

Réf :.....

# MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue d'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option : Génie des Polymères**

## *Thème*

*Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice (poly butylène adipate -co-téréphthalate (PBAT)/poly acide lactique (PLA)/ Oxyde de graphène)*

**Présenté par:**

M<sup>elle</sup> GHEZALI LYNDA & M<sup>elle</sup> ZIANE SIHAM

**Soutenue le:**29/09/2020.

**Devant le jury composé de:**

BOUARICHE Z

MAA (UAMB)

Présidente

HAMOUR

Docteur (UAMB)

Examinatrice

Mr HABI A

Professeur (UAMB)

Encadreur

Mr BERD M

MCB (UAMB)

Co- Encadreur

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de la  
Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Bejaïa sous la direction  
scientifique de Mr HABI, Professeur à l'université de Bejaia.*

*On tient tout d'abord à remercier le bon dieu le tout puissant de nous avoir donné  
la force et la santé et la volonté pour mener ce travail.*

*On tient à remercier notre promoteur Pr. HABI Abderrahmane, qui nous a confié ce  
travail, nous le remercions également pour ces précieux conseils, encouragements  
et sa disponibilité du début jusqu'à la fin.*

*Un grand merci à notre co-promoteur Mr. BERD pour ses conseils et son soutien  
moral.*

*On tient à remercier les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce  
travail,*

*A qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les  
examineurs de ce travail.*

*On adresse nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours  
aidé et soutenu.*

*Enfin, on ne saurait oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de  
loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou  
matériel.*

## *Dédicace*

*Je tiens à dédier ce modeste travail plus  
particulièrement à la mémoire de mes  
parents,*

*ma chère mère HASSINA et mon adorable  
père AHMED,*

*A mes frères et sœurs ;*

*A toute ma famille ;*

*A Ma camarade SIHAM ;*

*Et à toutes mes amies.*

**LYNDA**

## *Dédicace*

*A ma mère, à mon père symbole de l'affection, qui m'ont toujours soutenu, accordé leur amour et leurs attentions.*

*A mes sœurs pour leurs dévouements et encouragements.*

*Aux membres de ma famille et à tous mes professeurs et amies.*

*Veillez accepter ici l'hommage de ma gratitude, si grande qu'elle puisse Être, ne sera jamais à la hauteur de votre éloquence et de votre dévouement.*

**SIHEM**

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

### **Partie théorique**

#### **Chapitre I : Généralité sur les polymères biodégradables**

I.1. Définition .....	4
I.2. Les différents types de bioplastiques .....	5
I.3. Polymère biosourcé .....	5
I.4. polymère biodégradable.....	6
I.5. polymère compostable.....	7
I.6. Production mondiale des biopolymères.....	7
I.7. Classification des polymères biodégradables.....	8
I.7.1. Biopolymères issus d'agro-ressources. ....	9
I.7.2. Biopolymères issus de micro-organismes.....	9
I.7.3. Biopolymères issus de la biotechnologie.....	9
I.7.4. Biopolymères issus de la synthèse classique.....	9
I.8. Structure et synthèse du PLA.....	10
I.9. Propriétés du PLA.....	11
I.10. Domaine d'application du PLA.....	12
I.11. Le Poly (butylène adipate-co-téréphtalate) .....	13
I.12. structure et synthèse du PBAT.....	13
I.13. Domaine d'application du PBAT.....	15
Références bibliographiques .....	16

#### **Chapitre II : Miscibilité et mélanges polymères**

II.1. Définition .....	19
II-2- Les différents mélanges de polymères .....	19
II.3. Thermodynamique des mélanges de polymères.....	20
II.4. Théorie du Florey Huggins.....	21

## Sommaire

---

II.5. Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques .....	21
II.5.1. Mélange à l'état fondu .....	21
II.5.2. Mélange en solution .....	21
II.6. Morphologie des mélanges polymères hétérogènes .....	21
II.6.1. Types de morphologies .....	22
II.6.2. Paramètre influençant la morphologie .....	22
II.6.2.1. Effet de la composition .....	23
II.6.2.2. Effet du rapport de viscosités.....	23
II.6.2.3. Procédé et paramètres de mise en œuvre.....	24
II.7.Comptabilisation.....	24
II .8.Mélange PBAT/ PLA .....	25
II.9. Méthodes d'étude de la miscibilité.....	26
II .10.Technique d'analyse de la miscibilité .....	26
II.10.1.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
II.10.2.Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	27
II.10.3.L'analyse thermogravimétrie (ATG).....	27
Références bibliographiques.....	29

## Chapitre III : Nanocomposites ( polymères / oxyde de graphène)

III.1. Les matériaux composites.....	33
III-2-Les nanocomposites .....	33
III-2-1-Définition .....	33
III-2-2-Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites.....	34
III-2.2.1. Polymérisation in-situ.....	34
III-2.2.2. Mélange en solution.....	35
III-2.2.3. Préparation à l'état fondu.....	35
III-3-Historique du graphène.....	36
III-4-Le graphite.....	36

## Sommaire

---

III-5-structure du graphène .....	37
III-5-2-Techniques d'élaboration du graphène.....	38
III-5- 3. Applications.....	39
III-6-Oxyde de graphène .....	40
III.6.2. Structure.....	40
III.6.3. Les techniques d'élaboration de l'oxyde de graphène.....	41
III.6.3.1.la synthèse de Hummers et Offeman en 1958.....	41
II.6.3.2.la synthèse de Brodie en 1859.....	41
III.7. Propriétés.....	42
III.8. Applications.....	42
Références bibliographiques.....	44

## Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. La méthode Hummers modifiée.....	46
IV.2. Les résultats de caractérisation .....	47
IV.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX).....	47
IV.2.2. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	48
IV.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	49
IV.3. Le graphène fonctionnalisé époxy(EFG).....	51
IV.4.Etude de la miscibilité du mélange PBAT/PLA .....	51
IV.4.1. Les techniques de caractérisations .....	51
Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	51
Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	53
L'analyse thermogravimétrie (ATG).....	54
IV.4.2.Nanocomposites EFG-PBAT/PLA.....	55
Microscopie électronique à balayage.....	55
L'analyse thermogravimétrie (ATG).....	57
Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	57

## Sommaire

---

Références bibliographiques.....	62
<b>Conclusion.....</b>	<b>65</b>

# Liste des figures et tableaux

---

## Listes des figures

<b>Figure I-1</b> : catégories des bioplastiques selon leurs biodégradabilités et leurs ressources d'origines .....	5
<b>Figure I-2</b> : schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique. ....	7
<b>Figure I-3</b> : capacité de la production globale des bioplastiques en 2018.....	7
<b>Figure I-4</b> : capacité global de production des bioplastiques 2012-2018.....	8
<b>Figure I-5</b> :classification des polymères biodégradables .....	9
<b>Figure I.6</b> : structure chimique du PLA.....	10
<b>Figure I-7</b> : représentation de la synthèse du monomère (acide lactique) par fermentation de l'amidon.....	10
<b>Figure I-8</b> : polycondensation du PLA.....	10
<b>Figure I-9</b> : isomère optique de l'acide lactique .....	11
<b>Figure I-10</b> : synthèse du PLA .....	11
<b>Figure I.11</b> : quelques applications du PLA.....	13
<b>Figure I.12.</b> : Structure chimique du PBAT.....	14
<b>Figure II.1</b> : Illustration des différents types de morphologie du mélange immiscible.....	22
<b>Figure II-2</b> : Evolution de la morphologie en fonction de la composition .....	23
<b>Figure II-3</b> : Effet du rapport des viscosités et de la concentration sur la morphologie du mélange .....	24
<b>Figure II-4</b> : La microscopie électronique à balayage .....	27
<b>Figure II-5</b> : L'appareil de DSC .....	27
<b>Figure II-6</b> : L'appareillage TGA .....	28
<b>Figure III-1</b> : Différentes classes de nanocomposites suivant l'état de dispersion.....	34
<b>Figure III-2</b> : Préparation des nanocomposites (polymère/argile) par voie in-situ .....	35
<b>Figure III .3</b> : Elaboration des nanocomposites par voie solvant.....	35
<b>Figure III-4</b> : Technique de polymérisation à l'état fondu .....	36
<b>Figure III-5</b> : Structure moléculaire du graphite .....	37

## Liste des figures et tableaux

---

<b>Figure III-6</b> : Représentation du graphène .....	37
<b>Figure III-7</b> : Représentation de toutes les formes graphitiques construites par le graphène..	38
<b>Figure III-8</b> : Représentation schématique de l'exfoliation mécanique du graphite .....	39
<b>Figure III-9</b> : la structure de l'oxyde de graphène.....	41
<b>Figure. IV. 1</b> : Schéma de la Préparation de l'oxyde de graphène.....	47
<b>Figure IV-2</b> : les spectres de DRX pour le graphite, GO, RGO. ....	47
<b>Figure IV-3</b> : résultats d'analyse thermogravimétrique.....	48
<b>Figure IV.4</b> : le spectre de FTIR du Graphite.....	49
<b>Figure IV.5</b> : spectre IRTF de l'oxyde du graphène.....	50
<b>Figure IV.6</b> . La structure d'EFG.....	51
<b>Figure IV.7</b> : (a,b,c) (PBAT/PLA) : a(80/20) ;b(50/50),c(20/80).....	52
<b>Figure IV.8</b> : Thermogrammes ATG et courbes DTG du PBAT, du PLA, et leurs mélanges purs PBAT/PLA.....	54
<b>Figure IV.8</b> : (b, d, f) : (PBAT/PLA/5EFG),(80/20),(50/50),(20/80).....	56
<b>Figure IV .9</b> : Thermogrammes ATG et courbes DTG du PBAT, du PLA, et leurs mélanges purs PBAT/PLA.....	57
<b>Figure IV.10</b> : élasticité du mélange PBAT/PLA à différentes compositions .....	58
<b>Figure IV.11</b> : élasticité du mélange EFG-PBAT/PLA à différentes compositions.....	59
<b>Figure IV.12</b> : variation de la viscosité du mélange PBAT/PLA .....	60
<b>Figure IV.13</b> : variation de la viscosité du mélange EFG-PBAT/PLA.....	60

# Liste des figures et tableaux

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA .....	12
<b>Tableau I-2</b> : propriétés physiques et mécaniques du PBAT.....	14
<b>Tableau IV.1</b> : Températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation du PBAT, du PLA et de leurs mélanges; déterminées par l'analyse DSC. ....	53
<b>Tableau IV.2.</b> : Paramètres thermogravimétriques du PBAT, du PLA et de leurs mélanges.....	55
<b>Tableau IV.3</b> : Paramètres thermogravimétriques des nanocomposites (EFG-PBAT/PLA)..	57

## Liste d'abréviations

- ASTM:** American Society for Testing and Materials.
- ATG :** Analyse thermogravimétrique.
- BA:** Butylène adipate.
- BioPE:** Bio-poly (éthylène).
- BioPET :** Bio-poly (éthylène téréphtalate).
- BT:** Butylène téréphtalate.
- CO<sub>2</sub> :** Dioxyde de carbone.
- DRX :** Diffraction des Rayons-X.
- DSC :** Analyse différentielle calorimétrique.
- EPG :** Graphène fonctionnalisé époxy.
- G' :** Module d'élasticité.
- GN:** Graphène.
- GO :** Oxyde de Graphite.
- GOn :** Oxyde de Graphène.
- ifBB :** (institut des bioplastiques et des biocomposites ).
- IRTF :** Infrarouge à Transformé de Fourier.
- MEB :** Microscopie électronique à balayage.
- MPa:** Mega Pascal.
- [ $\eta$ ] :** Viscosité intrinsèque.
- OG :** Oxyde de graphène.
- PBAT:** Poly (butylène adipate-co-téréphtalate).
- PCL:** Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)
- PDLA :** Poly (D-acide lactique).
- PHA :** Poly (hydroxy alcanoates).
- PHB:** Poly (3-hydroxybutyrate).
- PHBV:** Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).
- PLA:** Poly (acide lactique).
- PLLA :** Poly (L(+)-acide lactique).
- PVC :** Polychlorure de vinyle.
- T<sub>c</sub> :** Température de cristallisation.
- T<sub>f</sub> :** Température de fusion.
- T<sub>g</sub> :** Température de transition vitreuse.



# Introduction

La production mondiale des matériaux plastiques s'est avérée être un nouvel enjeu économique, qui n'a pas cessé d'augmenter, la facilité de la mise en œuvre et le coût bas des polymères conventionnels tels que le poly(chlorure de vinyle) (PVC), polystyrène (PS), poly(propylène) (PP), (polyéthylène) (PE) etc, sont largement imposés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'agriculture ou encore l'emballage où ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie. Leurs applications étant cependant majoritairement éphémères (pour les emballages notamment), cependant, ces plastiques se sont rapidement avérés être une source de pollution considérable tant au niveau visuel que de la préservation de nos milieux naturels, cela d'autant plus que leur production mondiale annuelle est en constante progression [1].

Cette problématique a engendré une prise de conscience quand à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux à l'environnement, composés de matières premières renouvelables et à courte durée de vie qu'on surnomme les polymères biodégradables [1]. En effet, une attention considérable a été prêtée à cette classe de polymères, plus spécifiquement aux polyesters aliphatiques, tels que le poly(acide lactique) (PLA), poly(3-hydroxy-butyrates), poly(caprolactone) (PCL) et le poly(butylène adipate co-téréphtalate) (PBAT) à cause de leurs biodégradabilités et capable de se convertir en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et une biomasse, par l'action des micro-organismes (bactéries, champignons ...) [2-3].

Dans ce domaine, le PLA et le PBAT ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Ils sont issus de ressources renouvelables et de ressources fossiles respectivement peuvent être totalement dégradés. Leurs caractères biodégradables ainsi que leurs propriétés thermiques et mécaniques, rhéologiques permettent d'envisager des applications dans de nombreux domaines. Cependant, pour certaines applications du PBAT représente une résistance à la traction relativement faible qui limite son utilisation dans des applications à grande échelle. [4-5]

Le mélange PBAT/PLA permet d'avoir un matériau dont les propriétés sont plus performantes (thermiques, rhéologiques...) comparant les deux polymères pris séparément.

Cependant, l'immiscibilité de ce mélange conduit à un matériau de faibles propriétés adhésives suivies de faibles propriétés mécaniques.

## **Introduction**

---

Par conséquent, pour améliorer leurs miscibilité, notamment sur le plan technique, et développer leurs champs d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charges de taille nanométrique, telles que les argiles (oxyde de graphène). Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et renfort de la charge sont appelés « nanocomposites ». Selon nos connaissances peu de publications ont été déjà faites concernant les nanocomposites à base de PBAT : nanocomposites du mélange binaires PBAT/charges, [6-7]mélanges binaires PBAT/PLA non chargés [8]et les nanocomposites ternaires PBAT/PLA/charges. [9]

L'objectif de notre travail est l'étude de la miscibilité de mélange PLA et PBAT et mélange ternaire PLA/PBAT/oxyde de graphène ; et d'élaborer de nouveaux matériaux à base de PBAT et des mélanges PBAT/PLA avec de l'oxyde de graphène.

Notre mémoire se divise en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les biopolymères. Dans le deuxième chapitre on donnera un aperçu sur la miscibilité des mélanges polymères. L'élaboration des nanocomposites à matrice (PLA et PBAT) en présence de l'oxyde de graphène sont abordés au troisième chapitre.

On terminera par une conclusion.

## **Références bibliographiques**

## Introduction

---

- [1]. Z. Saadi, Thèse de Doctorat, Université du MAINE, **2008**.
- [2]. Y. Doi, Microbial Polyester; VCH Publisher: New York, **1990**.
- [3]. R. W. Lenz, AdV. Polym. Sci, 112, 1, **1994**.
- [4]: F. Démé, E. Peuvrel-Disdier et B. Vergnes, Rhéologie, 19, 31-39, (2011)
- [5]:L. Averous, A review, Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews, 443, 231-274, (2004)
- [6]: F. Chivrac, Z. Kadlecova, E. Pollet, L. Averous, J. Polym Environ, 14393–401, (2006)
- [7]:S.Yoshihiro , N.Toshiyuki , M. Shibata, J.of Applied Polymer Science, 91, 1463–1475 (2004)
- [8]:Long Jiang, M. P. Wolcott et J. Zhang, Biomacromolécules, 7, 199-207,(2006)
- [9]:M. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, et M. Rahail Parvaiz, Bioresource Technology, 101, 8406–8415, (2010)

# Chapite 1 : Généralités sur les biopolymères

### Introduction

De nombreuses recherches scientifiques sont aujourd'hui menées en France et en Europe mais aussi dans d'autres pays du monde, comme la Chine ou les États-Unis sur les « bioplastiques ». Depuis 20 ans, des innovations intéressantes sont apparues sur le marché et ont été développées à grande échelle. Ainsi, dans de nombreuses villes d'Europe et dans certaines agglomérations françaises, des sacs en bioplastique biodégradable et compostables sont déjà utilisés pour collecter les déchets organiques ménagers. Lorsqu'ils sont à la fois « biosourcés », c'est-à-dire fabriqués à partir de ressources biologiques le plus souvent végétales, et « biodégradables », c'est-à-dire complètement décomposés et assimilés par les micro-organismes dans des conditions définies, les bioplastiques permettent de limiter considérablement l'impact environnemental de ce matériau, tant en termes de préservation des écosystèmes naturels que d'émissions de gaz à effet de serre et de préservation des ressources fossiles. Les produits à base de biopolymères présentent l'intérêt d'être issus de ressources renouvelables et potentiellement biodégradables.

#### I.1. Définition

Un bioplastique est un matériau constitué principalement d'un biopolymère auquel des additifs tel que, les plastifiants, colorants, stabilisants, charge etc, sont additionnés. Autrement dit, les biopolymères présentent la matière première des bioplastiques.

Récemment, Il a été constaté que l'utilisation du terme biopolymères n'est pas uniforme, dans des ouvrages scientifiques, il réfère parfois aux polymères biodégradables [4] et à certains moments, il réfère plutôt aux polymères biodégradables et biosourcés [5]. Pour l'organisation américaine Sustainable Biomaterials Collaborative (SBC) qui promeut l'utilisation des produits biosourcés, les bioplastiques sont des plastiques dérivés à 100 % de carbone, provenant des sources renouvelables [6].

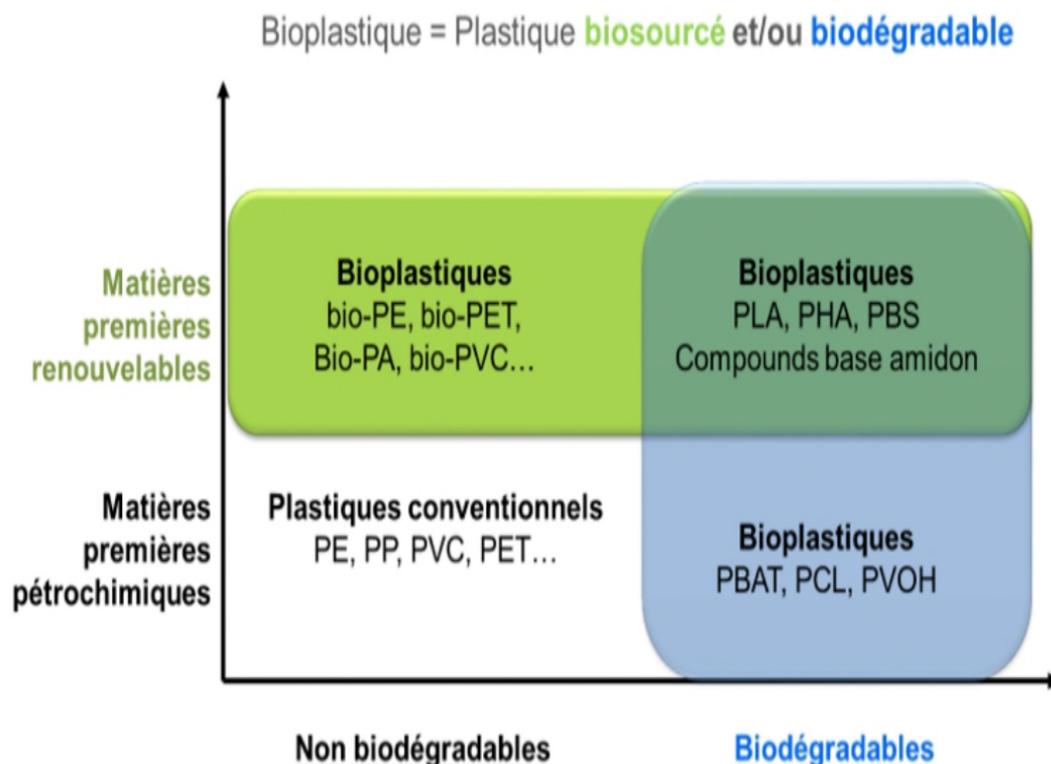
Dans ce travail, une définition plus large donnée par l'organisation « European Bioplastics», et qui suit la tendance actuelle dans l'industrie est retenue. Selon cette organisation, le terme bioplastique(biopolymère) regroupe deux réalités distinctes : l'origine de la ressource (biosourcé) et la gestion de la fin de vie (biodégradable et compostable) [7] .

## I.2. Les différents types de bioplastique

Il existe trois groupes de bioplastique :

- les plastiques biosourcés non biodégradables, tels que les plastiques traditionnels PA, bio-PE, de nouvelles matières sont en développement tel que les bio PP et le PEF
- les plastique biosourcés et biodégradables qui sont des polymères à structure innovantes: PHA PLA amidon...
- et les plastiques issus de ressources fossiles et biodégradables tels que PBAT, PCL

Les bioplastiques regroupent donc un grand nombre de matériaux qui sont soit biosourcé soit biodégradable soit des deux, c'est pour cette raison que le terme de bioplastique ne peut se suffire à lui même et qu'il convient de préciser à chaque fois que l'on utilise ce mot quel est l'origine (biosourcé ou non )et la fin de vie (biodégradable ou non )du plastique.



**Figure I.1:** Catégories des bioplastiques selon leurs biodégradabilités et leurs ressources d'origine [7]

## I.3. Biosourcé

Les bioplastiques biosourcés sont fabriqués, en partie ou en totalité, à partir de ressources biologiques renouvelables, le plus souvent végétales. Les sources de matières premières sont très variées, « On retrouve tout ce qui touche à la biomasse, à la matière organique, en particulier les amidons, les sucres et les huiles végétales », résume Stéphane

Bruzaud [1]. L'amidon et les sucres sont extraits de la pomme de terre, de la canne à sucre, de la betterave, du maïs, du blé, du riz, etc. Quant aux huiles végétales, elles peuvent provenir par exemple du tournesol, du lin, du soja, voire du palmier ou de l'olivier. Des fibres naturelles, telles que le coton, le jute, le chanvre et le bois, peuvent également être utilisées pour fabriquer des plastiques biosourcés, ainsi que des protéines provenant du monde animal, comme la caséine, les matières grasses ou la gélatine etc.

La fabrication des plastiques à partir de matières premières végétales est réalisée en utilisant soit des processus chimiques (hydrolyse, déshydratation, etc), soit des processus biotechnologiques (fermentation, extraction, etc).

Certains polymères, comme les PHA, sont ainsi produits à partir de ressources végétales par des bactéries) [2]. Les matières premières renouvelables permettrait au secteur des emballages plastiques de réduire ses émissions de carbone à la fois durant la phase d'utilisation, mais également durant sa phase de production – contribuant ainsi de manière efficace à un monde décarboné », souligne la Fondation [3].

### **I.4. Biodégradable**

La biodégradabilité des plastiques est définie par des standards et l'utilisation du terme est donc bien encadrée. Selon la norme ASTM D6400, un plastique biodégradable « Se dit d'un plastique dégradé dont la dégradation résulte de l'action de microorganismes naturellement présents dans le milieu tels que les bactéries, les mycètes ou les algues » [8]. Lorsque le processus se déroule en présence d'oxygène, les résidus de cette biodégradation sont du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), de l'eau (H<sub>2</sub>O), des composés inorganiques et de la biomasse [9]. Un point important à retenir est que le terme biodégradable est en lien avec la gestion de fin de vie du bioplastique. Il y a plusieurs mécanismes de dégradation, mais les bioplastiques biodégradables se dégradent généralement en deux phases présentées à la figure I-2 et énumérées ci-dessous [10] :

- La dégradation primaire où les chaînes moléculaires se scindent en plus petits fragments par hydrolyse ou oxydation;
- La biodégradation ultime ou l'assimilation par les microorganismes.

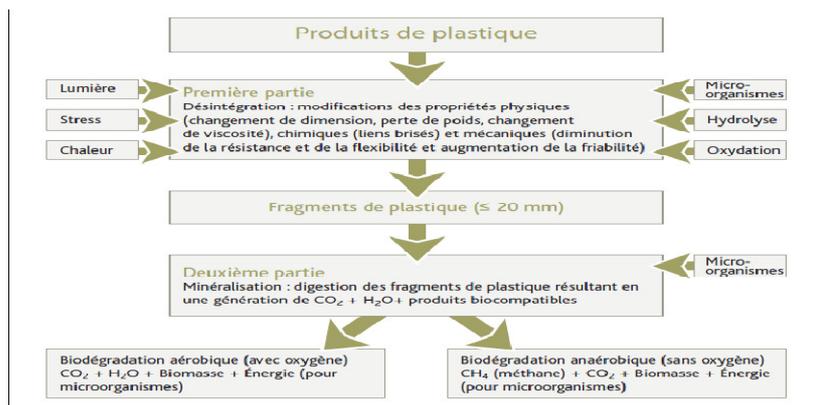


Figure I.2. Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique. [11]

## I.5.Compostable

Selon la norme ASTM D6400, un plastique compostable :« Se dit d'un plastique qui subit une dégradation par un processus biologique pendant le compostage, produisant du CO<sub>2</sub>, de l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse à un rythme comparable à celui d'autres matières compostables connues, et ne générant aucun résidu toxique, visible ou reconnaissable»[12]. Contrairement aux polymères biodégradables, les polymères compostables doivent répondre à certains critères :

- ❖ Le temps de dégradation est de 12 semaines maximum.
- ❖ Le résidu final ne doit pas contenir plus 10% de la masse initiale.
- ❖ Absence totale d'effet négatif et écotoxique sur le compost [13].

Finalement, tout comme le terme biodégradable, le terme compostable est en lien avec la gestion de fin de vie du bioplastique (biodégradabilité)

## I.6. Production mondiale des biopolymères

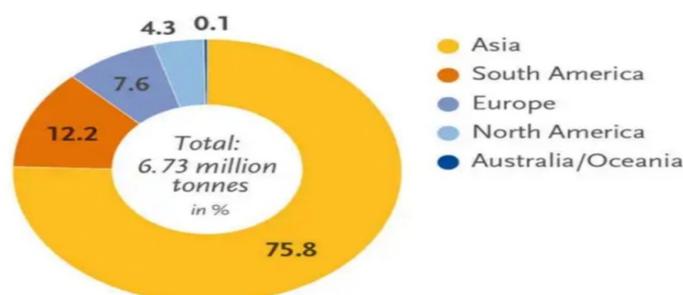
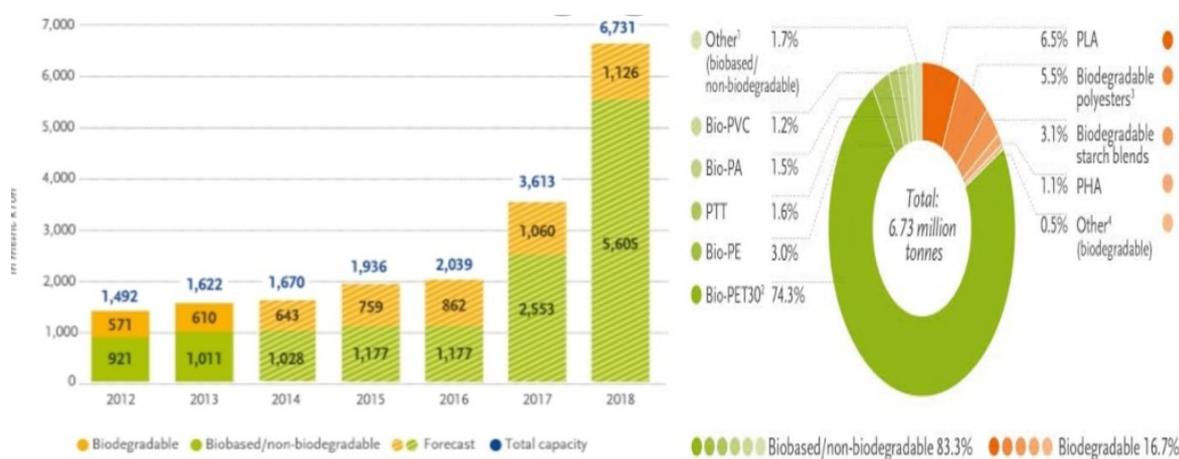


Figure. I.3 : Capacité globale de la production par région des bioplastiques en 2018 (Mt) [3].

Lors de LA 9<sup>ème</sup> conférence Européenne sur les bioplastiques (European Bioplastics Conférence) à Bruxelles, les résultats des données du marché effectuées par European Bioplastics confirment la tendance à la croissance positive de secteur mondial des bioplastiques. Le marché devrait croître de plus de 400% sur le moyen terme, a déclaré François de Bie, directeur d'European Bioplastics. Les données assemblées en coopération avec l'ifBB (institut des bioplastiques et des biocomposites ) et le Nova-insitute montrent que la capacité de production des bioplastiques devrait passer d'environ 1,6 million de tonnes en 2013 à approximativement 6,7 million de tonnes en 2018, Concernant le développement régional, la production de bioplastiques en 2018 se situe essentiellement en Asie (75,8%) le reste étant réparti entre l'Europe d'environ (8%), l'Amérique du Nord (4,3 %), l'Amérique du sud (12,2 %) et australia/oceania (0,1%).



**Figures I.4 :** Capacité globale de production des bioplastiques, 2012-2018 (Mt) [3]

Les plastiques biosourcés non-biodégradables comme le bio-PE (3%) et le bio-PET (74,3%) sont ceux qui progressent le plus, le PLA affiche la plus grosse croissance dans la catégorie des polymères biosourcés biodégradable (6,5%) [3] présenté dans la figure. I.4.

### I.7. Classification des polymères biodégradables

Les biopolymères diffèrent suivant leurs natures chimiques, leurs modes de productions ou leurs mécanismes de dégradations. En conséquence, plusieurs classifications ont été établies.

Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leurs modes de productions.

### I.7.1. Biopolymères issus d'agro-ressources

Ils se forment à l'intérieur des cellules des végétaux par des mécanismes métaboliques complexes. Il s'agit principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine...). Ces polymères sont très abondants dans la nature et leur coût reste modéré. [14]

### I.7.2. Biopolymères issus de micro-organismes

Ils sont synthétisés par fermentation de matières premières d'origines naturelles, puis excrétés ou stockés par des microorganismes.

Par la suite, se pose donc le problème de l'extraction du polymère qui rend son prix élevé et peu compétitif pour l'instant. Il s'agit principalement de la famille des poly (hydroxy alcanates) (PHA).

### I.7.3. Biopolymères issus de la biotechnologie

Ce sont des polymères dont le monomère est produit par des bactéries. Une fois le monomère extrait, le polymère est synthétisé par voie chimique classique. On citera à titre d'exemple un polymère issu de la biotechnologie, le PLA

### I.7.4. Biopolymères issus de la synthèse classique

Ils sont obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Parmi eux, On citera à titre d'exemple le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) qui est un copolymère statistique semi-cristallin.

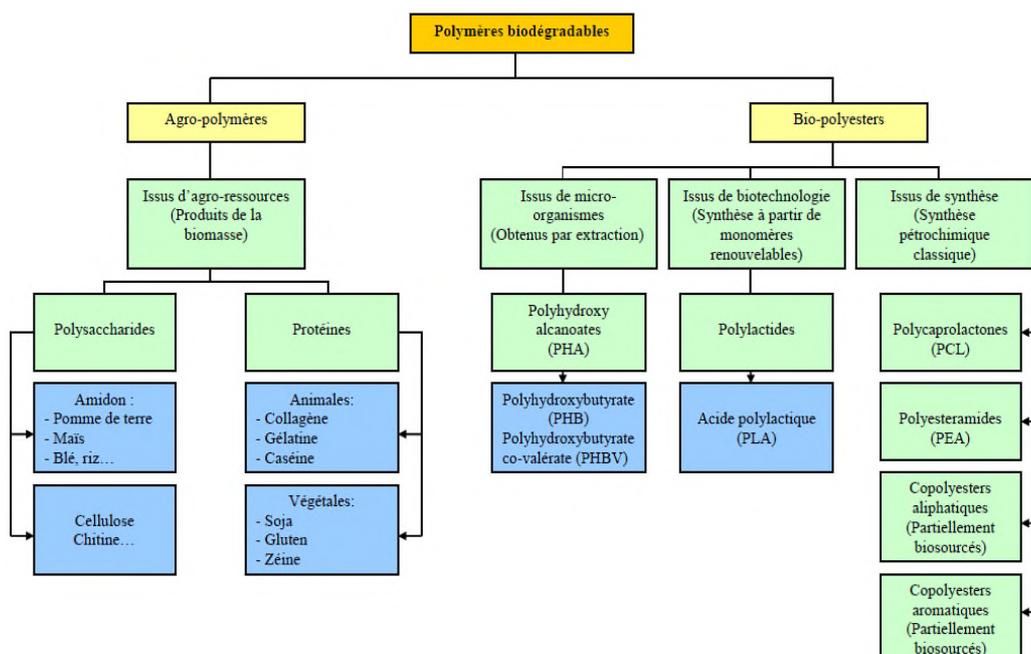
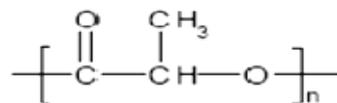


Figure I.5 : Classification des polymères biodégradables selon Averous.

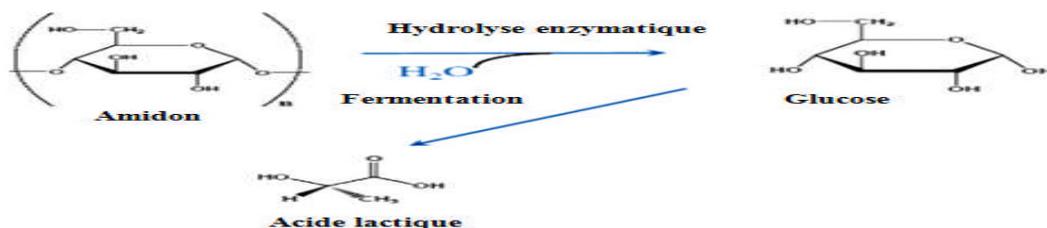
## I.8. Structure et synthèse du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, linéaire, biodégradable, thermoplastique et rigide qui peut être semi-cristallin ou totalement amorphe [15] sa structure est présentée dans la figure suivante :



**Figure I.6:** Structure chimique du PLA

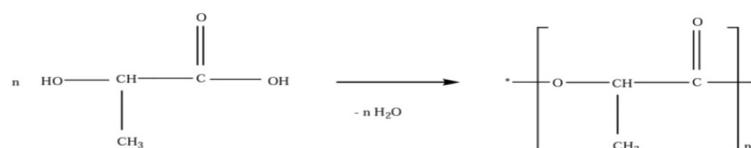
Le monomère « acide lactique » peut être synthétisé par des méthodes biologiques et chimiques. Cependant la méthode biologique est généralement préférable, elle est basée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, qui sont facilement fournis par le maïs, le sucre, la pomme de terre, et d'autres biomasses [16].



**Figure I.7:** Schéma de synthèse du monomère (l'acide lactique) par fermentation de l'amidon (méthode biologique).

Le poly (acide-lactique) peut être polymérisé par deux méthodes chimiques : [17]

- ✓ la polycondensation directe qui conduit à des polymères de faible masse molaire (oligomère) [18], une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation [19].



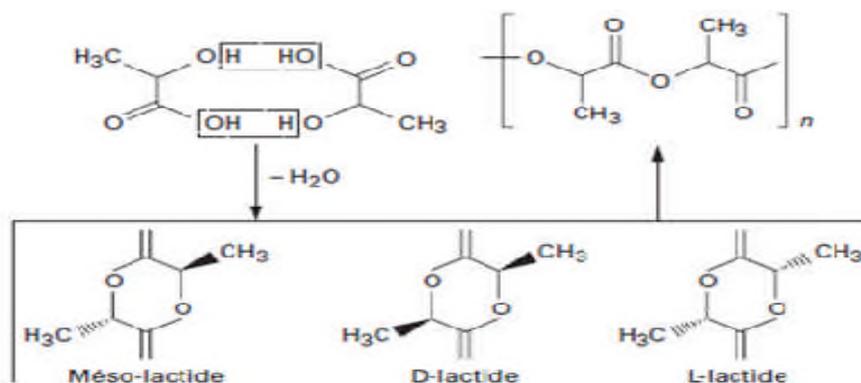
**Figure I. 8:** Polycondensation du PLA

- ✓ L'ouverture du cycle dilactonique de l'acide qui conduit à des polyesters de masse molaire élevé [18], la première étape de ce procédé consiste à produire à partir de l'acide lactique le dimère qui existe sous trois formes isomérique, le D-lactide et méso-lactide [19].



**Figure I.9:** Isomère optique du l'acide lactique

L'actide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en poly (acide-lactique) [20].



**Figure I.10:** Synthèse du polylactide [21]

### I.9. Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes [22]:

- Une rigidité importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes.

- Des propriétés barrières aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile. soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme.
- le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation

**Tableau I.1** : propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA [23].

Propriété	PLA
Densité	1.25
Température de fusion (°C)	152
Température de transition vitreuse (°C)	58
Cristanillité en (%)	0-1
Module d'Young (MPa)	2050
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 jours en compost (minéralisation en %)	100
Perméabilité à la vapeur d'eau (g.m <sup>2</sup> .jours <sup>-2</sup> ) à 25°C	172

### I.10. Domaine d'application du PLA

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à Cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

- ❖ Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leurs biodégradabilités, biocompatibilités et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets.
- ❖ Applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages.
- ❖ Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage

❖ Utilisation du PLA dans la production de nappes pour la fabrication de films de Paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires etc. [24,25].

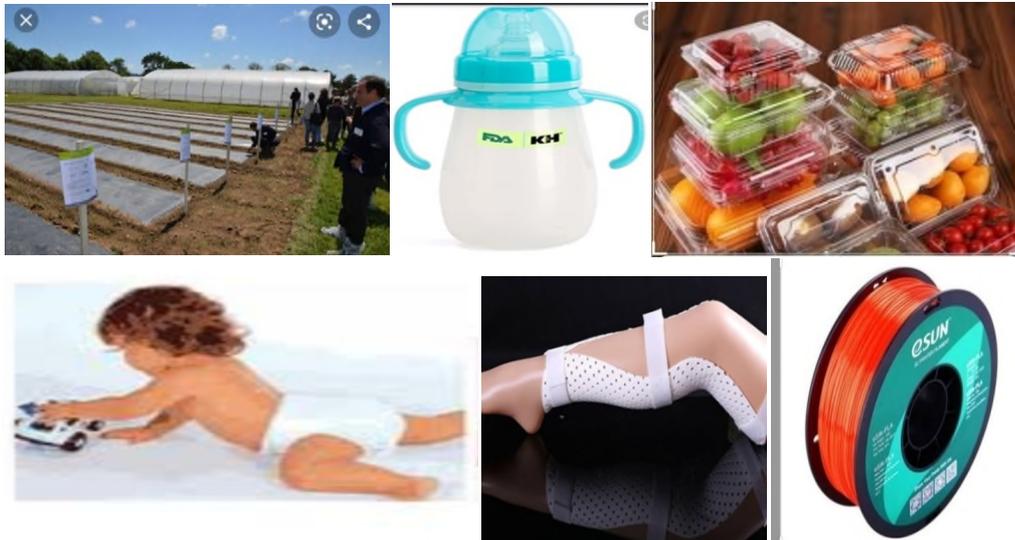


Figure I.11 : Quelques applications du PLA

### I.11. Le Poly (butylène adipate-co-téréphtalate)

La plupart des polyesters sont aliphatiques, ce qui facilite leur dégradation par des microorganismes, alors que les polyesters aromatiques montrent une résistance contre ce type de dégradation. Cependant les polyesters aliphatiques possèdent des propriétés d'usage inférieures à celles des aromatiques.

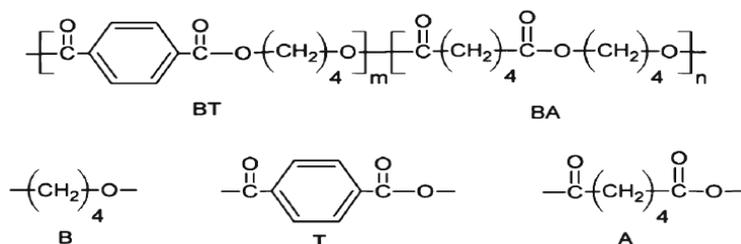
L'équipe de recherche de Dr. Muller a eu l'idée de synthétiser des monomères

Aliphatiques et aromatiques, afin de combiner les bonnes propriétés des polyesters aromatiques avec la qualité dégradable de ceux aliphatiques [26, 27]. Par la suite, plusieurs sortes de co-polyesters aliphatiques-aromatiques ont été synthétisés ; parmi eux, le poly (butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate), un biopolymère semi-cristallin, thermoplastique qui a été commercialisé pour la première fois en 1998, par la compagnie BASF sous le nom Ecoflex ®.

### I.12. structure et synthèse du PBAT

Le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) est un copolyester statistique, semi-cristallin et thermoplastique, obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Les motifs constitutifs sont le butylène adipate (BA) et le

butylène téréphtalate (BT), il est obtenu par la réaction de condensation entre le butane diol-1,4 et un mélange d'acides adipique et téréphtalique. [28,29]. Sa structure chimique est représentée par la formule suivante :



**Figure I.12.:** Structure chimique du PBAT

Witt et al 2013 ont montré que ce copolyester présente de bonnes propriétés mécaniques (il a une elongation à la rupture plus élevée comparant aux autres polyesters biodégradables). Et thermiques pour une concentration supérieure à 35 % molaire en acide téréphtalique, mais que son taux de biodégradation diminue fortement pour une concentration supérieure à 55%. Il est important de choisir le bon rapport zones aliphatiques /zones aromatiques lors de la synthèse. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35 et 55% molaire, le copolyester présente un bon compromis entre 'biodégradabilité' et propriétés d'utilisation [30]. **Tableau I.2 :** Propriétés physiques et mécaniques sont présentées dans le tableau suivant [3]

Propriétés	PBAT
Densité	1.21
Température de fusion (°C)	110-115
Température de transition vitreuse en (°C)	-30
Cristanillité en %	20-35
Module d'Young (MPa)	52
Elongation à la rupture%	+500
Contrainte à la rupture ou maximal %	9
Biodégradabilité(à 60 jours selonASTM5336)	100
Perméabilité vapeur d'eau (g.m <sup>-2</sup> .jours <sup>-1</sup> ) à 25 jours	550

### **I.13. Domaine d'application du PBAT**

Le PBAT est commercialisé comme entièrement plastique biodégradable, des applications particulières qui sont mises en évidence par les fabricants comprennent une pellicule de plastique pour l'emballage alimentaire, compostable sac en plastique, pour le jardinage et l'usage agricoles [32] et comme revêtements résistants à l'eau pour d'autres matériaux comme dans les gobelets en papier [33,34] en raison de sa grande flexibilité et sa biodégradabilité. Il est également commercialisé comme additif pour matière plastique biodégradable plus rigide pour donner de la flexibilité tout en maintenant la biodégradabilité complète du mélange final, également dans des composants dans des films antimicrobiens, ces derniers seraient utilisés dans les emballages alimentaires pour inhiber la croissance bactérienne contribuant ainsi à la conservation des produits alimentaires en toute sécurité.

## Références bibliographiques

- [1] S. Bruzaud, interview réalisée pour la rédaction de ce rapport d'information, 27 février 2019.
- [2] ADEME, Les plastiques biosourcés, Les Fiches techniques de l'ADEME, septembre 2013
- [3] European bioplastics , Institute for Bioplastics and biocomposites,Nova-institute(2014)
- [4] Smith .R, Biodegradable polymers for industrial applications: CRC Press; 2005.
- [5] Yu L. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources: John Wiley & Sons; 2009.
- [6] Á.Chávez CR, Edwards S, Moure-Eraso R, Geiser K. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. J.Cleaner Production. 2012;23:47-56.
- [7] Fact sheet-what are bioplastique? European bioplastic.2016.  
<http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (Page consultée le 01 décembre 2016).
- [8] American Society for Testing and Materials (ASTM) (2012). Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. West Conshohocken, ASTM International, 3p. (D6400-12).
- [9] Recyc-Québec (2007). Avis sur les sacs d'emplettes-Évaluation de leur impact environnemental. In Recyc-Québec. Site de Recyc-Québec, [En ligne].  
<http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/MICI/Avis-SacsEmplettes-RQ-2007.pdf> (Page consultée le 31 juillet 2012).
- [10] Biodegradable polymers for industrial applications. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 531p. Smith, R. (2005).
- [11] Avis sur les sacs d'emplettes-Évaluation de leur impact environnemental. In Recyc-Québec. Recyc-Québec (2007).

<http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/MICI/Avis-SacsEmplettes-RQ-2007.pdf> (Page consultée le 31 juillet 2012).

[12] Taillefer S, Gervais H. «Avis sur les sacs d'emplatte: Evaluation de leur impact environmental». RECYC-QEBEC. Novembre 2007.<http://www.RECYC-QEBEC.gouv.qc.ca>

[13] Emballages compostables et matériaux plastiques dits « Biodégradables » issus de ressources renouvelables. Conseil National de l'Emballage. PARIS. Octobre 2009.

[14]. Claire Cerclé, mémoire de maîtrise en sciences appliquées, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, université de Montréal, (10/2009)

[15]. A.P. Gupta, V. Kumar, European Polymer Journal, 43, 4053, 2007.

[16]. M. Wautelet et coll., « Les nanotechnologies », Edition DUNOD, Paris, 2003.

[17]. A. Bergeret, « Quel avenir pour les bioplastiques », Ecole des Mines d'Algès Centre des Matériaux de Grande Diffusion Responsable du Pôle «Matériaux Polymères Avancés», 2011.

[18]. D. Garlotta, J. Polymers and the Environment, 9, 2002.

[19]. A. Copinet, « La biodégradabilité : l'exemple des polymères », Université de Reims, 2008.

[20]. S. Jacobsen, PH. Degee, G. Fritz, PH. Dubois, R. Jerome, Polymer Engineering and Science, 39, 1999.

[21]. P. Chomon, Techniques de l'Ingénieur, « Emballages plastiques souples et semi rigides», AG 6 132.

[22]. J. WERTZ, « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », 2011.

[23]. A. P. Gupta, V. Kumar, European Polymer J, 43, 4053, 2007.

[24] Dimitriu S., Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, 1998.

- [25] Fritz H.G., Seidenstücker T., Bölz U., Juza M., Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials, 1994.
- [26] Müller R-J, Witt U, Rantze E, Deckwer W-D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polymer Degradation and Stability*. 1998;59:203-8.
- [27] Witt U, Müller R-J, Deckwer W-D. Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. *Journal of environmental polymer degradation*. 1997;5:81-9.
- [28] F. Démé, E. Peuvrel-Disdier et B. Vergnes, *Rhéologie*, 19, 31-39, 2011.
- [29] S. Fodil, les biomatériaux, Pôle Européen Plasturgie, 29/10/2008.
- [30] Z. Saadi thèse doctorat, « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation-Etude de l'écotoxicité de ces polymères », université du Maine, 2008.
- [31] A. Bergeret, « Quel avenir pour les bioplastiques », Ecole des Mines d'Algès Centre des Matériaux de Grande Diffusion Responsable du Pôle «Matériaux Polymères Avancés»,2011.
- [32] Briassoulis D. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *Journal of Polymers and the Environment*. 2004;12:65-81.
- [33] Yamamoto M, Witt U, Skupin G, Beimborn D, Müller RJ. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters:“Ecoflex®”. *Biopolymers Online*. 2005.
- [34] Siegenthaler K, Künkel A, Skupin G, Yamamoto M. Ecoflex® and Ecovio®:, performance-enabling plastics. *Synthetic biodegradable polymers*: Springer; 2011. p. 91-136.

# Chapitre 2 : Etude de la miscibilité des mélanges polymères

### Introduction

L'étude et l'amélioration des propriétés physiques des matériaux à base de polymères constituent ces dernières décennies, un domaine qui d'un intérêt croissant sur le plan industriel que sous l'aspect fondamental. L'approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques physiques différentes en vue d'obtenir un matériau aux propriétés requises.

La plupart des polymères de natures chimiques différentes sont incompatibles et leurs mélanges se présentent sous forme bi-phasique. De point de vue thermodynamique explicité par la loi de Flory-Huggins qui donne l'expression la plus simple de l'énergie libre d'excès, seul les couples de polymères à enthalpie de mélange négative se mélangent [1].

L'intérêt suscité par cette classe de matériaux tient non seulement à la facilité de leurs élaborations, mais aussi au fait qu'il est possible de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément. Toutefois, comme la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, l'ajout d'un comptabilisant est une nécessité [2].

### II.1.Définition

Le terme miscibilité est attribué aux mélanges physiques préparés en solution ou à l'état fondu d'au moins deux polymères et/ou copolymères, généralement de nature chimique différente et correspond à la solubilité dans le cas des petites molécules. Cette miscibilité est le résultat des interactions qui existent au sein d'un mélange, généralement de type liaison hydrogène [3]. L'apparition d'une seule phase à l'échelle microscopique à l'issue d'un mélange, est une indication de la miscibilité de ces constituants. Cependant, l'obtention d'une morphologie poly-phasique est une conséquence d'un mélange dit, non miscible. Il convient d'utiliser le terme compatibilité à l'échelle macroscopique pour un mélange, car ce type de mélanges peut être le siège d'une séparation de phase microscopique [4].

### II-2-Les différents mélanges de polymères

Il est possible de classer les mélanges de polymères en trois catégories :

- **Mélange miscible** : Système comportant une seule phase à l'échelle moléculaire en toute proportion, et ayant des propriétés intermédiaires à celle des constituants purs

[5]. Dans ce cas, l'évolution d'une propriété suit la loi des mélanges. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles et capables de former une seule phase dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition, comme les mélanges polystyrène/poly oxyde de phénylène (PS/PPO) et polychlorure de vinyle/poly caprolactone (PVC/PCL).

- **Mélange non miscible** : Ce type de mélanges est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique [5]. Cette incompatibilité est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange polychlorure de vinyle/polyéthylène (PVC/PE), soit à la masse molaire relative très élevée. Par conséquent, ces mélanges sont caractérisés par une structure poly-phasique composée de grosses Particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interracial, une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [6].

- **Mélange partiellement miscible** : C'est quand la miscibilité des mélanges Correspond à certaines compositions seulement [7]. On peut citer à titre d'exemple les mélanges à base de polystyrène et de polycarbonate (PS/PC) [8].

### II.3. Thermodynamique des mélanges de polymères

La performance des mélanges de polymères repose sur les propriétés des composants polymères, ainsi que la façon dont ils sont agencés dans l'espace. L'organisation spatiale est contrôlée par la thermodynamique et la morphologie. Le mot «thermodynamique» amène inmanquablement à l'esprit « miscibilité » [9]. Toutefois, la thermodynamique a une utilisation plus large pour les praticiens de la science des polymères et des technologies que pour la prévision de la miscibilité. La détermination des propriétés thermodynamiques tels que le diagramme de phase de Flory-Huggins ou le paramètre d'interaction binaire,  $\chi_{12}$  est difficile. Les difficultés proviennent de la viscosité élevée d'espèces macromoléculaires, de diffusion ainsi lente vers l'équilibre, de la production de chaleur lors du mélange et des risques de dégradation.

L'enthalpie libre d'un mélange de deux polymères dissemblables (1) et (2) est donnée par la relation suivante:

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

Où  $\Delta G_m$  est l'énergie libre de mélange,  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de mélange (chaleur de mélange) et  $\Delta S_m$  est l'entropie de mélange.

La miscibilité se produit pour des valeurs de  $\Delta G_m$  négatives ( $\Delta G_m < 0$ ) qui est une condition nécessaire.

#### II.4. Théorie du Florey Huggins

La théorie la plus pertinente pour la modélisation de l'énergie libre des mélanges binaires de polymères est la théorie de Flory-Huggins. Cette théorie est obtenue indépendamment par Flory et Huggins et se présente sous la forme suivante [9] :

$$\Delta G_m = k_b T \left( \left( \frac{\phi_1}{N_1} \right) \ln \phi_1 + \left( \frac{\phi_2}{N_2} \right) \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right)$$

Où  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont respectivement la fraction volumique du polymère 1 et 2;  $\chi_{12}$  est le paramètre d'interaction de Flory, un nombre sans dimension qui caractérise l'interaction effective entre une espèce 1 et une espèce 2; T est la température à laquelle se trouve le mélange. [10]

#### II-5- Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être conduite généralement selon deux voies [11, 12] :

- Le mélange à l'état fondu ;
- Le mélange en solution.

##### II.5.1. Mélange à l'état fondu

C'est une technique largement employée dans l'industrie afin d'obtenir des nouveaux matériaux plus performants [13]. Dans ce type de mélangeage (malaxage), la température du 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 [14].

##### II.5.2. Mélange en solution

Ce procédé exploite la capacité des différents constituants (polymères) d'être soluble dans un solvant commun [14]. La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant appelé précipitant [12].

#### II.6. Morphologie des mélanges polymères hétérogènes (non-miscible)

L'aspect le plus important d'un mélange de polymères immiscibles est sa morphologie, générée lors de son élaboration. Elle se caractérise par une structure multiphasée, due à l'absence d'interactions favorables entre les chaînes macromoléculaires formant le mélange.

Les principales raisons de la génération d'une morphologie hétérogène sont [15] :

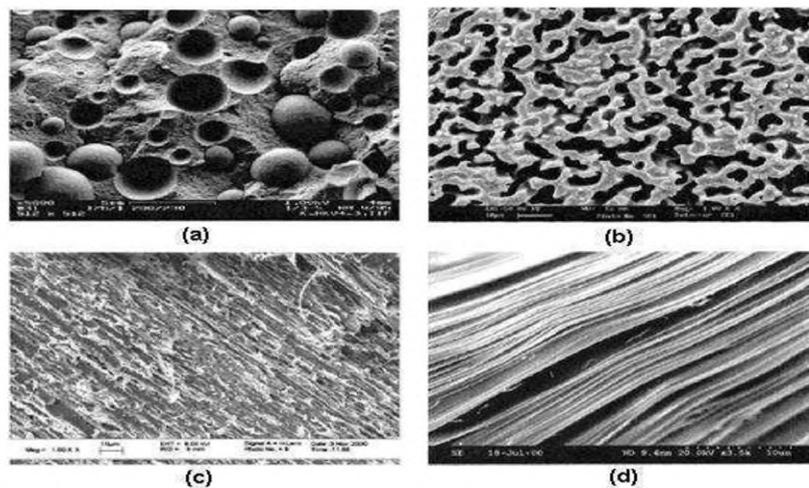
Les polymères de polarité différente formant les phases de séparation au niveau de l'interface, se rejettent mutuellement (enthalpie libre positive), donnant une interface fragile qui ne peut pas résister aux contraintes.

- Les polymères qui se cristallisent immédiatement formant une phase séparatrice, qui est rarement miscible avec le second polymère.
- Les polymères ayant des poids moléculaires élevés se démêlent avec difficultés, et ne peuvent pas se mélanger intimement (faible entropie).

### II.6.1. Types de morphologies

De nombreuses morphologies peuvent résulter lors de la mise en œuvre d'un mélange non miscible ; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, leurs composition, la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur / épaisseur). Les morphologies typiques souvent rencontrées, sont de structures nodulaires, lamellaires ou co-continues [16] (figure II-1).

Ces différentes morphologies peuvent avoir des applications ciblées; la structure nodulaire (la plus couramment rencontrée) confère au matériau une bonne résistance à l'impact [17], alors que la structure co-continue sera plutôt utilisée pour des applications nécessitant de bonnes propriétés de conduction [18]. Une structure lamellaire peut quant à elle améliorer les propriétés barrières [19].



**Figure II.1:** Illustration des différents types de morphologie de mélange immiscible :(a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [20].

## II.6.2. Paramètre influençant la morphologie du mélange

La morphologie d'un mélange de polymères est influencée par différents paramètres :

- **les propriétés intrinsèques des polymères** : la composition des mélanges, le rapport des viscosités, etc.
- **les conditions de mise en œuvre** : le temps de résidence dans l'extrudeuse, l'intensité de mélange (cisaillement)...

### II.6.2.1. Effet de la composition [16]

La morphologie finale étant un équilibre entre déformation, rupture et coalescence de nodules, diverses morphologies sont obtenues en faisant varier la composition. On distingue deux classes majeures :

- Pour de faibles pourcentages des polymères, la phase minoritaire est dispersée sous forme de nodules dans la matrice ; pour de très faibles taux (quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte. La morphologie alors obtenue est en général peu sensible à la coalescence.
- Pour des pourcentages élevés, la phase dispersée passe d'un état nodulaire à une structure co-continue. Il est possible par coalescence et déformation que les nodules deviennent des fibrilles. En augmentant le taux de la phase dispersée, le nombre de nodules augmente, la taille des nodules augmente aussi par coalescence.

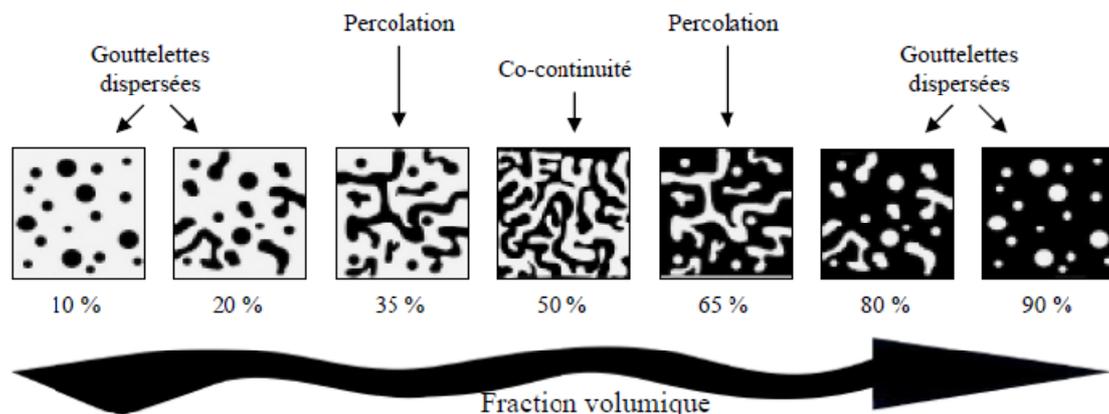


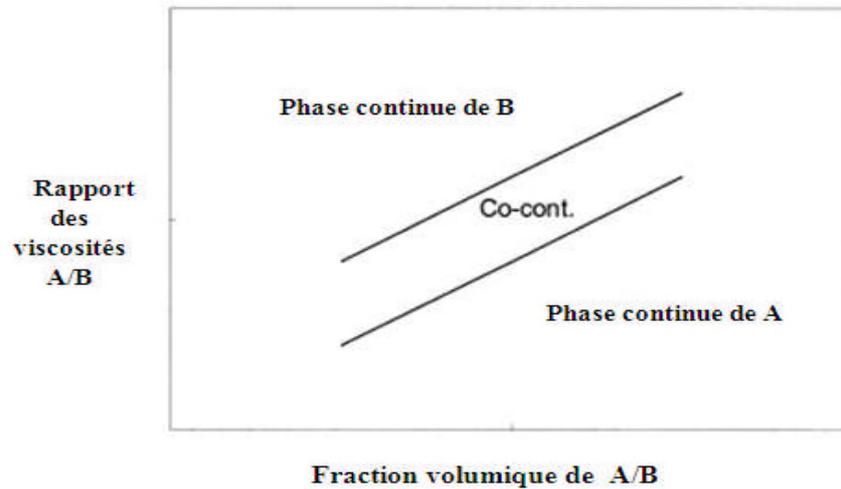
Figure. II.2: Evolution de la morphologie en fonction de la composition [21].

### II.6.2.2. Effet du rapport de viscosités

Le rapport de viscosités des composants est un paramètre important dans la morphologie finale du mélange. Généralement, si le composant minoritaire a une viscosité plus faible que celle du constituant majoritaire, alors il sera dispersé finement et uniformément. Inversement,

le composant minoritaire sera dispersé grossièrement si sa viscosité est supérieure à celle du composant majoritaire [22].

Au point d'inversion de phases, la morphologie passe d'un état de dispersion de la phase A dans la matrice B à une dispersion de la phase B dans la matrice A [23].



**Figure .II.3** : Effet du rapport des viscosités et de la concentration sur la morphologie du mélange [22].

### II.6.2.3. Procédé et paramètres de mise en œuvre

La taille de la phase dispersée est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement appliquée. Une augmentation importante de la vitesse de cisaillement entraîne un temps de contact plus limité entre les nodules ainsi qu'une diminution du phénomène de coalescence, donc des inclusions plus fines.

La température elle aussi, peut avoir des effets variables sur la morphologie des mélanges. Une augmentation de dimensions des nodules est observée avec la croissance de la température pour un mélange en nylon/EP (éthylène-propylène), ceci s'explique par une diminution de la viscosité de la matrice à températures élevées [24].

Le temps de mélange influence peu l'établissement de la morphologie. Après 1 à 2 minutes de mélange, la morphologie est établie de manière stable par l'équilibre désintégration-coalescence et il y a généralement peu de changement de taille et forme de structure et cela aussi bien pour les mélangeurs internes que l'extrusion bi-vis [25].

Dans la même direction, l'unité de mélange (mélangeur interne ou l'extrusion bi-vis) affecte peu la morphologie [26].

## II.7.Comptabilisation

La Comptabilisation des mélanges de polymères non miscibles est un procédé souvent utilisé, dans le but d'améliorer l'adhésion interracial et les différentes propriétés de ces mélanges. Les comptabilisant souvent utilisés sont des espèces macromoléculaires présentant une activité interracial dans les mélanges de polymères, permettant ainsi de générer une morphologie plus fine et de la stabiliser [20].

Dans une étude réalisée sur un mélange polypropylène/polyamide (PP/PA), un comptabilisant de type polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé. La comptabilisation du mélange se fait par formation in situ de copolymères greffés résultant de la réaction entre l'anhydride ou/et le groupement carboxyle PP-g-MA avec la fonction amine du PA. Lors du mélange, le stabilisant PP-g-MA se place à l'interface des phases, et agisse de trois manières différentes :

- Il diminue l'énergie interfaciale,
- Il stabilise la morphologie et évite la coalescence des domaines dispersés,
- Il augmente l'adhésion entre les phases à l'état solide,

Autre que les copolymères à bloc, des particules minérales peuvent également être employées pour comptabiliser des mélanges de polymères incompatibles [27-28].

## II .8.Mélange PBAT/ PLA

Le poly (acide lactique) (PLA) et le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT), ayant des propriétés complémentaires, leur mélange est particulièrement intéressant. Les mélanges PBAT/PLA ont fait l'objet de plusieurs durant ces dix dernières années [29, 30-31]. En 2006, Jiang et al [32] ont réalisé une étude sur les mélanges PBAT/PLA, préparés à des compositions variantes en PBAT (5, 10, 15 et 20% en masse). Les résultats obtenus par la rhéologie ont montré que la viscosité et l'élasticité du mélange PBAT/PLA augmentent suivant la composition de PBAT. La microscopie électronique à balayage a affiché que le PBAT se trouve dispersé dans la matrice PLA. L'immiscibilité de ce mélange a été confirmé par les deux analyses DMA et DSC, qui ont enregistré deux températures de transition vitreuse (celle du PLA et celle qui correspond au PBAT). L'année d'après, Lee et al [32] ont mené une étude Sur l'effet de l'ultrason sur les propriétés du mélange biodégradable PLA/PBAT. Le mélange 50/50, étant le plus incompatible, a été choisi pour cette étude. Les résultats obtenus par MEB ont montré une diminution dans la taille des nodules de la phase dispersée PBAT après le traitement par sonification. L'amélioration de l'adhésion interfaciale

entre les deux phases PLA et PBAT a conduit à des propriétés rhéologiques et mécaniques meilleures. D'autres travaux ont été effectués par Gu et al [33] sur le comportement rhéologique et par Yamamura et al [34] sur l'évolution des propriétés de compression de ces mélanges PBAT/PLA. Il a été constaté que les limites viscoélastiques linéaires des systèmes PBAT/PLA sont plus petites comparé au PLA seul et aux faibles fréquences, les modules élastiques ( $G'$ ) des mélanges augmentent avec l'augmentation de la teneur en PBAT. Concernant les propriétés mécaniques sous compression statique, le module d'Young et le taux d'élasticité du mélange PLA/PBAT ont été inférieurs à celui du PLA pur. Cependant, la contrainte maximale est deux fois plus grande que celle du PLA.

Dans le but d'augmenter le taux de miscibilité et d'améliorer d'avantage les propriétés des mélanges PLA/PBAT, des comptabilisants de différents natures ont été introduit dans ce mélange; tel que : amidon thermoplastique [35], titanate de tétra-butyle [36], Époxy multifonctionnel [37, 38] etc, d'autres chercheurs ont préféré d'utiliser des nanocharges argileuses [39, 40] tel que la C30B dans le mélange, La microscopie électronique à balayage à affiché une diminution dans la taille des nodules de la phase dispersée en présence de cette nanocharge cette dernière est localisée à l'interface PBAT/ PLA, ce qui a peut-être la cause de la diminution de la taille des nodules.

### **II.9. Méthodes d'étude de la miscibilité**

Il existe quelques critères simples pour discuter de la compatibilité ou de l'incompatibilité des mélanges. L'observation visuelle simple de l'opacité d'un film peut être révélatrice de la présence d'hétérogénéité [41].

Toutefois, l'existence d'une seule phase à l'échelle macroscopique ne peut être une preuve de compatibilité que si les indices de réfraction des deux polymères sont très différents [41]. Ainsi, pour caractériser un mélange de polymères, il convient d'utiliser d'autres techniques qui permettent de déterminer le degré de compatibilité.

La microscopie électronique et la variation de la température de transition vitreuse des mélanges polymères sont largement utilisées afin d'évaluer leurs degré de compatibilité [42].

### **II .10.Technique d'analyse de la miscibilité**

#### **II.10.1.Microscopie électronique à balayage (MEB)**

**Fonctionnalité :** Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons

avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et forment un volume d'interaction appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. [43]



**Figure II.4 :** Le microscope électronique à balayage JEOL JMS 6460 LV. V.1.2.

### II.10.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

**Fonctionnalité :** La DSC mesure le flux de chaleur entre l'échantillon et une référence dans le four. La technique consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et un creuset de référence au cours d'un échauffement programmé. Cette différence de température est proportionnelle à :

- La variation d'enthalpie.
- La capacité calorifique de l'échantillon.
- La résistance thermique entre les sondes de température de l'échantillon et de la référence.

[44]



**Figure II.5:** L'appareil de DSC METTLER TOLEDO DSC 822e.

### II.10.3.L'analyse thermogravimétrie (ATG)

**Fonctionnalité:** Cette méthode permet de voir l'effet de la nanocharge sur la stabilité thermique des matrices vierges, L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine accrochée à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à un maximum de 600°C, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.[44,45]



**Figure II.6** .La thermogravimétrie ATG

La stabilité thermique du PBAT, du PLA, de mélanges binaires de différentes compositions et des différents nanocomposites élaborés a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique ATG.

### Références bibliographiques

- [1] R. Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, Institut français de pétrole, Matériaux, 2002.
- [2] L.A.Utracki, Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology, Hanser P
- [3] L.Mascia, Thermoplastics materials engineering, 2ème Edition, 1989
- [4] D.W. Fox, Science and Engineering, 3, 1985.
- [5] G. Solene, thèse de doctorat, étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables, université Blaise Pascal, 1989 M. Régis (2008) publishers.
- [6] E. schwach thèse doctorat« étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié» université de Reims France 2014.
- [7] General Motor [www.gm.com/company/gmability/adv\\_tech/100 news/nanocomposites 012704. html](http://www.gm.com/company/gmability/adv_tech/100_news/nanocomposites_012704.html).
- [8] P. Feuilleley, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture)
- [9] H. BEWA, « Matériaux polymères biodégradables et applications » juin.2006.
- [10]: N. E. Suyatma, Thèse de doctorat, « Développement de films biodégradables à BASE de chitosane: Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la Compatibilisation», UNIVERSITE DE REIMS, juin 2006.
- [11]. M. Nobelen, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, 2006.
- [12]. M. Fontanille, J-P. Vairon, Techniques de l'Ingénieur, A 3040-4, 1996.
- [13]. D. Ramiro, G. Gabriel, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, Polymer, 42, 7831,2001.
- [14]. M. Fontanille, Y. Gnanou, Techniques de l'Ingénieur, A 3042, 2002. 617, 2013.UNIVERSITE DE REIMS, juin 2006.

- [15]. R. D. Deanin, M. A. Manion, C-H. Chuang, K.N. Tejeswi, in Hand Book of Polyfins, Edition Marcel Dekker, Neuw York Basel, 633, 2000.
- [16]. B. Favis, in polymer Blends: Formulation, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall  
New York: Wiley-Interscience, 1, 501, 2000.
- [17]. S. Wu, Polymer, 26, 1855, 1985.
- [18]. A.G.C. Machiels, K.F.J. Denys, J.V. Dam, A.P. De Boer, Polymer Engineering and Science, 37, 59, 1997.
- [19]. H. Verhooght, C.R.J. Willems, J.V. Dam, A.P. De Boer, Polymer Engineering and Science, 34, 453, 1997.
- [20] Koning C, Van Duin M, Pagnouille C, Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. Progress in Polymer Science. 1998;23:707-57.
- [21] KALLEL TK. Etude de mélanges PE/PS Contribution au recyclage: INSA Lyon; 2003.
- [22]. J.P.F. Inberg, R.J. Gaymans, Polymer, 43, 2425, 2002.
- [23]. G.I. Taylor, Proceeding-Royal Society (London), A416, 501, 1934.
- [24]. C. Harrats, S. Thomas, G. Groeninckx, Phase Morphology and Interfaces, Taylor and Francis, 2006.
- [25]. M.A. Huneault, Z.H. Shi, L.A. Utracki, Polymer Engineering and Science, 35,115, 1995.
- [26]. U. Sundararaj, C. W. Macosko, R.J. Rolando, Polymer, 32, 1814, 1992.
- [27] Dedecker .K, Groeninckx. G, Inoue .T. Reactive compatibilization of A/ (B/C) polymer blends. Part 3. Quantitative analysis of the interfacial thickness and the interfacial reaction. Polymer. 1998;39:5001-10.
- [28] George .SC, Ninan K, Groeninckx G, Thomas S. Styrene–butadiene rubber/natural rubber blends: morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties. Journal of applied polymer science. 2000;78:1280-303.
- [29] Taillefer S, Gervais H. «Avis sur les sacs d'emplatte: Evaluation de leur impact Environnemental». RECYC-QEBEC. Novembre 2007.

- [30] Jiang L, Wolcott MP, Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*. 2006;7:199-207.
- [31] Dil EJ, Carreau P, Favis BD. Morphology, miscibility and continuity development in poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer*. 2015;68:202-12.
- [32] Lee S, Lee Y, Lee JW. Effect of ultrasound on the properties of biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Macromolecular research*. 2007; 15:44-50.
- [33] Gu S-Y, Zhang K, Ren J, Zhan H. Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-terephthalate) blends. *Carbohydrate polymers*. 2008;74:79-85.
- [34] Yamamura T, Omiya M, Sakai T, Viot P. Evaluation of compressive properties of PLA/PBAT polymer blends. *Proceedings of the Asian Pacific Conference for Materials and Mechanics 2009*.
- [35] Ren J, Fu H, Ren T, Yuan W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-coterephthalate). *Carbohydrate polymers*. 2009;77:576-82.
- [36] Les bioplastiques en mouvement.pdf. Cluster Plastiwin, 2012.
- [37] Al-Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97:1898-914.
- [38] Arruda LC, Magaton M, Bretas RES, Ueki MM. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing*. 2015;43:27-37.
- [39] Shahlari M, Lee S. Mechanical and morphological properties of poly (butylene adipateco- terephthalate) and poly (lactic acid) blended with organically modified silicate layers. *Polymer Engineering & Science*. 2012;52:1420-8.
- [40] Dil EJ, Favis BD. Localization of micro-and nano-silica particles in heterophase poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer*. 2015;76:295-306.

- [41] S. Lin, Weinan Guo, Chunyin Chen, Jianli Ma ET Biaobing Wang, *Materials and Design*, 36, 604–608, 2012
- [42] N. Suyatma, Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne-Ardenne, 2006.
- [43]: R. Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, institut français de pétrole, *Matériaux*, (2002)
- [44]: Qingkai Meng, Marie-Claude Heuzey et Pierre J. Carreau, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2010-2020, (2012), Parakalan Krishnamachari et al, *Environmental Science and Technology*, 7, (2007)
- [45]: Yan Zhu, Hai-yun MA, Li-fang TONG et Zheng-ping FANG, *J. Zhejiang Univ Sci A*, 9(11), 1614-1620, (2008)

Chapitre 3 :  
nanocomposites  
(polymères/oxyde de  
graphène)

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les matériaux nanocomposites à base de l'oxyde de graphène en mettant en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau.

L'utilisation de l'oxyde de graphène comme renfort (nanocharge) pour les matrices polymères et ses techniques d'obtention seront également présentées dans ce chapitre.

### **III-1-Les matériaux composites**

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément.

Ils sont composés d'une matrice organique-polymère thermodurcissable ou thermoplastique et d'une structure de renfort pouvant se présenter sous forme de particules, de fibres courtes, longues ou continues. Les renforts les plus couramment utilisés sont les fibres, généralement de verre, de carbone ou d'aramide.

Suivant les caractéristiques de la matrice et des renforts, on distingue généralement deux grandes familles : les composites de grande diffusion, qui occupent une large part du marché et les composites à hautes performances. Ces derniers, généralement renforcés de fibres continues de carbone ou d'aramide, sont réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée : aéronautique, médical, sports et loisirs. [1-2]

### **III-2-Les nanocomposites**

#### **III-2-1-Définition**

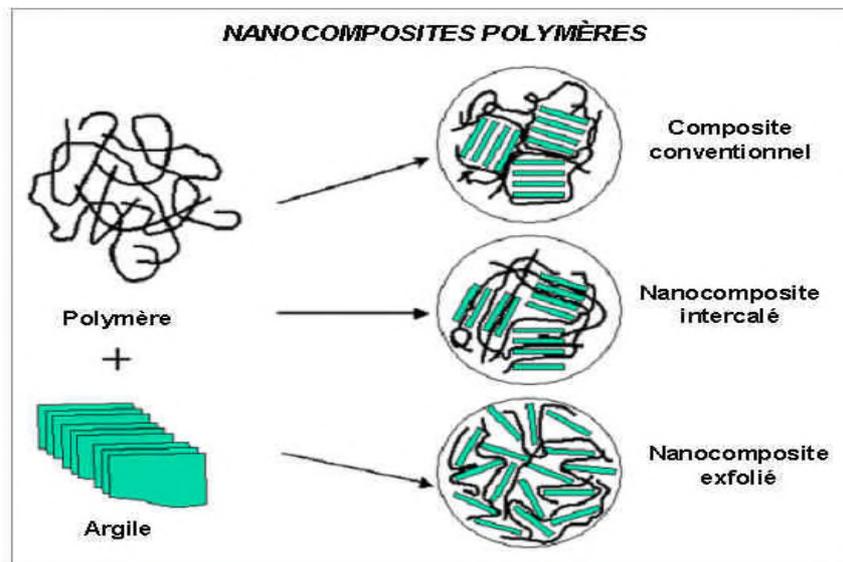
Un nanocomposite est constitué de deux éléments: des charges de tailles nanométriques (10-9nm) jouant le rôle de renfort (phase discontinue) et un polymère jouant le rôle de matrice (phase continue). Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites, le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère, fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, thermiques et mécaniques. [3]

Il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes [4] :

**Les nanocomposites conventionnels** (micro composites), dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries inter foliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice.

**Les nanocomposites intercalés**, dans lesquels la distance inter foliaire a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Å°.

**Les nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice.



**Figure III-1** : Différentes classes de nanocomposites suivant l'état de dispersion [5].

### III-2-2-Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Il existe 03 différentes voies d'élaboration des nanocomposites :

#### III-2.2.1. Polymérisation in-situ

Cette technique consiste en générale à l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les feuillets. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance inter-lamellaire et une certaine exfoliation à la fin de la polymérisation. [6]

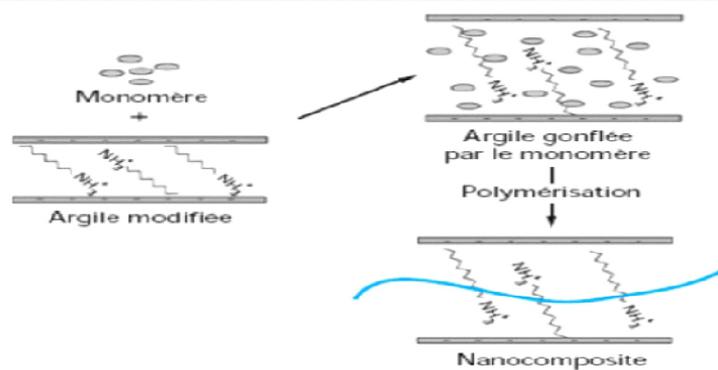


Figure III-2 : Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ

### III-2.2.2. Mélange en solution

Dans ce procédé, le polymère (le pré-polymère) et la nanocharge sont dissous dans un même solvant. Quand les deux solutions polymère et nanocharge sont mélangées, les chaînes polymères s'intercalent entre les feuillets de la nanocharge [7-8].

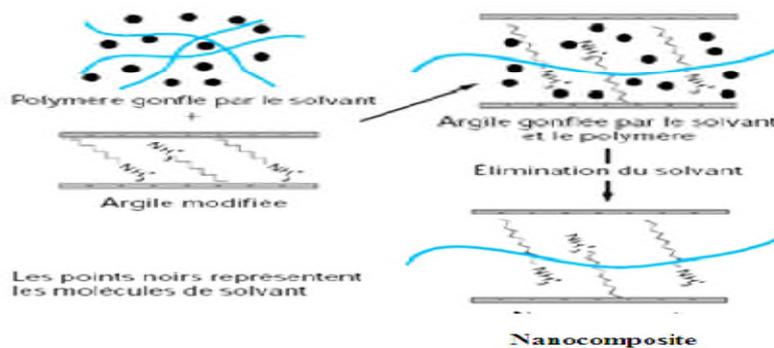
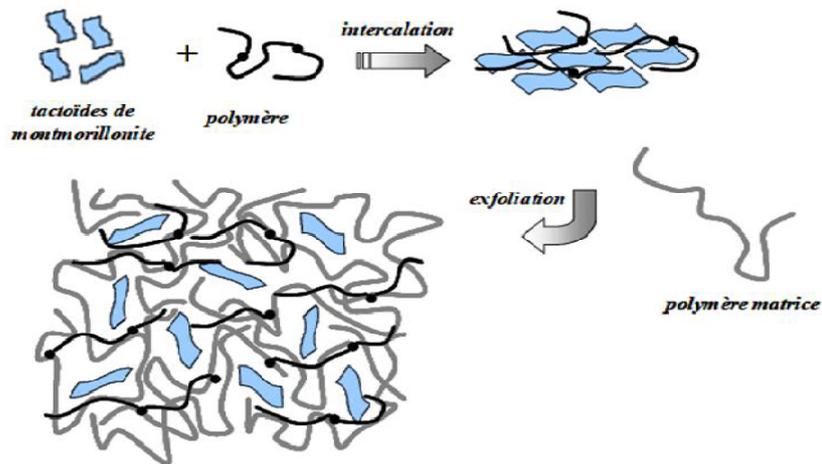


Figure II.3 : Elaboration de nanocomposites par voie solvant.

### III-2.2.3. Préparation à l'état fondu

Contrairement au cas précédent, ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993 [9]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non dans un mélangeur de type extrudeuse.

Cette méthode exige des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice polymère et l'argile pour former un nanocomposite intercalé ou exfolié.



**Figure III-4 :** Technique de polymérisation à l'état fondu.

Il est très connu que les nanocomposites à base des nanocharges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel. La petite taille de cette phase conduit à des propriétés uniques. En raison de la taille nanométrique de la phase de renfort, l'interface est significativement plus élevée que dans les composites classiques parmi ces nanocharges on cite à titre d'exemple l'oxyde de graphène obtenu à partir du graphite

### III-3-Historique du graphène

Le graphène est un nouveau matériau qui a été isolé expérimentalement pour la première fois en 2004 par André Geim et Kanstantine Novoslov par exfoliation mécanique, en isolant des feuillets de graphène à partir de graphite massif grâce à un ruban adhésif. La répétition de l'opération permet d'obtenir du graphite de plus en plus fin, jusqu'à l'obtention de graphène monocouche [17], sa découverte a déclenché un énorme intérêt de la recherche scientifique sur le plan fondamental et appliqué.

### III-4-Le graphite

Le graphite est l'un des deux minéraux naturels composés uniquement de l'élément carbone (C), l'autre étant diamant. Le graphite a une structure hexagonale compacte entièrement basée sur l'élément de carbone, formé de milliard de couches empilées d'environ 3,36 Å le long de la direction de leur normale, ces feuillets sont liés entre elles par des liaisons faibles de type Vander Wals, toutes ces propriétés physiques sont anisotropes, en particulier, la conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire. [10-11]

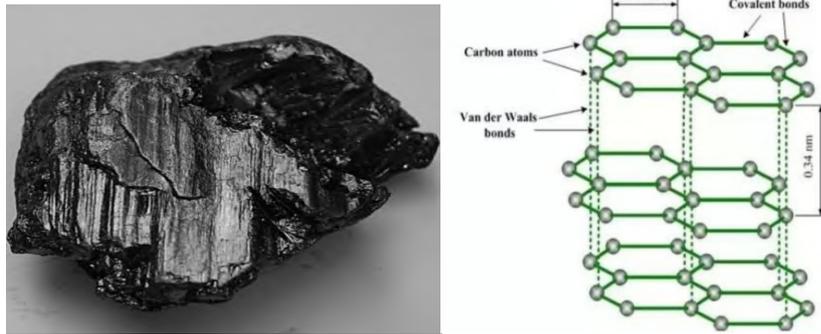


Figure III-5 : Structure moléculaire du graphite

Le graphite se trouve dans des nombreuses applications industrielles ;dans la construction mécanique : pièces de frottement, joints d'étanchéité, dans la construction électrique : moteurs, utilise aussi comme électrode (acier électrique) , comme cathode dans l'industrie d'électrolyse de l'aluminium ,dans des réacteurs nucléaires , dans les filtres à « charbon actif »,il peut aussi être utilisé comme composite d'alliage (Titane / fibre de verre/ Aluminium), et l'utilisation la plus courante est le crayon.

### III-5-structure du graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel (2D) parfait constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeilles d'épaisseur monoatomique. Il est également flexible, transparent, mais possédant aussi une très grande mobilité de charges, une haute conductivité électrique, une excellente résistance mécanique. Ces propriétés confèrent au graphène un potentiel incroyable pour de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites, du stockage d'énergie, etc. Le passage du laboratoire à l'industrie repose avant tout sur la possibilité de produire du graphène à grande échelle et à un coût raisonnable.

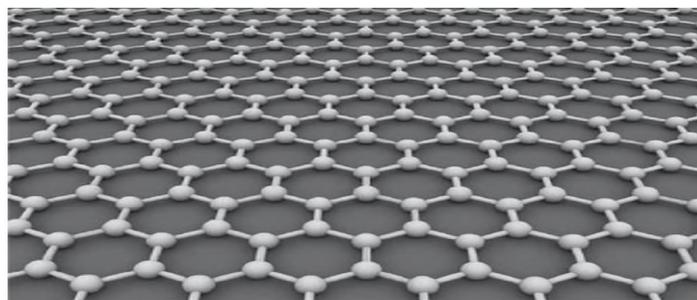
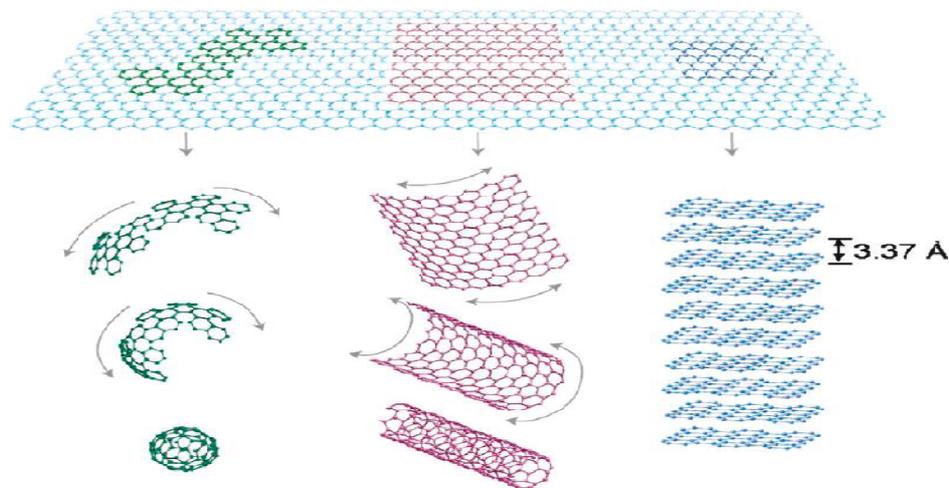


Figure III-6 : représentation du graphène.

Le graphène a été utilisé comme nanocharge, et aussi il est l'élément structural de base des variétés allotropiques. Il peut être enveloppé pour former des fullerènes de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 3D. Il a une grande surface spécifique théorique, haute résistance mécanique et le module de Young, ( $\sim 50$  GPa), conductivité thermique (à  $27^\circ\text{C}$ ) ( $\sim 5000$  W / m), et il a une grande transmission optique, et cette bonne conductivité électrique mérite l'attention pour beaucoup d'applications. Une de ces applications intéressantes de GN est l'obtention de polymère / GNs nanocomposite. [14-15]



**Figure.III .7** : Les formes allotropiques du graphène, [16]

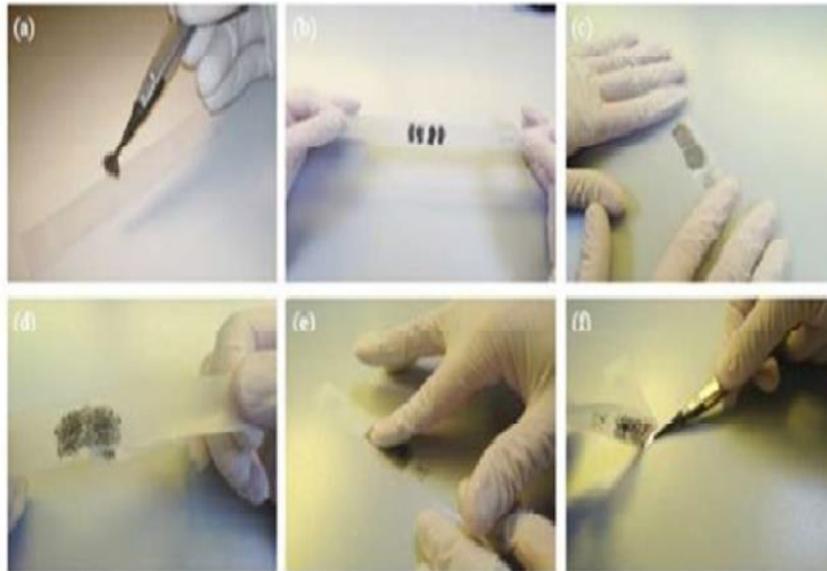
Les interactions de van der Waals entre les feuillets sont faibles mais il est cependant difficile d'exfolier les différents plans jusqu'à obtenir une monocouche. Obtenir du graphène à partir de graphite revient donc à trouver un moyen de minimiser les interactions de van der Waals. [12-13]

### III-5-2-Techniques d'élaboration du graphène

Le graphène peut être élaboré en utilisant différentes techniques de synthèse

#### ▪ Exfoliation mécanique

L'exfoliation est la méthode utilisée par l'équipe de Geim en 2004 pour isoler le premier feuillet de graphène à partir de graphite en utilisant un ruban adhésif. Cette méthode consiste à arracher couche après couche directement sur un morceau de graphite jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une couche de graphène sur le substrat. Le graphène exfolié mécaniquement présente une excellente qualité avec un faible coût de production. Mais, il est limité dans les uniformités de la taille, de la structure, et de l'épaisseur du film [18].



**Figure III-8:** les différentes étapes d'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite.

### ▪ Exfoliation chimique

Une autre manière de séparer les feuillets de graphène d'un graphite massif consiste en une voie chimique (l'exfoliation en phase liquide). La première étape consiste à l'oxydation du graphite par un traitement acide. L'oxyde de graphite étant fortement hydrophile, il est alors possible de disperser les feuillets de graphène dans un solvant aqueux à l'aide d'ultrasons. Enfin, une étape de réduction permet d'obtenir des feuillets de graphène en solution, généralement un mélange de monocouche et de multicouches. Le graphène obtenu n'est pas totalement réduit et présente de nombreux défauts de structure, notamment des liaisons  $sp^3$ , qui rendent le matériau moins performant [17].

### III-5- 3. Applications

Ce matériau prometteur trouve diverses applications dans des domaines différents en raison de ces propriétés exceptionnelles, il présente un grand intérêt pour l'électronique, l'énergie, l'optique ou encore pour la biomédecine.

**Energie :** Plaques conductrices dans les super condensateurs, batteries au lithium se rechargeant plus vite, stockage d'hydrogène pour les nouvelles piles à combustible, remplacement des catalyseurs de platine par des catalyseurs moins chers, etc.

**Santé :** Traitement photo thermique du cancer, transport ciblé de médicaments, bio-détection, détection de neurotransmetteurs, diagnostic médical, imagerie cellulaire et tumorale, adsorption d'enzymes.

**Environnement** : Purification de l'eau, activité antimicrobienne, détecteurs décontamination dans l'eau et la nourriture, désalinisation de l'eau, détection de vapeurs chimiques.

**Électronique** : Écrans solides, transistors photosensibles, balistiques, à rotation de spin, nouveaux dispositifs électro-chromiques, électrodes pour afficheur à cristaux liquides, cellules photovoltaïques organiques de nouvelle génération, nouvelles diodes électroluminescentes organiques (remplacement de l'indium et recyclage facilité).

**Matériaux composites et nanocomposites** : Résistance et renforcement mécanique des matériaux (résines époxy, pales d'éoliennes, composants d'aéronef, etc.).

### III-6-Oxyde de Graphène

#### III.6.1. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est un matériau bidimensionnel par analogie avec le graphène constitué d'un nano-feuillet de graphène contenant des groupes fonctionnels d'oxygène tels que les alcools (-OH), les époxydes (C-O-C), carbonyle (C=O), acide carboxylique (O=C=O) sur la surface de GO.

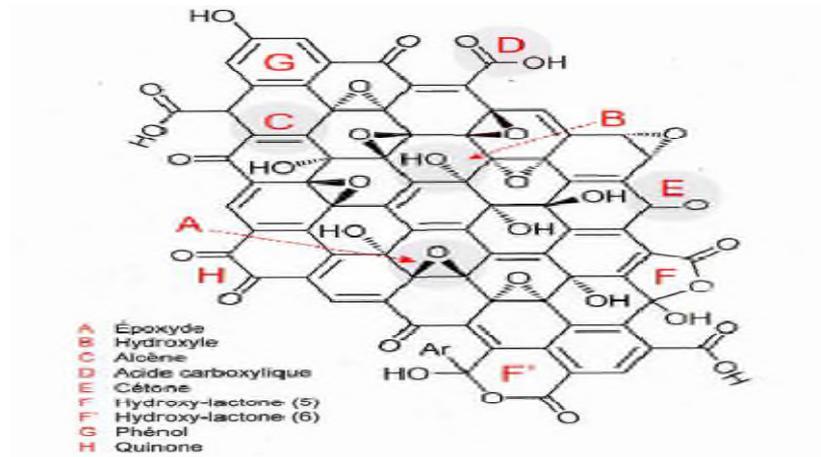
L'oxyde de graphène est un précurseur clé du graphène et le développement de méthodes pour le synthétiser et le fonctionnaliser permettra en général de développer de nouveaux matériaux plus accessibles et moins coûteux à base de carbone [19].

#### III.6.2. Structure

Plusieurs modèles ont été proposés pour établir la structure d'OG avec précision, au début les recherches sur la structure de l'GO proposaient que le réseau de carbone fût régulier et composé d'unités discrètes se répétant, dans le modèle initial, Hofmann et Holst (Hofmann, 1939) ont proposé que les groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (1,2-éther) étaient distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'OG. Dans ce modèle, le squelette de carbone est d'hybridation  $sp_2$ . Plus tard, pour expliquer l'acidité de GO, le modèle incorporait la présence d'énols et de cétones dans la structure, ainsi que des éthers cycliques en position 1,3 [20].

En résumé, selon le modèle général proposé pour expliquer la structure de carbone de type  $sp_3$ , la feuille d'oxyde de graphène se compose d'un réseau à base de carbone de cycle hexagonal ayant à la fois des atomes de carbone hybridés  $sp_2$  et d'atomes de carbone hybridé  $sp_3$  portant des groupements fonctionnels oxygénés ; ces fonctions oxygénées lui confèrent des propriétés amphiphiles par leur présence sur les bordures (hydrophile) et un plan basal hydrophobe. Ceci lui permet entre autres d'avoir une meilleure solubilité que le graphène

dans différents solvants. Par contre les fonctions oxygénées se comportent comme une barrière au transport de charge en interrompant le parcours de percolation [21].



**Figure III-9** : la structure de l'OG selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

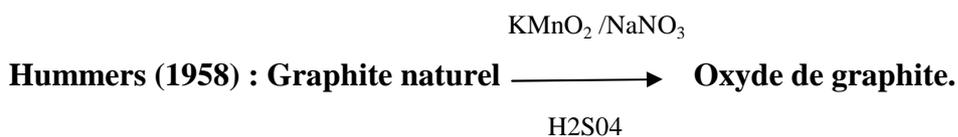
#### III.6.3. Les techniques d'élaboration d'oxyde de graphène

Les méthodes de synthèse du GO ont été développées pour la première fois par Brodie (Brodie, 1859), ensuite Staudenmaier (Staudenmaier, 1898), et Hummers (Hummers et Offeman, 1958).

##### III.6.3.1. la synthèse de Hummers et Offeman en 1958

La synthèse de Staudenmaier-Hoffman et Hamdi se trouvant être longue et dangereuse due au dégagement de vapeurs d'acide ainsi que à la grande probabilité d'explosion, Hummers publia en 1958 un nouveau procédé pour synthétiser de l'oxyde de graphite réduisant ainsi les risques d'explosion et le temps de réaction.

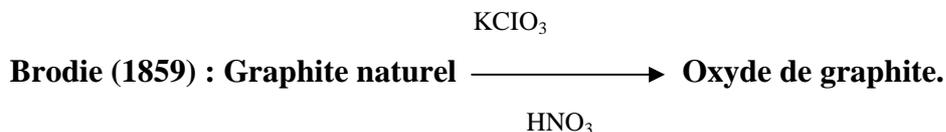
Hummers et Offeman ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite nature en utilisant un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique [19,22].



##### II.6.3.2. la synthèse de Brodie en 1859

Cette méthode consiste essentiellement à oxyder des feuillets de graphite en utilisant un mélange du Chlorure de potassium ( $\text{KClO}_3$ ) dans l'acide nitrique fumant ( $\text{HNO}_3$ ) [19,22].

Brodie a déterminé par analyse élémentaire que le produit était composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. De plus, il a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure ou basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son matériel.



### III.7. Propriétés

L'oxyde de graphène possède de bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young de 32GPa, mais il n'est pas un bon conducteur d'électricité en raison de la perturbation de la structure  $\pi$ -orbitale au niveau de ses fonctions oxydées [23]. De plus, il possède des propriétés optiques intéressantes dues à la présence d'un phénomène de photoluminescence (PL). Cette luminescence se situe dans la région UV- proche infrarouge, est essentiellement due à la recombinaison des paires d'électrons-trous (e-h), et est localisée au sein de petits groupes de carbone  $sp_2$  intégré au sein d'une matrice de carbone  $sp_3$  [22].

L'oxyde de graphène présente une très grande surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET). La surface calculée pour de GO est de  $890 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , tandis que celle calculée expérimentalement en solution aqueuse est de  $736.6 \text{ m}^2. \text{g}^{-1}$  [24].

D'autres propriétés se confèrent à l'oxyde de graphène tel que les propriétés amphiphiles ou il est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène [24]. Cette différence permet à l'GO d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants (concentrations supérieures à  $1 \text{ mg. Ml}^{-1}$  dans certains solvants organiques et dans l'eau à plus de  $7 \text{ mg. M. L}^{-1}$ ) [23].

### III.8. Applications

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure de l'oxyde de graphène lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines :

- Dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments/des gènes et dans l'imagerie biomédicale [24].
- Dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques.

### **Chapitre 3 : nanocomposites (polymères/ oxyde de graphène)**

---

- Les applications comprennent l'utilisation dans les matériaux composites en graphène/polymères, les batteries, la recherche biomédicale, les cellules solaires, super condensateurs, les supports pour catalyseurs métalliques, les matériaux à faible perméabilité, les biocapteurs, les matériaux multifonctionnels, la recherche sur le graphène [25].
- Les applications de l'oxyde de graphène ne se résument pas seulement ici, il peut être intégré dans différentes matrices céramiques ou polymères pour améliorer les propriétés électriques, thermiques et mécaniques.
- IL peut être utilisé aussi en optoélectronique, détection et imagerie, dans les dispositifs photoniques, y compris les cellules électroluminescentes et les photos détectrices [24].

### Références bibliographiques

- [1] F. Laurin Les composites–De l’élaboration du matériau aux performances des structures, Aussois 2011
- [2] DiGITIP Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie Les matériaux composites Dynamisme et innovation, N° 158 - février 2002
- [3]: N. Jouault, Thèse doctorat, nanocomposite silice/polymère, université de Bretagne sud, 16, (2011)
- [4]. N. Célini, Thèse de Doctorat, Université du Maine, 2004.
- [5] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, W. Li, Journal of Materials Science, 39, 1919, 2004.
- [6] R.A, Vaia, E.P. Giannelis, Macromolecules, 30, 7990, 1997
- [7] Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in polymer science. 2003;28:1539-641.
- [8] Okamoto K, Okamoto M. Polymer clay nanocomposite. Kogyo Zairyo(Engineering Materials). 2004;52:48-9.
- [9] M. Okamoto, American Scientific Publishers, 8, 791–843, 2004
- [10] Organique, Chimie. Le carbone sous toutes ses formes. 1985
- [11] Monthieux, M. Kuznetsov, V. Iijima, Sumio A, John. Nanotube de carbone 2008.
- [12] S. Stankovich<sup>1,4</sup>, Dmitriy A. Dikin<sup>1,4</sup>, Geoffrey H. B. Dommett<sup>1</sup>, Kevin M. Kohlhaas<sup>1</sup>, Eric J. Zimney<sup>1</sup>, Eric A. Stach<sup>3</sup>, Richard D. Piner<sup>1</sup>, SonBinh T. Nguyen<sup>2</sup> & Rodney S. Ruoff<sup>1</sup> Graphenebased composite materials , Nature 442, 282-286 (20 July 2006) | doi:10.1038/nature04969
- [13] A.K. Geim, K.S. Novoselov Nat Mater, 6 (2007), pp. 183–191
- [14] R. Bouhfid, F.Z Arrakhiz, A. Qaiss. Effect of Graphene Nanosheets on the Mechanical, Electrical, and Rheological Properties of Polyamide6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends, Wiley Online Library, Society of Plastics Engineers, 2014 .
- [15] S. Basua and P. Bhattacharyya, Actuator B., 173, 1 (2012) polymer PVDF. 26 Oct 2011

[16] Site internet <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>

[17] O. Duigou. Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2015.

[18] C. Berger, A. Taleb - Ibrahimi. Le graphène épitaxié : un cas d'école de graphène isolé. L'Actualité Chimique, Société chimique de France, 2011

[19] j. André n'dia ye mémoire « synthèse et application du graphène entant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode du peroxyde d'hydrogène ». Université du Québec à Montréal 2016

[20] H. Bares. Fonctionnalisation chimique du graphène, vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire. Chimie organique. Université de Bordeaux 2015.

[21] P. Brisebois, thèse du doctorat en chimie « synthèse et fonctionnalisation chimique d'oxyde de graphène : préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques », université du Québec à Montréal ,avril 2017.

[22] S. Chergui, « fabrication et bio fonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux » , Université du Québec à Montréal fevrier 2018

[23]L. Lagier. Ecotoxicité comparative de l'oxyde de graphène et d'autres nanoparticules de carbone chez des organismes aquatiques modèles : d'une évaluation en conditions monospécifiques vers l'étude d'une chaîne trophique expérimentale. Ecologie, Environnement. Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2017.

[24]www.goodfloww.fr,graphene oxide -three-fromes-for variety-of application.

[25] K. Issadi, thèse de doctorat « Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nano-biopolymères à base de poly acide lactique » 2015.

# Chapitre 4 : Résultats et discussions

La méthode et les résultats obtenus lors de la synthèse de l'oxyde de graphène (Hummers modifié) ainsi sa caractérisation (DRX, ATG, IR), sont présentés dans ce chapitre.

Étude de la miscibilité du mélange binaire (PBAT/PLA) et ternaire (EFG-PBAT/PLA) est également présentée dans ce chapitre.

### IV. Le protocole expérimental

#### IV.1. La méthode Hummers modifiée

- GO a été préparé à partir de graphite naturel en utilisant une méthode Hummers modifiée. Dans une expérience typique, du graphite (2g), du  $\text{NaNO}_3$  (2g) et du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90 ml (90%)) ont été mélangés et agités pendant 2 heures dans un bain de glace (0-5°).
- Par la suite, 12 g de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) ont été ajoutés lentement de sorte à garder la température du bain inférieur à 15°C et agité pendant 2 h.
- Le mélange est dilué avec une addition très lente de 184 ml d'eau et maintenu sous l'agitation magnétique pendant 2 heures.
- Le bain de glace a ensuite été retiré et le mélange a été agité à 35° pendant 2 heures.
- Le mélange ci-dessus est maintenu dans un système de reflux pendant 10 jusqu'à 15 minutes la température 98°C. Puis, changer la température à 30°C encore à la température 25°C pendant 2 heures.
- La solution est finalement traitée avec 40ml de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour que la couleur soit jaune claire.
- Dans deux béchers séparés ont met 174 ml de la solution préparée et 200ml d'eau est ajoutée dans chacun bécher et agitée pendant 1 heure à température ambiante. Il est alors maintenu dans une agitation pendant 4 heures, ou les particules déposent au fond et l'eau restante est versée pour filtrer.
- Le mélange résultant est lavé plusieurs fois par centrifugation avec d'acide Chlorhydrique HCl à 10% et ensuite avec de l'eau bidistillée jusqu'à ce qu'il forme une substance analogue à un gel (pH neutre).
- Après centrifugation le gel est séché à 60° pendant plus 8 heures

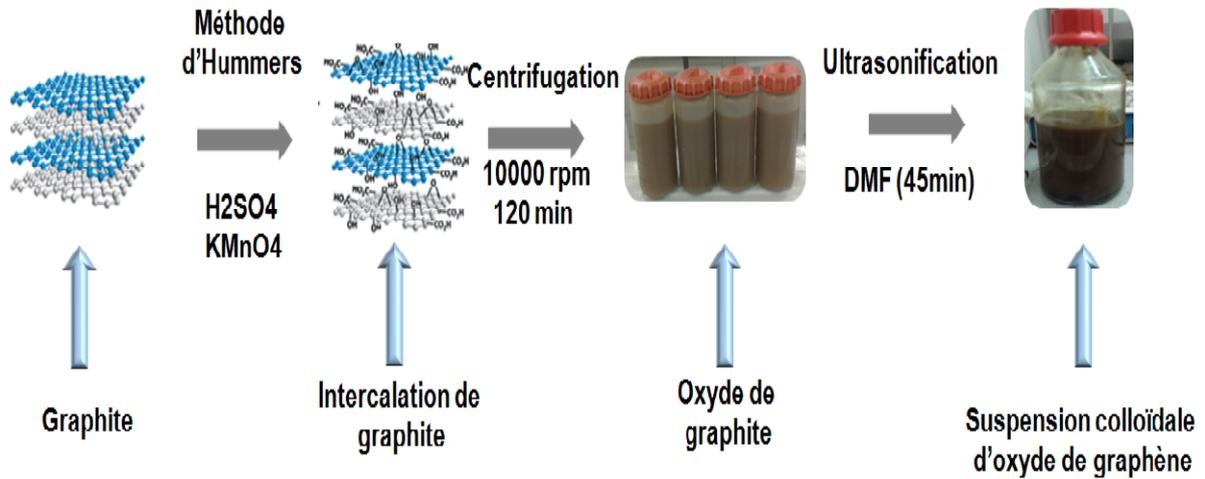


Figure. IV. 1 : Schéma de la Préparation de l'oxyde de graphène

## IV.2. Les résultats de caractérisation

### IV.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée dans l'étude des caractéristiques des composés et leurs formes cristallisées. Les spectres de diffraction sur les échantillons de graphite et GO, ont été enregistré par le diffractomètre de rayons X, D8 Advance, est équipé d'une source cuivre (Cu). La figure IV-2 : illustre les résultats d'analyse par la DRX, de graphite, GO, de l'angle de  $2\theta = 5^\circ$  jusqu'à  $90^\circ$ .

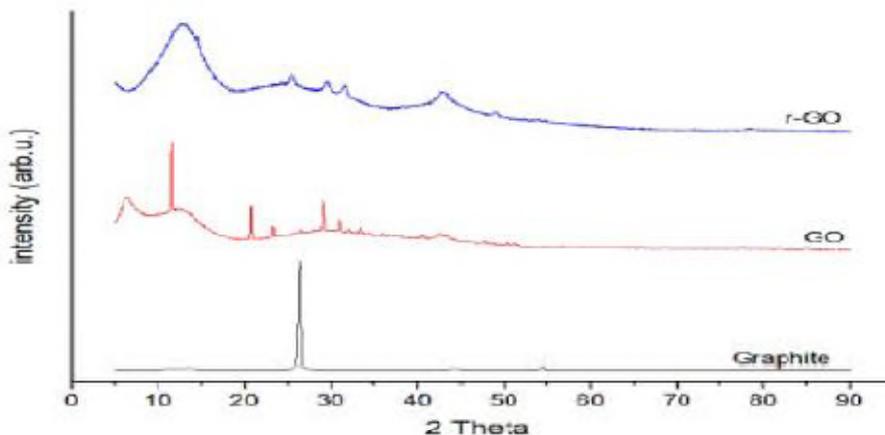


Figure IV-2 : les spectres de DRX pour le graphite, GO, RGO.

- **Graphite**

Le spectre montre que le graphite est fortement cristallin, il est caractérisé par un pic très intense à l'angle  $2\theta = 26.57^\circ$  correspond à la diffraction de plan (002) avec un espacement  $d=3.37\text{\AA}$  et un pic moins intense à  $2\theta = 54.51^\circ$  correspond à la diffraction de plan (004) un espacement de  $d=1.68\text{\AA}$ , et la présence des pics de faibles intense a les angles  $2\theta=42.29^\circ$  et  $2\theta=44.35^\circ$ ,  $2\theta=59.66^\circ$  et correspond à la diffraction des plans atomiques (100), (101), (103) respectivement. L'intensité de pic (004) est beaucoup plus faible que celle de pic (002).

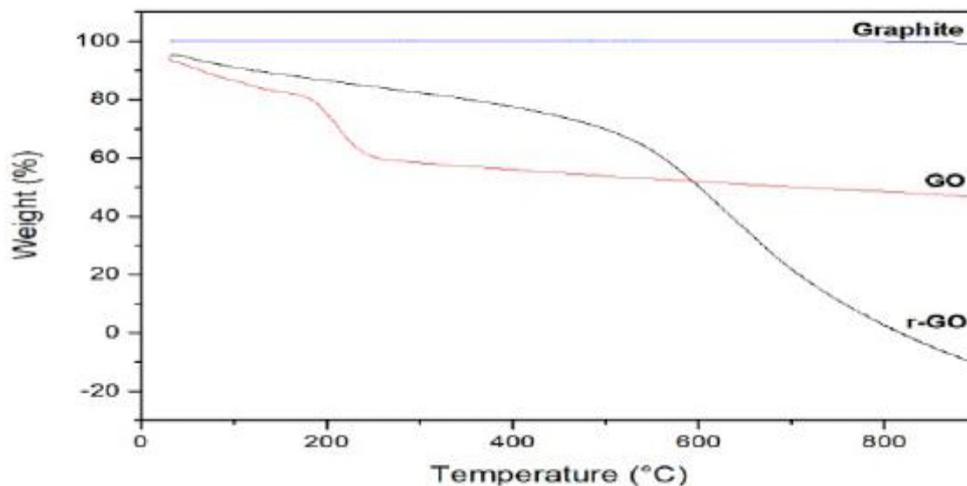
- **Oxyde de graphène**

Le pic caractéristique du graphite à la position  $2\theta = 26.57^\circ$  presque disparu ce qui montre que la structure de graphite est complètement désordonnée après l'oxydation chimique.

Un nouveau pic apparu à l'angle  $2\theta=11.64^\circ$  (espacement  $d=7.62\text{\AA}$ ). L'augmentation de l'espacement  $d$  est lié à l'intercalation des groupe fonctionnels oxygène dans la structure de graphite. Il existe d'autres pics aux positions  $20.68^\circ, 23.34^\circ, 29.05^\circ, 31.07^\circ$ . Il y a une très faible diffraction pic à  $2\theta = 42,3^\circ$ , ce qui serait dû à l'oxydation incomplète [1].

Les résultats de la DRX sont similaires à celui de Ning Cao et Yuan Zhang [1].

### IV.2.2. Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)



**Figure IV-3** : résultats d'analyse thermogravimétrique.

La figure IV-3 montre les spectres d'analyse thermogravimétrique de graphite et GO enregistrés par le thermogravimétrie (Q500) qui permet de mesurer des masses comprises entre 0-200 mg (sensibilité 0.1 $\mu$ g, précision 0.01%) et de contrôler la température jusqu'à

## Chapitre 4: Partie experimental

1000°C. Une analyse ATG a été réalisée pour tester la stabilité thermique de graphite et GO. Les données montrent que le graphite est thermiquement stable avec l'évolution de température et l'oxyde de graphène possède trois étapes indiquant une perte de masse :

1-En dessous 100°C en raison de l'évaporation de l'eau.

2-Perte de masse d'environ 20% s'est produite à la température de 200°C en raison de la décomposition thermique de groupes fonctionnels instables contenant de l'oxygène. Cela est dû à la pyrolyse des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tels que l'acide hydroxyle, carbonyle et carboxylique pour produire CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

3- entre 300-800 °C représente la perte de masse (15%) causée par la décomposition des fonctions plus stables de GO, comme les groupements acides carboxylique et les phénols, et aussi par l'expulsion de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) lors de la pyrolyse du squelette de carbone.

### IV.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier IRTF

L'oxyde de graphène synthétisé par la méthode Hummer [2] a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans la gamme spectrale 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Cette analyse a été effectuée afin d'étudier la structure et les groupes fonctionnels dans la poudre de graphite, l'oxyde de graphène (graphite) et dans l'oxyde de graphite réduit.

#### ▪ Graphite

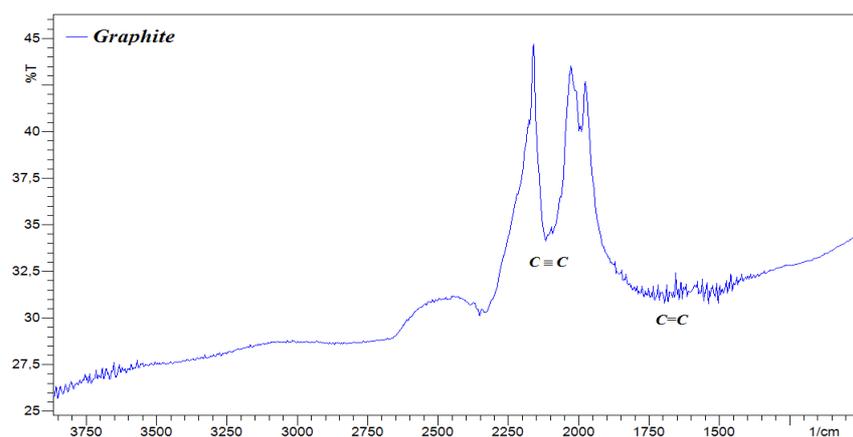


Figure IV.4 : le spectre de IRTF du Graphite

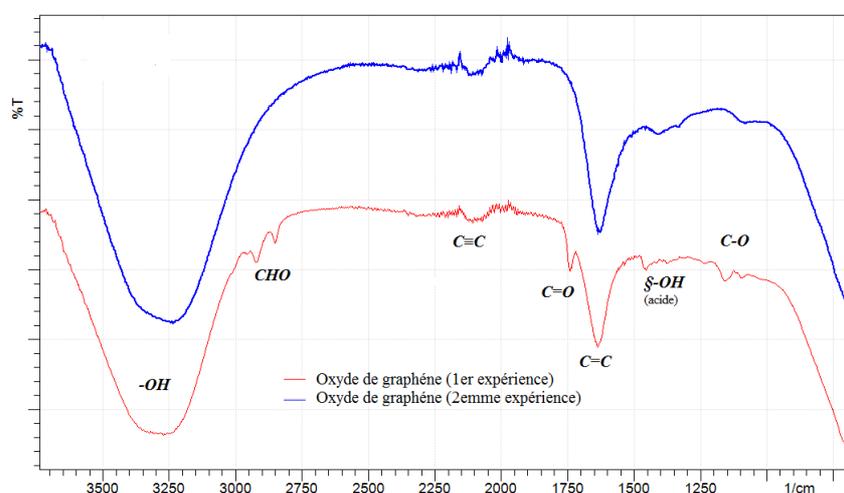
La figure IV.4 est un spectre infra-rouge obtenu sur la poudre de graphite utilisée pour la synthèse de l'oxyde de graphène et l'oxyde du graphène réduit. Une poudre grise très fine, dont la taille des particules n'excède pas 20 micromètre. L'analyse du spectre FTIR obtenu

montre la présence de deux pics de groupe fonctionnel d'alcène C=C à  $1600\text{ cm}^{-1}$  et des groupes d'alcyne C≡C à  $2100\text{ cm}^{-1}$ .

### ▪ L'oxyde de graphène

A partir de la poudre de graphite précédente, nous avons suivie deux protocoles différents pour la synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummer modifiée, que nous avons appelé première et deuxième expériences.

La figure IV.5 regroupe les deux spectres FTIR des deux échantillons issus des deux protocoles sous mentionnés.



**Figure IV.5 :** Spectre FTIR de l'oxyde de graphène du 1er et 2ème expérience

Les deux protocoles suivis ont engendré des modifications notables sur les spectres infrarouges. Ces spectres montrent un large pic entre  $3000$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  dans la zone des hautes fréquences correspondant à la vibration d'étirement et de flexion des groupes hydroxyle -OH des molécules d'eau adsorbées sur la paroi du graphène qu'on appelle oxyde du graphène ou encore en anglais Graphène Oxyde .

Pour les deux expériences, le spectre FTIR montre que l'oxyde de graphène GO possède des bandes d'élongation intenses associées aux vibrations d'allongement des fonctions alcène (C=C) à  $1615\text{ cm}^{-1}$  et époxyde (C-O-C, C-O) à  $1200\text{ cm}^{-1}$ . L'OG est fortement hygroscopique et la large bande d'élongation (H-OH) ( $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ ) associée à l'eau piégée dans la structure du GO est superposée à la bande d'élongation hydroxyle sur le spectre d'FT-IR.

Par contre, la comparaison des deux expériences, montre que la première expérience qui a été réalisée ont suivre le mode opératoire de Paulchamy B et ses collègues [3] indique la présence

cétone(C=O) à  $1735\text{ cm}^{-1}$  et des aldéhydes (CHO) à  $2860\text{ cm}^{-1}$  contrairement à la deuxième expérience [23].

La présence des groupes fonctionnels oxygénés, tels que C=O et CO confirme que le graphite a en effet été oxydé pour devenir de l'oxyde de graphène GO, en bon accord avec la littérature [3, 23]. La présence des groupes de C=C est une preuve que malgré la formation de l'oxyde GO, la structure principale du graphite en couche reste encore maintenue.

D'après ces résultats, on peut conclure que cette technique nous a permis de savoir la structure chimique de notre produit, et de vérifier l'enlèvement totale des groupes contenant l'oxygène après l'exfoliation de l'oxyde du graphène .

**IV.3.Le graphène fonctionnalisé époxy (EFG):**est un graphite mal exfolié qui contient 90% en carbone et 10% en groupements oxygéné (uniquement les groupements époxyde). Sa surface spécifique est de  $750\text{m}^2/\text{g}$ . La structure d'un feuillet d'EFG est présentée dans la figure suivante:

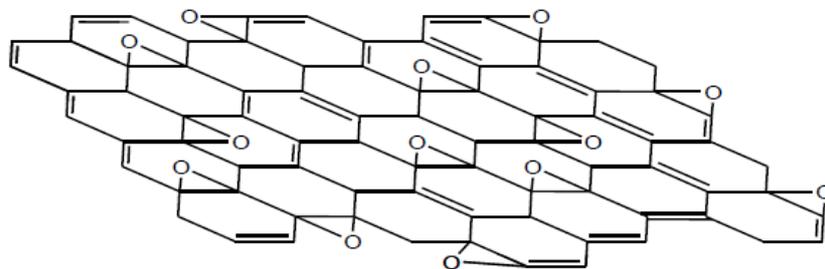


Figure IV.6. La structure du graphène fonctionnalisé époxy

### IV.4.Etude de la miscibilité du mélange PBAT/PLA :

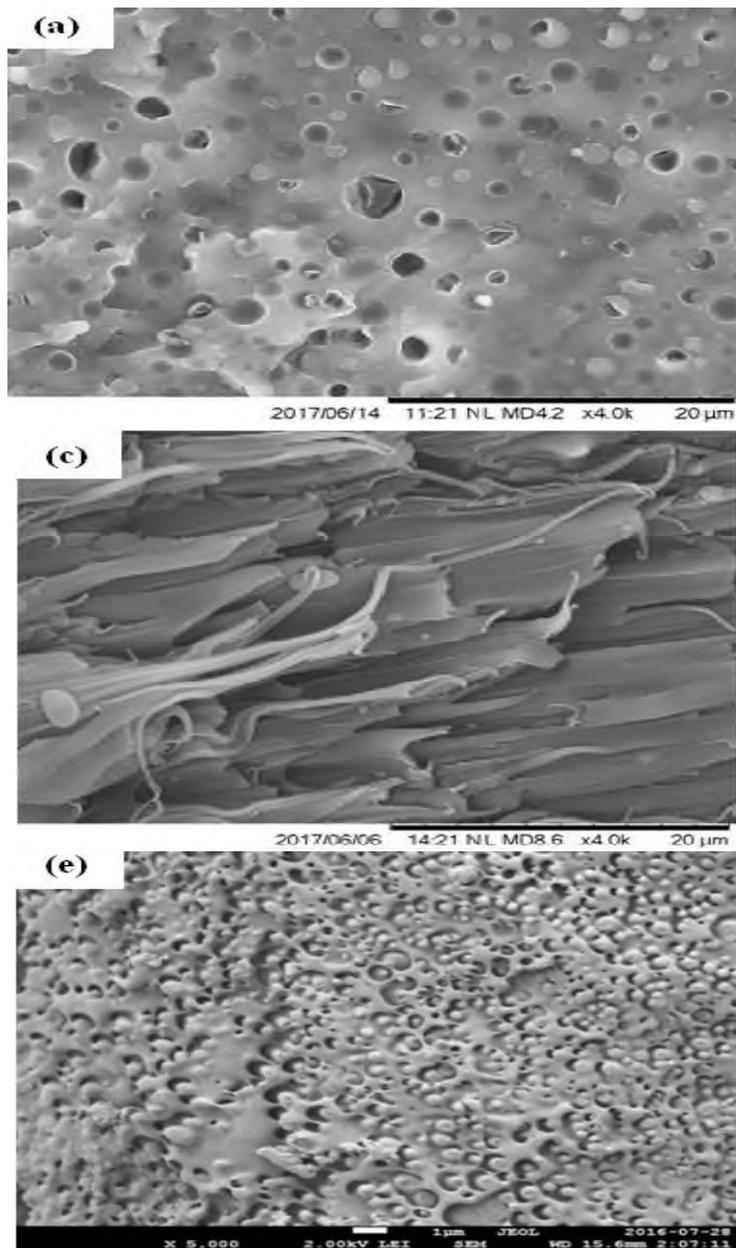
#### IV.4.1. Les techniques de caractérisations :

##### IV.4.1.1Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure IV.7. (a, c ,e) montre les micrographies MEB des mélanges purs pour des compositions de 20, 50 et 80% en masse de PLA. Dans le cas des mélanges contenant 20 et 80% en PLA, des particules rondes fermées et des petites cavités ovales ont été observées. Ces résultats indiquent une morphologie nodulaire qui traduit l'immiscibilité des mélanges

## Chapitre 4: Partie experimental

PBAT/PLA [4-5]. Concernant la composition 50/50, une structure co-continue avec la présence de certains nodules a été enregistrée. Généralement, dans le cas des mélanges polymères, lorsque la composition s'approche de 50/50 en masse, un phénomène de coalescence, suivi par une percolation des nodules se produit progressivement, conduisant ainsi à une morphologie partiellement continue [6].



**Figure IV.7:** Images MEB de mélange (PBAT/PLA), a (80/20), c (50/50) et e (20/80)

### IV.4.1.2 : Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La méthode calorimétrique est une technique permettant l'observation des changements thermiques dans un matériau polymère lors de son chauffage ou refroidissement, et de donner des informations générales sur la miscibilité d'un mélange de polymère en déterminant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) du PBAT, du PLA et de leurs mélanges PBAT/PLA sont présentées dans le **tableau IV.1**. Les températures de transition vitreuse et de fusion ont été déterminées lors du deuxième chauffage. Concernant les températures de cristallisation des deux polymères PBAT et PLA ont été déterminées, respectivement, lors du 1er refroidissement et lors du 2ème chauffage. Le **tableau IV.1** montre que la température de transition vitreuse du PBAT et du PLA sont de -31,03 °C et de 59,32 °C, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [7, 8-9]. Lorsque le PBAT a été mélangé avec le PLA, deux  $T_g$  correspondant à celles des deux polymères ont été enregistrées, indiquant l'immiscibilité du mélange PBAT/PLA. Un rapprochement très faible des deux  $T_g$  a été constaté, soit par l'augmentation de  $T_g$  du PBAT ou bien par la diminution de celle du PLA [9]. Cependant, ce résultat n'est pas suffisant pour parler d'une tendance vers la miscibilité du mélange. En ce qui concerne les températures de fusion et dans le cas des mélanges PBAT/PLA, seules celles correspondant au PLA ont été enregistrées, puisque le pic de fusion du PBAT (dans les mélanges PBAT/PLA) se trouve caché et recouvert par le pic de cristallisation du PLA. Une augmentation dans les températures de cristallisation du PBAT et du PLA dans les mélanges a été constatée, suivant la composition du PBAT. Ceci est dû au rôle promoteur de cristallisation du PBAT.

Le **tableau IV.1** représente les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation du PBAT, du PLA et de leurs mélanges; déterminées par l'analyse DSC.

Matériaux	$T_g$ (°C)		$T_f$ (°C)		$T_c$ (°C)	
	PBAT	PLA	PBAT	PLA	PBAT	PLA
PBAT	-31,03	-	121,19	-	46,28	-
PBAT <sub>80</sub> /PLA <sub>20</sub>	-30,50	53,12	-	150,11	82,46	121,58
PBAT <sub>50</sub> /PLA <sub>50</sub>	-30,63	52,07	-	146,72	79,29	123,33
PBAT <sub>20</sub> /PLA <sub>80</sub>	-28,21	59,32	-	149,36	54,45	114,24
PLA	-	59,86	-	155,31	-	110,06

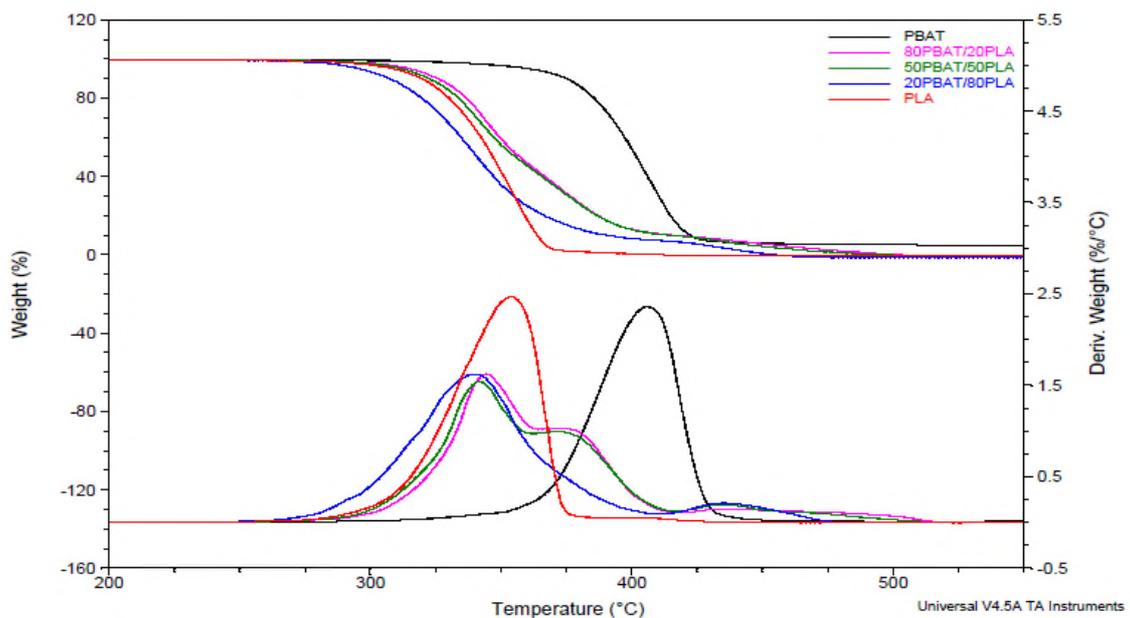
### IV.4.1.3 : L'analyse thermogravimétrie (ATG)

Les thermogrammes ATG et les courbes DTG du PBAT, du PLA et de leurs mélanges purs sont illustrés en **figure IV.8**.

Le PBAT présente une stabilité thermique largement supérieure à celle du PLA, avec des  $T_d$  (5%) de 353°C et 308°C pour le PBAT et le PLA, respectivement (**tableau IV.2**) Ceci peut être lié à la cristallinité élevée du PBAT par rapport à celle du PLA. Par ailleurs, ces deux polymères présentent un processus de dégradation à une seule étape, avec des  $T_{dmax}$  de 405°C et 353°C pour le PBAT et le PLA, respectivement . Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [10, 11].

Concernant les mélanges PBAT/PLA, la température de début de dégradation (à 5% de perte de masse) se trouve intermédiaire entre celles des deux polymères PBAT et PLA (**figure IV.7**). Cependant, pour la composition 20% en masse du PLA, le mélange PBAT/PLA a montré une température de début de dégradation ( $T_d(5\%)$ ) inférieure à celle du PLA seul. Des résultats similaires ont été enregistrés dans l'étude réalisée par S.W.Ko et al [12] qui ont attribué ce phénomène à l'immiscibilité du mélange PBAT/PLA.

Dans le cas des courbes DTG, les mélanges PBAT/PLA affichent clairement deux pics; et chacun des pics correspond à la vitesse de dégradation de l'un des deux polymères, affirmant ainsi l'existence de deux phases [12]. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [10, 13, 14].



**Figure IV.8** : Thermogrammes ATG et courbes DTG du PBAT, du PLA, et leurs mélanges purs PBAT/PLA.

**Tableau IV.2** : Paramètres thermogravimétriques du PBAT, du PLA et de leurs mélanges

Matériaux	T <sub>d</sub> (5%) (°C)	T <sub>dmax</sub> (°C)		Résidu (mg) à 500°C
		PBAT	PLA	
PBAT	353	405	-	09,16
PBAT <sub>80</sub> /PLA <sub>20</sub>	315	381	342	00,20
PBAT <sub>50</sub> /PLA <sub>50</sub>	311	379	340	00,36
PBAT <sub>20</sub> /PLA <sub>80</sub>	295	437	338	00,00
PLA	308	-	353	00,00

Vu que le mélange PBAT/PLA est immiscible, divers études ont été faite en incorporant des nanocharge afin d'améliorer les propriétés adhésives du mélange (PBAT/PLA)

### IV.4.2.Nanocomposites EFG/PBAT/PLA

#### IV.4.2.1Microscopie électronique à balayage

L'ajout de 5% en masse du graphène fonctionnalisé époxy a provoqué une augmentation de la taille des nodules (dans le cas de toutes les compositions), indiquant la possibilité d'agrégation de l'EFG dans les mélanges PBAT/PLA la (**figure IV.8 ( b , d , f )**)

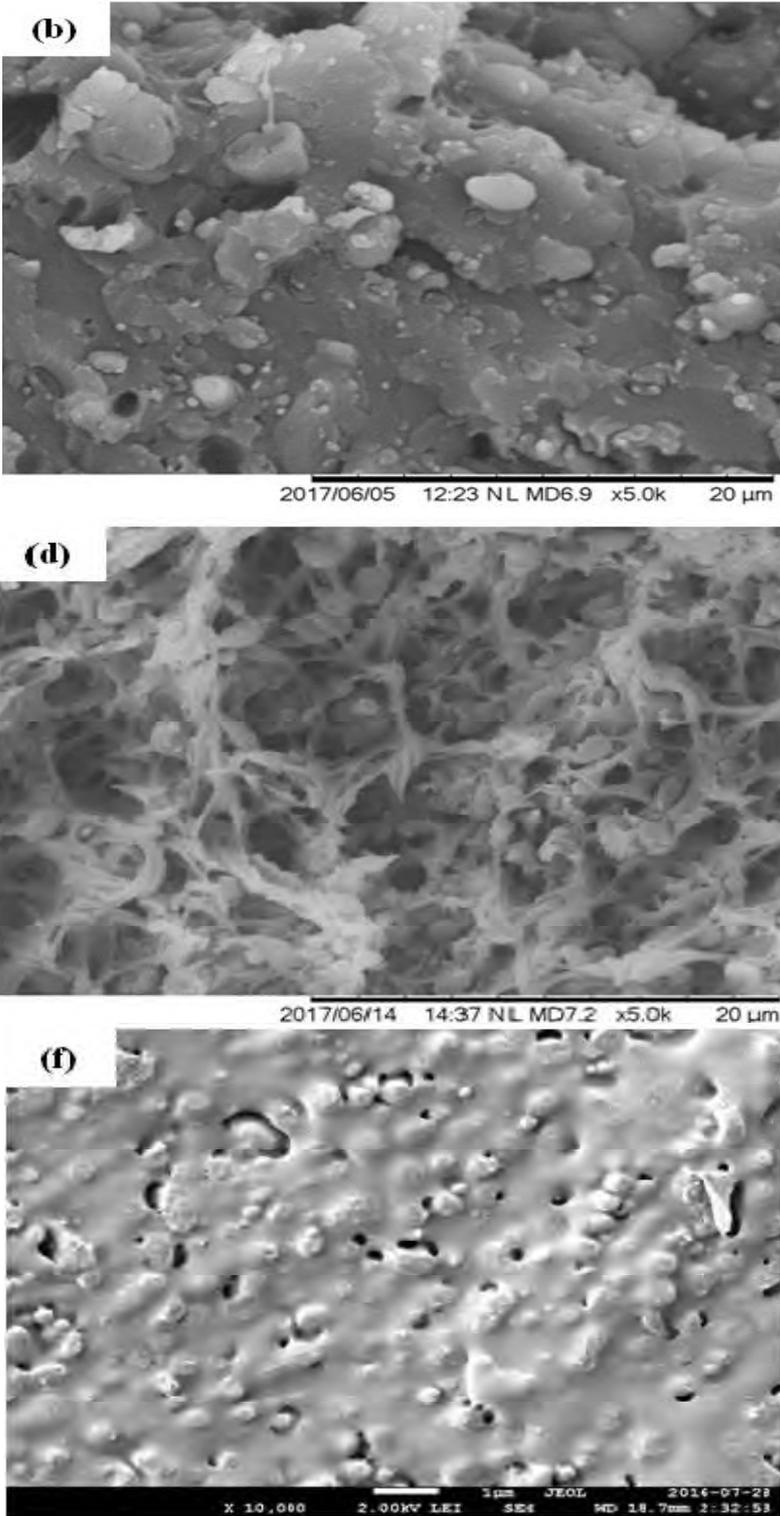
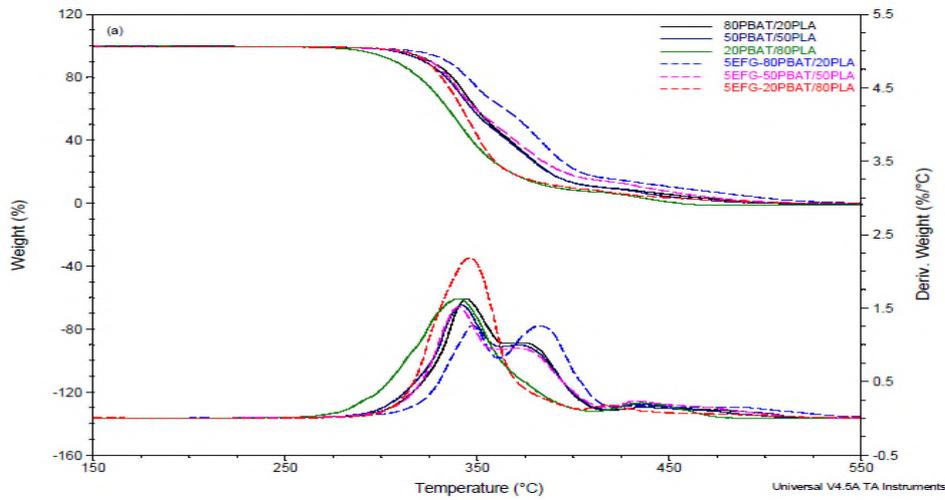


Figure IV.8 : (b , d , f) : (PBAT/PLA/5EFG),(80/20),(50/50),(20/80)

IV.4.2.2.Stabilité thermique ATG



**Figure IV.9 :** Thermogrammes ATG et courbes DTG du PBAT, du PLA, et leurs mélanges purs PBAT/PLA.

L'introduction de 5% en masse de l'EFG dans les mélanges PBAT/PLA a engendré une meilleure stabilité en augmentant la température de début de dégradation d'environ 20°C, pour une composition 80% en masse de PLA (**tableau IV.3**). il a été déjà constaté que l'EFG améliore nettement la stabilité thermique du PBAT [15]. Son incorporation dans les mélanges PBAT/PLA et sa présence dans la phase dispersée (PBAT) ont permis d'augmenter la stabilité thermique des mélanges PBAT/PLA.

IV.4.2.3.DSC

**Tableau IV.3 :** Paramètres thermogravimétriques des nanocomposites (EFG/PBAT/PLA).

Matériaux	T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>f</sub> (°C)		T <sub>c</sub> (°C)	
	PBAT	PLA	PBAT	PLA	PBAT	PLA
5EFG- PBAT <sub>80</sub> /PLA <sub>20</sub>	-34,12	58,07	127,49	149,05	95,65	115,71
5EFG- PBAT <sub>50</sub> /PLA <sub>50</sub>	-35,25	58,92	-	150,25	95,15	119,27
5EFG- PBAT <sub>20</sub> /PLA <sub>80</sub>	-34,39	60,02	-	151,25	60,81	128,96

L'incorporation de 5% en masse du graphène fonctionnalisé époxy a provoqué un éloignement des deux T<sub>g</sub>, traduisant une incompatibilité plus prononcée. Concernant les

températures de cristallisation, la présence de ces nanocharges a conduit à une augmentation plus prononcée de  $T_c$  du PBAT, suivant sa composition dans le mélange. Ceci peut être attribué à l'effet de nucléation de ces nanocharges sur le PBAT, plus particulièrement avec EFG qui se trouve totalement localisé dans la phase PBAT.

Il n'y a pas uniquement la stabilité thermique qui s'améliore lors de l'ajout de 5% du EFG, mais aussi les propriétés rhéologiques :

### IV.4.3.L'élasticité

La **figure IV.10** présente la variation du module élastique ( $G'$ ) du PBAT, du PLA et des mélanges PBAT/PLA en fonction de la fréquence. Dans le cas du PBAT et du PLA, une augmentation dans le module élastique suivant la fréquence a été enregistrée. Aux basses fréquences (inférieure à 1Hz) le PBAT a montré un module élastique plus élevé comparé à celui du PLA, avec une déviation plus marquée qui suit la diminution de la fréquence. Des résultats similaires ont été rapportés par Mittal et al [14] et Mukherjee et al [16] qui ont travaillé sur des nanocomposites à matrice PBAT, aussi par Issaadi et al [17] qui ont réalisé une étude sur des systèmes à matrice PLA. Concernant les mélanges PBAT/PLA, des modules élastiques inférieurs à ceux du PBAT et PLA purs ont été obtenus. Ceci peut être dû à l'immiscibilité de ces mélanges qui peut accélérer la déformation irréversible [18, 19]. Cependant, à des faibles fréquences et plus particulièrement avec le mélange contenant 80% en masse du PLA, une déviation de la pente a été constatée. Ce phénomène peut être lié à la flexibilité du PBAT qui est plus grande que celle du PLA, conduisant ainsi à une déformation réversible (élastique) très élevée [20]

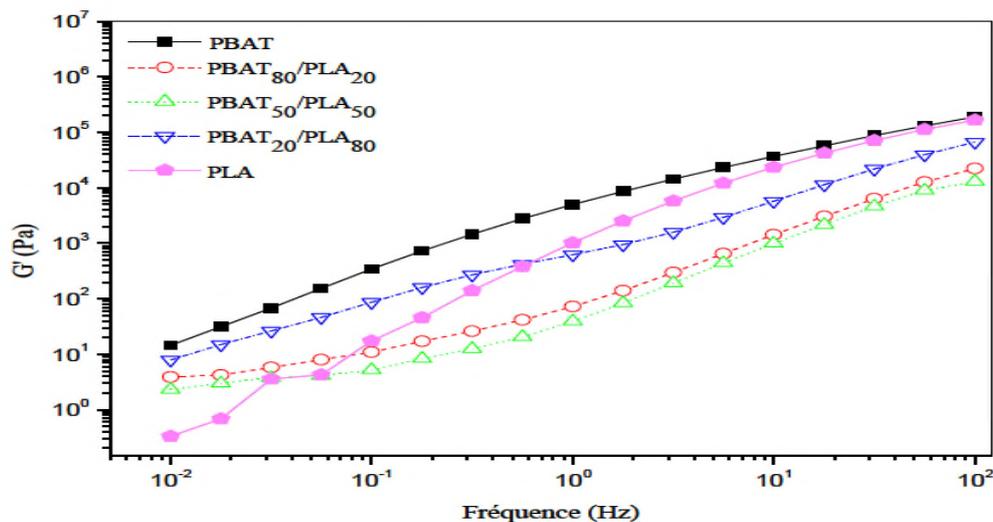


Figure IV.10 : Elasticité du mélange PBAT/PLA à différentes compositions.

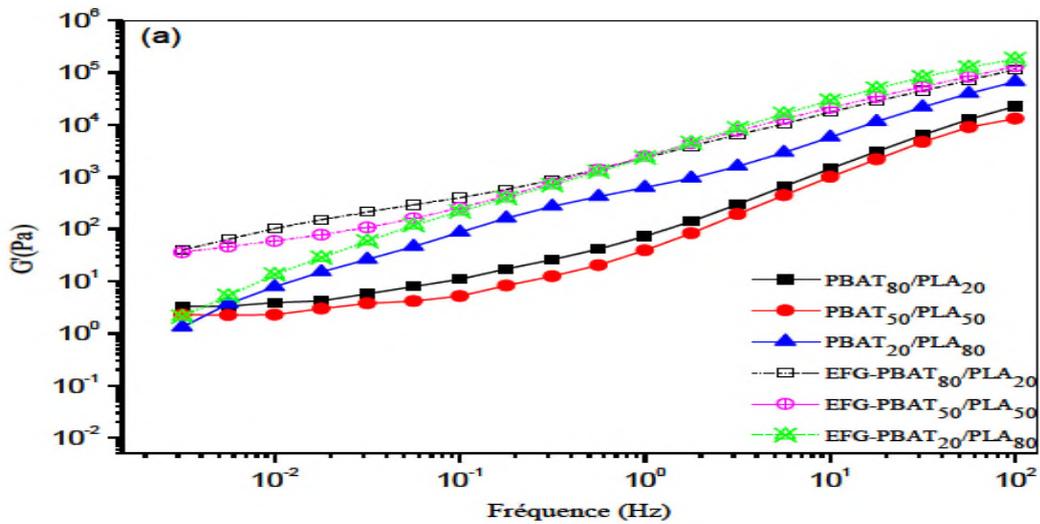


Figure IV.11 : élasticité du mélange EFG-PBAT/PLA à différentes composition.

L'incorporation de 5% en masse de EFG dans les mélanges PBAT/PLA a provoqué une augmentation dans le module élastique, sur toute la gamme de fréquences (**figure IV.11**) Cependant, une faible déviation de la pente à des faibles fréquences ( $\leq 10^{-1}$ ) a été observée lorsqu'on augmente la composition en PBAT. Ce résultat, indique un certain degré de dispersion des feuillets du graphène , avec la possibilité de sa localisation dans la phase PBAT.

#### IV.4.4 Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence

##### a) Mélanges purs PBAT/PLA

La **figure IV.12** illustre la variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence du PBAT, du PLA, et de leurs mélanges PBAT/PLA de différentes compositions. Les résultats obtenus ont montré que le PLA et le PBAT présentent un comportement newtonien aux basses fréquences, suivi d'une réaction de fluidification par cisaillement aux hautes fréquences. Le PBAT présente une viscosité complexe plus élevée que le PLA, avec une région newtonienne plus courte [21]. Par conséquent, l'association du PBAT avec le PLA a réduit la région newtonienne des mélanges PBAT/PLA et a provoqué une diminution de la viscosité complexe sur toute la gamme de fréquences, traduisant un comportement pseudo-liquide. Ce résultat peut être attribué à la mauvaise compatibilité du mélange PBAT/PLA, causé par l'absence d'interactions entre les deux phases [13, 22]. Cependant, une meilleure

amélioration de la viscosité a été obtenue avec le mélange PBAT/PLA de composition 20/80 en masse.

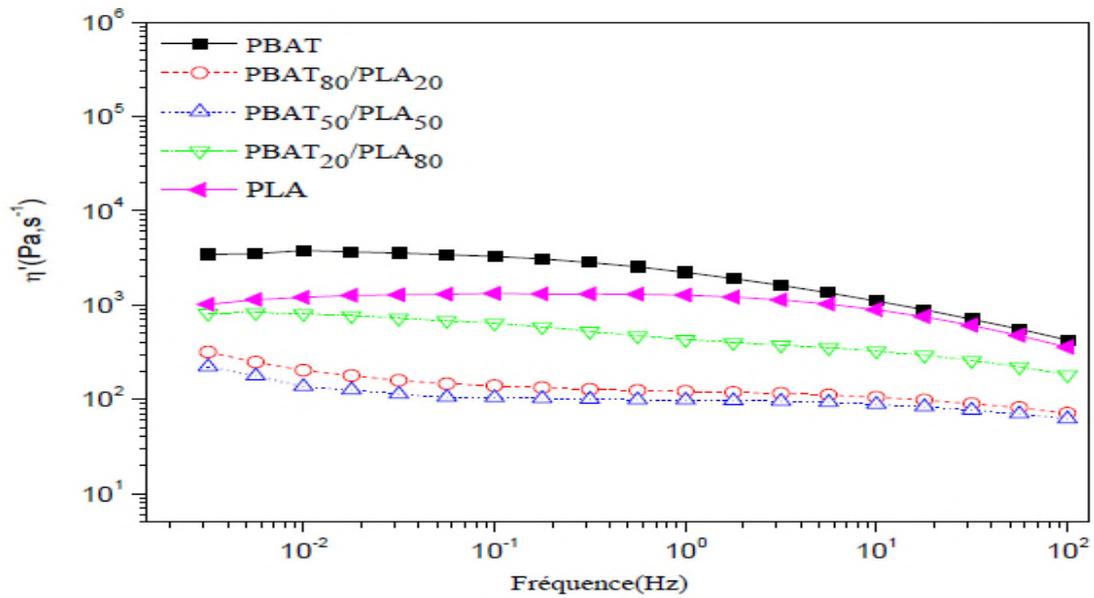


Figure IV.12: variation de la viscosité du mélange PBAT/PLA.

b) Nanocomposites EFG-PBAT/PLA

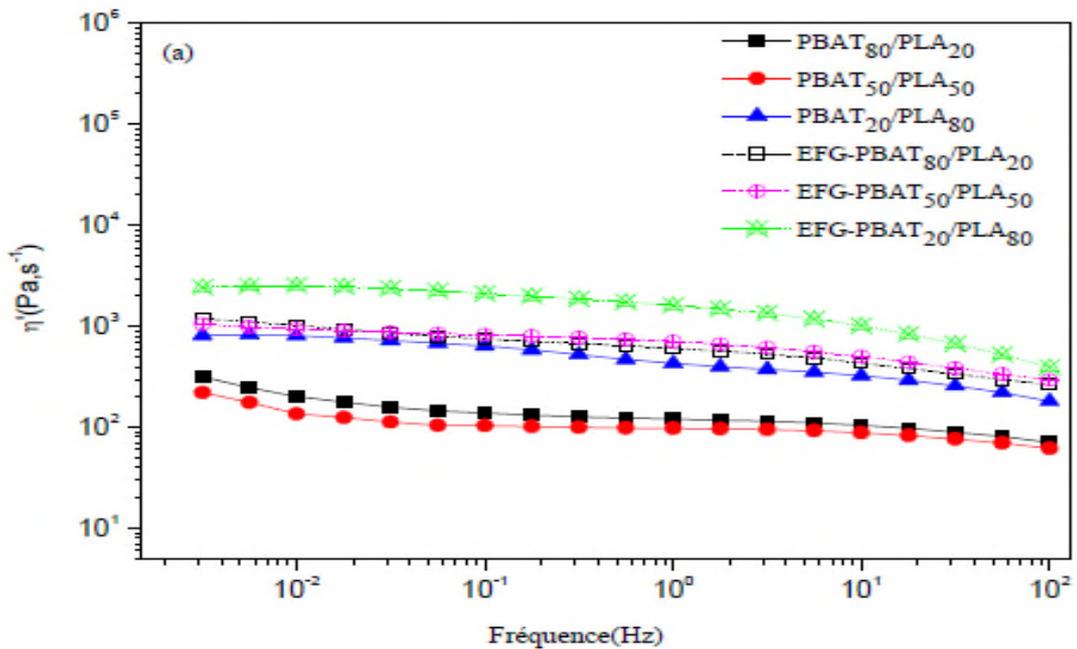


Figure IV.13 : variation de la viscosité du mélange EFG-PBAT/PLA

## **Chapitre 4: Partie experimental**

---

L'ajout de 5% en masse d'EFG dans les mélanges PBAT/PLA a induit une légère augmentation de la viscosité avec un comportement similaire à celui des mélanges purs. L'augmentation de la viscosité était liée à l'effet de la composition d'EFG, et l'absence de changement dans le comportement rhéologique est attribuée à la dispersion médiocre des feuilles de graphène dans la matrice polymère.

### References bibliographiques

- [1] N. Cao and Y. Zhang article « Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization » avril 2014.
- [2] W.S.Hummers et R.E.Offeman, « Preparation of Graphene Oxide,»J.the American Chemical Society, vol.80 (6):.p.1339,1958.
- [3] B.Paulchamy, G.Arthi et B.Lignesh , « A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxyde National,» Journal Nanomed Nanotechnol, vol.6,p.253,2015.
- [4]. Dil, E.J. and B.D. Favis, Localization of micro-and nano-silica particles in heterophase poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. Polymer, 2015. 76:p. 295-306.
- [5]. Signori, F., M.-B. Coltelli, and S. Bronco, Thermal degradation of poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and their blends upon melt processing. Polymer degradation and stability, 2009. 94(1): p. 74-82.
- [6]. Paul, D.R. and J.W. Barlow, Polymer Blends. J. Macromolecular Science, Part C, 1980. 18(1): p. 109-168.
- [7]. Arruda, L.C., et al., Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. Polymer Testing, 2015. 43: p. 27-37.
- [8]. Wang, L.-F., J.-W. Rhim, and S.-I. Hong, Preparation of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. LWT-Food Science and Technology, 2016. 68: p. 454-461.
- [9]. Lee, S., Y. Lee, and J.W. Lee, Effect of ultrasound on the properties of biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) with poly (butylene adipate-co-terephthalate). Macromolecular research, 2007. 15(1): p. 44-50.

- [10]. Kumar, M., et al., Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource technology*, 2010. **101**(21): p. 8406-8415.
- [11]. Chen, J.-H., C.-C. Chen, and M.-C. Yang, Characterization of nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending with organoclay. *Journal of Polymer Research*, 2011. 18(6): p. 2151-2159.
- [12]. Ko, S., et al., Morphological and rheological characterization of multi-walled carbon nanotube/PLA/PBAT blend nanocomposites. *Polymer bulletin*, 2009. 63(1): p. 125-134.
- [13]. Ko, S.W., et al., Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010. **295**(4): p. 320-328.
- [14]. Vilay, V., et al., Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly (L-lactide)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (L-lactide)/poly (butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *Journal of applied polymer science*, 2009. 114(3): p. 1784-1792.
- [15]. Adrar, S., et al., Combined effect of epoxy functionalized graphène and organomontmorillonites on the morphology, rheological and thermal properties of poly (butylenes adipate-co-terephthalate) with or without a compatibilizer. *Applied Clay Science*, 2017. **146**: p. 306-315.
- [16]. Mukherjee, T., et al., Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly (butylenes-adipate-co-terephthalate) composites. *Carbohydrate polymers*, 2014. 102: p. 537-542.
- [17]. Issaadi, K., et al., Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Applied Clay Science*, 2015. 107: p. 6269.
- [18]. Jiang, L., M.P. Wolcott, and J. Zhang, Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, 2006. 7(1): p. 199-207.
- [19]. Jiang, W.-R., et al., Morphology, interfacial and mechanical properties of

## Chapitre 4: Partie experimental

---

polylactide/poly (ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-gmaleic anhydride. *Materials & Design*, 2014. 59: p. 524-531.

[20]. Gu, S.-Y., et al., Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydrate polymers*, 2008. 74(1): p. 79-85.

[21]. Zhou, Y., et al., Characterization of PP/EPDM/HDPE ternary blends: The role of two EPDM with different viscosity and processing method. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012. 51(10): p. 983-990.

[22]. Mittal, V., A.U. Chaudhry, and G.E. Luckachan, Biopolymer–thermally reduced graphene nanocomposites: structural characterization and properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2014. 147(1): p. 319-332.

[23] S. A.,S. et L.N.and Kumer, « Synthesis of Graphene Oxyde (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxyde (rGO), »*Graphene* , vol.6,pp.1-18,2017.

# Conclusion

## Conclusion

---

L'objectif de ce travail est la production de nouveaux matériaux (nanocomposites) (polymères/argile) avec des propriétés thermiques et rhéologiques élevées en utilisant des nanofeuillets de l'oxyde de graphène, jouant un rôle d'un agent comptabilisant dans la matrice. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la miscibilité de deux polymères biodégradables, l'un issu de ressources renouvelables (PLA) et l'autre issu de ressources fossiles (PBAT), ainsi que leurs mélanges physiques, en absence et en présence du graphène fonctionnalisé époxy (EFG).

Les techniques de caractérisation expérimentales DRX et FTIR ont confirmé l'intercalation des nanofeuillets de graphène qui ont été formé avec une qualité structurale très élevée, ainsi une formation des groupements fonctionnels oxygènes dans la structure de l'oxyde de graphène respectivement.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé une formation de deux phases qui induit l'immiscibilité des mélanges binaires PBAT/PLA en toute proportions, où une morphologie nodulaire a été obtenue pour les compositions et 80/20 et 20/80 en PBAT/PLA. Cependant, une morphologie co-continue avec la présence de certains nodules a été enregistré dans le cas du mélange 50/50 (PBAT/PLA). Cependant, le mélange contenant (20/80) en (PBAT/PLA) serait dû à la tendance vers la miscibilité.

L'incorporation (la dispersion) de 5 % de graphène fonctionnalisé époxy (EFG) dans le mélange à différentes compositions a légèrement affecté la morphologie des mélanges immiscibles. En effet, une amélioration de la compatibilité a été enregistrée dans les mélanges PBAT/PLA/EFG plus précisément dans le cas du mélange (20/80).

L'immiscibilité du mélange a été confirmée par l'analyse DSC qui a permis de déterminer les  $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$  des mélanges (PBAT/PLA) par la présence de deux températures de transitions vitreuses, l'ensemble des résultats ont montré que les paramètres thermiques des mélanges binaires (PBAT/PLA) ont été légèrement améliorés en présence de 5% de l'EFG.

L'analyse thermogravimétrie ATG a montré que la stabilité thermique du mélange (PBAT/PLA) dépend de la teneur du PBAT (car il est plus stable thermiquement que le PLA) et une amélioration considérable de la stabilité thermique des mélanges (EFGPBAT/PLA) et ainsi que les propriétés rhéologiques (le module d'élasticité et la viscosité) ont été observée lors de l'incorporation de 5% de (EFG).

## Conclusion

---

On conclue donc que:

- la dispersion et la localisation des nanocharge (EFG) dans la matrice a put influencer sur la morphologie (immiscibilité), les propriétés rhéologiques (élasticité, viscosité) et thermiques ( $T_d$ ) du mélange (PBAT/PLA).
- le graphène fonctionnalisé époxy joue un rôle d'un agent comptabilisant, c'est-à-dire il améliore l'adhésion et la compatibilité du mélange (PBAT/PLA).

## **Résumé**

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude de la miscibilité de deux polymères biodégradables, l'un issu de ressource renouvelable (PLA) et l'autre issu de ressource fossile (PBAT), ainsi que leurs mélanges physiques en absence et en présence de graphène fonctionnalisé époxy (argiles modifié), jouant en effet le rôle d'un agent comptabilisant.

La morphologie, les propriétés rhéologiques et thermiques des mélanges PBAT/PLA ont été examinées par la microscopie électronique à balayage (MEB), DSC et ATG .

Dans un premier volé, la morphologie des mélanges à des teneurs de 80, 50, et 20% en masse de PBAT ont été choisies; et des compositions de 5% en masse de EFG ont été fixées. Le MEB et les propriétés interfaciales ont montré une faible dispersion de ces nanocharges dans les mélanges PBAT/PLA tandis que, une amélioration concédérable de la compatibilité a été observé lors de rajout de 5% en masse de EFG. La présence de ce dernier dans Le mélange PBAT/PLA a induit à une amélioration de la stabilité thermique et une augmentation de la viscosité et du module élastique ( $G'$ ) dans toutes les gammes. Les résultats obtenus nous laissent pensée que les charges améliorent la compatibilité (miscibilité) des mélanges PBAT/PLA.

**Mot clés :** miscibilité, EFG, PBAT, PLA, agent comptabilisant, biodégradable.