annuellement renouvelables. Le PHI 002 est recyclable, compostable industriellement selon la norme **ASTM D6400** et Spécifiquement élaboré pour les applications d'injection moulage.⁴⁵

La figure.II.3 illustre la Structure chimique du PHBV.

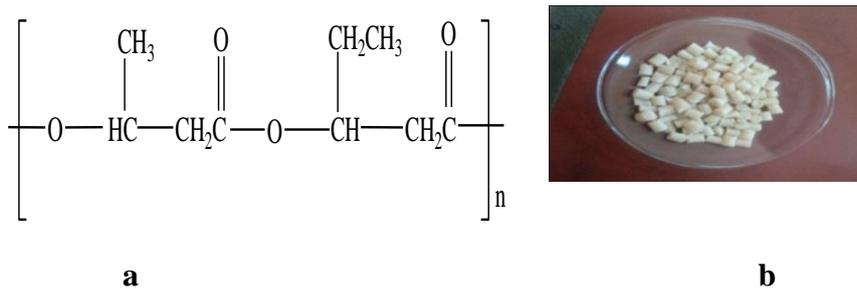


Figure .II.3 :a)Structure chimique du PHBV et b)Les granulés du PHBV vierge.

Les propriétés physico chimiques du PHBV⁴⁶

Tableau II.4 : Propriétés physico chimiques du PHBV

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	93,734g. mol ⁻¹
Densité	1,25
Température de fusion	170-176°C
Module en flexion	3520-4170MPa
Contrainte de traction au seuil élastique	31 MPa

Tableau II. 4 : Propriétés physico chimique du PHBV

⁴⁵ 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;35:523–45. (2000)

⁴⁶Fiche technique NaturePlast PHI 002.

II. 3. Les techniques de caractérisations utilisées

Le poly(benzaldéhyde-co-thiophène) ainsi que les blends obtenues sont caractérisés par les différentes techniques d'analyses dont les principes seront cités dans ce chapitre.

II.3.1. La Spectroscopie UV-Visible

II. 3.1.1. Définition

La spectroscopie UV est un type de spectroscopie d'absorption dans laquelle la lumière de la région ultraviolette (200-400 nm) est absorbée par la molécule, ce qui entraîne l'excitation des électrons de l'état fondamental à un état d'énergie supérieur.⁴⁷ Il s'agit de transitions électroniques.

II.3.1.2. Principe de la spectroscopie UV

La spectroscopie UV obéit à la loi de B er-Lambert, qui stipule que : lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une solution d'une substance absorbante, le taux de diminution de l'intensité du rayonnement avec l'épaisseur de la solution absorbante est proportionnel au rayonnement incident ainsi qu'à la concentration de la solution.

L'expression de la loi de B er-Lambert est la suivante : $A = \log (I_0/I)$

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon lc \dots\dots\dots (III.1)$$

O , A = absorbance

I_0 = intensité de la lumière incidente sur la cellule échantillon

I = intensité de la lumière quittant la cellule échantillon

C = concentration molaire du soluté

l = largeur de la cuve portant l'échantillon (cm.)

ϵ = coefficient d'extinction molaire.

⁴⁷DC, H.: Quantitative Chemical Analysis. . 7th ed, 3rd printing. W. H. Freeman(2007).

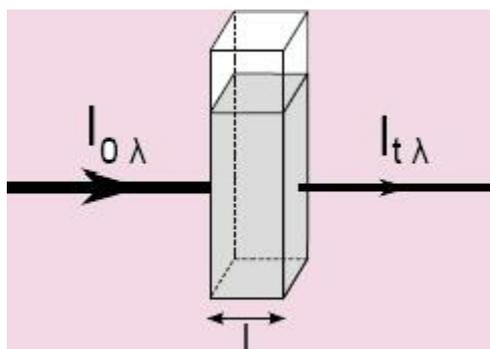


Figure .II.4 :Schéma illustrant la notion de transmittance⁴⁸

II.3.1.3. Instrumentation de la spectroscopie UV

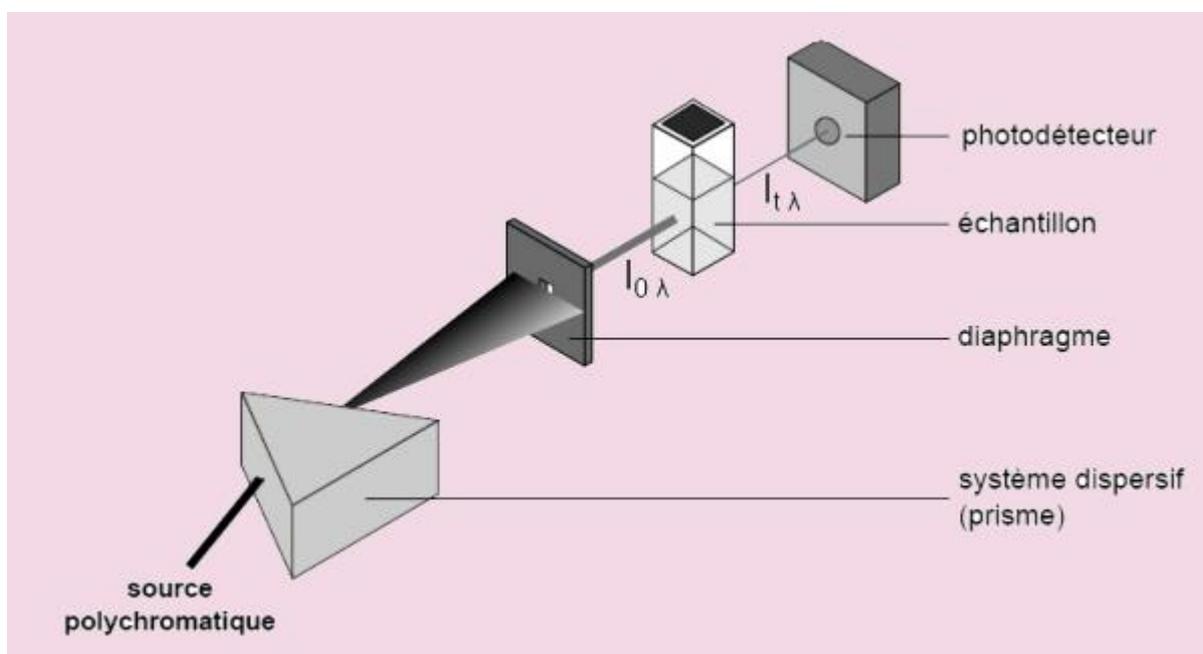


Figure. II.5 :Schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis.

II.3.1.3.1. Source de lumière

Les lampes à filament de tungstène et les lampes Hydrogène-Deutérium sont les sources lumineuses les plus utilisées et les plus appropriées car elles couvrent toute la région UV.

Les lampes à filament de tungstène émettent des radiations de 375 nm, tandis que l'intensité des lampes à Hydrogène-Deutérium est inférieure à 375 nm.

⁴⁸Techniques expérimentales en Chimie, Anne-Sophie Bernard et al.,Dunod, (2012).

II.3.1.3.2. Monochromateur

Les monochromateurs sont généralement composés de prismes et de fentes. La plupart des spectrophotomètres sont des spectrophotomètres à double faisceau. Le rayonnement émis par la source primaire est dispersé à l'aide de prismes rotatifs. Les différentes longueurs d'onde de la source lumineuse qui sont séparées par le prisme sont ensuite sélectionnées par les fentes de telle sorte que la rotation du prisme entraîne une série de longueurs d'onde en augmentation continue qui traversent les fentes à des fins d'enregistrement. Le faisceau sélectionné par la fente est monochromatique et est ensuite divisé en deux faisceaux à l'aide d'un autre prisme.⁴⁹

II.3.1.3.3 Cellules d'échantillon et de référence

L'un des deux faisceaux divisés passe à travers la solution d'échantillon et le second faisceau passe à travers la solution de référence. L'échantillon et la solution de référence sont contenus dans des cellules. Ces cellules sont faites de silice ou de quartz. Le verre ne peut pas être utilisé pour les cellules car il absorbe également la lumière dans la région UV.⁵⁰

II.3.1.3.4. Détecteur

En général, deux cellules photoélectriques servent de détecteur en spectroscopie UV. L'une des cellules photoélectriques reçoit le faisceau de la cellule échantillon et le second détecteur reçoit le faisceau de la référence.

L'intensité du rayonnement de la cellule de référence est plus forte que celle du faisceau de la cellule échantillon. Cela entraîne la génération de courants pulsés ou alternatifs dans les cellules photoélectriques.

II.3.1.3.5. Amplificateur

Le courant alternatif généré dans les cellules photoélectriques est transféré à l'amplificateur. L'amplificateur est couplé à un petit servomètre. En général, le courant généré dans les cellules photoélectriques est de très faible intensité, le but principal de l'amplificateur est d'amplifier plusieurs fois les signaux afin d'obtenir des signaux clairs et enregistrables.⁵¹

⁴⁹M. A. a. M. W.Davidson: Photomultiplier Tubes. Molecular Expressions. . Accessed April 25,(2021).

⁵⁰M, A. M .Picollo, T.Vitorino: UV-Vis spectroscopy. Phys Sci Rev. (2019).

⁵¹P-F, A. L.Liu, C. Park: Revisiting absorbance at 230nm as a protein unfolding probe. Anal; Biochem.;389(2):165-170.(2009)

II.3.1.3.6. Dispositifs d'enregistrement

La plupart du temps, l'amplificateur est couplé à un enregistreur à stylo qui est connecté à l'ordinateur. L'ordinateur stocke toutes les données générées et produit le spectre du composé souhaité¹⁹.

II.3.1.4. Applications de la spectroscopie UV

La spectroscopie UV est utilisée pour détecter la présence ou l'absence de chromophore dans un composé. C'est une technique spectroscopique utilisée de manière qualitative.

II.3.2. La Spectroscopie Infrarouge IR

II.3.2.1. Définition

La spectroscopie IR (abréviation : spectroscopie infrarouge) traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique, entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge fait généralement référence à l'analyse de l'interaction d'une molécule avec la lumière infrarouge.

La principale utilisation de la spectroscopie infrarouge consiste à déterminer les groupes fonctionnels des molécules, ce qui est pertinent en chimie organique et inorganique.⁵²

II.3.2.2. Instrumentation de la spectroscopie infrarouge

L'instrumentation de la spectroscopie infrarouge est illustrée ci-dessous. Tout d'abord, un faisceau de lumière IR provenant de la source est divisé en deux et traverse respectivement la référence et l'échantillon.

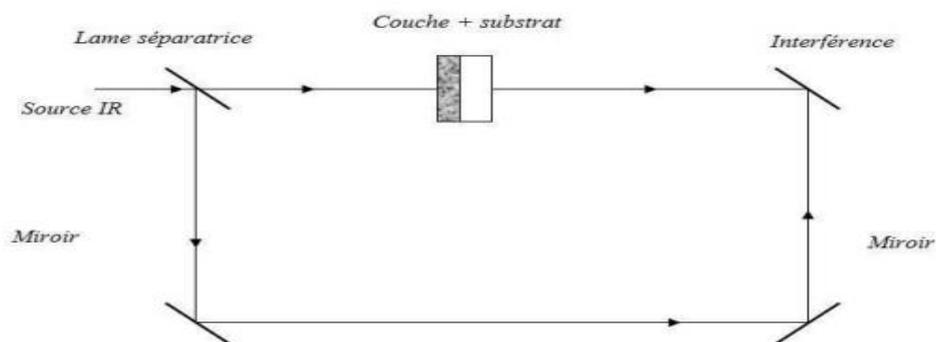


Figure II.6: Représentation schématique du spectrophotomètre FTIR.

⁵²alb V., B. R.: A New Spectrophotometric Assay for Protein in Cell Extracts. Anal Biochem, 82:362-371.

Ces deux faisceaux sont ensuite réfléchis pour passer par un séparateur, puis par un détecteur. Enfin, la lecture requise est imprimée après que le processeur ait déchiffré les données passées par le détecteur.



Figure II.7: Spectromètre infrarouge SHIMADZU de type FTIR - 8400.

II.3.2.3. Applications de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans l'industrie comme dans la recherche. C'est une technique simple et fiable de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est également employée dans l'analyse médico-légale pour les analyses civiles et criminelles.

II.3.3. La diffraction des rayons X (DRX)

II.3.3.1. Définition :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau.

La DRX consiste à irradier un matériau avec des rayons X incidents, puis à mesurer les intensités et les angles de diffusion des rayons X qui quittent le matériau.

II.3.3.2. Comment fonctionne la DRX ?

Lorsque des rayons X monochromatiques sont diffusés par une substance, ils provoquent des interférences. Il en résulte un motif d'intensités plus faibles et plus élevées dues aux interférences constructives et destructives selon la loi de Bragg. Avec les substances cristallines, le motif crée des copeaux tridimensionnels de diffraction en réponse aux longueurs d'onde des rayons X, comme l'espacement des plans dans un réseau cristallin.

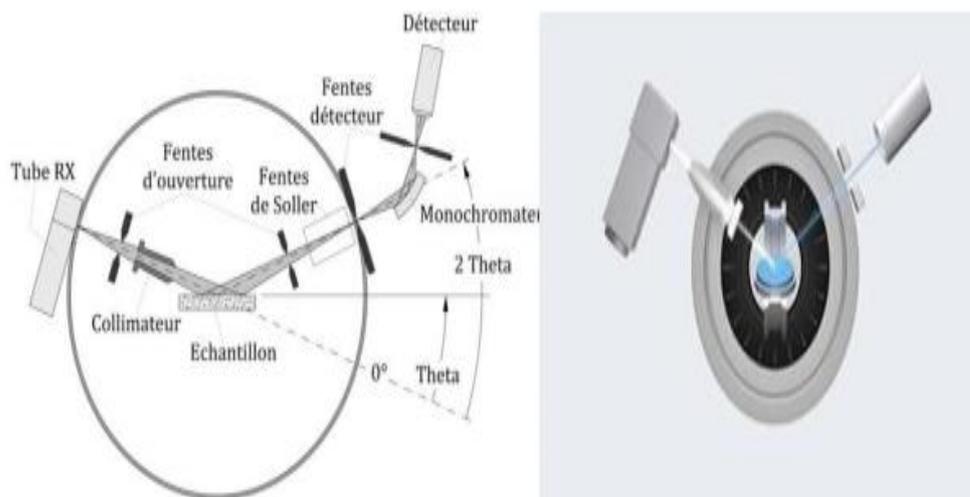


Figure II.8: Schéma représentatif d'un diffractomètre classique.

II.4. Protocol de Synthèse

II.4.1. Synthèse du copolymère

A une solution de thiophène (6 mmol) et du benzaldéhyde (6 mmol), sont ajoutés 50 ml de dichlorométhane. L'ensemble est porté à 0 C° en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Après lavage à l'eau et du méthanol, Le polymère est séché à température ambiante pendant 24heure.

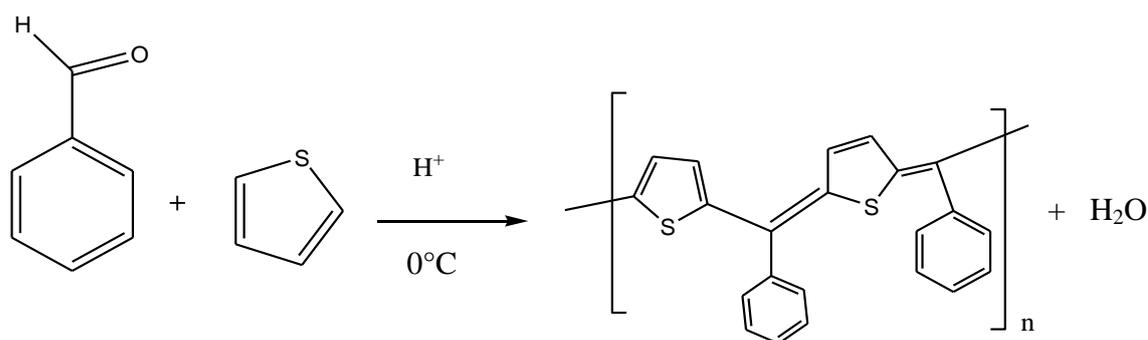


Figure. II.9 : Réaction de Synthèse du copolymère : poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT).

Notre produit obtenu sous forme de poudre noir avec un rendement de 56%. Figure. II. 11.



a)

b)

Figure. II.10 : a) *Forme poudre du Copolymère* b) *Le montage de synthèse du copolymère*

II.4.2. Elaboration des mélanges (blendes) :

Le blende est réalisé en mélangeant une quantité du poly(benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) avec le poly (3- hydrox butyrate -co- 3- hydroxyvalérate) (**PHBV**) pour obtenir des mélanges à différents pourcentages de chaque composant. (Tableau II.5.)

Les proportions :

Les granulés de PHBV et PBT sont préalablement étuvés pendant 24 heures à 60°C afin de diminuer au maximum le taux d'humidité. Les deux polymères sont ensuite pesés préalablement selon les compositions massiques présentées en Tableau III.5 puis, mélangés manuellement. Les différentes formulations utilisées sont résumé dans le tableau suivant :

Tableau. II.5 : *Différentes formulations préparées*

<i>formulations</i>	<i>PHBV/ PBT</i>	<i>PHBV</i> (g)	<i>PBT</i> (g)	<i>Chloroforme</i> <i>ml</i>	<i>Résultat</i>
<i>PHBV₁₀₀</i>	-	1	-	20	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	10/90	0.1	0.9	10	Poudre
<i>PHBV/ PBT</i>	20/80	0.2	0.8	10	Poudre
<i>PHBV/ PBT</i>	30/70	0.3	0.7	10	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	40/60	0.4	0.6	20	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	50/50	0.5	0.5	20	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	60/40	0.6	0.4	20	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	70/30	0.7	0.3	20	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	80/20	0.8	0.2	20	Film
<i>PHBV/ PBT</i>	90/10	0.9	0.1	20	Film

figure. II.11 présente les films et les poudres obtenus par le mélange

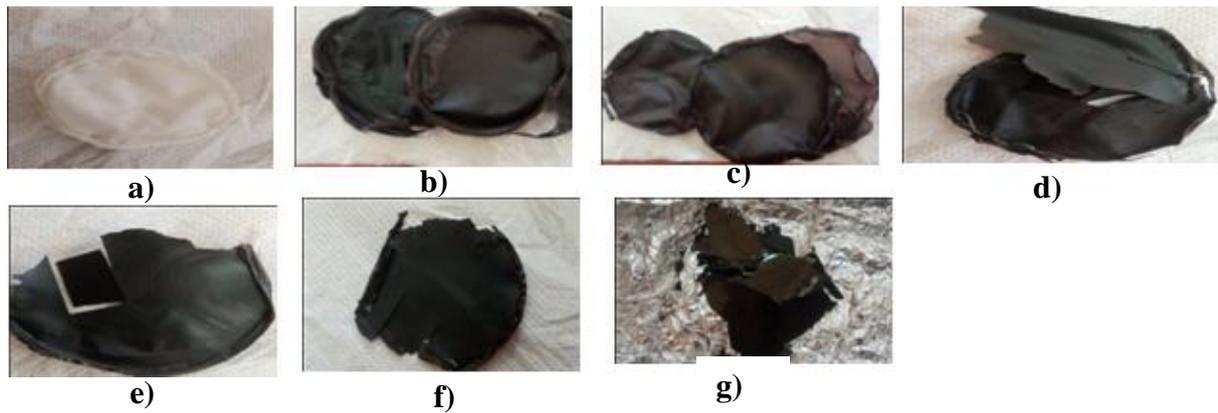


Figure. II.11: Films obtenus : a) PHBV pure, b) PHBV 0.9– PBT 0.1, c) PHBV 0.8– PBT 0.2 ;

d)PHBV 0.7– PBT 0.3 ; e)PHBV- 0.6– PBT 0.4 ; f) PHBV 0.5– PBT 0.5 ; g)PHBV 0.4 – PBT 0.6

II.4.Caractérisations des matériaux

La connaissance détaillée des mélanges PHBV/PBT élaborés nécessite l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage, l'ATG et DSC pour les propriétés thermiques, les mesures rhéologiques. Selon la disponibilité des moyens, nous nous sommes contentés des deux méthodes optiques FTIR et Ultra-violet et structurale Diffraction par Rayon X.

II.4.1. Etude par la diffraction des rayons X (DRX)

Les mélanges obtenus sont analysés par DRX avec une quantité suffisante pour l'analyse structurale. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre « Mini Flex 600 (I= 15mA, V= 40KV, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) ».Le balayage a été fait avec un pas de 0,05 entre 0° et 40° .

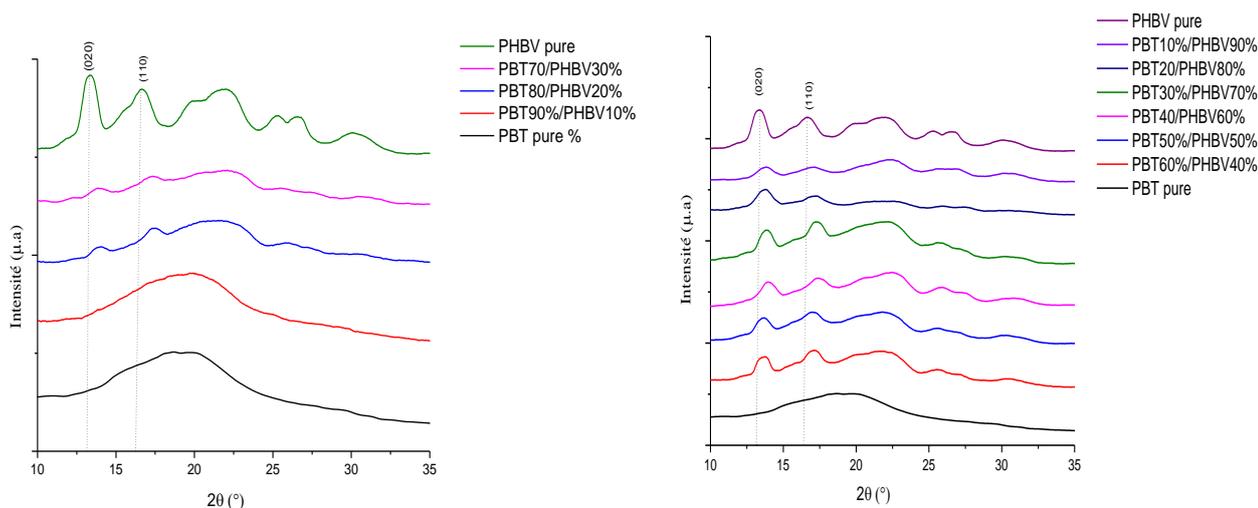


Figure. II.12: Spectre de DRX du PBT/PHBV et les mélanges PHBV-PBT

L'analyse est faite au laboratoire de synthèse et de catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX de marque Mini Flex 600 W.

La figure II. 12. montre le diffractogramme des mélanges. Sur la figure représente une raie élargie entre 15° et 20° ce qui prouve que le copolymère PBT possède une structure amorphe.

En ajoutant les quantités du PHBV, on remarque les pics caractéristiques de ce dernier. Ces pics sont apparus à des valeurs de 2θ égale à 13.34° et 16.6° , Correspondant aux plans (020), (110),) respectivement.⁵³

Nos résultats montrent que les mélanges possèdent une structure cristalline à partir de l'ajout de 40% du PHBV.

II.4.2. Etude par la Spectroscopie Infrarouge IR

Les caractérisations FTIR de nos composés purs PHBV, PBT seul obtenus sont présentés dans les figures II.13 figure II. 14, figure II.15.

⁵³M. D.Slongo, S. D. Brandolt, T. S.Daitx, R. S.Mauler, M.Giovanella, J. S. Crespo, & L. N. Carli, Comparison of the Effect of Plasticizers on PHBV—and Organoclay—Based Biodegradable Polymer Nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 2290-2299. (2018).

Caractérisation par spectroscopie FTIR du PHBV pur :

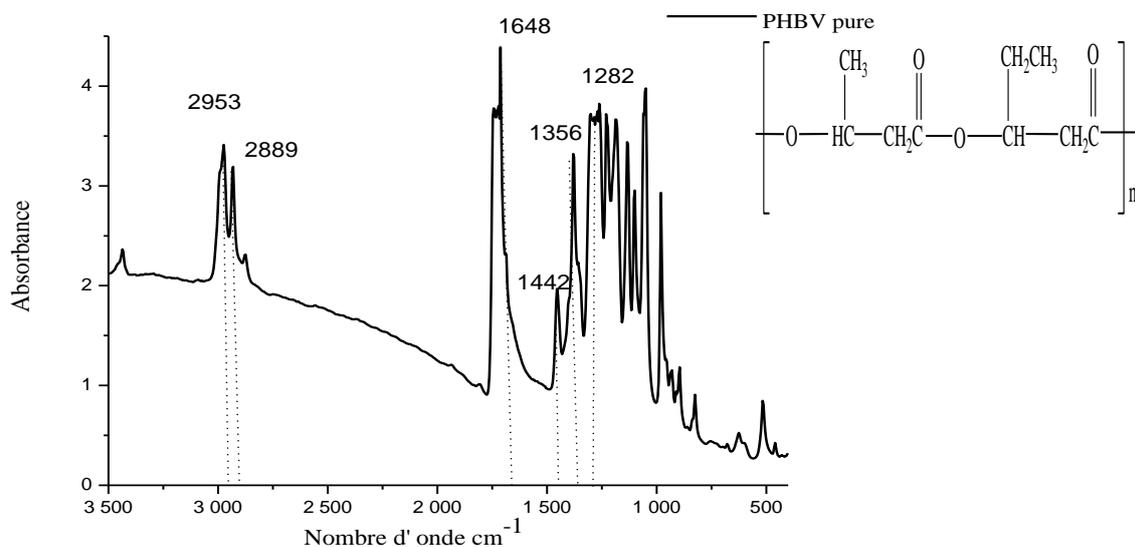


Figure.II.13 : Spectre infrarouge du PHBV pure

La figure. II.13 représente le spectre infra rouge du PHBV pur, révélant la présence de plusieurs bandes d'absorption à savoir :

- Une bande large avec un pic centré à 2953cm^{-1} et 2889cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de groupements (CH_3),
- Une large bande centrée à 1648cm^{-1} attribuée à l'absorption des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) des esters présents dans le PHBV
- Une très large bande avec des pics à 1442cm^{-1} , 1356cm^{-1} et 1282cm^{-1} correspondants aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation des groupements $\text{C}-\text{O}$ et à la vibration de liaison $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, respectivement.

Caractérisation par spectroscopie FTIR de PBT pure.

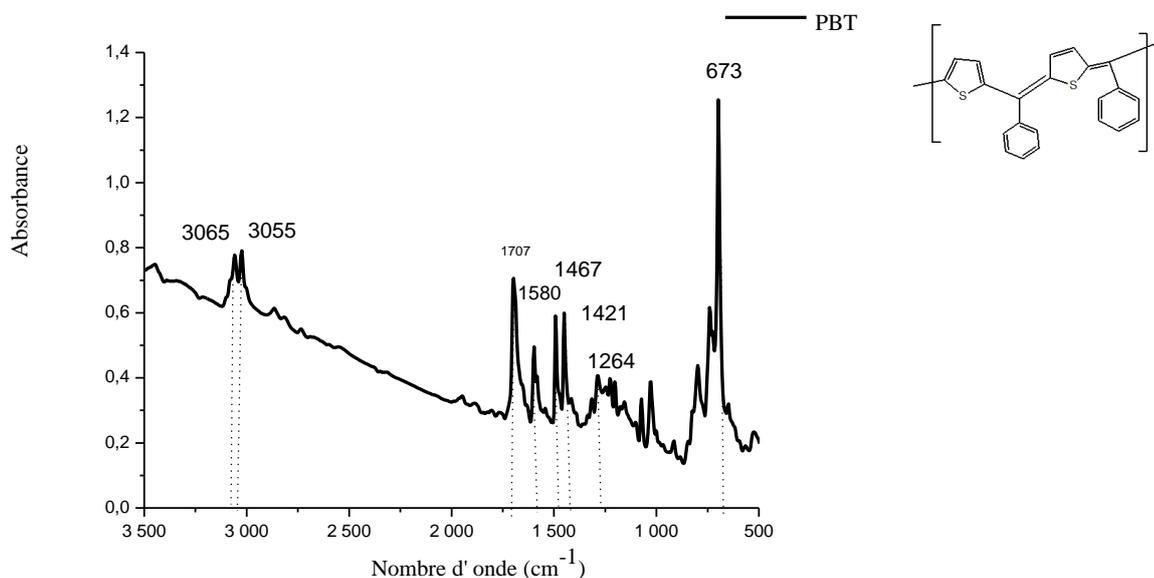


Figure. II.14 : Spectre infrarouge du Poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT)

La figure. II.14 représente le spectre infra rouge du PBT. On remarque des bandes situées entre 3055 cm^{-1} et 3065 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du groupement C=C-H du cycle aromatique.

Les bandes situées à 1707 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} et 1421 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique benzénique et thiophène. La bande d'absorption située à correspondent à l'élongation de la liaison C-C du cycle thiophène.

La déformation de la liaison C-S-C se situe à 673 cm^{-1}

Caractérisation par spectroscopie FTIR des mélanges poudres PHBV/PBT

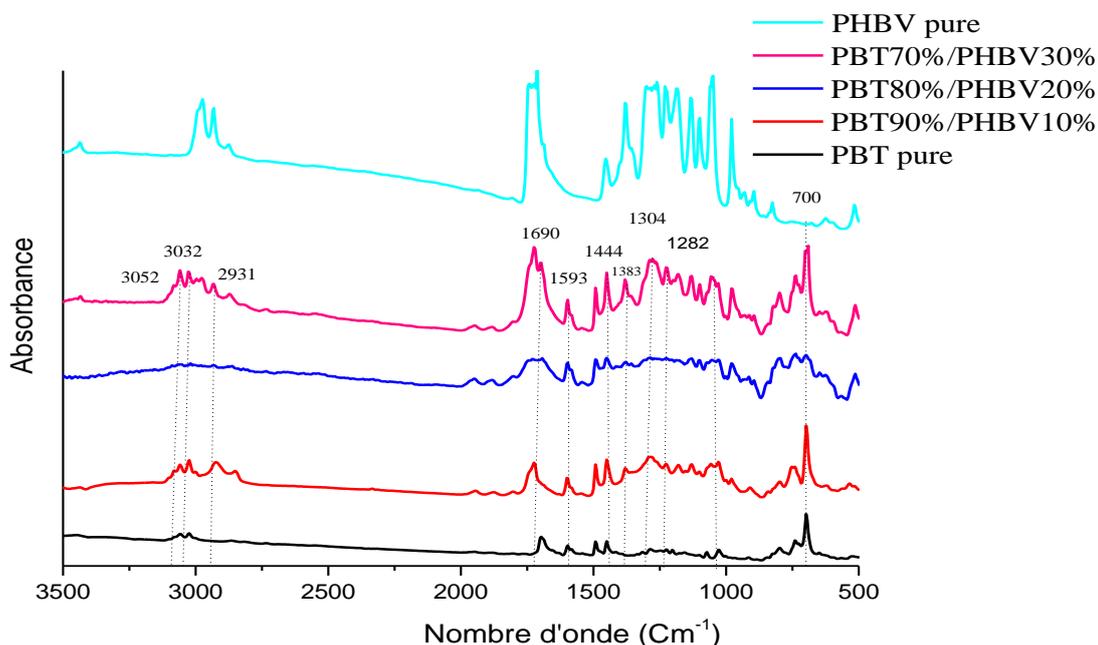


Figure II.15 : Spectre infrarouge du PBT/PHBV et les poudres PBT-PHBV

La figure II.15 représente les spectres infra rouges du copolymère PBT vierge en noir ainsi que des poudres préparés avec le PHBV.

Deux bandes relatives aux vibrations d'élongation de C-H du PBT apparaissent à 3032 cm⁻¹ et 3052 cm⁻¹.

On remarque des bandes caractéristiques du PHBV, à 2931 d'élongation asymétrique de groupements (CH₃).

A 1690 cm⁻¹ l'apparition du groupement C=O du PHBV en plus des bandes C=C du cycle aromatique du PBT à 1593 cm⁻¹, 1444 cm⁻¹ et 133,83 cm⁻¹ qui sont superposées à ceux des bandes de déformation CH₃ du PHBV.

L'apparition d'une bande d'absorption à 700 cm⁻¹ est attribuée à l'allongement de la liaison C-S-C du PBT.

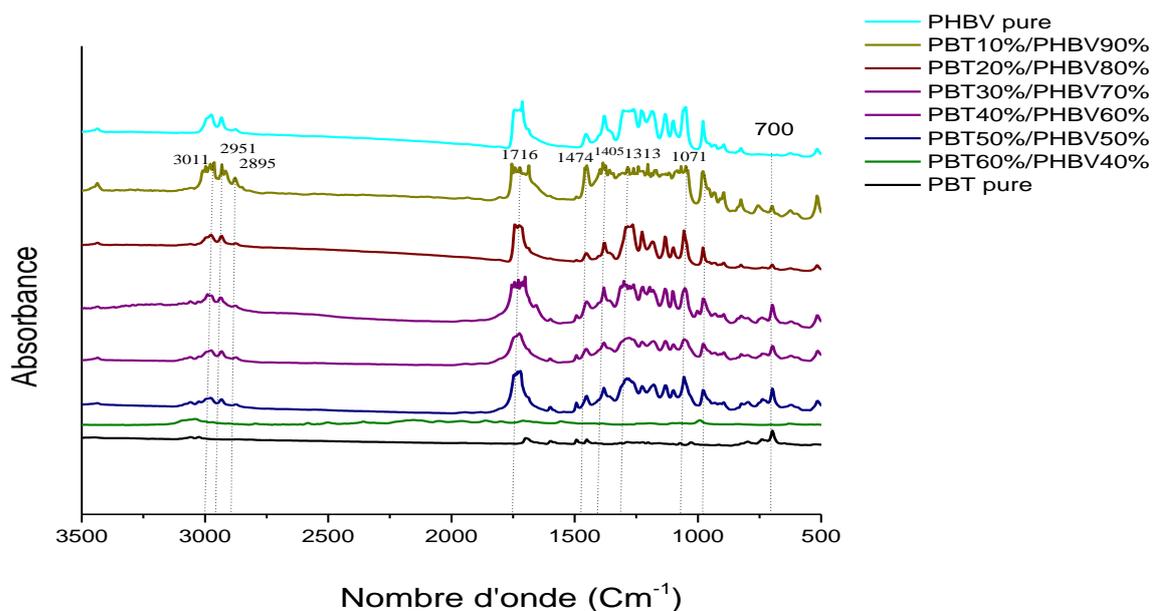


Figure. II.16: Spectre infrarouge du PBT/PHBV et les films PBT-PHBV

De la même manière la figure II.16 représente les spectres infra rouges du copolymère PBT vierge en noir ainsi que des films préparés avec le PHBV.

La bande large relative à la vibration d'élongation de C-H du PBT apparait à 3011 cm⁻¹.

On remarque des bandes caractéristiques du PHBV, à 2951 cm⁻¹ et 2895 cm⁻¹ d'élongation asymétrique de groupements (CH₃).

A 1716 cm⁻¹ l'apparition du groupement C=O du PHBV en plus des bandes C=C du cycle aromatique du PBT à 1474 cm⁻¹ et 133,18 cm⁻¹ qui sont superposées à ceux des bandes de déformation CH₃ du PHBV.

L'apparition d'une bande d'absorption à 700 cm⁻¹ est attribuée à l'allongement de la liaison C-S-C du PBT

II.4.3. Caractérisation par UV-visible

L'étude des spectres UV obtenus des échantillons préparés (PBT/PHBV ainsi les mélanges) sont présentés dans les figures suivantes.

Etude par UV-visible du PBT pur/PHPV pur

L'étude des spectres UV obtenus des solutions préparées dans le chloroforme présentent un maximum de longueur d'onde égale à 250 nm. Une deuxième bande apparaît à 457 nm. Figure II.17-a. Ces bandes correspondent à l'excitation des électrons π (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) dans les cycles aromatiques.

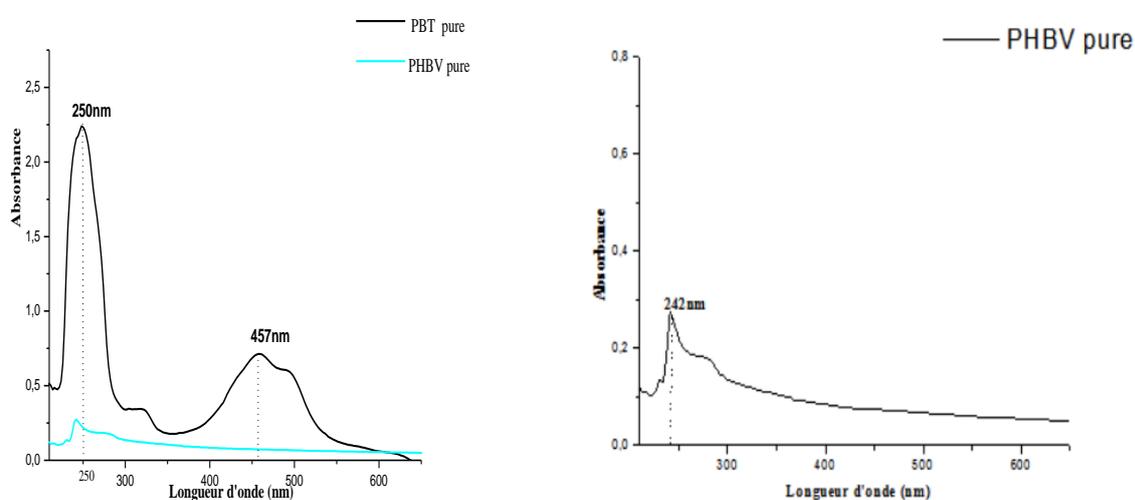


Figure. II.17: Spectre UV-Visible du PBT et PHBV.

L'étude des spectres UV obtenus des solutions préparées dans le chloroforme présentent un maximum de longueur d'onde égale à 242 nm. Figure II.17. Ces bandes correspondent à l'excitation des électrons π (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) dans les cycles aromatiques.

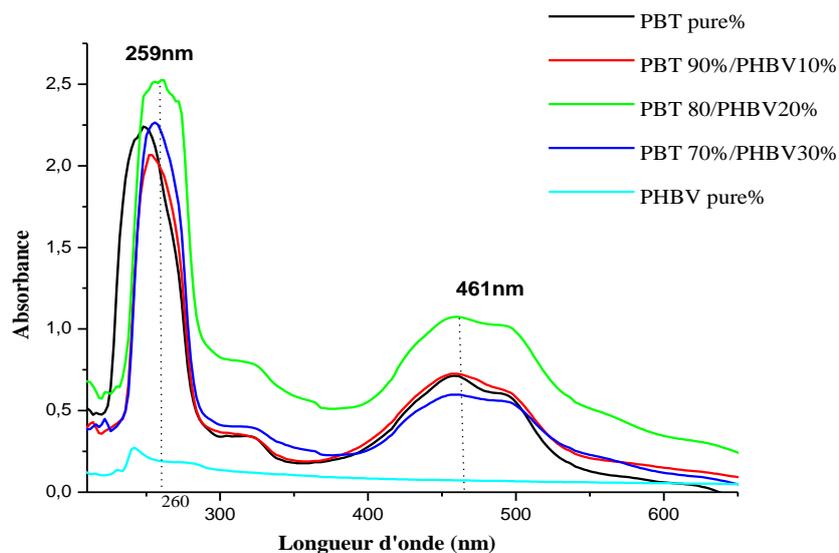


Figure. II.18: Spectre UV-Visible de poudres obtenues par la blende du PBT-PHBV

Les spectres UV/visibles des poudres sont représentés dans les figures II.18. On remarque deux bandes d'absorption, l'une à 259 nm et l'autre à 461 nm qui sont dû aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique et $\pi-\pi^*$ du gap optique.

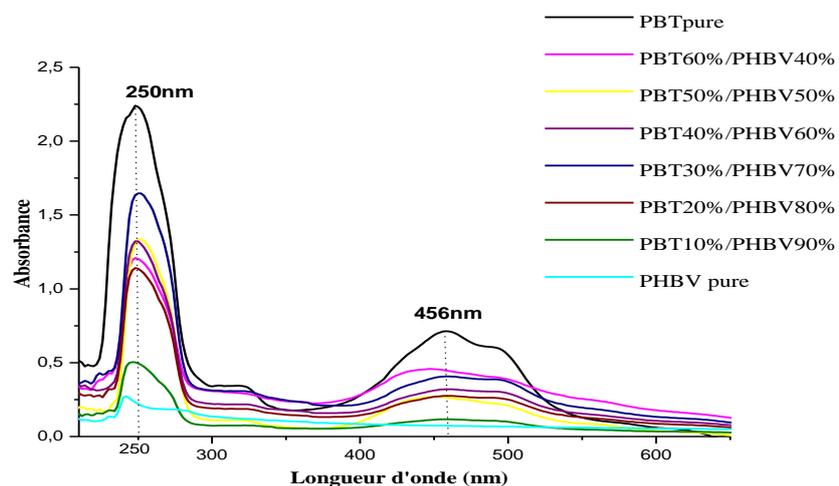


Figure. II.19: Spectre UV-Visible des films obtenus par la blende du PBT-PHBV

Les spectres UV/visibles des films sont représentés dans les figures II.19. On remarque deux bandes d'absorption, l'une à 250 nm et l'autre à 456 nm qui sont dû aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique et $\pi-\pi^*$ du gap optique.

La déduction du gap optique

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, l'extrapolation de la partie linéaire du tracé donne la largeur de la bande interdite E_g ou le gap.

A partir des courbes précédentes reportant l'absorbance en fonction de l'énergie (Figure II.20) et (figure II.21), les valeurs du gap optique des échantillons sont déduites.

Les résultats sont présentés dans les figures suivantes :

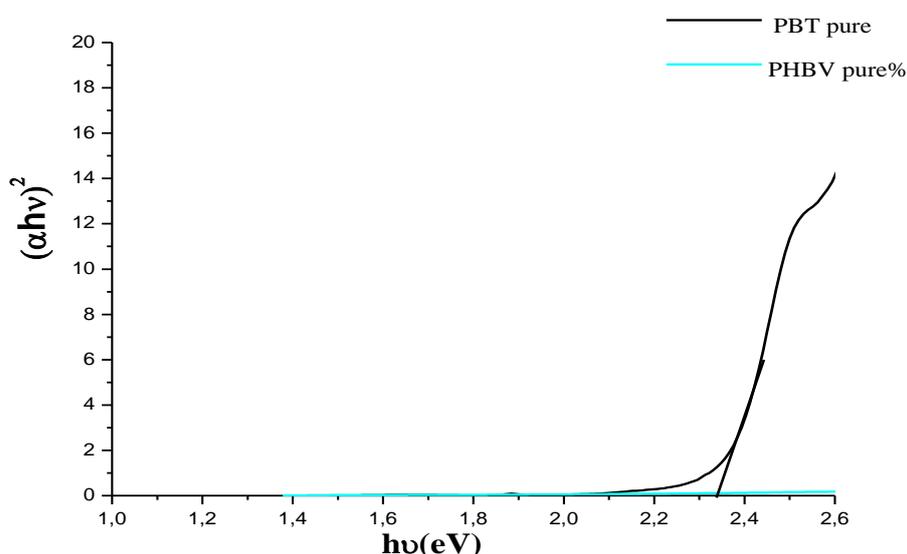


Figure. II.20 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ pour le PBT et PHBV

La Figure II.20 nous a montré que l'énergie de gap du PBT est estimé à **2.35 eV**. Nous constatons que : ces valeurs obtenus du gap concordent avec ceux de la littérature.⁵⁴

On signale que l'énergie de gap E_g est une constante du matériau, qui ne dépend que de la température et de sa nature.

Pour les mélanges, poudre et films, les valeurs estimées sont répertoriés dans le tableau II.16.

⁵⁴H.Baleh, A. Bouazza, C.Benhaoua, S. Bassaid, A.Dehti, & A. Belfedal, The structure and Electrical Properties of New Poly (benzaldehyde-co-thiophene)/SnO₂ Composites. *Polymer Science, Series A*, 63, 872-878. (2021).

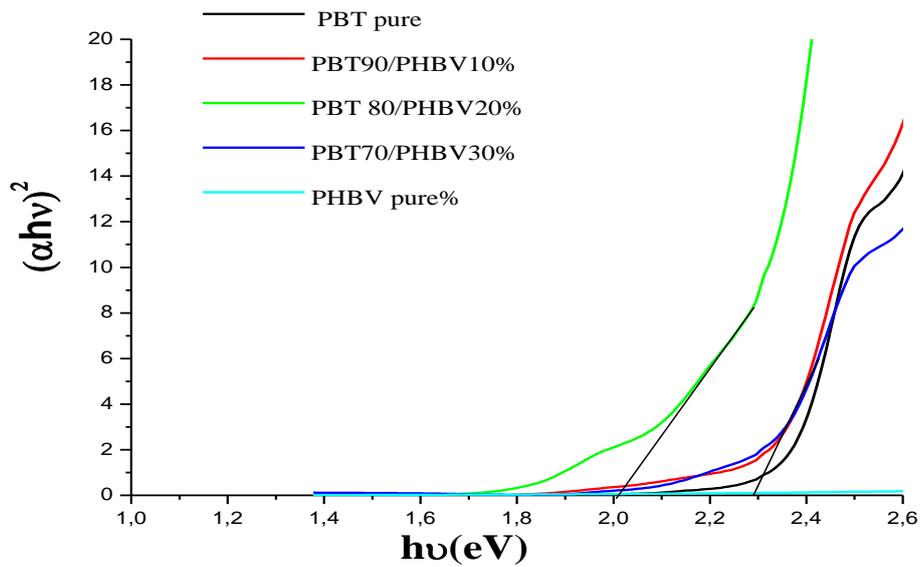


Figure. II.21 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) des poudres obtenus (PBT-PHBV).

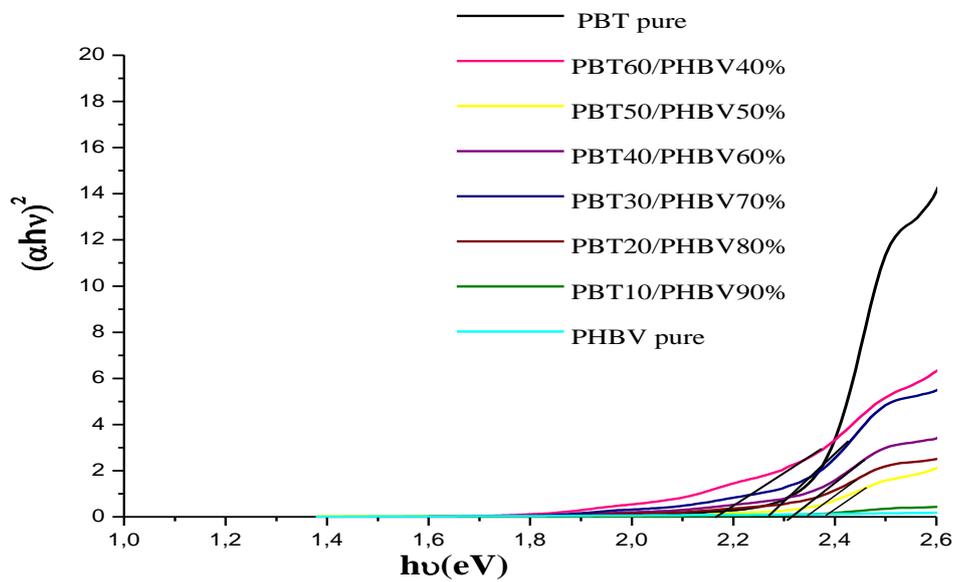


Figure. II.22 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) des films obtenus PBT-PHBV

Tableau. II.6 : Les valeurs estimées des énergies de gap.

Les échantillons	Energie de gap E_g
PBT pure	2,35 eV
PBT 90% / PHBV10%	2,30 eV
PBT 80% / PHBV 20%	2,01eV
PBT 70% /PHBV 30%	2,30 eV
PBT 60% /PHBV 40%	2,16 eV
PBT 50% /PHBV 50%	2,38 eV
PBT 40% /PHBV60%	2,31 eV
PBT 30% /PHBV 70%	2,27 eV

D'après le tableau II.6 les valeurs du gap optique des mélanges diminue moyennement avec l'ajout du PHBV. Cette valeur diminue de 2.01 eV à 2,38.

Ces résultats peuvent dire que nos mélanges ont une un gap d'un semi conducteur. Il faut plus d'analyse pour le confirmer.

Conclusion

Ce chapitre s'est porté sur la présentation et l'interprétation des résultats.

A partir des analyses effectuées, nous pouvons conclure que le mélange physique est obtenu. A partir des analyses UV-Visibles, nous avons estimées des valeurs des énergies de gap qui sont au alentour de 2.01 à 2.38 eV.

Ce résultat est prometteur, il faut plus d'analyse telle que la conductivité électrique, afin de voir la propriété semi conductrice.

Nous avons tenté de faire d'autres applications afin de confirmer l'intérêt des mélanges de co-polymères, alors des tests de l'activité anti microbienne font l'objet du chapitre 3.

*Chapitre III : Activité
Biologique*

III. 1. Introduction

Les maladies infectieuses causées par les bactéries, champignons, virus et parasites demeurent à ce jour une menace pour la santé publique.⁵⁵ Ces micro-organismes peuvent provoquer des infections nosocomiales. En plus de leur présence dans les hôpitaux, ces microorganismes peuvent exister dans notre environnement, dans nos aliments... etc.

En effet, les différentes contaminations des produits alimentaires par des bactéries peuvent provoquer différentes maladies comme la gastroentérite. Afin de mieux protéger nos aliments de la contamination bactérienne les chercheurs et les industriels ont pu fabriquer une nouvelle génération d'emballages alimentaires qui est appelée : des emballages actifs et emballages intelligents.

Dans cette partie du mémoire, on s'est orienté vers la recherche de l'activité des mélanges préparés envers quelques souches bactériennes afin de chercher une éventuelle application de nos échantillons dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Avant de passer à la partie expérimentale, on va donner quelques généralités sur l'activité antibactérienne.

III.2. Généralités sur les microorganismes

Un microorganisme ou microbe est un être vivant de petite taille visible au microscope. Parmi les microorganismes, on cite les bactéries, les mycètes (ou champignons), les virus, les protozoaires et même certaines algues. Contrairement aux microorganismes cités, les virus ne sont pas des cellules mais simplement un code génétique entouré d'une protéine, ils n'existent pas d'une façon indépendante.

Définition des bactéries

Les bactéries sont des organismes microscopiques sans noyau,⁵⁶ pour la plupart monocellulaires. Leur dimension est de l'ordre du micromètre ($0.5 - 5\mu m$). Elles présentent de nombreuses formes : sphériques, allongées, en bâtonnets, ou spirales.

Les bactéries peuvent être divisées en deux groupes : les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif par une différence de composition pariétale.

⁵⁵BEN LAZIZ, Messad. Etude de la réactivité et caractérisation de quelques molécules thérapeutiques sur les métaux de transition. PhDThesis. UMMTO (2016).

⁵⁶D. Awa Soronfé, Développement de filaments nanocomposites à base de polylactide (PLA)-Application aux textiles antibactériens, thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille1, France, (2016).

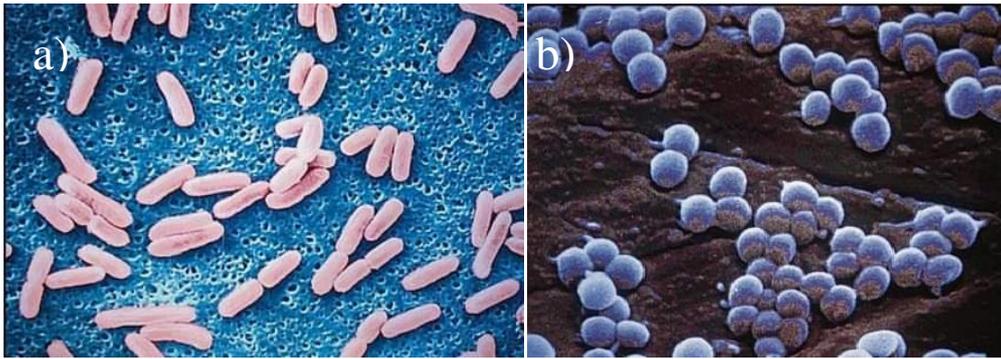


Figure .III.1: a) *Forme bâtonnet d'une bactérie*, c) *Forme sphérique*

La paroi des bactéries à Gram positif est riche en acide téichoïque et en acide Diamino-pimélique (peptidoglycane) qui gardent une couleur violette sont absents ou moins abondants chez les bactéries à Gram négatif, lesquelles ont une paroi plus riche en lipides.⁵⁷

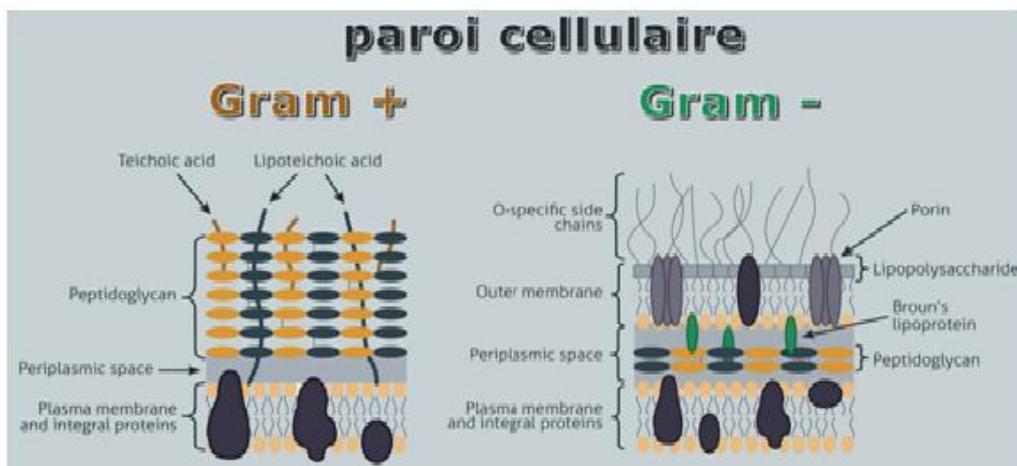


Figure. III.2: *Paroi bactérienne gram positif et gram négatif*

III.3. Les méthodes utilisées pour évaluer l'activité antimicrobienne

Pour évaluer l'activité antimicrobienne d'une substance, le même principe qu'un antibiogramme est utilisé, il existe deux méthodes : La méthode de dilution en milieu liquide ou solide, et la méthode de diffusion en gélose par les disques ou les puits. On va commencer par donner quelques principes de ces méthodes.

⁵⁷A. Sirelkhatim, M. Shahrom, A. Seeni, N.H. M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Habsah, M. Dasmawati, Review on Zinc Oxide Nanoparticles : Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, Gross Mark Nano-Micro Lett, 7 , 219–242,(2015)

III.3.1. Les méthodes de dilution**a) En milieu liquide :**

L'inoculum bactérien est distribué dans une série de tube ou des cupules contenant l'agent antimicrobien à des concentrations différentes et il reste un tube témoin (sans l'échantillon). l'ensemble est incubé à 37°C pendant 24h. Ensuite la concentration minimale inhibitrice est déterminée comme étant la concentration le plus faible de l'échantillon où aucune croissance n'est visible.

b) En milieu solide

Le même principe que le milieu liquide, elle consiste à incorporer l'agent antimicrobien à des concentrations différentes dans une gélose à l'état liquide. Puis des suspension de plusieurs bactéries seront préparées et distribuées dans des microcapsules métalliques. Ensuite des tiges métalliques plongent dans chaque capsule et par un mouvement de translation sont déposées les bactéries à la surface du milieu solide. Après l'ensemencement les boites sont incubées pendant 24h. On peut lire les résultats en comptant les colonies formées par chaque souche (absence ou croissance des souches).

III.3.2. Les méthodes de diffusion en milieu solide**a) La méthode des puits**

C'est une méthode qui consiste à étudier l'effet antimicrobien d'une substance, elle est aussi appelée la technique de diffusion sur gélose pour déterminer les matériaux possédant une activité antibactérienne ou antifongique vis-à-vis d'un microorganisme. Elle consiste à mettre dans des boites de pétri un milieu de culture : soit Mueller Hinton agar pour les bactéries et milieu Sabouraud dextrose agar additionné de 2% de glucose pour les levures. Ces boites de pétri sont ensemencées aseptiquement par une suspension microbienne de 10^6 cellule /ml d'eau physiologique. Ces microorganismes doivent être de culture jeune. L'ensemencement se fait par écouvillonnage. Après le séchage des boites, des puits sont perforés à l'aide d'une pipette pasteur. Les puits formés sont remplis de la solution des matériaux à tester (environ 40µl). Ensuite les boites de pétri sont incubées pendant 24h à 37°C. L'activité inhibitrice des échantillons se manifeste par la formation d'une zone d'inhibition autour des puits. La lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre des zones d'inhibitions.

b) La méthode des disques

Cette méthode a le même principe que la méthode des puits, la seule différence est que après ensemencement de la bactérie sur le milieu gélosé, des disques imprégnés des agents antibactériens sont déposés à la surface de celui-ci.

Après incubation la lecture des résultats se fait de la même façon que pour les puits, en mesurant les diamètres d'inhibition (zone claire) autour des disques

III.4. L'activité antibactérienne des polymères semi-conducteur

L'activité antimicrobienne correspond à l'activité d'une molécule ou d'un composé qui, à une très faible concentration, inhibe le développement d'un microorganisme ou l'élimine. Il a été prouvé par plusieurs chercheurs que les polymères semi conducteurs possédaient une activité contre certains microorganismes.

En effet dans l'étude de Kaveeta PergasJ otiram, l'activité antimicrobienne des fibres de la polyaniline combinés à la mupirocine (médicament contenant un antibiotique) sur plusieurs bactéries de gram positif et gram négatif comme *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*. a été démontrée. Les résultats de cette étude ont montré l'augmentation de l'activité antimicrobienne du mélange avec l'augmentation du taux de la polyaniline.⁵⁸

Un autre polymère semi conducteur a aussi été étudié pour son activité antibactérienne. Des composites à base de polypyrrole et de dextrine (des glucides) qui ont été synthétisé par polymérisation in situ ont été étudiée pour leur activité envers *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*, et les résultats ont démontré que ces composites à base de polymère semi conducteurs pouvaient êtres prometteurs pour leurs applications dans le domaine biomédical et dans les emballages alimentaires.⁵⁹

Le Polythiophène a aussi été étudié pour son activité antimicrobienne. En effet dans l'étude de Sina Khan mohammadi, l'activité antibactérienne et antifongique du polymère semi conducteur et de ses composites à base de dioxyde de titane et de dioxyde de zirconium ont été évaluées.

⁵⁸K. P.Jotiram, R. G. S. V.Prasad, V. S. Jakka, R. S. L.Aparna, & A. R. Phani, Antibacterial Activity of Nanostructured Polyaniline Combined With Mupirocin. *Nano Biomedicine & Engineering*, 4(3). (2012).

⁵⁹E. N.Zare, M. M.Lakouraj, & M.Mohseni, Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. *Synthetic Metals*, 187, 9-16. (2014)

Les composites ont été testés sur *E.Coli*, *S.Aureus* et *Candida Albicans*. L'effet inhibiteur envers *E.coli* a été observé pour les composites polythiophène/TiO₂, par contre le meilleur effet antibactérien sur *S.aureus* a été observé pour le composite contenant de ZrO₂. Par contre les deux composites ont démontré un faible effet antifongique vis-à-vis du *C .Albicans*.⁶⁰

III.5.Partie expérimentale

L'évaluation des propriétés antibactériennes de poudre synthétisées et ainsi les films obtenues par le mélange de deux copolymères (PBT-PHBV) a été réalisée dans laboratoire de pédagogie de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université de Tiaret.

III.5.1 Matériel et méthodes

III.5.1.1 produits et les matériels utilisés

Dans cette partie du travail il a été utilisé la matériel standard utilisé pour un antibiogramme à citer des boites de pétries, un bec benzène, des pipettes pasteur, anse de platine, des tubes stériles, une micropipette, pipettes Pasture, un autoclave, un spectrophotomètre UV/visible, un appareil de vibration électronique (vortex), une étuve d'incubation.

En ce qui concerne les produits, il a été utilisé la gélose nutritive pour la préparation de cultures jeunes et le milieu Mueller Hinton Agar pour les testes antibactériennes. Le Diméthylsulfoxyde(DMSO) à été utilisé pour la préparation des solutions des échantillons. (poudres)

III.5.1.2.Les choix des souches de test

Quatre souches bactériennes ont été choisies, deux bactéries de gram positif : le *Staphylococcus aureus*(ATCC 6528) et le *Bacillus subtilis* et deux autres de gram négatif : l'*Echerichia coli* (ATCC25922) , et le *Pseudomonas aeruginasa* (ATCC9028).

III.5.1.3.Préparation des échantillons

Les échantillons testés sur les quatre souches sont une solution du poly (benzaldéhyde-co-thiophène) dans le DMSO à une concentration de 100µg/ml, et des films des mélanges suivants :PBT30% /PHBV70% ; PBT50%/PHBV50% ;PBT70% /PHBV30% et le PHBV pure.

⁶⁰S.Khanmohammadi, R.Karimian, F.Hajibonabi, E. Mostafidi, , A. Tanomand, L. Edjlali, & H. S. Kafil, Polythiophene/TiO₂ and polythiophene/ZrO₂ nanocomposites: physical and antimicrobial properties against common infections. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 8(4), 3457-3462.(2018).

III.5.1.4. Protocole expérimental

Les souches bactériennes ont été ensemencées dans la gélose nutritive avec une anse de platine et ont été incubées pendant 24h à 37 °C afin de préparer des souches jeunes.

Le lendemain, le milieu Mueller Hinton a été préparé et 20ml de celui-ci a été mis dans chaque boîte de pétrie.

Ensuite, des suspensions bactériennes de chaque souche ont été préparées en émulsionnant des colonies isolées dans de l'eau physiologique stérile à 0,9%.

Chaque inoculum est ajusté à 0,5 Mc Farland correspondant à une densité optique de (0,08-0,13) à 625 nm. La concentration de l'inoculum correspond à 10^5 UFC/ml.

Une fois que le milieu a été solidifié, la suspension de chaque bactérie a été ensemencé dans les boîtes par écouvillonnage. Des puits de 5mm de diamètres ont été perforés dans le milieu à l'aide d'une pipette pasteur pour pouvoir y mettre les solutions des échantillons. 40µl des solutions de PBT et PBT30% /PHBV70% ont été mise dans les puits. En ce qui concerne les films, carrés de 6mm ont été coupés et ont été déposés à la surface de la gélose.

A la fin les boîtes de pétries ont été incubées à 37°C pendant 24h.

Les résultats de cette étude se manifestent par une zone d'inhibition (zone clair) qu'exerce l'échantillon sur la bactérie.

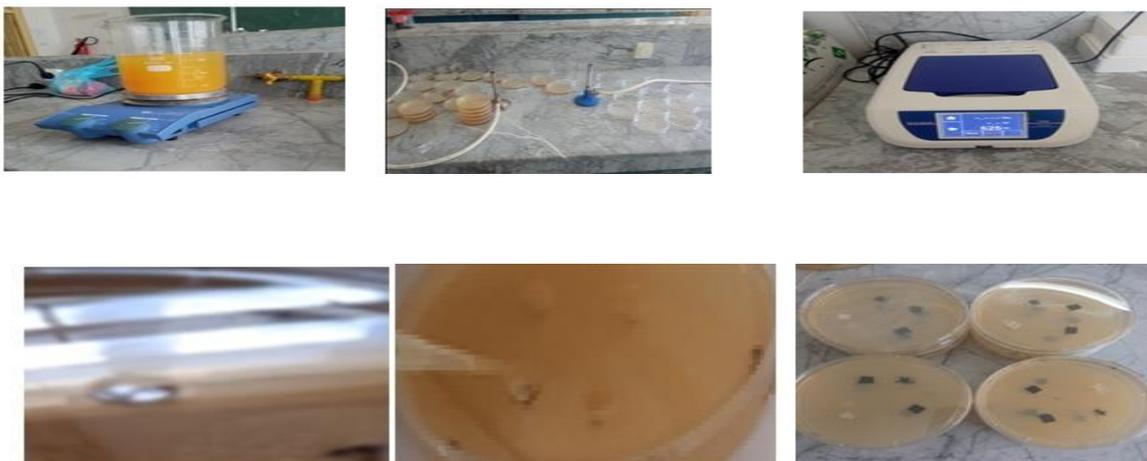


Figure.III.3 : *Etapes de réalisation de l'activité antibactérienne*

III.5 .2.Résultats et discussions

Les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés à l'aide d'un double décimal et ont été porté sur le tableau III.1.(Les résultats sont donnés en diminuant la dimension de l'échantillon).

Tableau.III.1. : Diamètre des zones d'inhibition des échantillons sur les quatre souches bactérienne.

Souches	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Echerichia coli</i>	<i>Pseudomanas aeruginasa</i>	<i>Bacillus subtilis.</i>
DMSO	0	0	0	0
PBT pure	1,67	2	1,67	1,67
PHBV pure	0	0	0	0
PBT30/PHBV70	0	0	0	0
PBT50/PHBV50	0	0	0	0
PBT70/PHBV30	0	0	0	0

D'après le tableau III.1.le diamètre d'inhibition du PBT est de 1,67mm envers *S. Aureus*, de 2 mm envers *E.Coli*, de 1,67mm envers le *P. Aerogenosa* et le *B. Subtillis* .Ce résultat signifie que le copolymère semi conducteur possède une léger effet inhibiteur envers les quatre souches bactériennes. Des résultats similaires ont été trouvés par quelques auteurs en testant lapolythiophène et le polypyrrole pour leur activité antibactérienne.⁶¹Il a été expliqué que ces polymères conducteurs ont un effet catalytique sur la paroi des bactéries.

Cependant pour le PHBV pure et les blendes aucun effet antibactérien n'est observé sur les quatre souches cela signifie la résistance de ces bactéries vis-vis de ces matériaux.

⁶¹a)Ma, G., Liang, X., Li, L., Qiao, R., Jiang, D., Ding, Y., & H .Chen,; Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: Preparation and antibacterial properties. *Chemosphere*, 100, 146-151.(2014).

b) E. N.Zare, M. M. Lakouraj, & M.Mohseni, Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. *SyntheticMetals*, 187, 9-16.(2014)

Conclusion

D'après les résultats obtenus dans cette partie du manuscrit on peut conclure que :

L'activité antibactérienne du PBT, des mélanges avec le PHBV sont étudiées sur 4 souches de microorganismes.

Les résultats ont montré un léger effet inhibiteur du PBT sur *E. Coli* par contre cette bactérie a manifesté une grande résistance envers le PHBV et les mélanges.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion

Les polymères semi conducteur possédant des propriétés physiques et chimiques intéressants. utilisé dans une plusieurs application dans la vie quotidienne

Le travail réalisé au cours de ce mémoire consiste à élaborer mélange ou blende de deux copolymères. Le protocole expérimental est porté sur une synthèse chimique d'un copolymère dérivé du benzaldéhyde et du thiophène.

Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) (PBT) synthétisé est mélange avec un autre polymère le PHBV d'origine naturelle et biodégradable. Ce mélange appelé blende

La préparation de blende est réalisée en mélangeant le PBT avec des pourcentages de 10%PHBV jusqu'à 90%PHBV. Les mélanges sont agités pendant 4h. par la suite des films et des poudres sont obtenues.

Les blends préparés sont caractérisés par spectroscopie infra rouge afin d'identifier les fonctions principales du copolymère synthétisé ainsi que les films et les poudres dublende . Les résultats ont montré que les blends sont obtenues avec succès et confirmés par la DRX.

Le diffractogramme du PBT a montré que notre polymère possède une structure amorphe, par contre le PHBV possédaient une structure semi cristalline.

L'analyse par spectroscopie UV/Visible est utilisée afin de déterminer les propriétés optiques de nos blends.

Le spectre UV/visible des poudres de blends PBT-PHBV représente deux bandes d'absorption vers l'une à 259 nm et l'autre à 461 nm qui sont dû aux transitions π - π^* du cycle aromatique et π - π^* du gap optique.

Le spectre UV/visible des films de blends PBT-PHBV représente deux bandes l'une à 250 nm et l'autre à 456 nm qui sont dû aux transitions π - π^* du cycle aromatique et π - π^* du gap optique.

Les valeurs des gaps optiques du copolymère et des blends sont déterminées en utilisant la loi de Tauc. La valeur du gap optique du PBT est de 2,35 eV, ce qui confirme le caractère semi conducteur du copolymère. Le mélange du PBT avec le PHBV fait diminuer le gap de 2,35 eV à 2,27 eV.

Conclusion générale

Dans cette partie du mémoire, l'activité antibactérienne du PBT, du PHBV pure et des mélanges PBT 30%/PHBV70%, PBT 50%/PHBV70%,PBT 70%/PHBV30%, sont testée sur le *S.Aureus*, l'*E. Coli*, Le *B.Subtillis* et le *P. Aerogenosa*. Les résultats ont montré un léger effet inhibiteur du copolymère semi conducteur vis –avis des bactéries et une résistance de ces dernières envers le polyester et les blends.