

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université
Abderrahmane Mira-Bejaia



Faculté de
Technologie Département de Génie des
Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
Master Domaine: Génie des
Procédés Option: Génie des Polymères

Préparé par: ***KRIMI Kenza*** & ***SADI Saloua***

Thème

Etude des nanocomposites ternaires (PLA/PBAT/Nanocharges): Elaboration et caractérisation

Soutenue le 04/07/2023

Devant le jury composé de:

Nom et Prénom	Grade	Université	Qualité
ROUBANabila	MCB	Université de Bejaia	Examinateur
BouakazBoubkeurSeddik	MCB	Université de Bejaia	President
HABIAbderrahmane	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
BENBELAIDFatima	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

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

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

*Nous remercions chaleureusement, **Mr A. HABI** de nous avoir proposé ce thème, de nous avoir encadré, de nous avoir guidé et encouragé dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il nous a apportés, pour sa disponibilité et son sourire communicatif, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ce mémoire. Grâce à vous nous avons beaucoup appris.*

*Nous remercions le directeur de laboratoire **LPMTSR** qui nous a permis d'utiliser leurs appareillages pour effectuer le test de l'angle de contact.*

*Un remerciement chaleureux à monsieur le directeur de plateaux technique physico-chimique de l'université de Bejaia (**PTAPC**) qui nous a permis de faire les analyses infrarouges et la DRX, et toute l'équipe de plateaux technique, enfin nous remercions le hall technique de nous avoir permis d'effectuer le test de la micro-dureté.*

*Merci aussi à Monsieur **Bouakaz Boubkeur Seddik** pour l'aide qu'il nous a apporté lors de la préparation de nos échantillons en utilisant la mini-extrudeuse du Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO).*

*Un grand merci au chef de laboratoire **K-Plast Sétif** et son équipe, de nous avoir autorisé d'utiliser la presse hydraulique et leur patience avec nous.*

*Nos sincères remerciements au **Dr. ROUBANabil** d'avoir bien voulu présider le jury et au **Dr. Bouakaz Boubkeur Seddik** d'avoir accepté d'examiner notre mémoire.*

Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques.

*Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus, et mes cousins (**Lila et Farés**) de nous avoir aidés au cours de ce travail.*

*Enfin, nous remercions notre Co-encadrant **BENBLAID Fatima**.*

Dédicaces

Arrive finalement le moment tant attendu. C'est cet instant que j'ai voulu réserver pour rédiger ces quelques lignes.

*Je tiens à dédier ce modeste travail plus particulièrement à **mes parents** en particulier **mamère** « c'était son rêve », que j'aime plus que tout, qui par ces efforts, ces conseils, ces persévérance, m'a permis d'arriver à ce niveau,*

*Ma sœur (**Linda**) et ses enfants (**Amine, Wassim, Hocine**), Mon frère (**Nadir**) et sa femme et leurs enfants,*

*Mon frère (**Samir**) et sa femme et leurs enfants, À mon fiancé (**Arab**) et à toute sa famille,*

*Mes cousins (**Lila et Farés**),*

*Tous mes amis pour m'avoir supporté pendant ces cinq années et les avoir rendues plus agréables à passer (**Zwina, Dihia, Fariel**).*

A tous mes professeurs chargés de nous former dans le domaine Génies des procédés option Génie des Polymères.

*Je tiens à assurer de ma profonde gratitude à monsieur **HABLA** et sa famille pour la gentillesse dont il a toujours fait preuve à mon égard, ainsi que pour ces précieux conseils et son soutien constant, sans oublier notre Co-encadrant **BENBELAID Fatima** pour sa disponibilité et son rire communicatif, dont elle a fait preuve tout au long de ce mémoire.*

*Mes amis **Saloua** et à toute sa famille.*

Enfin, je ne saurais oublier de dédier ce modeste travail à tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.

Sans oublier tous mes camarades de promotion.

KENZA

Dédicaces

Jeteintsd'abordàremercierlebondieuquim'adonnélecouourageetlapatienceedemeneràterme
cetravail.

*Je tiens à dédier ce travail plus particulièrement à la mémoire de **mon grand-père** qui nous
aquittés que j'ai considéré comme tout dans ma vie, car tu n'as jamais quitté mon esprit et
moncœur.jeteremercie pourton travailacharnéet pourm'avoirélevé dela meilleurefaçon.
Honorez votre âme, votre honnêteté, votre gentillesse et votre amour gravés à jamais dans
mamémoire. J'espère que votre réconfort est aussi doux que votre cœur et que le Paradis sera
tademeure éternelle*

Amestrèschersparents «**Djida,Ikhlef**»

Que j'aime énormément, pour leur soutien, leur offert et leur sacrifice pour ma réussite et
monbonheur.Que dieules garde etles protège

Amesaimablessoeurs«**Chalabia,Manal**»

Amesaimablesfrère«**Hamadi,AbdrazzetOussama**».

Amachèrgrandemèrequijesouhaiteunebonnesanté

Amonfiancé «**Rafik**»mercid'êtretoujoursavecmoi etàsafamille

A tous mes amis «**Saif, Mounira**» pour leur soutien, leur générosité et leur modestie tout
aulongdemonparcours universitaire.

Atouteslespersonnespourlesquellesj'ai uneplacedansleurscœurs.

*Atous ceux quim'ontaidé àréalisercetravaildeloinoudeprés«**Kami,SadiDjaziaet***

***Atmen**»*

*A monsieur **HABI** et sa famille Merci infiniment pour ta gentillesse et ton soutien
permanantque jen'oublierais jamais.*

*Atoi**Fatima**mercipourtapatience etàtoutetafamille*

*Amon binon**Kenza**etàtoutetafamille*

Atousceuxquimesont chère

Saloua

SOMMAIRE

Liste des

abréviations

Liste des

tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I: Revue bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur les polymères.....	3
I.3. Les polymères biodégradables	4
I.4. Les polymères issus des ressources fossiles (PET, PVA, PCL, PEC, PBAT)	5
I.4.1. Définition du polybutylène adipate téréphtalate «PBAT»	5
I.4.2. Synthèse du PBAT	6
I.4.3. Propriétés et application du PBAT.....	6
I.5. Les polymères issus des ressources renouvelables (PHA, PHB, PLA)	8
I.5.1. Définition de l'acide polylactique «PLA».....	8
I.5.2. Synthèse de PLA	9
I.5.3. Propriétés et application du PLA	10
I.6. Métal Organique Framework (MOFs)	11
I.6.1. Définition des MOFs	11
I.6.2. Structure des MOFs	12
I.6.3. Synthèse des MOFs	13
I.6.4. Propriétés et application des MOFs.....	14
I.7. Définition d'un argile	15
I.8. Montmorillonites	16
I.8.1. Définition du MMT	16
I.8.2. Modification du MMT	16
I.8.3. Différents types de modifications organophiles	17
I.9. Les nanocomposites	18
I.9.1. Définition des nanocomposites	18
I.9.2. Classification des nanocomposites	20
I.9.3. Propriétés des nanocomposites.....	22
I.9.4. Applications des nanocomposites.....	22

I.10. Conclusion	23
------------------------	----

Chapitre II: Mélangedes polymères

II.1. Introduction	24
II.2. Définition d'un mélange de polymère	24
II.3. Les critères de miscibilité et les différents mélanges des polymères	25
II.4. Méthodes de préparation des mélanges polymériques	26
II.4.1. Mélange en solution	26
II.4.2. Mélange à l'état fondu	26
II.5. L'intérêt de mélanges des polymères	27
II.6. Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères	27
II.7. Mélange PLA/PBAT (Ecovio)	28
II.8. Conclusion	28

Chapitre III: Protocole expérimental

III.1. Introduction	29
III.2. Matériaux utilisés	29
III.2.1. PLA	29
III.2.2. PBAT	29
III.2.3. Nanocharges	30
III.2.3.1. Synthèse du MOF-2[(Zn ₂ (BDC) ₂]	30
III.2.3.2. Cloisite 30B	30
III.2.3.3. Cloisite 15A	31
III.3. Formulation et mise en œuvre	32
III.3.1. Extrusion	32
III.3.2. Moulage par compression	35
III.4. Techniques d'analyses	36
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	37
III.4.2. Spectrométrie infrarouge (IR)	38
III.4.3. Test de perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)	41
III.4.4. L'angle de contact (ACE)	42
III.4.5. Essai de micro-dureté	43

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. Introduction	45
IV.2. Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)	45
IV.3. Spectrométrie infrarouge (IR)	47
IV.4. Test de Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)	50
IV.5. L'angle de contact (ACE)	52
IV.6. Essai de micro-dureté	56
Conclusion générale	57
Références bibliographiques	58
Résumé	

LISTED'ABRIVIATION

ACE:L' Angledecontact.

ASTM:AmericanSocietyforTestingandMatériel.

C.E.C:Capacitéd'échangeationique.

CaCl₂:Chloruredecalcium.

CH₄:Méthane

CO₂: Dioxydedecarbone.

CSC: Captageetséquestrationducarbone

DMF : Le N,N-

diméthylformamide**DMF :** N, N-

diméthylformamide.**DRX :**

Diffraction des rayons

X.**DSA:**Dropshapeanalyzer.

DSMXplore: Typed'unemicro-extrudeuse.

H₂BDC:L' acidetéréphtalique.

H₂O:Eau

IR:Spectrométrieinfrarouge.

ISO:Organisationinternationaledenormalisation.

LLC:LasociétéNatureWorks.

Min:Minutes.

MMCs:Compositesà matrice métallique

MMT:Montmorillonite.

M-O-C :Métal -oxygène-

carbone.**MOFs :** Métal –organique

Framework.**Moy:**Moyenne.

MPa:Mégapascal.

N:Newton.

PBAT: Polybutylène adipate téréphtalate.

PBS : Poly(butylène)

PCL: La polycaprolactone **PDLA**

: Poly -D-lactide acide **PEC :** Le

carbonate de polyester **PET :**

Polyéthylène téréphtalate **PHA:**

Poly (hydroxyalcanoates). **PHB:**

Poly (3-hydrox

butyrate). **PLA:** Poly(acide lactique

e).

PLLA: poly-L-lactide acide

PVA : Le poly(alcool vinylique).

PVE: Test de Perméabilité à la vapeur d'eau.

SBU: Unités de construction secondaire.

T(tallow): Représente une chaîne hydrocarbonée.

T: La température.

Tg: Transition vitreuse

tr: Tour

TTVE: Letaux de transmission de vapeur d'eau.

USA : La société Southern Clay Product.

XIXe: 19^{ème} siècle

Zn(OAc)₂·2H₂O: L'acétate de zinc déshydraté.

ΔG_m: L'enthalpie libre de mélange.

ΔH_m: L'enthalpie de mélange. Δ

S_m : L'entropie de

mélange. **μL:** MicroLitre.

μm: Micromètre.

LISTEDESTABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés du PBAT	7
Tableau I.2: Propriétés du PLA	10
Tableau III.1: Les principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D	29
Tableau III.2: Les principales propriétés de la Cloisite 30B	31
Tableau III.3: Les principales propriétés de la Cloisite 15A	32
Tableau III.4: Caractéristiques de micro-extrudeuse Micro Compounder DSMXplore	33
Tableau III.5: Conditions opératoires de transformations	34
Tableau III.6: Composition de chaque formulation	34
Tableau IV.1: Valeurs de 2θ et d'intensité pour des concentrations variables de tous les nanocomposites PLA/PBAT/(MOF-2/C30B)	46
Tableau IV.2: Valeurs de 2θ et d'intensité pour des concentrations variables de tous les nanocomposites PLA/PBAT/(MOF-2/C15A)	46
Tableau IV.3: La perméabilité à la vapeur d'eau des films nanocomposites PLA/PBAT et PLA/PBAT/MOF-2/C30B/C15A	50
Tableau IV.4: Valeurs de l'angle de contact avec l'eau (ACE)	52
Tableau IV.5 : Résultats de la micro-dureté	56

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Modèles schématisés de la synthèse d'un polymère	3
Figure I.2: Classification des polymères biodégradables	4
Figure I.3: Structure de PBAT	6
Figure I.4 : Structure des monomères : a) acide adipique, b) acide téréphtalique, c) 1,4-butane diol	6
Figure I.5: Exemples d'applications pour le PBAT	7
Figure I.6: Acide polylactique (PLA)	8
Figure I.7: Formule semi-développée du PLA	8
Figure I.8 : Représentation des deux stéréo-isomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique	9
Figure I.9 : Voies de synthèse du PLA	9
Figure I.10: Entités inorganiques (clusters)	11
Figure I.11: Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques	11
Figure I.12: Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs	12
Figure I.13 : Exemples de SBU de type carboxylate : polyèdres métalliques en bleu; O en rouge; C en noir. Les polygones ou les polyèdres définis par les atomes de carbone carboxylate comme des points d'extension sont en rouge	13
Figure I.14 : Structure de la montmorillonite	16
Figure I.15 : Schéma de modification du MMT - Napar échange cationique	17
Figure I.16 : Exemple d'un nanocomposite polymère-argile	18
Figure I.17 : Technique de polymérisation in-situ	19
Figure I.18: Technique de polymérisation en solution	19
Figure I.19: Technique de polymérisation à l'état fondu	20
Figure I.20: Géométries de différents types de renforts	21
Figure II.1: Schéma d'un copolymère et d'un mélange	24
Figure II.2: Schéma d'une extrudeuse	26

Figure III.1: La structure chimique de la Cloisite 30B	30
Figure III.2: La structure chimique de la Cloisite 15A	31
Figure III.3: Représentation de l'appareil et les matériaux mêts dans l'étuve.....	32
Figure III.4: Représentation de l'extrudeuse bi-vis	33
Figure III.5 : Préparation des extrudés	35
Figure III.6: Photo d'une presse hydraulique.....	35
Figure III.7: Préparation des films dans la presse hydraulique.....	36
Figure III.8 : Préparation des disques	36
Figure III.9: La machine de DRX expert pro analytical.....	38
Figure III.10: Le spectre électromagnétique	39
Figure III.11: Spectroscopie IR «Bruker Alpha»	40
Figure III.12: Représentation des cuves pour le déroulement de l'expérience PVE	41
Figure III.13: Forces appliquées sur une goutte de liquide déposée sur un solide	42
Figure III.14: Appareillage de mesure d'angle de contact «KRUSS »	43
Figure III.15: Principe de la dureté Vickers.....	44
Figure III.16: Machine de micro-dureté	44
Figure IV.1: Diagramme DRX pour le PLA/PBAT, MOF-2, C30B et les nanocomposites PLA/PBAT 3,5 et 7% (MOF-2/C30B)	45
Figure IV.2 : Diagramme DRX pour le PLA/PBAT, MOF-2, C15A et les nanocomposites PLA/PBAT 3,5 et 7% (MOF-2/C15A).....	46
Figure IV.3: Spectres FT-IR du MOF-2.....	48
Figure IV.4 : Spectres IR des nanocomposites PLA/PBAT contenant 3,5 et 7% de charges.48	
Figure IV.5 : Figure représentant la zone des carbonyles	50
Figure IV.6: Résultat de la perméabilité à la vapeur d'eau des films nanocomposites.....	51
Figure IV.7 : Photos des essais de l'angle de contact	54
Figure IV.8: Résultats d'ACE sur la surface des films nanocomposites	55
Figure IV.9 : Résultats de la micro-dureté	56

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'automobile, l'électronique, l'emballage, le bâtiment ou encore le biomédical, s'explique par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi.

Mais face à la hausse du prix du pétrole et surtout la diminution progressive des stocks sachant aussi que le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets qui se retrouvent malheureusement dans la nature, diverses solutions sont mises en œuvre pour pallier à ce problème de consommation, comme par exemple, le recyclage ou l'incinération. Néanmoins l'innovation la plus prometteuse reste le développement des biopolymères (biodégradables ou non biodégradables).

Les polymères biodégradables sont l'un des moyens les plus prometteurs pour remplacer les polymères non dégradables. Mais, pour être une véritable alternative aux polymères synthétiques classiques et trouver des applications, il faudra renforcer les propriétés des biopolymères [1].

Dans ce domaine, le poly(acide lactique) (PLA) et le poly(butylène adipate-cotéréphthalate) (PBAT), ayant des propriétés thermoplastiques et biodégradables, apparaissent comme des candidats sérieux pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie (polymères usuels).

Le PLA et le PBAT issus de ressources renouvelables et de ressources fossiles respectivement peuvent être totalement dégradés. Leur caractère biodégradable ainsi que leurs propriétés thermiques et mécaniques permettent d'envisager des applications dans de nombreux domaines. Cependant, pour certaines applications, les propriétés de ces matériaux sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. [2,3]

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer leur champ d'application, différentes voies sont possibles, dont l'incorporation de charges de taille nanométrique, telles que les argiles. Ces matériaux combinant la biodégradabilité de la matrice et renfort de charges sont appelés « nanobiocomposites ».

L'objectif de notre travail est d'élaborer de nouveaux matériaux à base de mélanges PLA/PBAT avec des nanocharges (Cloisite 30B et la Cloisite 15A qui sont de la montmorillonite organiquement modifiée par voie fondue et le MOF-2).

Les nouveaux matériaux qui ont été élaborés sont les suivants :

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Le mélange (80PLA/20PBAT) sans charge (vierge).
- Les nanocomposites PLA/PBAT/C30B/MOF-2 à (3,5,7%) en masse de la Cloisite et le MOF.
- Les nanocomposites PLA/PBAT/C15A/MOF-2 à (3,5,7%) en masse de la Cloisite et le MOF.

Ensuite ces derniers ont été caractérisés par DRX, IR-TF, perméabilité à la vapeur d'eau, l'angle de contact, et la Micro-dureté.

Notre mémoire se divise en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à revue bibliographique sur les polymères biodégradables (Polymères issus de ressources renouvelables et polymères issus de ressources fossiles) et sur les nanocomposites.

Dans le deuxième chapitre on donnera un aperçu sur la miscibilité des mélanges polymères.

Au troisième chapitre on présentera le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents nouveaux matériaux ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation (DRX, IR-FT, PVE, ACE, Tests mécaniques de micro-dureté).

Enfin, le quatrième chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions. Ce dernier comporte trois parties :

- ❖ La première consiste à la caractérisation de la morphologie des nanocomposites obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).
- ❖ La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés barrières par la perméabilité à la vapeur d'eau et l'angle de contact.
- ❖ La dernière partie sera attribuée à l'étude des propriétés mécaniques en micro-dureté.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.

CHAPITRE

I

I.1. Introduction

La chimie des polymères a commencé à prendre forme dans les années 1900 [4], mais il a fallu attendre les années 40 pour qu'elle se développe réellement.

En effet, pendant la guerre, la production de certains matériaux devenait cruciale. Les polymères sont maintenant des matériaux abondants et diversifiés qui sont utilisés dans presque tous les domaines (mécanique, médical, etc.).

Les polymères sont devenus de plus en plus importants dans notre vie quotidienne au cours des cent dernières années. Ils sont principalement utilisés dans la production de plastiques [5], mais sont également présents dans les textiles, les peintures, les végétaux tels que la cellulose et la lignine...

Dans le premier chapitre, nous commencerons par un bref rappel bibliographique sur les polymères et les polymères biodégradables tels que le PLA et le PBAT.

Nous présenterons ensuite les matériaux appelés "MOFs" et "MMT" de manière générale, en décrivant leurs méthodes de synthèse, leurs caractéristiques et leurs utilisations.

Enfin, nous terminerons par une présentation générale des nanocomposites et des méthodes utilisées pour les élaborer.

I.2. Généralités sur les polymères

Les polymères sont des matériaux formés par la répétition d'un grand nombre de petites molécules appelées monomères.

Le terme "polymère" vient du grec "polus" qui signifie "nombreux" et "mêros" qui signifie "partie". Les monomères sont liés entre eux par des liaisons covalentes pour former un matériau à haute masse moléculaire.

Les monomères peuvent être non saturés, cycliques ou comporter des fonctions réactives à leurs extrémités [6]. La polymérisation est le processus d'assemblage de monomères pour former des polymères (ou macromolécules).

Les organismes vivants utilisent également la réaction de polymérisation.

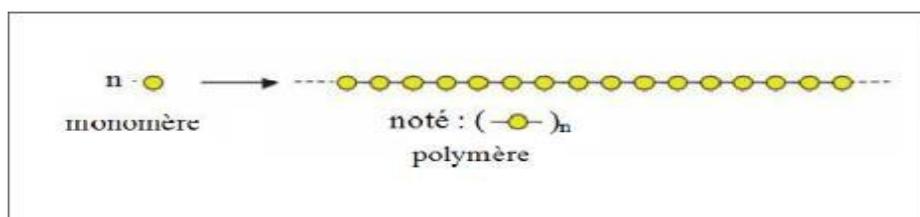


Figure I.1: modèle schématisé de la synthèse d'un polymère [6]

Il existe plusieurs façons de classer les polymères, en fonction de notre choix de base pour le classement. Les classifications peuvent varier selon le type de polymérisation, l'origine, le type d'architecture ou encore la structure des motifs monomères.

Cependant, chaque classification a ses limites, et certaines classifications sont plus appropriées qu'une autre en fonction des applications.

I.3. Les polymères biodégradables

Selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials), un plastique dégradé est conçu pour subir un changement important dans sa structure chimique sous des conditions environnementales, entraînant une perte de certaines propriétés qui peuvent varier en fonction des essais normalisés appropriés [7].

Les polymères biodégradables sont des polymères qui peuvent se décomposer en dioxyde de carbone, en méthane, en eau, en composés non organiques ou en biomasse sous l'action enzymatique des micro-organismes [8].

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous [9] a proposé une classification de ces polymères en fonction de leur mode de synthèse, de leur origine et de la nature de la matière première. Cette classification comprend quatre grandes catégories (Figure I.2).

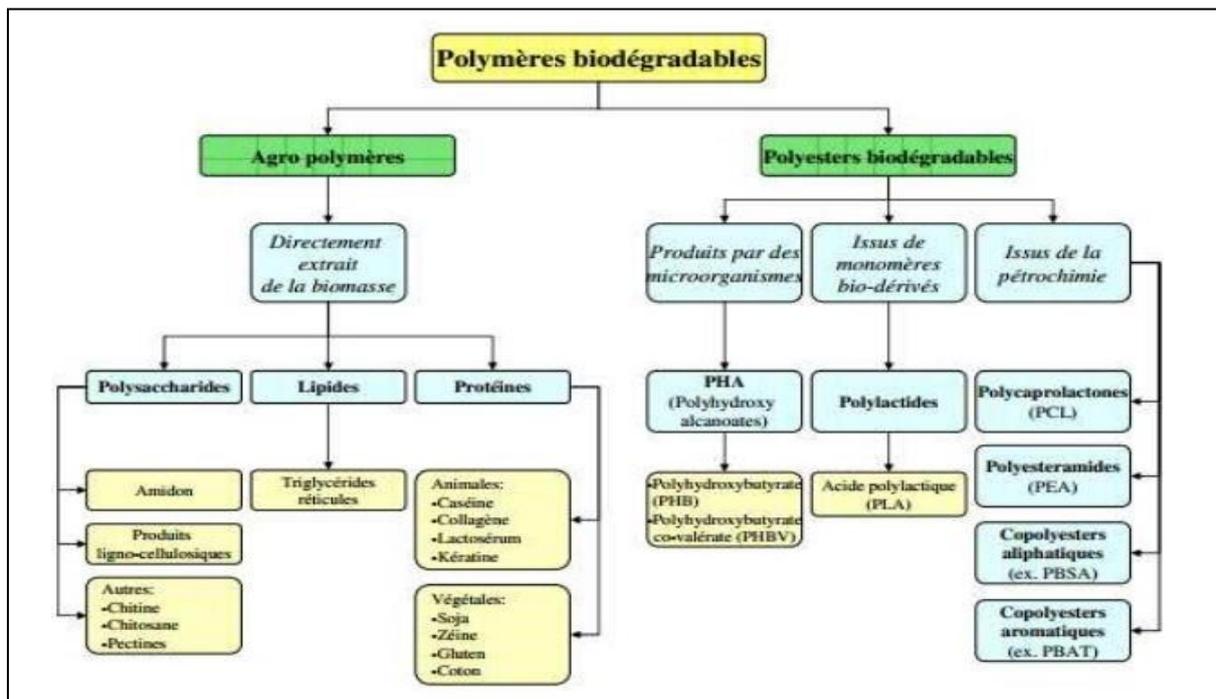


Figure I.2 : Classification des polymères biodégradables [9].

Il y a deux possibilités de production de matériaux biodégradables : les polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique (ressources fossiles) et les polymères biodégradables issus de ressources naturelles renouvelables.

I.4. Les polymères issus des ressources fossiles

Le développement des matériaux polymères biodégradables remonte au début des années 1970. Ces matériaux ont été conçus pour combiner de bonnes propriétés avec celles des matériaux polymères conventionnels.

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, tels que les copolyesters aliphatiques et aromatiques (tels que le PET, le PVA, le PCL, le PBS ou le PEC), et ont des propriétés de dégradation microbienne [10].

Il existe une catégorie de matériaux "dégradables" obtenus à partir de combinaisons de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tels que le polyéthylène, avec des composés naturels biodégradables tels que l'amidon ou la cellulose [11].

Parmi la large gamme de ces produits, on trouve le PBAT qui sera utilisé dans cette étude.

I.4.1. Définition de Polybutylène adipate téréphtalate (PBAT)

Le PBAT est un copolymère statistique biodégradable, plus précisément un copolyester d'acide adipique, de 1,4-butane diole et d'acide téréphtalique.

L'acide téréphtalique est issu du téréphtalate de diméthyle. Le PBAT est produit par plusieurs fabricants différents et peut être commercialisé sous différents noms de marque tels que Ecoflex, Wango, Ecoworld, Eastar Bio et Origo-Bi.

Il est également appelé poly(butylène adipate-co-téréphtalate) ou parfois polybutyrate-adipate-téréphtalate [12]. Certains l'appellent simplement "polybutyrate" [13].

Le PBAT est souvent commercialisé comme une alternative entièrement biodégradable au polyéthylène basse densité, car il possède de nombreuses propriétés similaires, notamment la flexibilité et la résilience.

Par conséquent, il peut être utilisé pour de nombreuses applications similaires, telles que les sacs et les emballages en plastique [14]. Bien que la méthode de synthèse courante implique la synthèse de deux blocs de copolymère qui sont ensuite combinés, il est important de noter que la structure réelle du polymère est un copolymère statistique des blocs représentés.

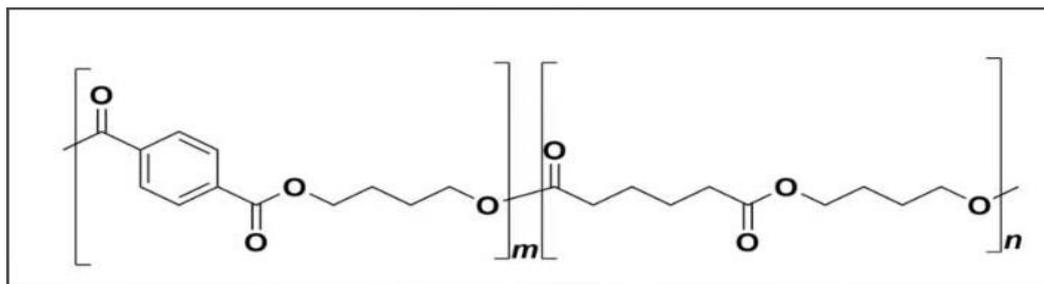


Figure I.3: Structure de PBAT [12]

I.4.2. Synthèse du PBAT

Le PBAT est fabriqué par polycondensation du butanediol avec d'une part de l'acide adipique, formant le poly (butylène adipate), et d'autre part de l'acide téréphthalique, formant le poly (butylène téréphthalate) [15].

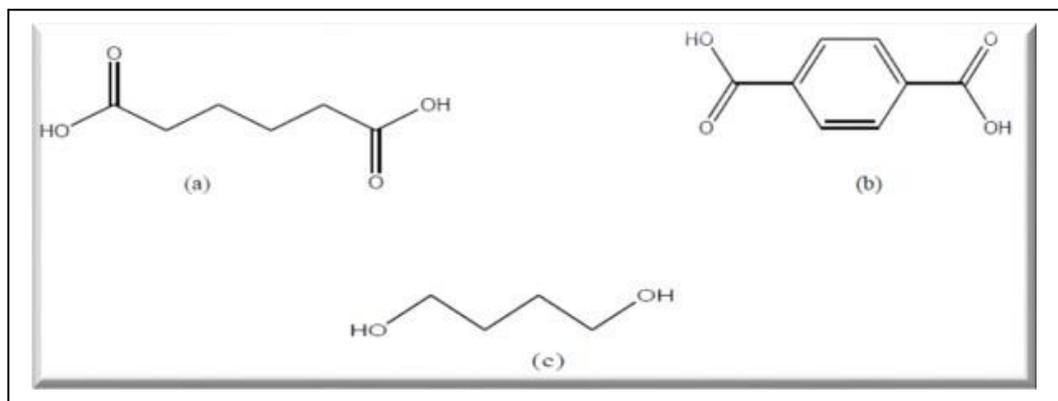


Figure I.4 : Structure des monomères : a) acide adipique, b) acide téréphthalique, c) 1,4-butanediol [16].

I.4.3. Propriétés et application

Le PBAT est un copolymère semi-cristallin qui possède des propriétés mécaniques très proches de celles du polyéthylène de faible densité.

Cependant, il est plus flexible et a une elongation à la rupture plus élevée que d'autres polyesters biodégradables [17].

Le tableau ci-dessous résume certaines des propriétés physiques et mécaniques du PBAT...

Densité (g/cm³)	1.21
Point de fusion (°C)	110 à 115
Tg (°C)	-31
Cristallinité (%)	20-35
Module (MPa)	52
Tension de surface (g)(mN/m)	53
Perméabilité à l'eau à 25°C (g/m²/jour)	550
Biodégradation	100

Tableau I.1: Propriétés du PBAT [17].

Ce copolymère est utilisé pour fabriquer des sacs pour les déchets organiques compostables, pour fabriquer des films agricoles, il est utilisé pour l'emballage en restauration et pour l'imperméabilisation d'emballages en papier. Ce qui a motivé le choix de ce polyester biodégradable sont sa disponibilité commerciale et ses propriétés [17].



Figure I.5: Exemples d'applications pour le PBAT [20].

Il a été constaté que certaines propriétés du PBAT sont encore faibles pour qu'il puisse remplacer les polymères classiques. Afin d'améliorer ses propriétés et d'élargir son domaine d'application, des chercheurs ont envisagé d'incorporer des nanocharges dans la matrice PBAT. Cette combinaison des deux phases (nanocharges et polymère) donne naissance à un nouveau matériau appelé nanocomposite.

I.5. Les polymères issus des ressources renouvelables

Les polymères issus de ressources renouvelables sont constitués de polymères naturels ou de bio-polymères d'origine agricole ou microbienne.

Les bio-polymères sont des substances synthétisées à partir de processus biologiques ou chimiques à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci. Les polymères issus de ressources renouvelables sont classés en trois grandes familles : les polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques, qui sont généralement non issus de la pétrochimie.

Les exemples de polymères synthétiques incluent les poly(hydroxyalcanoates) (PHA) (PHB) et le poly(acide lactique) (PLA), qui sera utilisé dans cette étude.

I.5.1. Définition de l'acide poly lactique «PLA»

Le PLA a été synthétisé pour la première fois au début du XIXe siècle, mais son utilisation était limitée à quelques applications dans le domaine biomédical en raison de ses coûts de production élevés. Cependant, le PLA est devenu le premier polyester dérivé de ressources renouvelables avec une disponibilité commerciale importante et de nombreuses applications potentielles.

Il est utilisé dans l'industrie alimentaire pour des emballages de denrées sensibles, comme les œufs, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique pour certains comprimés [18].

Le poly(acide lactique), également connu sous le nom de polylactide, est un polyester aliphatique qui est généralement synthétisé à partir d'acides α -hydroxy [19].

La structure moléculaire du PLA est illustrée dans les Figures I.6 et I.7.

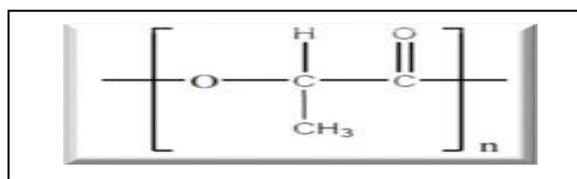
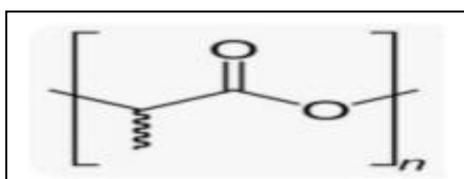


Figure I.6 : Acide Poly Lactique PLA. Figure I.7 : Formule semi-développée du PLA.

I.5.2. Synthèse de PLA

Le PLA peut être synthétisé à partir de ressources renouvelables telles que le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est hydrolysé enzymatiquement en dextrose, puis fermenté en acide lactique.

L'acide lactique obtenu sert de monomère à la polymérisation qui conduit au PLA. L'acide lactique existe sous deux stéréoisomères distincts : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [20].



Figure I.8 : Représentation des deux stéréoisomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [20]

Ces deux stéréoisomères de l'acide lactique permettent l'obtention et la formation de différents types d'isomères : PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons.

Le poly(acide lactique) peut être polymérisé par deux méthodes :

- **La polycondensation directe** est un procédé qui conduit à la formation d'oligomères, c'est-à-dire des polymères de faible masse molaire. Cependant, un problème inhérent à ce procédé est que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau, ce qui peut dégrader le polymère en cours de formation.
- **L'ouverture de cycle** de l'acide conduit à des polyesters de masse molaire élevée [21].

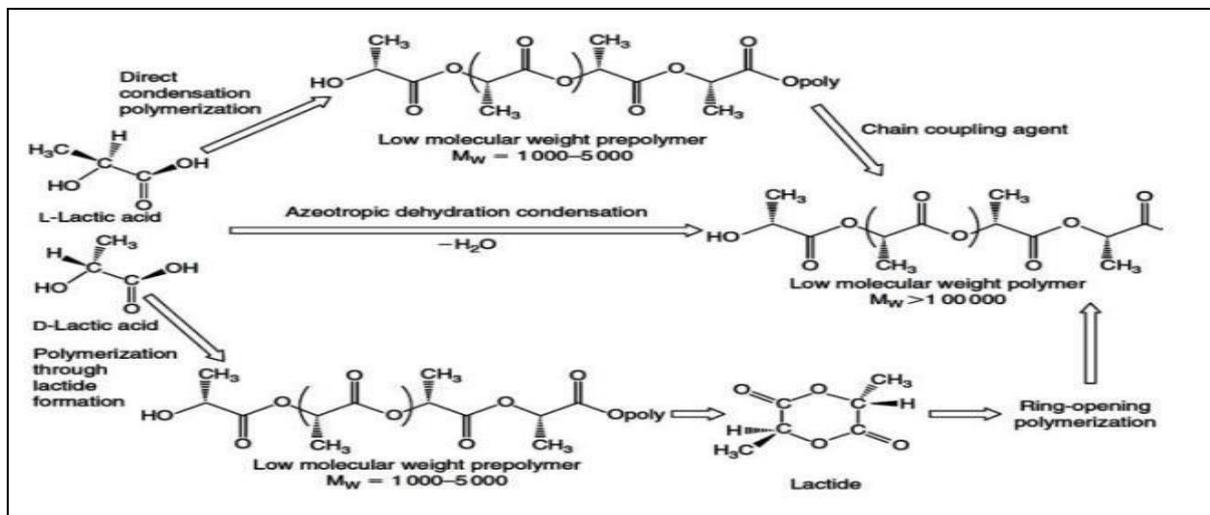


Figure I.9 : Voies de synthèse du PLA [22,23].

I.5.3. Propriétés et application

Le PLA est connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité (principalement par hydrolyse), [24]. Les propriétés du PLA varient en fonction de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, et une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA.

Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés physiques et mécaniques du PLA:

Tableau I.2: Propriétés du PLA [25]

Densité (g/cm³)	1.25
Température de fusion (°C)	175
Tg (°C)	60
Cristallinité (%)	36-46
Module de Young (MPa)	2050
Biodégradabilité 60 jours en composte (minéralisation %)	100
Perméabilité à la vapeur d'eau à 25°C (g/m²/jour)	172
Elongation à la rupture (%)	9

Et pour ces applications, il est utilisé dans plusieurs domaines comme le domaine médical et dans l'emballage:

❖ Application médicale

- Les implants cardiovasculaires.
- Les niches dentaires.
- Les supports de médicaments.
- Les interventions orthopédiques.
- La thérapie du cancer, la cicatrisation de la peau et des tendons [23].

❖ Application en emballage

- Gobelets jetables.
- Couverts et vaisselle jetables.
- Raviers et pots.
- Bouteilles d'eau et de lait [23].

I.6. Métal-organique frameworks (MOFs)

I.6.1. Définition des MOFs

Les MOFs (Metal-

Organic Frameworks) sont des matériaux poreux cristallins constitués d'unités de base métalliques qui peuvent être des cations métalliques ou des briques polytomiques basées sur un métal.

Ces unités sont reliées entre elles par des ligands organiques ou des complexes organométalliques avec des liaisons de coordination fortes.

La structure inorganique des MOFs peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétraèdre, de chaînes ou de plans comme montré dans la figure suivante [26,27].

Les MOFs ont une surface spécifique extraordinairement grande grâce à leur structure creuse.

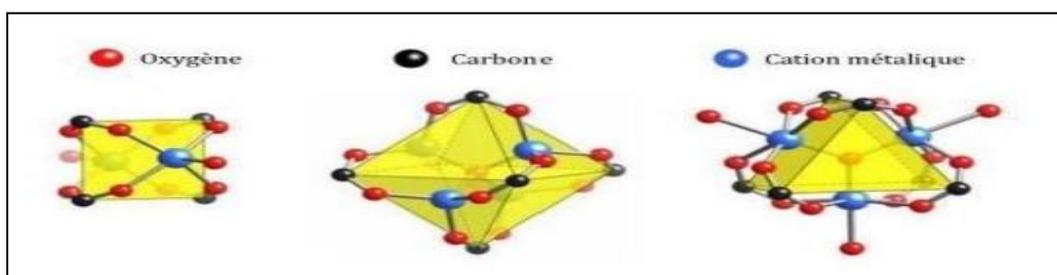


Figure I.10: Entités inorganiques (clusters) [27].

Les entités inorganiques et organiques sont assemblées dans des sous-réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D ou 3D.

La figure I.11 présente des exemples de la littérature pour les quatre dimensions possibles d'un sous-réseau inorganique [28].

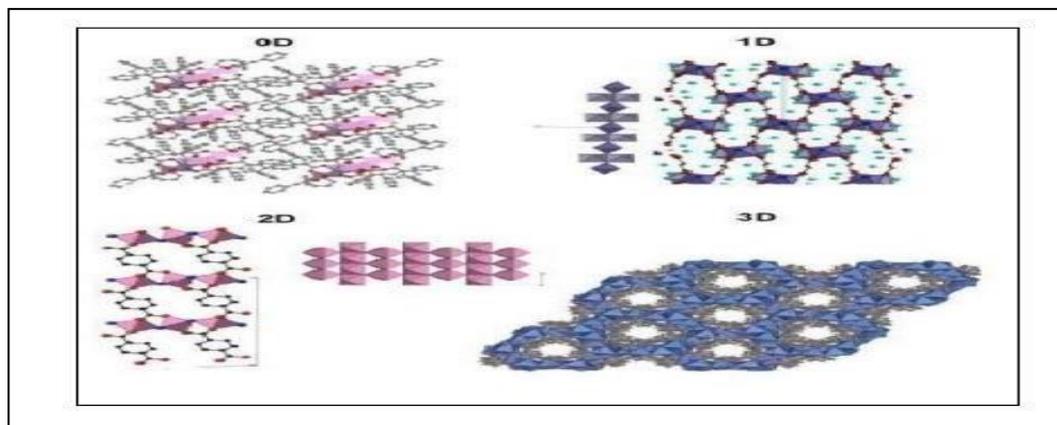


Figure I.11 : Exemples de solides hybrides organiques-inorganiques [28].

I.6.2. Structure des MOFs

❖ **Unités de construction primaires** : L'aspect le plus important dans la formation des MOFs est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques.

❖ **Les ions métalliques** : Les ions des métaux de transition sont souvent utilisés comme des connecteurs polyvalents dans la construction des MOFs. Les ions métalliques de transition de la première rangée, tels que Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} [29], certains ions de métaux alcalins [30], les ions des métaux alcalino-terreux [31] ont également été utilisés comme des nœuds métalliques pour construire les structures métal-organiques. Ainsi, selon le métal de transition utilisé et son état d'oxydation, le nombre de coordination peut varier entre 2 et 7, donnant naissance à diverses géométries [30].

❖ **Les ligands organiques** : Les ligands organiques utilisés dans la construction des MOFs, contiennent généralement un groupement de coordination fonctionnel tel qu'un carboxylate, un phosphate, un sulfonate, une amine ou un nitrile. La figure I.8 montre quelques exemples de ces ligands organiques [32].

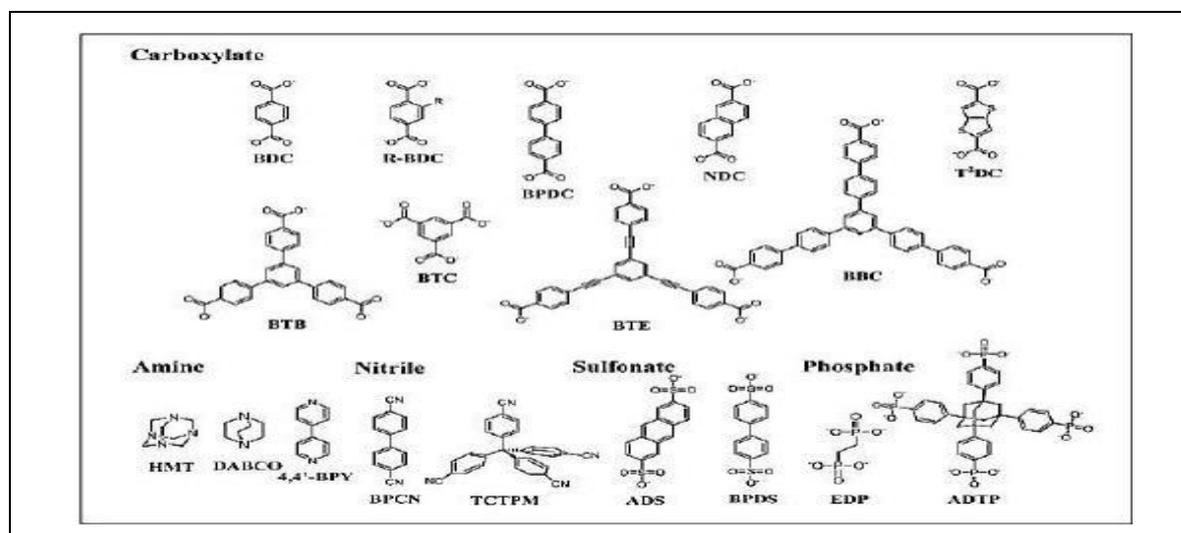


Figure I.12: Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs [32].

❖ **Unités de construction secondaire (SBU)** : Dans la chimie des MOFs, la coordination des ligands carboxylates primaires avec les ions métalliques peut donner de nombreux complexes sous formes d'agrégats de métal oxygène-carbone (M-O-C). Ainsi, la partie inorganique et la partie organique peuvent être considérées comme des blocs de

construction distincts. Au niveau d'un sommet de réseau, la partie inorganique, constituée du complexe métallique, est appelée «Unité de Construction Secondaire» (SBU) [33].

Les SBU servent comme points de connexion liés entre eux par des ligands conduisant à la formation d'un réseau de MOF. Cependant, le ligand organique joue un rôle important dans la topologie des MOFs, mais les SBU dictent la géométrie finale de ces matériaux. La **figure I.13** présente quelques exemples de géométries SBU [33].

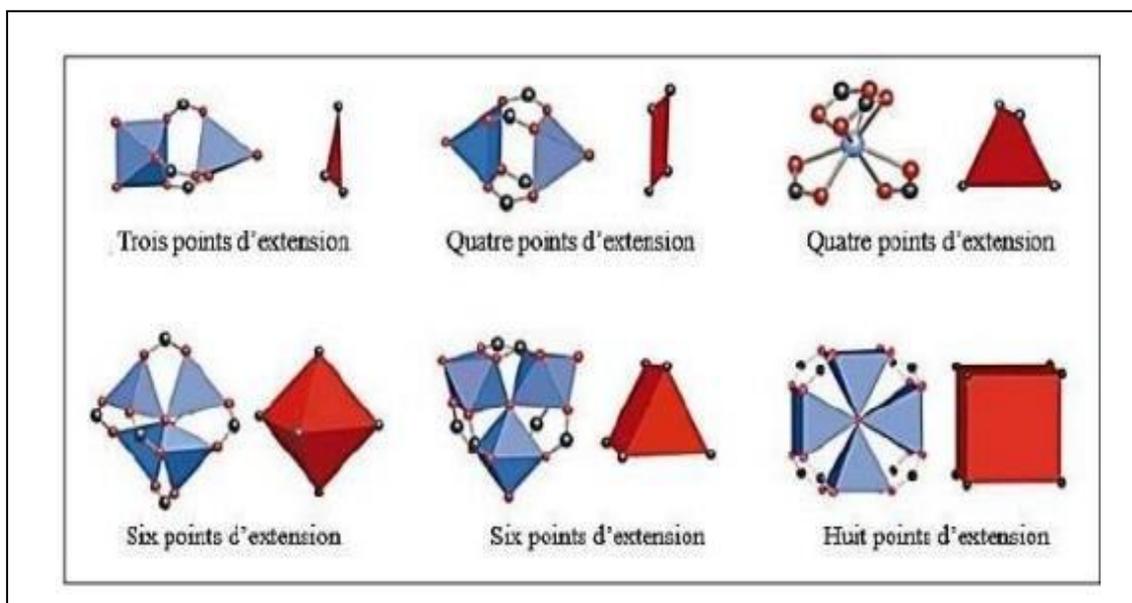


Figure I.13 : Exemples de SBU de type carboxylate : polyèdres métalliques en bleu ; O en rouge ; C en noir. Les polygones ou les polyèdres définis par les atomes de carbone carboxylate comme des points d'extension sont en rouge [33].

I.6.3. Synthèse de MOFs

La synthèse de MOFs se déroule par l'auto-assemblage d'un ion métallique et d'un ligand en solution. Le métal est habituellement introduit sous forme de sels, et le solvant pour la réaction est typiquement un solvant organique (DMF, éthanol, DEF, ...) bien que l'eau puisse également être utilisée dans certains cas.

Typiquement, on charge le mélange réactionnel dans un autoclave et on le traite thermiquement entre 100-200°C pendant 12-24h. Même si ce procédé discontinu est largement utilisé à l'échelle de laboratoire, d'autres procédés ont été développés. Parmi eux, on peut citer : la synthèse par chauffage électrique conventionnel, la synthèse par microondes, la synthèse mécano-chimique et la synthèse sono-chimique [34].

Une large gamme de concepts a été développée pour introduire des centaines fonctionnalisations aux MOFs, tels que : La pré-fonctionnalisation des ligands [35], la fonctionnalisation post-synthétique [36], ainsi que la protection-déprotection [37]. Maintenant, il est aussi possible d'incorporer un groupe réactif, des ligands chélatants ou des macrocycliques dans un MOF [37]. Cette fonction de régulation de ligand est un moyen très utile pour contrôler la topologie des matériaux.

I.6.4. Propriétés et application des MOFs

Les MOFs de par leur nature hybride, cristalline, leur grande diversité chimique et structurale et leur porosité contrôlée ont suscité un grand intérêt pour un large éventail d'applications dans des domaines liés à l'environnement, l'énergie ou la santé.

Celles-ci ont été explorées sous différents degrés de maturité avec historiquement l'étude des propriétés de stockage ou de séparation des gaz, puis un élargissement progressif vers la catalyse, la biomédecine, la détection et la capture des composés organiques volatils ou le transfert de chaleur, entre autres [38].

a) Adsorption de gaz et de liquide

L'adsorption - liaison de molécules sur une surface - peut être utilisée pour séparer des mélanges dans des milieux liquides ou gazeux en leurs composants individuels. Les cadres métallo-organiques améliorent l'efficacité des membranes et des filtres en élargissant la surface disponible pour les molécules. Les candidatures peuvent être :

- Administration de médicaments (par exemple, libération lente de molécules cibles)
- Élimination des substances toxiques et dangereuses (par exemple, agents de guerre chimique)
- Transformation de la chaleur (ex. pompes à chaleur à adsorption)
- Systèmes respiratoires (par exemple masques à gaz)
- Traitement de l'eau (par exemple élimination des métaux lourds)

b) Stockage de gaz

Plusieurs applications pour le gaz peuvent être améliorées par les MOF grâce à leurs caractéristiques spécifiques : Gaz comprimés (par exemple gaz naturel, hydrogène, etc.)

- Systèmes de gaz toxiques et réactifs (par exemple, viades systèmes de stockage sous atmosphériques)
- Captage et séquestration du carbone (CSC)

c) Aliments

Pour améliorer les différentes parties de l'industrie alimentaire, les MOF peuvent être utilisés dans un large éventail d'applications. Les candidatures peuvent être :

- Contrôle de la qualité (par exemple, contrôle de l'humidité)
- Stockage des aliments (par exemple, suppression des agents de maturation)
- Gestion de la durée de conservation (par exemple, libération déclenchée d'agents de maturation)
- Livraison de produits agrochimiques (par exemple, libération déclenchée d'engrais, etc.)

d) Catalyse

En ajustant la structure et les matériaux de base, les MOF peuvent soutenir la catalyse et améliorer les réactivités vers un produit souhaité. Les applications possibles sont :

- Support catalytique et immobilisation.
- Encapsulation d'espèces actives catalytiques.
- Sélectivité et activités sans précédent.

I.7. Définition d'une argile

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilo", "Argos" qui veut dire blanc, ou du latin «argilo»; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [39].

En terme chimie, les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, une grande famille de minéraux aluminosilicatés, se présentent en très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets infinis, bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires [40,41].

Ces feuillets ou lamelles sont composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et de couches octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre) [39].

I.8. Montmorillonites

I.8.1. Définition

Montmorillonites sont des minéraux de la famille des phyllosilicates 2:1 qui ont des propriétés de gonflement exceptionnelles. Les feuillets aluminosilicates sont formés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (**Figure I.14**).

Les montmorillonites peuvent être utilisées pour la réalisation de composites en raison de leur capacité à gonfler en milieu aqueux. Cela facilite leur modification en matériaux organophile [42].

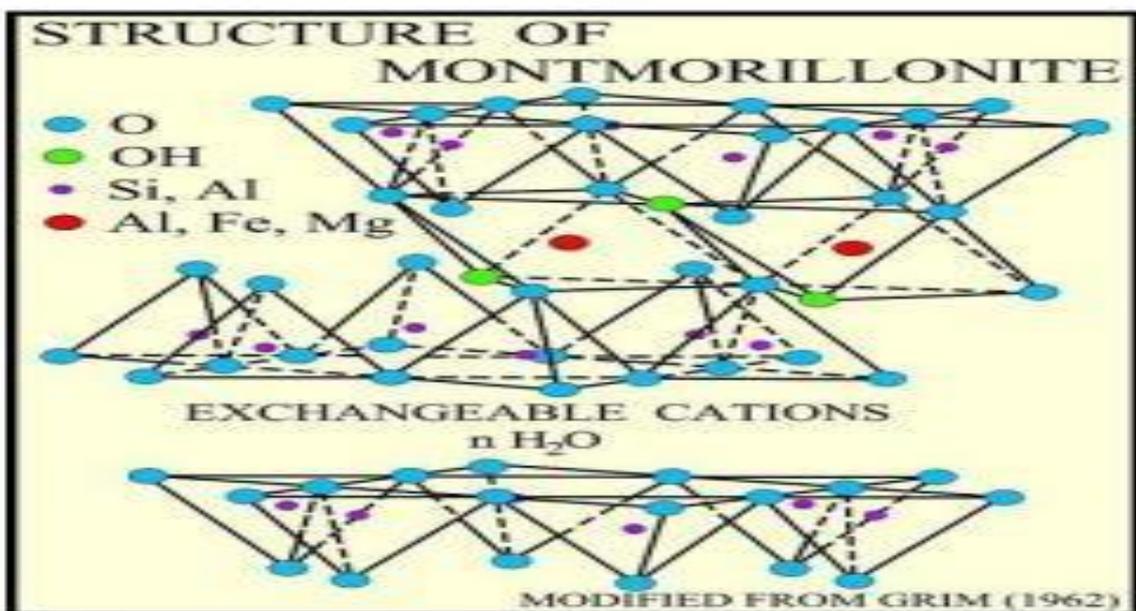


Figure I.14 : Structure de la montmorillonite [42].

I.8.2. Modification de la montmorillonite

A l'état naturel, la montmorillonite est hydrophile. Cet état est lié d'une part, à la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre d'ions à comportement hydrophile et d'autre part, à la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats.

Il convient donc de procéder à la modification de cette dernière pour pouvoir la disperser au sein de la matrice polymère et obtenir des gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interaction des feuillets [43].

I.8.3. Différents types de modifications organophiles

Il existe quatre méthodes de modification des argiles hydrophobe. Parmi ces méthodes de modification organophile, l'échange cationique est la plus utilisée.

a) L'échange cationique

Cette modification se fait par le remplacement des actions échangeables inorganiques par un surfactant organique, lors d'une réaction d'échange.

Cette substitution va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance interfoliaire, ce qui facilite la pénétration des macromolécules [43].

De plus, la présence de cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère plus compatibles [44].

Les cations les plus utilisés sont les ions alkylammonium et les sels de phosphonium [45].

La substitution est réalisée en milieu aqueux (figure I.15), car la montmorillonite possède une propriété (le gonflement), qui va faciliter l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires [46].

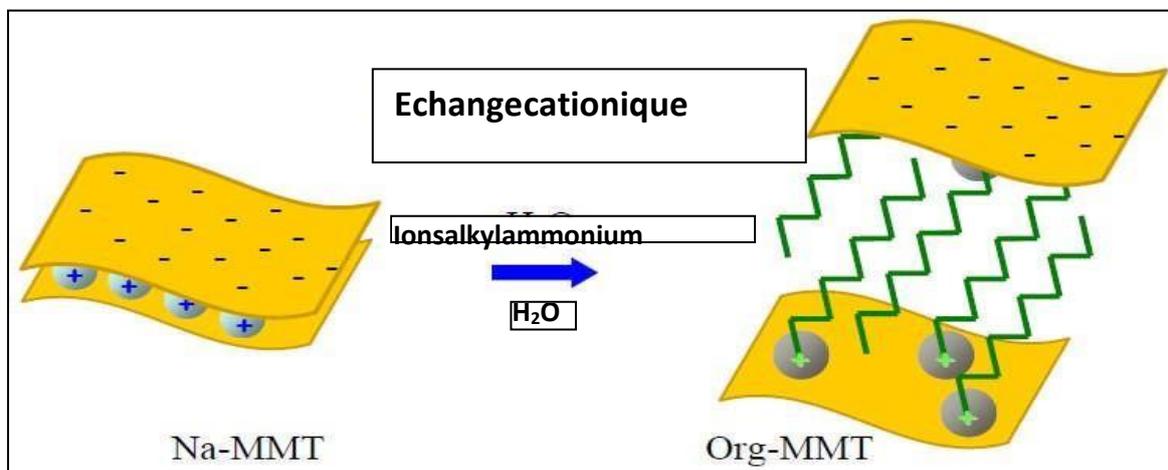


Figure I.15: Schéma de modification de la MMT-Na par échange cationique [46].

Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes sont citées :

- b) Greffage organosilanes.
- c) Utilisation polymères polaires ou ionomères.
- d) Utilisation de copolymères à blocs.

I.9. Les nanocomposites

I.9.1. Définition des nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau constitué de charges de tailles nanométriques (10-9m) qui renforcent une matrice polymère.

Il existe différents types de charges et de polymères, ce qui crée une grande diversité de systèmes nanocomposites. L'effet nano se produit lorsque la taille de la charge est similaire à la taille caractéristique du polymère, ce qui modifie les propriétés macroscopiques du polymère.

La surface de contact entre les charges et le polymère est grande, ce qui augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, thermique et mécaniques [47].

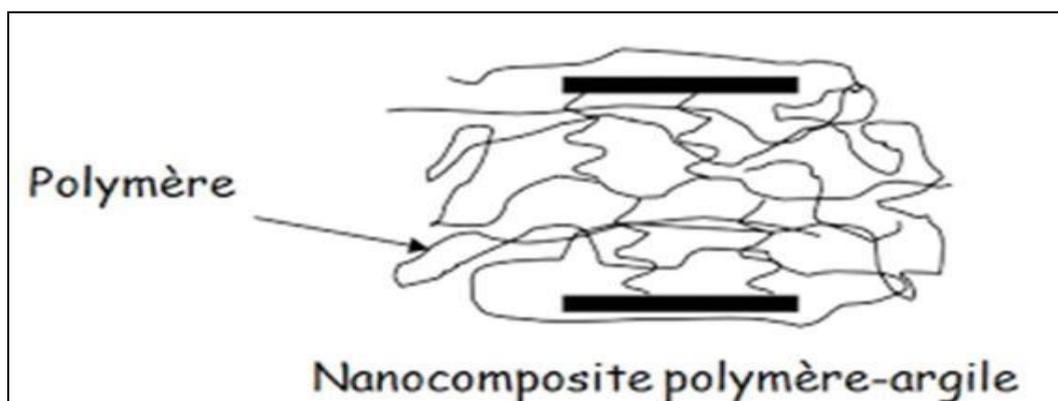


Figure I.16: Exemple d'un nanocomposite polymère-argile.

Il existe 03 différentes voies d'élaboration des nanocomposites:

❖ 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 polymériques 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 [48].

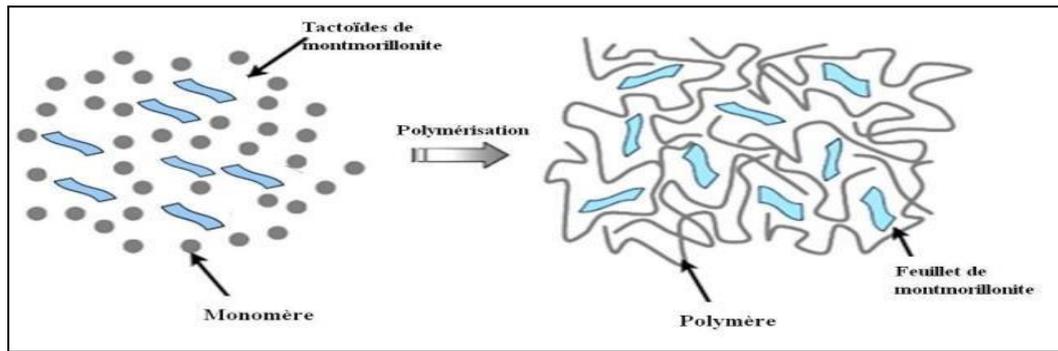


Figure I.17: Technique de polymérisation in-situ [48].

❖ Mélange en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [49].

Ce qui favorise la formation du nanocomposite. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

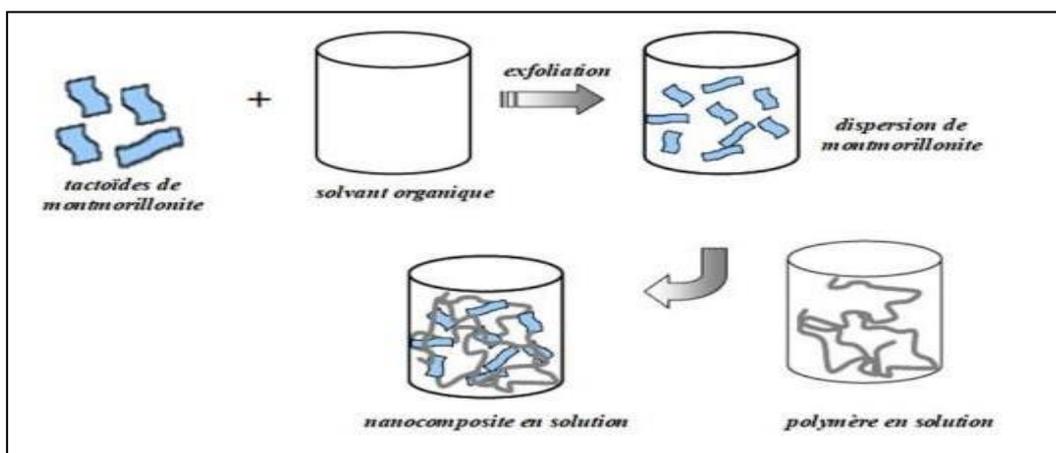


Figure I.18: Technique de polymérisation en solution [49].

❖ 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 [50].

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.

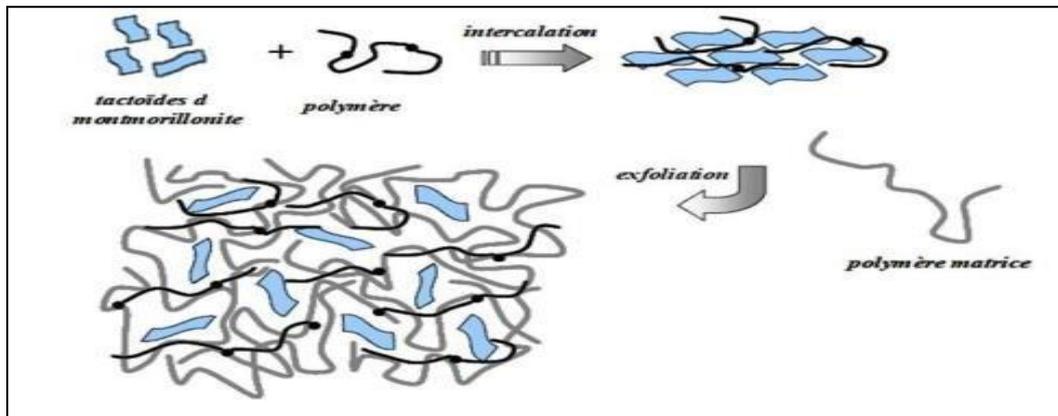


Figure I.19: Technique de polymérisation à l'état fondu [50].

I.9.2. Classification des nanocomposites

❖ Classification des nanocomposites suivant la matrice

: Classiquement, les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation :

A. Nanocomposites à matrice polymère

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C [51].

B. Nanocomposites à matrice métallique

Un domaine de températures allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication, s'inspire de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être

des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour métal-matrix composite se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [51].

C. Nanocomposites à matrice céramique

Pour des applications à plus haute température (1000 degrés) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques [51].

❖ **Classification suivant Les différents types de renforts ou charges :** Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (Figure I.19)

a. Les nanoparticules

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface.

b. Les nanotubes et nanofibres

Il est un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène, ...). La dispersion des nanotubes dans le polymère.

c. Plaques/lamelles/feuillets

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années [52].

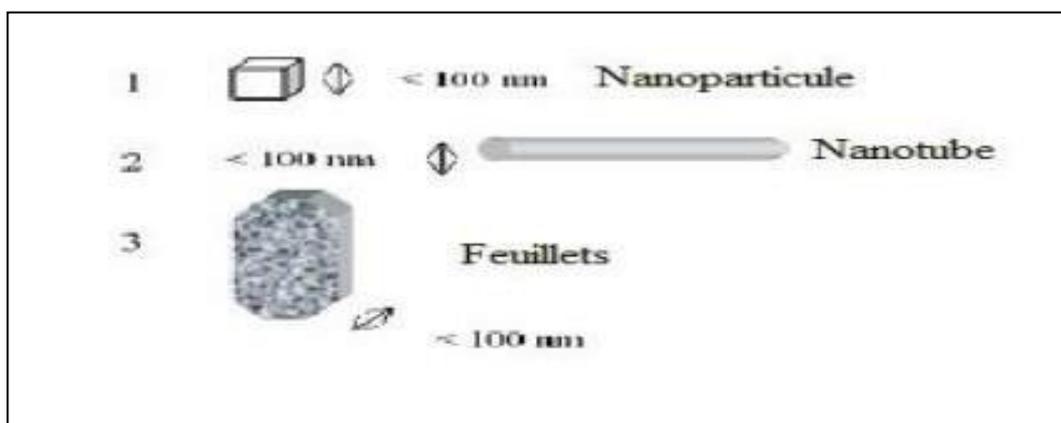


Figure I.20: Géométries des différents types de renforts [52].

I.9.3. Propriétés des nanocomposites**a. Propriétés thermiques**

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [53].

b. Propriétés barrière

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant. Par exemple, dans le cas d'un nanocomposite polyamide / argile, l'addition de seulement 2 % d'argile diminue de moitié le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau. La même évolution de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène est observée [53].

c. Propriétés mécaniques

De nombreux travaux mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction des nanocharges. Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçante, et permet des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [53].

I.9.4. Applications des nanocomposites

Ces caractéristiques intéressantes laissent déjà entrevoir plusieurs applications industrielles possibles pour les nanocomposites polymères :

- ✓ Automobile (pare-chocs, les marches pieds, baguettes de protection latérales).
- ✓ Aéronautique (panneaux ignifuges et composants haute performance).
- ✓ Électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés).
- ✓ Sport et loisirs (balle de tennis Wilson à double noyau).
- ✓ Construction (section d'édifices et panneaux structuraux).
- ✓ Emballage alimentaire (contenants et pellicules) [54].

I.10. Conclusion

Les polyesters biodégradables possèdent des propriétés souvent comparables à celles des polymères synthétiques classiques. Ils peuvent facilement être mis en œuvre par des procédés familiers tels que l'extrusion ou l'injection.

A l'heure actuelle, avec une production industrielle mondiale de l'ordre de 100 000 tonnes par an, ils sont assez largement disponibles. Cependant, et en dépit de l'avantage que leur confère leur biodégradabilité, le coût de ces matériaux reste un obstacle majeur à leur développement à plus grande échelle et limite le remplacement des polymères synthétiques classiques dans des domaines à courte durée de vie tels que l'emballage alimentaire.

L'une des approches possibles afin de pallier ce problème consiste en l'association des polyesters biodégradables avec un matériau moins onéreux et assez versatile tel que l'amidon. [55]

CHAPITRE

II

II.1. Introduction

Le but de cette section est de fournir un aperçu des connaissances actuelles sur les mélanges de polymères.

Les mélanges de polymères sont un domaine de recherche très actif depuis les années 1980 [56]. Ils permettent de produire une large gamme de matériaux possédant des propriétés différentes et améliorées par rapport à celles de chaque polymère pris séparément.

Cependant, la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles, ce qui nécessite l'ajout d'un compatibilisant. Les copolymères sont les plus couramment utilisés car ils sont actifs à l'interface, abaissent la tension interfaciale et inhibent la coalescence [57].

Dans les années 1990, les polymères chargés de nanoparticules tels que les nanotubes de carbone, les nano fils, les silices colloïdales ou les argiles lamellaires ont suscité une attention particulière.

Les argiles lamellaires présentent un intérêt particulier en raison de ressources naturelles importantes et facilement exploitables. L'étude des nanocomposites polymère/argile silicate lamellaire a montré que l'incorporation de nanocharges argileuses dans une matrice polymère peut améliorer significativement et à des taux de charge réduits, les propriétés barrières à la diffusion, les propriétés mécaniques et thermiques, permettant ainsi d'élargir le domaine d'application des matières plastiques.

Les propriétés finales de ces nanocomposites dépendent de l'état de dispersion et du degré d'exfoliation de l'argile dans la matrice [58].

II.2. Définition d'un mélange de polymère

Les mélanges de polymères sont des combinaisons de deux ou plusieurs polymères qui peuvent être miscibles ou non miscibles. Ils sont caractérisés par une structure multiphasique qui dépend de la composition et des conditions de transformation.

Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation.

Le mélange polymère est physique, au contraire des copolymères dont la liaison est chimique.

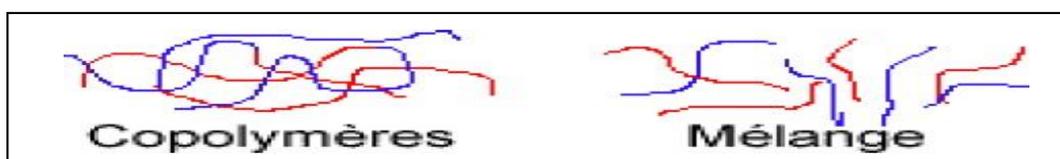


Figure II.1: schéma d'un copolymère et un mélange.

Les mélanges de polymères peuvent être moins coûteux, mais nécessitent que les deux polymères soient relativement similaires en termes de chimie pour éviter la délamination. Il est donc important que les deux polymères soient pseudocompatibles, tels que deux polyamides ou PE-PPRO[59].

II.3. Les critères de miscibilité et les différents mélanges des polymères

Lorsque deux polymères A et B sont mélangés, deux cas peuvent se présenter : soit les polymères sont miscibles, soit ils coexistent sous forme de deux phases distinctes, l'une principalement constituée de A et l'autre de B.

La mesure de la Tg de ces mélanges peut permettre d'évaluer leur miscibilité : si les polymères sont immiscibles ou très peu miscibles, chaque phase aura une Tg égale à celle du polymère A ou B pur.

En cas de miscibilité complète, une seule Tg sera mesurée, intermédiaire entre les Tg de A et B. Si la miscibilité est partielle, deux Tg seront mesurées, chacune étant intermédiaire aux Tg des polymères purs[60].

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

- **Mélange miscible** : est un système qui forme une seule phase à l'échelle moléculaire et possède des propriétés intermédiaires entre celles des constituants purs. Les propriétés de ce type de mélange suivent la loi des mélanges. Il existe des mélanges miscibles tels que le polystyrène/polyoxyde de phénylène (PS/PPO) et le polychlorure de vinyle/polycaprolactone (PVC/PCL), qui peuvent former une seule phase dans une plage de température, de pression et de composition bien définie.

- **Mélange non miscible** : est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique[61].

Cette incompatibilité peut être due à une structure chimique très différente, comme dans le cas du mélange polychlorure de vinyle/polyéthylène (PVC/PE), ou à une masse molaire relativement élevée. Ces mélanges sont donc composés de plusieurs phases, avec des domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Cette structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres[62].

- **Mélange partiellement miscible** : est un mélange dont la miscibilité est limitée à certaines compositions seulement [63]. Par exemple, les mélanges à base de polystyrène et de polycarbonate (PS/PC) sont partiellement miscibles[64].

II.4. Méthodes de préparation des mélanges polymériques

Un mélange polymérique peut être effectué soit en solution, soit à l'état fondu.

II.4.1. Mélange en solution

La préparation de mélanges polymériques en solution se fait en dissolvant les deux polymères dans un même solvant. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution par précipitation ou évaporation du solvant.

Bien que cette méthode soit couramment utilisée dans les études académiques à l'échelle de laboratoire, elle est moins appropriée à l'échelle industrielle en raison du coût élevé et de la non-disponibilité des solvants, ainsi que de la difficulté d'éliminer d'énormes quantités de solvants organiques parfois toxiques [65].

II.4.2. Mélange à l'état fondu

Le mélange de polymères à l'état fondu est généralement réalisé par extrusion ou malaxage. Bien que cette technique soit la plus couramment utilisée dans l'industrie, la dégradation thermique et mécanique des polymères est une limitation importante à prendre en compte [66].

A. Extrudeuse

Il est composé d'une trémie pour l'introduction des polymères sous forme de granulés et d'un fourreau contenant une vis sans fin qui donne forme au polymère.

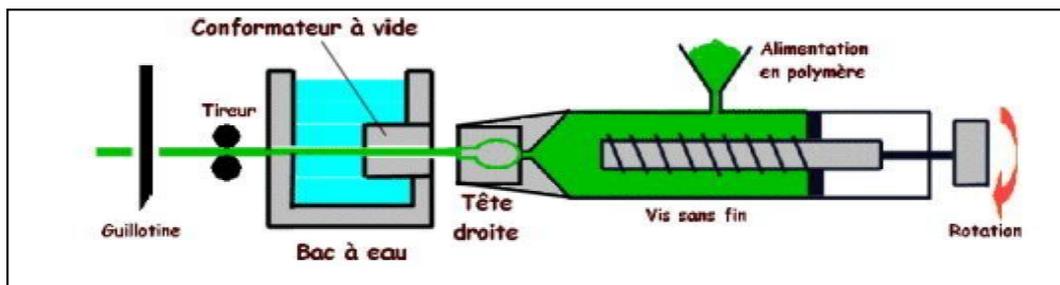


Figure II.2: schéma d'une extrudeuse [67].

B. Malaxeur

Les malaxeurs peuvent être de différents types, tels que les malaxeurs verticaux ou horizontaux. Ils peuvent être simples, avec une chambre contenant deux rotors en forme d'hélice, ou plus complexes, avec plusieurs chambres contenant des hélices aux profils variés. Le volume total des chambres peut varier de 0,5 L à 1600 L.

II.5. L'intérêt de mélange des polymères

Outre l'intérêt scientifique et le défi que représente la miscibilité des polymères, il existe d'autres raisons pour mélanger des polymères, notamment:

1. **Les raisons technologiques pour mélanger des polymères** : incluent la recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles propriétés.
2. **Les besoins industriels pour mélanger des polymères** : comprennent la modification de polymères pour des applications spécifiques et nouvelles.
3. **Les raisons économiques pour mélanger des polymères** : incluent la recherche de matériaux moins coûteux et l'obtention de nouveaux matériaux à partir de polymères existants.
4. **Les considérations environnementales pour mélanger des polymères** : incluent la réduction de la pollution par le recyclage et l'utilisation des matériaux plastiques.

II.6. Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

Afin de comprendre la miscibilité des mélanges de polymères, il est important de définir ce qu'est une phase. Une phase est un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques qui sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique.

La miscibilité d'un mélange est liée à la variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m d'un système.

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

Où ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement les variations de l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange [68, 64].

❖ Thermodynamique des mélanges

Selon le second principe de la thermodynamique, deux composés chimiques se mélangent spontanément si:

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T \Delta S_{mel} < 0$$

Avec:

ΔG_{mel} : Est l'enthalpie libre de mélange,

ΔH_{mel} : L'enthalpie de mélange,
 ΔS_{mel} : L'entropie de mélange,
 T : La température.

Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases lorsque ΔG_{mel} est positive. L'entropie de mélange est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisante pour compenser les interactions répulsives qui se manifestent entre les unités de nature chimique différente.

Ces interactions répulsives reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par une enthalpie de mélange positive ($\Delta H_{mel} > 0$). Dans ces conditions, l'énergie libre de mélange est positive ce qui est favorable à la démixtion des polymères.

L'approche thermodynamique la plus classique pour exprimer ΔG_{mel} est la théorie de réseau de Flory-Huggins [65, 66].

II.7. Mélange PLA/PBAT (Ecovio)

L'Ecovio est un mélange de PLA et d'Ecoflex (PBAT) en proportion 45/55 commercialisé depuis 2006.

Il est composé d'Ecoflex développé à partir de la pétrochimie et de PLA extrait du maïs pour augmenter la part de ressources renouvelables du matériau tout en conservant les bonnes propriétés d'allongement de l'Ecoflex. Bien que sa biodégradation n'ait pas été largement étudiée, le fournisseur certifie l'Ecovio comme compostable en quelques semaines, ce qui en fait un choix populaire pour les sacs et les emballages biodégradables [67].

II.8. Conclusion

De nos jours, les mélanges de polymères différents sont largement utilisés pour créer de nouveaux matériaux. Bien que cela puisse sembler une approche séduisante pour créer des matériaux polymères originaux, il est important de noter que ce processus est plus facile et moins coûteux que la synthèse d'un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère.

La science des matériaux offre de nombreux exemples d'alliages de métaux dont les propriétés sont supérieures à celles des composés de départ. Cependant, il est important de noter que la création d'un matériau original à partir d'un mélange de polymères peut être aléatoire et nécessite une étude approfondie des propriétés du matériau finale.

CHAPITRE

III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail.

Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations des nanocomposites à base de PLA, PBAT et des mélanges (PLA/PBAT) nanocomposites chargé avec les nanocharges minérales, la Cloisite 30B et la Cloisite 15A incorporées à différents taux massiques (3, 5 et 7%) et le MOF-2.

Ensuite, on détaillera le procédé de mise en œuvre par voie fondu, il s'agit de l'extrusion pour obtenir les extrudés et la compression pour obtenir les films de faibles épaisseurs et les disques de 1 mm d'épaisseur.

Enfin on donnera un bref aperçu de principe et l'appareillage de différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.

III.2. Matériaux utilisés

III.2.1. PLA

Le PLA est un matériau biopolymère commercialisé sous le nom d'Ingeo™ Biopolymer 7001D par la société Nature Works LLC. Il est disponible sous forme de granulé et possède des propriétés physiques qui sont décrites dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D [68].

Propriétés physiques	Ingeo 7001D	Méthodes ASTM
Densité	1.24	D792
Tg (°C)	55-60	D3418
Température de fusion (°C)	145-160	D3418
Indice de fluidité g/10 minutes (210°C, 2.16Kg)	6	D1238
Clarté	Transparent	Transparent

III.2.2. PBAT

Le PBAT utilisé dans notre étude provient de la société Eastman et est commercialisé sous le nom d'AsterBio 14766 sous forme de granulé.

Les principales propriétés physiques ont été présentées dans le **tableau I.2** du chapitre I.

III.2.3. Nanocharges

III.2.3.1. Synthèse du MOF-2[(Zn₂(BDC)₂]

Le MOF-2 a été synthétisé à partir d'acétate de zinc déshydraté [Zn(OAc)₂·2H₂O] (98 % de pureté) et d'acide téréphtalique (H₂BDC), en utilisant de l'eau déminéralisée et du N,N-diméthylformamide (DMF, 98,8% de pureté) comme solvants.

Pour la précipitation directe de MOF-2 à température ambiante, 0,68 g (4,1 mmol) de H₂BDC ont été dissous dans 14,96 g (0,2 mol) de DMF ; 1,56 g (7,24 mmol) Zn(OAc)₂·2H₂O ont été dissous dans 11,04 g (0,61 mol) H₂O.

La solution de sel de zinc a été ajoutée à la solution de liaison organique sous agitation continue jusqu'à ce qu'un précipité blanc se forme en 15 min, et la suspension a été laissée pendant 24 h à température ambiante sous agitation. Le précipité a ensuite été filtré et lavé à plusieurs reprises avec du DMF et séché pendant la nuit [69].

Nous avons utilisé deux argiles organiquement modifiées, l'une polaire (Cloisite 30B) et l'autre apolaire (Cloisite 15A).

III.2.3.2. Cloisite 30B

La Cloisite 30B est une argile organophile très polaire en raison de ses groupements hydroxyéthyles. Elle est commercialisée par la société Southern Clay Product (USA), [70,71]. La Cloisite 30B est plus polaire que la Cloisite C15A, qui est peu polaire en raison des longues chaînes alkyles des ions ammoniums.

Selon plusieurs sources bibliographiques, les chaînes de polymère s'intercalent bien dans les galeries de la Cloisite C30B en raison de sa chaîne alkyle organophile et de ses fonctions alcool polaires qui lui confèrent un caractère amphiphile [72].

La structure chimique de l'argile organophile utilisée dans cette étude est représentée dans la figure III.1. Le traitement de surface effectué est particulièrement adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile, tels que le PLA et le PBAT.

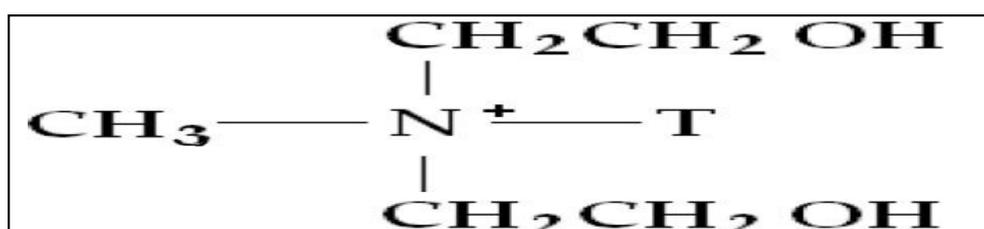


Figure III.1: Structure chimique de la Cloisite 30B [70].

T (tallow): Représente une chaîne hydrocarbonée.

Sa composition en pourcentage massique des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

Ces propriétés principales sont représentées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2: Principales propriétés de la Cloisite 30B [70,73]

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Product
Echange cationique	Ammonium quaternaire, méthyltallow bis-2-hydroxyéthyle
C.E.C (mec/100g)	90
Taux d'humidité (% en poids)	<3%
Densité Poudre (g/cm ³)	1.98

III.2.3.3. Cloisite 15A

La Cloisite 15A utilisée dans cette étude est commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). C'est un montmorillonite échangé cationiquement avec un agent organophile appelé diméthylammonium [74].

Sa structure chimique est représentée dans la **figure III.3**.

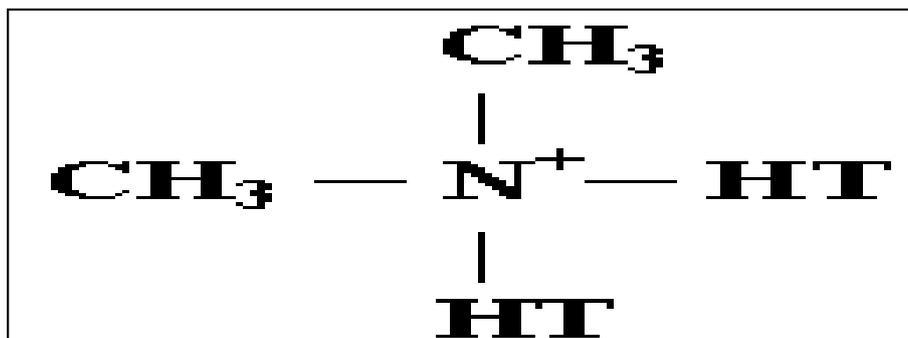


Figure III.2: Structure chimique de la Cloisite 15A [75]

T (tallow): Représente une chaîne hydrocarbonée. Sa composition en pourcentage massique des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% C18, 30% C16 et 5% C14.

Ces sont représentées dans le **tableau III**

Tableau III.3 : Principales propriétés de la Cloisite 15A [76].

Type	Cloisite 15A
Fournisseur	Southern Clay Product
Echange cationique	Ditallowdiméthylammonium
C.E.C (mec/100g)	125
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Densité Poudre (g/cm ³)	1.66

Noté bien

Avant leur utilisation, les matériaux ont été étuvés à 40°C pendant 24 heures dans une étuve de marque "Haler", comme illustré dans les figures suivantes:



Figure III.3: Représentation de l'appareil et des matériaux dans l'étuve.

III.3. Formulation et mise en œuvre

III.3.1. Extrusion

Les différentes formulations ont été préparées en utilisant une extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore Netherlands de laboratoire, qui est conçue pour réaliser des mélanges de faibles quantités en voie fondue.

Cet appareil est équipé d'une trémie pour l'introduction des granulés et de deux vis corotatives à noyau conique. Une vanne située dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le

polymère fondu: la sortie par la filière ou bien la réticulation par un canal vers la partie supérieure des vis **Figure III.4**).



Figure III.4: Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

Les caractéristiques de la mini-extrudeuse utilisée sont regroupées dans le tableau qui suit:

Tableau III.4: Caractéristiques de micro-extrudeuse MicroCompounder DSM Xplore

Masse maximal de l'échantillon(g)	12-13
Vitesse de rotation des vis(tr/min)	5-250
Température(°C)	0-300
Caractéristiques	Valeurs
Force(N)	0-8000
Longueur de la vis(mim)	135
Volumen et(ml)	15

Des quantités appropriées d'environ 13g des mélanges purs et chargés de PBAT/PLA ont été introduites dans l'extrudeuse, préalablement programmée à une température de 180°C. Les compositions des différentes formulations sont regroupées dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5: Conditions opératoires de transformations.

Condition/Formulation	Pour: PLA/PBAT PLA/PBATet [3, 5, 7% (MOF-2 et C30B)] PLA/PBATet [3, 5, 7% (MOF-2 et C15A)]
Vitesse de rotation des vis	80tr/mn
Temps de séjour de la formulation	360s
Température de fusion	180°C

Les mesures ont été faites avec une balance électronique de marque SCALTEC.

Les compositions des différentes formulations sont regroupées dans le **tableau III.6**.

Tableau III.6: Compositions de chaque formulation

Echantillon	PLA(g)	PBAT(g)	MOF-2(g)	C30B(g)	C15A(g)
PLA/PBAT	10.4	2.6	/	/	/
PLA/PBAT/3%(MOF-2/C30B)	10.4	2.6	0.195	0.195	/
PLA/PBAT/5%(MOF-2/C30B)	10.4	2.6	0.325	0.325	/
PLA/PBAT/7%(MOF-2/C30B)	10.4	2.6	0.455	0.455	/
PLA/PBAT/3%(MOF-2/C15A)	10.4	2.6	0.195	/	0.195
PLA/PBAT/5%(MOF-2/C15A)	10.4	2.6	0.325	/	0.325
PLA/PBAT/7%(MOF-2/C15A)	10.4	2.6	0.455	/	0.455

Plusieurs méthodes ont été rapportées dans la littérature pour élaborer avec succès une structure particulière des nanocomposites, qu'ils soient intercalés ou exfoliés. Dans cette étude, la méthode de préparation des films en poudre a été utilisée.

Cette méthode consiste à mélanger les polymères (PLA/PBAT, 80/20%) avec les nanocharges [MOF-2/C30B/C15A (3, 5 et 7%)], comme illustré dans la **figure III.5**

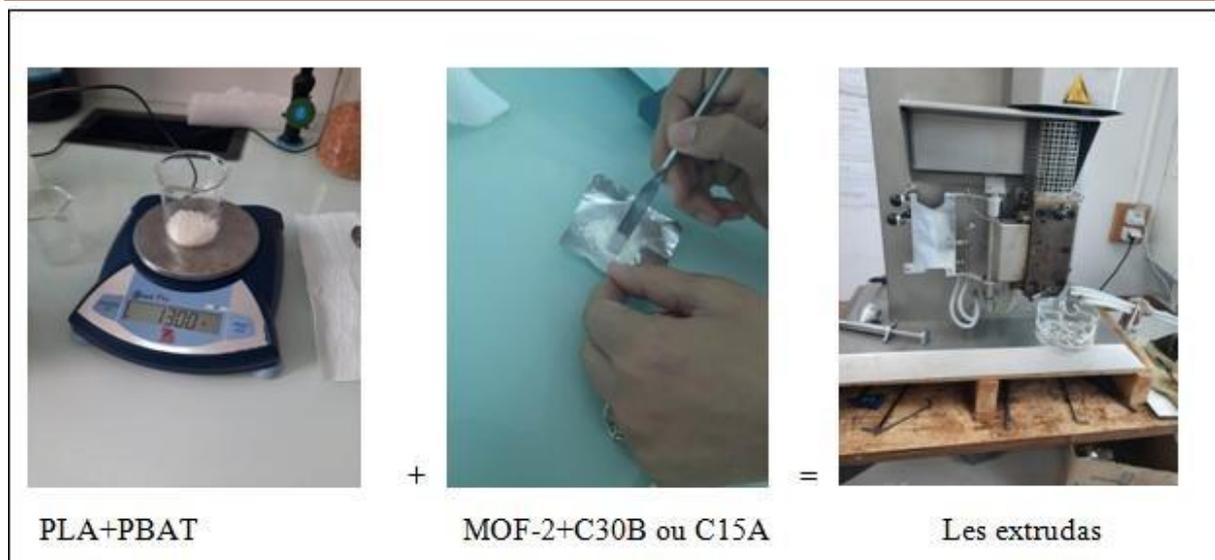


Figure III.5: Préparation des extrudats

III.3.2. Moulage par compression

Les extrudats sont d'abord découpés en petits morceaux (granulés) et étuvés. Ces granulés sont ensuite répartis dans des moules adaptés, qui sont protégés par un film de téflon entre deux plaques métalliques. Ensuite, une presse de marque (Scientific) est utilisée pour comprimer les granulés à une température de 180°C.

Les plaques sont préchauffées pendant 1 minute sous une faible pression pour permettre une fusion homogène de la matière, après quoi une pression de 20 bars est exercée pendant 1 minute. Finalement, l'ensemble est refroidi à la température ambiante et les films d'une épaisseur d'environ 0,13 mm et les disques sont récupérés.



Figure III.6: Photographie d'une presse hydraulique.



Figure III.7: Préparation des films par la presse hydraulique.



Figure III.8: Préparation des disques.

III.4. Techniques d'analyses

Cette partie sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce projet et leurs principes de fonctionnement.

III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode couramment utilisée pour étudier la structure et la distance interfoliaire des argiles.

a. Principe

La méthode de diffraction des rayons X (DRX) consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon, puis à analyser le signal diffracté.

Pour chaque angle d'incidence du faisceau, une intensité du signal diffracté est mesurée. La formule de Bragg est couramment utilisée pour estimer la distance entre les feuilles d'argile en DRX aux grands angles.

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

d : distance interfoliaire.

θ : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de diffraction (nombre entier positif).

λ : longueur d'onde caractéristique des rayons X.

Un système ordonné comme les lamelles d'argile est caractérisé par un pic correspondant à un angle de diffraction θ donné. Connaissant θ et λ , on détermine alors la distance entre les lamelles à l'aide de la formule de Bragg.

b. Appareils

Les analyses de diffraction des rayons X de nos nanocomposites ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre EXPERT PROF PANALYTICAL, représenté dans la (**Figure III.9**), à l'Université de Bejaia.



Figure III.9: La machine de DRX expert pro panalytical.

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur des échantillons de PLA/PBAT/MOF-2/C30B et C15A. Un diffractomètre analytique X'Pert Pro PAN avec un $\text{Cu-K}\alpha$ monochromatique ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et une collimation linéaire, fonctionnant à 45 kV et 40 mA, a été utilisé. Les mesures ont été effectuées dans la plage 5° – 40° de 2θ , avec un type de balayage continu et un pas de $0,02^\circ/\text{min}$. Les zones cristallines et amorphes ont été trouvées

à l'aide d'un logiciel Excel. Le pourcentage de cristallinité a été déterminé en utilisant l'équation:

$$\text{Équation 1 : } X_C(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

Où:

A_c est la surface cristalline sous les pics 2θ à $16,689^\circ$, $17,822^\circ$, $19,434^\circ$, $19,441^\circ$ et $19,485^\circ$ pour les différentes formulations et A_a est la surface amorphe sur l'ensemble du balayage.

III.4.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation qui permet d'identifier les groupements caractéristiques des molécules organiques et de déterminer la structure de certaines molécules simples.

a. Principe général

Le domaine infrarouge s'étend de $0,8\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$ (Figure III.11). Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5\mu\text{m}$) soit (2500 - 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25\mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à $1000\mu\text{m}$ soit (400 - 10 cm^{-1}) [77].

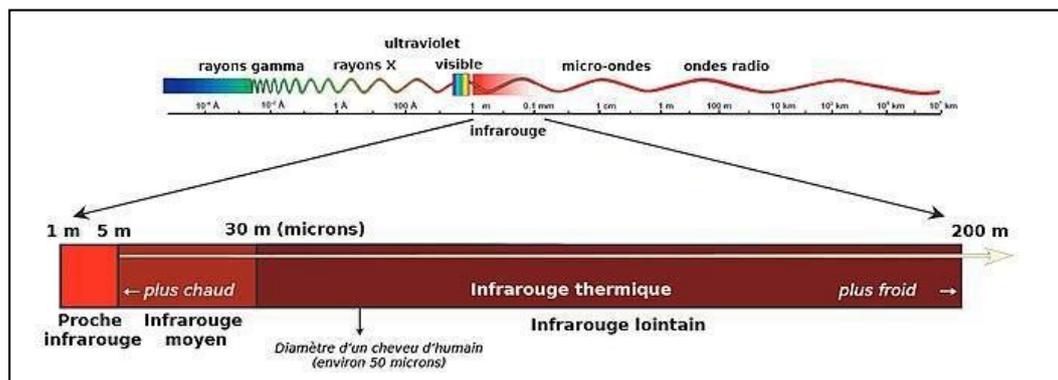


Figure III.10: Le spectre électromagnétique.

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. En lointain IR, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons [78].

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement.

Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [79].

La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [80].

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'une certaine liaison. Il existe différents types de vibrations:

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

b. Régions du spectre de l'IR

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . Certains spectroscopes descendent en dessous des 600 cm^{-1} . On peut compartimenter le spectre IR en trois zones;

- **De 4000 à 1500 cm^{-1}** , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux: O-H, N-H, C-H, C=O, C=C.
- **De 1500 à 1000 cm^{-1}** , une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.
- **Enfin, de 100 à 600 cm^{-1}** , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques. Cette région inférieure complexe est également connue comme la «région d'empreinte digitale" parce que presque chaque composé organique produit un motif unique dans ce domaine. Par conséquent, l'identité peut souvent être confirmée par comparaison de cette région à un spectre connu [81].

c. Appareillage d'essais

L'appareil de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau est absorbé et les intensités de cette absorption. Les spectres sont pris sur une spectroscopie Bruker Alpha (Figure III.11) dans un intervalle de 500-4000 cm^{-1} .



Figure III.11: Spectroscopie IR «Bruker Alpha».

III.4.3. Test de Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés selon la norme ISO 7783, en utilisant la méthode des coupelles [82,83].

Le cadre expérimental consistait en un récipient cylindrique rempli d'une poudre déshydratante et scellé avec le film étudié. La poudre déshydratante était composée de 10 g de chlorure de calcium (CaCl₂) et la température était réglée à 23 ± 2 °C avec une humidité relative de 48 ± 2 %.

L'absorption en masse d'eau de la poudre déshydratante a été mesurée dans le temps pour calculer le taux de transmission de vapeur d'eau (TTVE). Le TTVE a été calculé à partir de la pente du profil d'absorption de masse en fonction du temps dès que l'état d'équilibre a été atteint, en utilisant l'équation (1) :

$$PVE = \frac{\Delta m \cdot e}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta P} \dots \dots \dots (1)$$

Où : **PVE** est le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau,

Δm(g) est la masse finale – masse initiale,

e (m) est l'épaisseur du

film, **A** (m²) est la surface du

film, **Δt**(s) est le temps,

ΔP(Pa) est la différence de pression partielle de vapeur d'eau,

Les conditions expérimentales ont déterminé que le ΔP de vapeur d'eau était de 1400,3 Pa pour une température de 21°C et une humidité relative de 48%. Les résultats ont été obtenus en effectuant deux mesures pour chaque matériau et en prenant la moyenne des valeurs.



Figure III.12: Représentation des coupes pour le déroulement de l'expérience PVE.

III.4.4. Angle de contact (ACE)

a. Principe

La mesure de l'angle de contact est une technique permettant d'obtenir des informations sur les propriétés de mouillabilité de la surface d'un matériau par rapport à un certain liquide, ainsi que de déterminer l'énergie de surface du matériau en utilisant des liquides de polarité différente. Trois scénarios sont possibles :

- ✓ Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide dans une atmosphère gazeuse G, que la goutte macule la surface et se dépose, l'angle de contact entre le solide et le liquide tend vers zéro.
- ✓ Le deuxième scénario possible est que le liquide laisse une trace moins importante sur la surface, ce qui se traduit par un angle de contact compris entre 0 et 90 degrés.
- ✓ Le dernier scénario possible est que le liquide n'adhère pas à la surface et tend à s'enséparer, ce qui se produit lorsque l'angle de contact est supérieur à 90 degrés.

Lorsque les trois phases (solide, liquide et gaz) sont en équilibre, l'angle de contact peut être ajusté en utilisant l'équation de Young, qui prend en compte les tensions interfaciales entre le liquide et l'atmosphère gazeuse LG (ou L), le solide et l'atmosphère gazeuse SG (ou S), ainsi que le solide et le liquide SL [84].

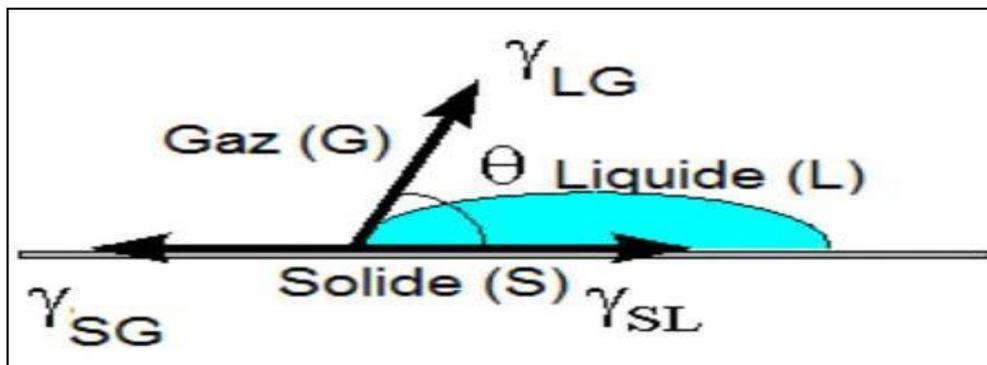


Figure III.13 : Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un

solide. Dans le cas de l'eau :

- Angle entre 0° et 90° = Surface mouillable, hydrophile.
- Angle entre 90° et 180° = Surface non mouillable, hydrophobe.
- L'angle est proche de 180° = Surface ultrahydrophobe.

b. Appareils

La mesure de l'angle de contact avec l'eau (ACE) des films nanocomposites a été effectuée à l'aide d'un analyseur (Modèle KRUSS Drop shape analyzer DSA (Allemagne)), comme illustré dans la figure III.14.

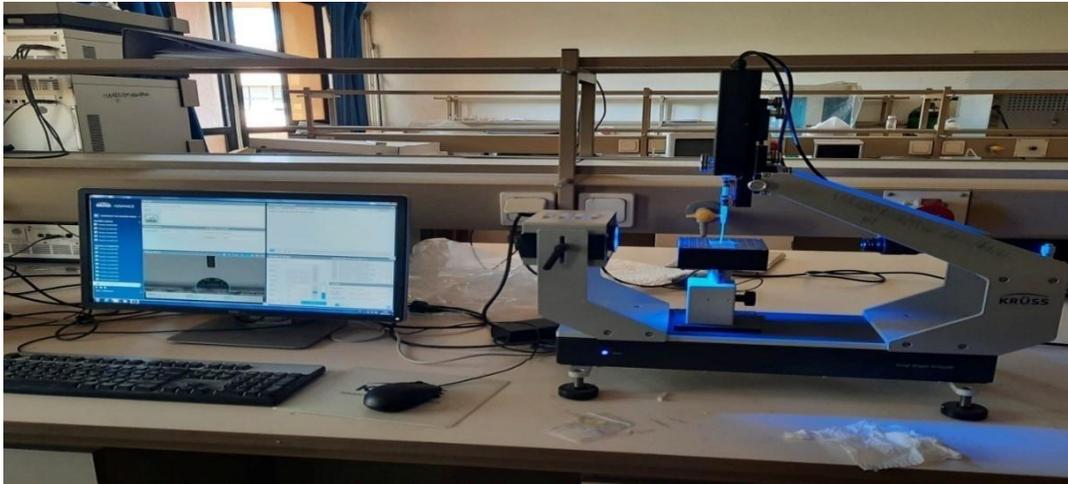


Figure III.14: Appareillage de mesure d'angle de contact «KRUSS».

III.4.5. Essai de micro-dureté

Les essais de micro-dureté permettent de mesurer la pression moyenne de contact des matériaux, en enfonçant un indenteur (conique, pyramidal ou sphérique) sur une surface plane. La micro-dureté est évaluée en mesurant les dimensions de l'empreinte de l'indenteur après son retrait, ou en utilisant la courbe d'indentation qui relie la profondeur d'indentation à la charge appliquée pendant l'essai [85].

III.4.5.1. Micro-dureté Vickers (symbole HV)

a. Principe

Pour mesurer la micro-dureté Vickers (HV), on utilise un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base carrée et d'angle au sommet de 136° , qu'on imprime dans la pièce à tester sous une charge de 0,2 kg. Après enlèvement de la charge, on mesure la diagonale "d" de l'empreinte laissée sur la surface pour calculer la micro-dureté Vickers à l'aide de la formule:

$$HV = 0.189 \times F/d^2$$

Tel que: $d = d_1 + d_2$.

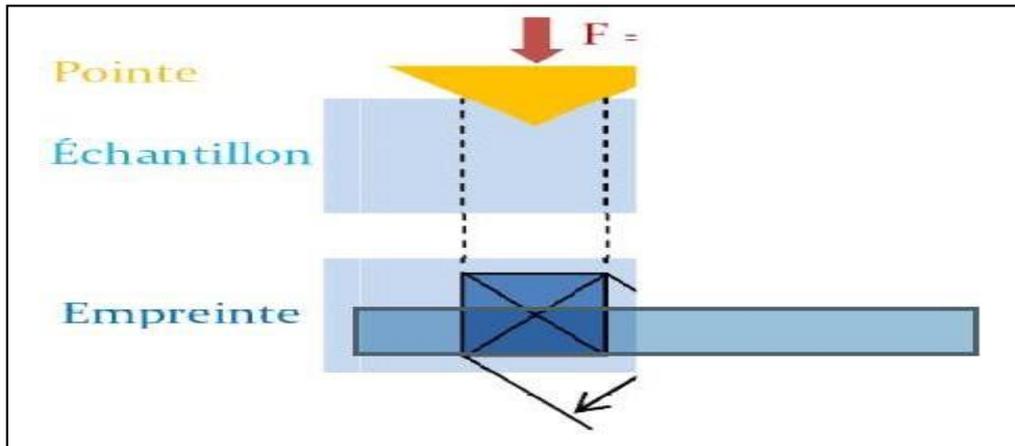


Figure III.15: Principe de la micro-dureté Vickers.

b. Appareils

La machine utilisée pour mesurer la dureté est un microduromètre universel (Figure III.16) équipé d'un indenteur Vickers.



Figure III.16 : Machine de micro-dureté.

CHAPITRE

IV

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de notre travail. Nous allons d'abord caractériser l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère à l'aide de la diffraction des rayons X aux grands angles pour évaluer la variation de la distance interfoliaire, et de la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels des matériaux obtenus. Ensuite, nous étudierons les propriétés barrières en utilisant la perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) et l'angle de contact.

Enfin, nous examinerons les propriétés mécaniques qui sont déterminées par la micro-dureté.

IV.2. Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)

Cette méthode est utilisée afin de déterminer la nature des nanocomposites et d'évaluer l'état de dispersion de l'argile modifiée C30B et C15A dans le mélange (PLA/PBAT).

DRX a été utilisé pour étudier la cristallinité des nanocomposites PLA/PBAT et PLA/PBAT/(MOF-2/C30B) et (MOF-2/C15A). Les figures IV.1 et IV.2 montrent les diagrammes DRX pour le PLA/PBAT, MOF-2, C30B, C15A et les nanocomposites pour chaque concentration de (MOF-2/C30B) et (MOF-2/C15A).

Les tableaux IV.1 et IV.2 affichent le 2θ et la valeur d'intensité pour le pic le plus important de chaque balayage DRX.

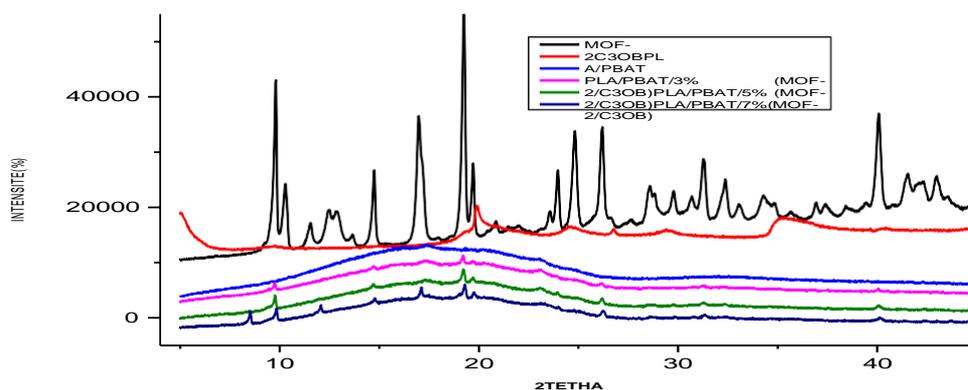


Figure IV.1 : Diagramme DRX pour le PLA/PBAT, MOF-2, C30B et les nanocomposites PLA/PBAT 3,5 et 7% (MOF-2/C30B).

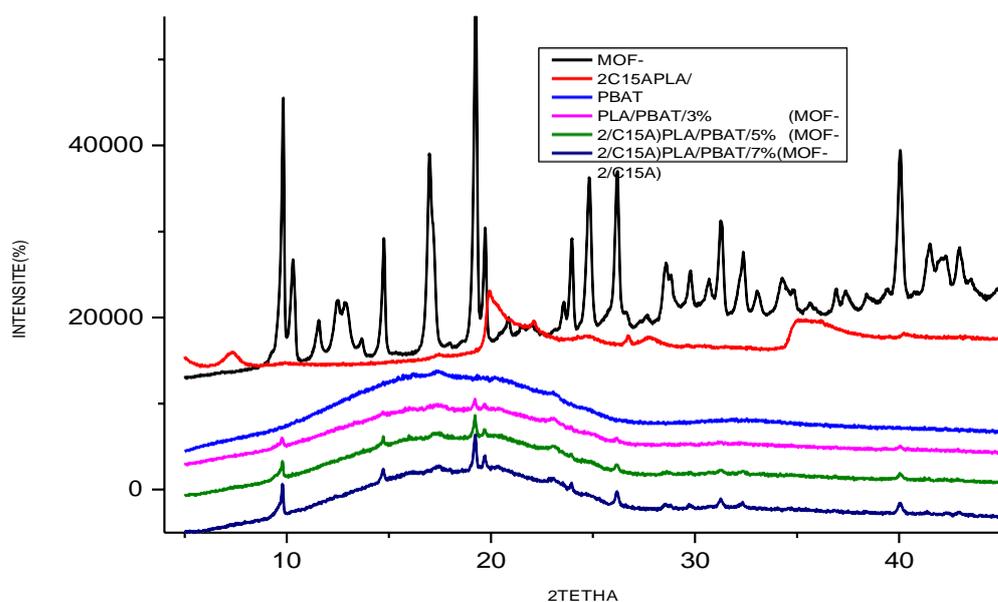


Figure IV.2 :Diagramme DRX pour le PLA/PBAT, MOF-2, C15A et les nanocomposites PLA/PBAT 3,5 et 7% (MOF-2/C15A).

Tableau IV.1: Valeurs de 2θ et d'intensité pour des concentrations variables de tous les nanocomposites PLA/PBAT/(MOF-2/C3OB).

(MOF-2/C3OB) Concentration (wt.%)	2θ (°)	Intensité (U.A)
-	17.224	11270
3	19.272	10321
5	19.246	11357
7	19.324	10452

Tableau IV.2 : Valeurs de 2θ et d'intensité pour des concentrations variables de tous les nanocomposites PLA/PBAT/(MOF-2/C15A).

(MOF-2/C15A) Concentration (wt.%)	2θ (°)	Intensité (U.A)
-	17.224	11270
3	19.272	9377
5	19.246	11566
7	19.272	13793

La cloisite C30B présente un pic de diffraction intense à $2\theta = 4,82^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire de 1,83 nm.

La cloisite C15A donne un pic de diffraction à $2\theta = 2,76^\circ$ correspondant à une distance interlamellaire de 3,22 nm.

Ces résultats sont en bon accord avec le mémoire de Monsieur **BOUAKAZ Boubkeur Seddik** et Madame **ADRAR Salima** et avec ceux trouvés dans la littérature [86,87,88].

D'après les **figures IV.1** et **IV.2** les nanocomposites PLA/PBAT/MOF-2/C30B et PLA/PBAT/MOF-2/C15A, montrent une augmentation de la distance interfoliaire de la C30B/MOF-2 et la C15A/MOF-2.

Cette augmentation de l'espace inter-feuille résulte de l'insertion des chaînes polymères entre les feuillets des couches silicates.

Une meilleure dispersion est obtenue pour les C30/C15A/MOF-2 avec le mélange PLA/PBAT qui peut être reliée à la structure chimique et à de l'ion modificateur de la cloisite C30B et C15A.

En général, l'échantillon est composé de cristaux et de phases amorphes. Les pics aigus sont liés à la diffraction des cristallites tandis que les pics plus larges sont liés aux phases amorphes.

IV.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'analyse FT-IR est une technique qui permet d'identifier les groupements fonctionnels d'un échantillon.

Le spectre infrarouge du MOF-2 est présenté dans la figure IV.3, et ceux des nanocomposites PLA/PBAT contenant 3,5 et 7% du [MOF-2 et les charges (C30B et C15A)] sont présentés dans la figure IV.4.

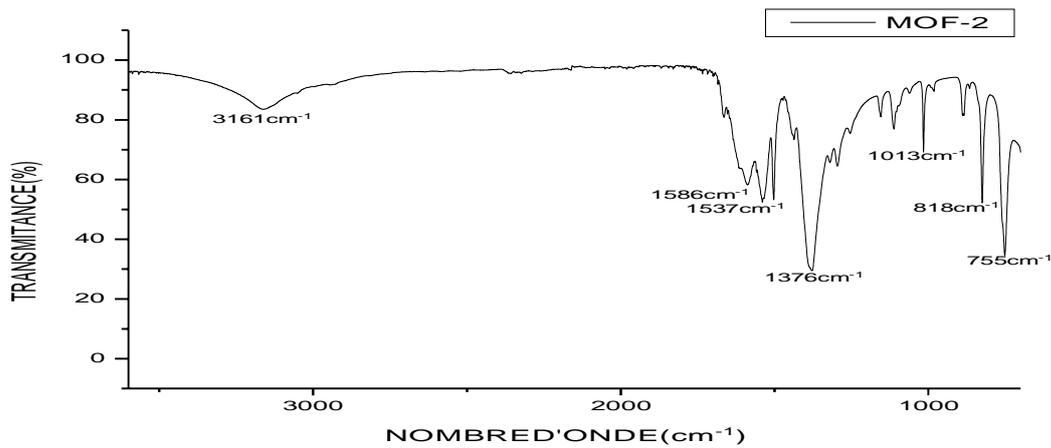


Figure IV.3: Spectres FT-IR du MOF-2.

Le MOF-2 montre des vibrations d'élongations à 3161 cm^{-1} correspondant aux groupements OH des molécules d'eau et des composés non volatils (DMF) adsorbés.

Les groupements esters présentent une forte bande vers 1537 cm^{-1} avec un épaulement aux alentours de 1586 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des groupements O=C-O, deux pics vers 1376 cm^{-1} et 1013 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-O de l'ester respectivement, à 818 cm^{-1} des vibrations de déformation correspondant aux cycles benzène. Et à 755 cm^{-1} , un pic pointu est affiché, représentant les groupements adjacents de -CH₂-.

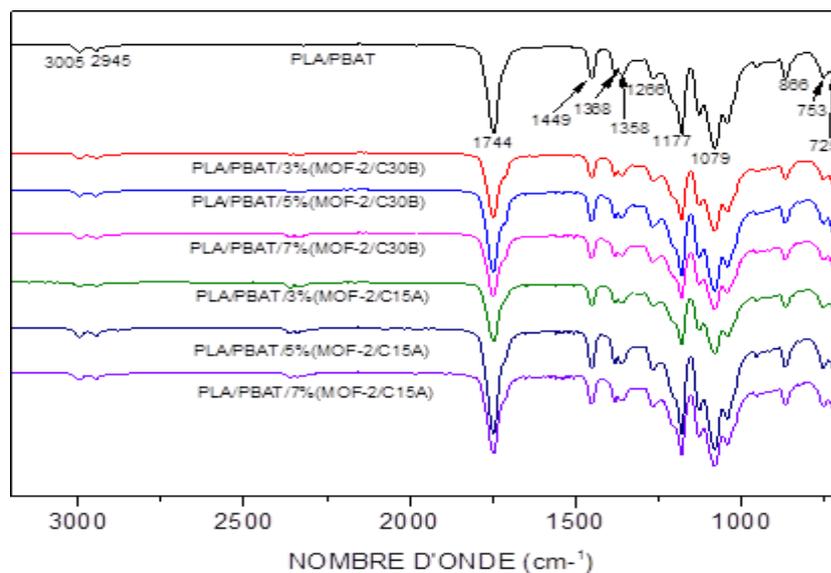


Figure IV.4: Spectres IR des nanocomposites PLA/PBAT contenant 3, 5 et 7% de charges.

La figure IV.4 montre les spectres ATR-

FTIR des films nanocomposites PLA/PBAT et PLA/PBAT/MOF-2/C30B ou C15A pour étudier les interactions chimiques entre le PLA, PBAT, MOF-2, C30B et la C15A.

Les positions des pics de l'échantillon ont légèrement changé avant et après l'ajout de (3,5 et 7%) du MOF-2 et (C30B/C15A), tel que :

➤ Les pics à 3005 et 2945 cm^{-1} sont liés aux vibrations d'étirement antisymétrique et symétrique du CH_3 des hydrocarbures saturés, respectivement [89].

➤ Le pic intense à 1744 cm^{-1} est dû à la vibration d'étirement du carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), car l'atome d'hydrogène α et le groupe carbonyle des molécules PLA créent un système hyper-conjugué, et l'effet d'hyper-conjugaison augmente la fréquence de vibration d'étirement du groupe carbonyle jusqu'à 1750 cm^{-1} [90].

➤ Le pic à 1449 cm^{-1} est caractérisé par la vibration de flexion antisymétrique CH_3 du PLA [91]. La déformation CH et la vibration de flexion symétrique apparaissent à 1368 cm^{-1} , [92].

➤ Les pics à 1177 et 1079 cm^{-1} représentent la vibration d'étirement $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ car $\text{C}-\text{O}$ peut former des liaisons avec d'autres atomes et groupes, donc l'absorption des vibrations est plus complexe.

➤ Le pic à 866 cm^{-1} peut être attribué à une phase amorphe, et le pic à 753 cm^{-1} peut être attribué à une phase cristalline de PLA [93].

En effet, la bande caractéristique des groupements carbonyles de l'ester se déplace vers les longueurs d'ondes plus basses

à mesure que la composition en C30B, C15A augmente, traduisant l'existence d'interactions et de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyles du PLA et de PBAT et les groupements hydroxyles des nanocharges.

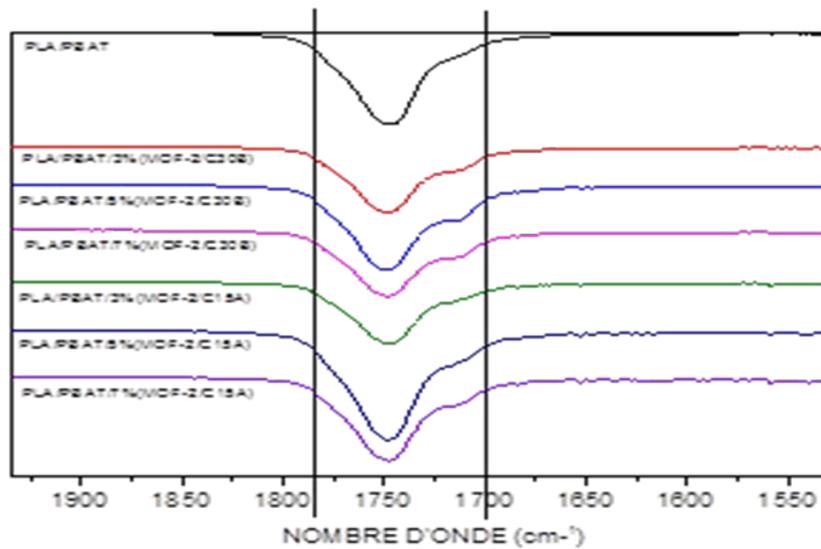


Figure IV.5 : Figure représente la zone des carbonyles.

D’après la figure IV.5 on voit qu’à l’ajout de 5% du MOF-2/C15A on a une bande plus large et plus longue que les autres bandes.

Ces résultats traduisent la présence d’interactions entre les chaînes du PLA/PBAT et 5% de MOF-2/C15A, et que la nanocharge MOF-2/C15A a bien dispersé dans le mélange.

IV.4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

Des tests de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) de PLA/PBAT et des nanocomposites PLA/PBAT/MOF-2/C30B/C15A (3, 5 et 7 %) ont été étudiés. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.3, et la figure IV.6.

Tableau IV.3 : La perméabilité à la vapeur d'eau des films nanocomposites PLA/PBAT et PLA/PBAT/MOF-2/C30B/C15A.

Formulations	Perméabilité à la vapeur d'eau PVE $\times 10^{-11}$ (g/m.s.Pa)
PLA/PBAT	5.83
PLA/PBAT/3% (MOF-2/C30B)	4.38
PLA/PBAT/5% (MOF-2/C30B)	4.38
PLA/PBAT/7% (MOF-2/C30B)	4.92
PLA/PBAT/3% (MOF-2/C15A)	2.73
PLA/PBAT/5% (MOF-2/C15A)	2.38
PLA/PBAT/7% (MOF-2/C15A)	2.46

La perméabilité à la vapeur d'eau du mélange PLA/PBAT se situe entre celles des polymères parents. La compatibilité partielle des deux polymères est la principale raison de l'écart type important puisque la phase PBAT s'intègre dans la matrice PLA, créant de minuscules espaces entre les deux phases polymères.

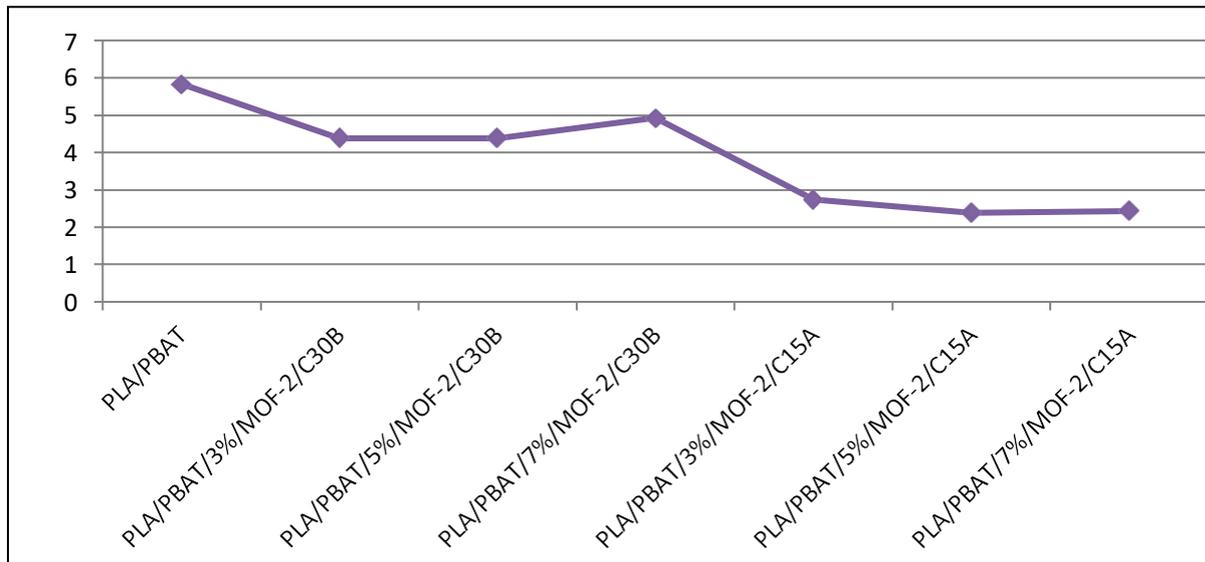


Figure IV.6: Résultat de la perméabilité à la vapeur d'eau des films nanocomposites.

La valeur d'un mélange PLA/PBAT non chargé est donc de $5,83 \times 10^{-11}$ g/m.s.Pa, ce qui est supérieur à celui d'une matrice PLA rapporté dans l'étude de (Wang & al. 2016), [94].

Le PVE des films mélangés PLA/PBAT a augmenté avec l'augmentation de la teneur en PBAT. Ce résultat indique que les propriétés PVE et de barrière aux gaz du film PLA peuvent être ajustées en le mélangeant avec du PBAT [95]. Le coefficient PVE diminue de $5,83 \times 10^{-11}$ g/m.s.Pa pour le mélange PLA/PBAT pur à 4.38, 4.38, 4.92, 2.73, 2.38 et 2.46×10^{-11} g/m.s.Pa dans le PLA/PBAT rempli de 3, 5 et 7 % (MOF-2/C30B) et 3, 5 et 7 % (MOF-2/C15A) respectivement.

Ce qui démontre une amélioration des propriétés barrières des matériaux obtenus, qui peut être attribuée à différents facteurs tels que la forme et la taille de la nanocharge, la compatibilité entre la matrice polymère et la nanocharge [96].

L'état de dispersion de la nanocharge joue également un rôle clé pour retarder la diffusion des molécules de gaz dans les matrices polymères, on peut donc supposer que dans le cas d'un nanocomposite chargé, la tortuosité induite par le MOF-2/C15A est très importante comparée à celle de MOF-2/C30B.

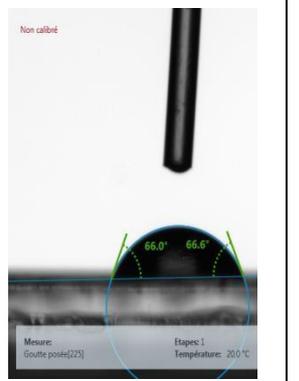
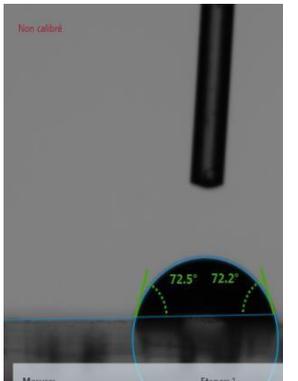
Ceci confirme la dispersion de la charge dans la matrice qui contribue à la formation efficace de chemins et de réseaux tortueux pour les molécules de vapeur d'eau.

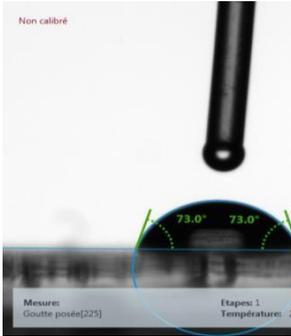
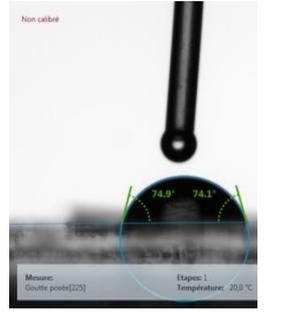
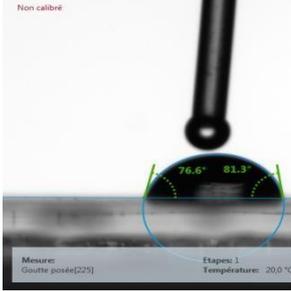
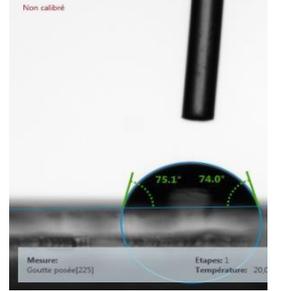
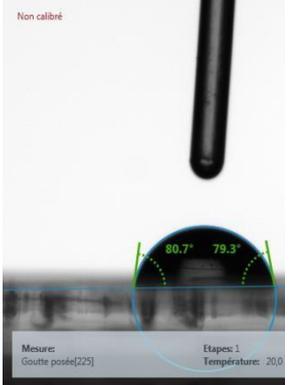
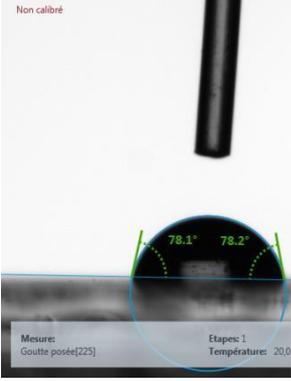
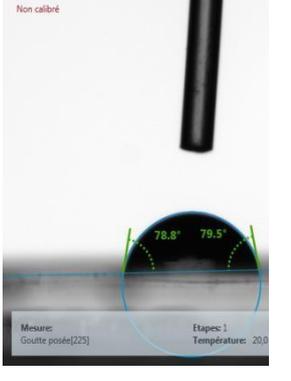
IV.5. L'angle de contact

Pour chaque film, des rectangles de 3 cm × 10 cm ont été découpés et posés directement sur une platine horizontale mobile (acier revêtu de téflon noir, 7 cm × 11 cm) fixée à l'analyseur d'angle de contact. L'angle de contact statique de l'eau distillée a été mesuré en déposant une goutte d'environ 2 µL d'eau sur la surface de l'échantillon.

Les valeurs ont été estimées comme la tangente normale à la chute à l'intersection entre la goutte sessile et la surface. Trois mesures ont été prises pour chaque échantillon de film nanocomposite PLA/PBAT/(MOF-2/C30) et PLA/PBAT/(MOF-2/C15A).

Les valeurs moyennes des échantillons triplés ont été présentées dans le **tableau IV.4** et les figures (IV.7, IV.8).

	Essai1	Essai2	Essai3	Moy
PLA/PBAT	<p>60.3</p> 	<p>60.05</p> 	<p>66.3</p> 	62.2
PLA/PBA/3 %/MOF- 2/C30B	<p>64.8</p> 	<p>72.4</p> 	<p>59.6</p> 	65.6

<p>PLA/PBAT/ 5%/MOF- 2/C30B</p>	<p>71.9</p> 	<p>73</p> 	<p>74.5</p> 	<p>73.1</p>
<p>PLA/PBAT/ 7%/MOF- 2/C30B</p>	<p>73.7</p> 	<p>79</p> 	<p>74.6</p> 	<p>75.8</p>
<p>PLA/PBAT/ 3%/MOF- 2/C15A</p>	<p>75.6</p> 	<p>80</p> 	<p>81.2</p> 	<p>78.9</p>
<p>PLA/PBAT/ 5%/MOF- 2/C15A</p>	<p>78.2</p> 	<p>79.2</p> 	<p>83</p> 	<p>80.1</p>

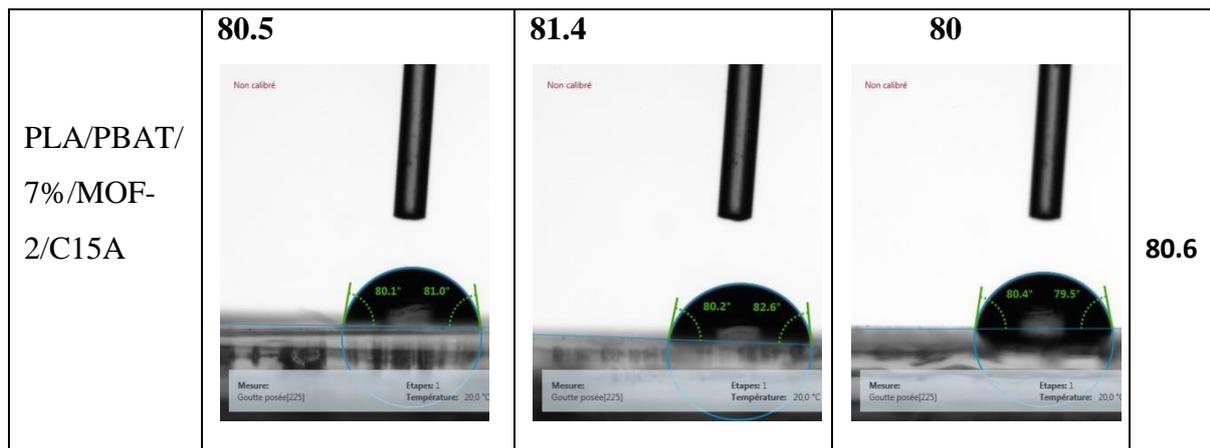


Figure IV.7 : Photos des essais de l'angle de contact.

Tableau IV.4: Valeurs de l'angle de contact avec l'eau (ACE).

Formulations	ACE(°)
PLA/PBAT	62.2
PLA/PBAT/3% (MOF-2/C30B)	65.6
PLA/PBAT/5% (MOF-2/C30B)	74.6
PLA/PBAT/7% (MOF-2/C30B)	75.8
PLA/PBAT/3% (MOF-2/C15A)	78.9
PLA/PBAT/5% (MOF-2/C15A)	80.1
PLA/PBAT/7% (MOF-2/C15A)	80.6

L'hydrophobie des surfaces des films nanocomposites a été évaluée en mesurant l'angle de contact avec l'eau (ACE) des films.

L'angle de contact avec l'eau du film nanocomposite PLA/PBAT était de 62.2°, et a augmenté de manière significative à 65.6° et 74.6° et 75.8° après l'incorporation de 3,5 et 7% (MOF-2/C30B) respectivement, et a augmenté à 78.9°, 80.1°, 80.6° pour 3,5 et 7% (MOF-2/C15A) respectivement.

L'angle de contact du l'ajout de les nanocharges MOF-2/C15A est supérieur à celui de MOF-2/C30B, en raison de la meilleure dispersion de la nanocharge MOF-2/C15A.

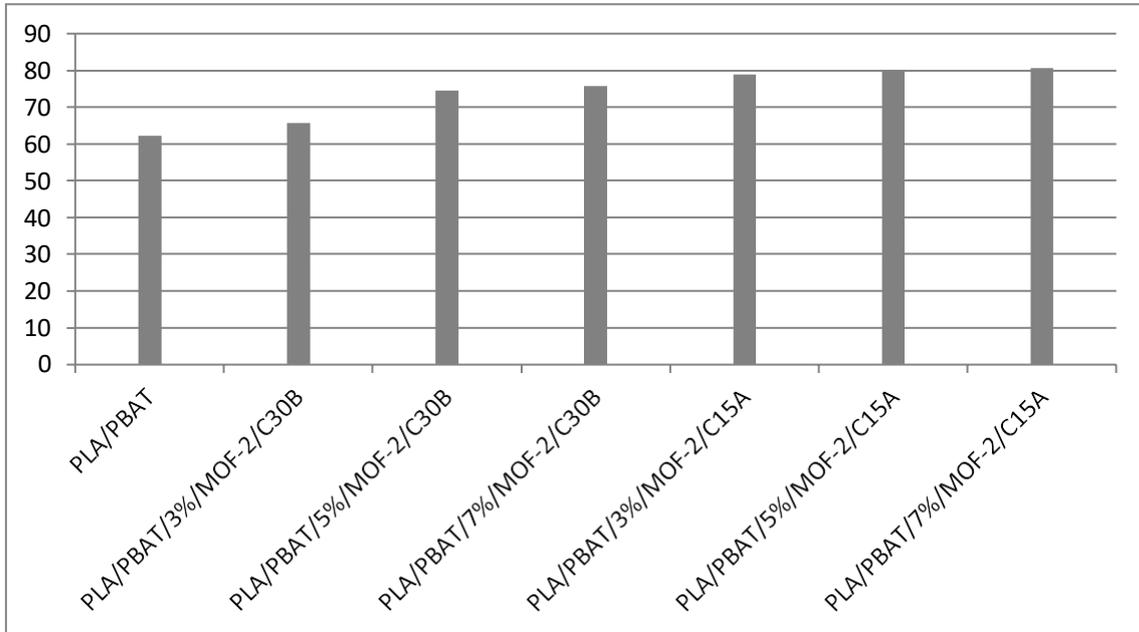


Figure IV.8: Résultats d'ACE sur la surface des films nanocomposites.

Comme l'ACE des films nanocomposites est inférieure à 90°, tous les films peuvent être considérés comme des surfaces hydrophobes (Vogler, 1998). L'ACE des films nanocomposites dépend généralement du type de nanocharge, c'est-à-dire de leur forme, de leur taille, de leur concentration et de leur hydrophobie, ainsi que de leur compatibilité avec la matrice polymère et de leur dispersibilité dans le film polymère.

Comme le montre la **Figure IV.8**, on peut remarquer que l'incorporation de la nanocharge MOF-2/C15A dans la matrice du PLA/PBAT augmente l'angle de contact de l'eau. Ceci est peut-être dû à l'effet de la nanocharge qui diminue la perméabilité de l'eau sur la surface du film du PLA/PBAT, et/ou est due aux interactions entre le MOF-2 et la Cloisite 15A et le PLA/PBAT. Ces résultats sont en bon accord avec les données de test de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE).

IV.6. Essai demicro-duretéHV(Vickers)

L'essai demicro-dureté consiste à imprimer un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base carrée, d'angle au sommet 136°, sous une charge F (0,2 kg), dans la pièce à essayer et à mesurer la diagonale "d" de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge. Les tests ont été effectués avec un microduromètre universel étalonné et certifié au sein du laboratoire des génies mécaniques. Pour chaque cas, trois tests ont été effectués et la moyenne a été calculée. Les résultats de l'essai sont présentés dans le **tableau IV.5** et la **figure IV.9**.

Tableau IV.5: Résultats de la micro-dureté.

	Micro-duretéHV			
	1	2	3	Moy
PLA/PBAT	90	90	73	73
PLA/PBAT/3%(MOF-2/C30B)	76	79	75	78
PLA/PBAT/5%(MOF-2/C30B)	80	79	75	78
PLA/PBAT/7%(MOF-2/C30B)	75	75	85	78
PLA/PBAT/3%(MOF-2/C15A)	72	80	80	80
PLA/PBAT/5%(MOF-2/C15A)	85	83	80	82
PLA/PBAT/7%(MOF-2/C15A)	83	83	82	83

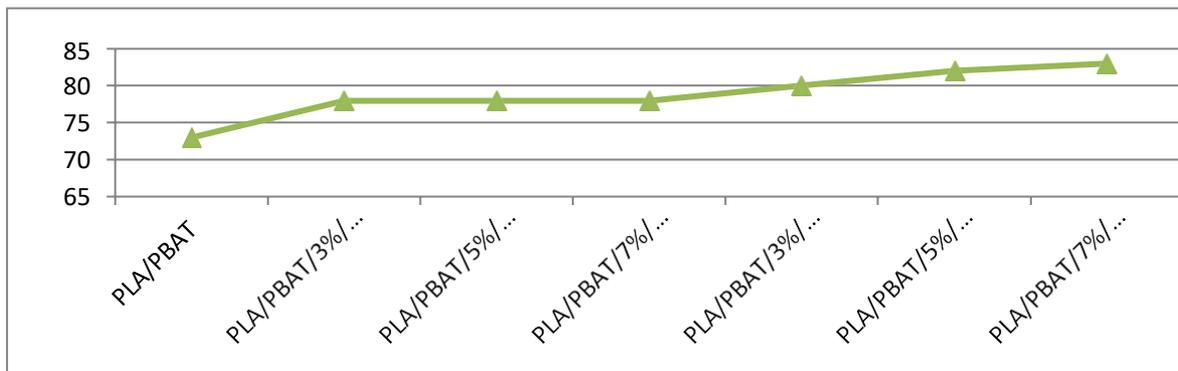


Figure IV.9: Résultats de la micro-dureté.

Les nanocomposites PLA/PBAT/MOF-2/C15A (3%, 5%, et 7%) ont montré une résistance très élevée en raison d'une meilleure dispersion de la charge (MOF-2/C15A) dans la matrice polymère. En revanche, les nanocomposites PLA/PBAT/(MOF-2/C30B) ont montré une résistance inférieure.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a permis d'élaborer des nanocomposites ternaires PLA/PBAT/Nanocharge(MOF-2/C30B/C15A) à différents taux (3, 5 et 7% en masse) par voie fondue en utilisant une extrudeuse bis vis puis de les caractériser par différentes techniques afin de recueillir le maximum d'informations sur les propriétés des nouveaux matériaux préparés telles que: l'analyse de diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), les propriétés barrières avec perméabilités à la vapeur d'eau et l'angle de contact enfin les tests mécaniques avec la micro-dureté.

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ La diffraction des rayons X a montré que on pourrait avoir des structures intercalées ou exfoliées sont été obtenues avec les nanocharges (MOF-2/C30B ou C15A) et le mélange PLA/PBAT.
- ❖ Les résultats obtenus par IR traduisent la présence d'interactions entre les chaînes du PLA/PBAT à 5% de MOF-2/C15A, et que la nanocharge MOF-2/C15A a bien dispersé dans le mélange.
- ❖ Les résultats des propriétés barrières qui sont faites avec la perméabilité à la vapeur d'eau et l'angle de contact, démonte que la nanocharge (MOF-2/C15A) a bien dispersé dans le mélange (PLA/PBAT) mieux que la nanocharge (MOF-2/C30B).
- ❖ Les résultats des propriétés mécaniques (Essai de micro-dureté) montrent une résistance plus importante chez les nanocharges MOF-2/C15A comparés aux autres nanocharges (MOF-2/C30B) et au mélange de polymère (PLA/PBAT) pur.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Frédéric Chivrac, Zuzana Kadlecova, Eric Pollet, Luc Averous, *J Polym Environ*, 14393–401, **2006**.
- [2] : F. Démé, E. Peuvrel-Disdier et B. Vergnes, *Rhéologie*, 19, 31-39, **2011**.
- [3] : Luc Averous, *A review, Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 443, 231-274, **2004**.
- [4] : BENJAMINE BELLONCLE, synthèse, dégradation et bio-propriétés du polyglyoxylated'éthyle, institut national des sciences appliquées de ROUEN, thèse, **2008**.
- [5] : M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition DUNOD, Paris, **2002**.
- [6] : Jean-Marie Doriot, Jean-Paul Bailon, and J. Masounave, *Des Matériaux*. 2 ed, ed. É.P.d.montréal. 1986. 467.
- [7] : Ben Dhieb, F. Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane. **2014**.
- [8] : HILAIRE, B. Matériaux polymères biodégradables et applications. note de synthèse II, Ademe. **2006**.
- [9] : L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, C44(3), 231-274, **2004**.
- [10] : F. JBILOU, « Elaboration des matériaux à base de farine de maïs : évaluation et compréhension des relations entre Structure et cinétique de biodégradation » thèse doctorat, Ecole doctorale interdisciplinaires sciences-santé, **2011**.
- [11] : ADEME, « Matériaux polymères biodégradables et applications », Note de Synthèse II, **2006**.
- [12] : Jacqueline Stagner "Génération de méthane à partir de la digestion anaérobie des plastiques biodégradables - un examen". *Journal international d'études environnementales*. 73(3):462–468. doi:10.1080/00207233.2015.1108607.S2CID101024423. **Novembre 2015**.
- [13] : Jaime Francisco Gomez-Gómez ; et coll. "Les composites denim-PP de rebut commémériau pour la conception de nouveaux produits". FDP'16 - Systèmes & Conception :
Au-delà des processus et de la pensée. doi:10.4995/IFDP.2016.3360.ISBN9788490484401. **(2016)**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] : "Co-Polyester Certifié Compostable et Biodégradable-ecoflex". Récupéré le 09/02/2017.
- [15] : ADRAR, S, Etude des nanocomposites à matrice PBAT et PBAT/PLA: « relation structure-propriétés » p.45 **2018**.
- [16] : Ghezali.L, Ziane.S, élaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice (polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT)/ polyacide lactique (PLA)/ oxyde de graphène) [Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia].
- [17] : 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*, 5(2), 81-89. **1997**.
- [18] : Hartmann, M. H. High molecular weight polylactic acid polymers. In *Biopolymers from renewable resources* Springer, Berlin, Heidelberg. (pp. 367-411). **1998**.
- [19] : Garlotta, D. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84. **2001**.
- [20] : Gupta, A. P., & Kumar, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers—Polylactide: A critique. *European polymer journal*, 43(10), 4053-4074. **2007**.
- [21] : Amoura, S & Manser, A, « étude de biodegradation de deux polymères biodégradables (PLA et PCL) et de leurs mélanges binaires en absence et en présence de la cloisite 30B » [Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia]. **2014**.
- [22] : M. H. Hartmann, High molecular weight behavior acid polymers, in: *Biopolymers from renewable resources*, 1st edition, D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 367-411, **1998**.
- [23] : B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn. Poly(lactic acid) fiber: An overview, *Progress in Polymer Science*, 32, 455-482, **2007**.
- [24] : G. Subhas, V. Nadarajah. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *Journal of Applied Polymer and Science*, 101, 1210-1216, **2006**.
- [25] : N. Suyatma, thèse de doctorat, université de Reims, Champagne-Ardenne, **2006**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29] :McKinlay, Alistair C., et al. "BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications." *Angewandte Chemie International Edition* 49.36:6260-6266. **2010**.
- [26] :Ma, Shengqian. "Gas adsorption applications of porous metal–organic frameworks." *Pure and applied chemistry* 81.12:2235-2251. **2009**.
- [27] : Rowsell, Jesse L. C., and Omar M. Yaghi. "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials." *Microporous and mesoporous materials* 73.1-2:3-14. **2004**.
- [28] : Wu, Hui, Wei Zhou, and Taner Yildirim. "High-capacity methane storage in metal–organic frameworks M2 (dhtp): the important role of open metal sites." *Journal of the American Chemical Society* 131.13:4995-5000. **2009**.
- [29] : Lv, Yao-Kang, Cai-Hong Zhan, and Yun-Long Feng. "A chiral manganese–potassium heterometallic MOF with an unusual (3, 7)-connected network." *CrystEngComm* 12.10: 3052-3056. **2010**.
- [30] : Platero-Prats, Ana E., et al. "From coordinatively weak ability of constituents to very stable alkaline-earth sulfonate metal–organic frameworks." *Crystal Growth & Design* 11.5:1750-1758. **2011**.
- [31] : Tranchemontagne, David J., et al. "Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38.5:1257-1283. **2009**.
- [32] : Henke, Sebastian, et al. "Flexibility and Sorption Selectivity in Rigid Metal–Organic Frameworks: The Impact of Ether-Functionalised Linkers." *Chemistry – A European Journal* 16.48:14296-14306. **2010**.
- [33] : Wang, Zhenqiang, and Seth M. Cohen. "Postsynthetic modification of metal–organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38.5:1315-1329. **2009**.
- [34] : Yamada, Teppei, and Hiroshi Kitagawa. "Protection and deprotection approach for the introduction of functional groups into metal–organic frameworks." *Journal of the American Chemical Society* 131.18:6312-6313. **2009**.
- [35] : Choi, Hye Jin, and Myunghyun Paik Suh. "Synthesis, crystal structure, and properties of a 3-D network assembled by nickel (II) macrocyclic complex and Terephthalato Bridge." *Inorganic Chemistry* 38.26:6309-6312. **1999**.
- [36] : Wu, Tongrong, Nicholas Prasetya, and Kang Li. "Recent advances in aluminium-based metal-organic frameworks (MOF) and its membrane applications." *Journal of Membrane Science* 615:118493. **2020**.
- [37] : Chen, Luning, et al. "The function of metal–organic frameworks in the application of MOF-based composites." *Nanoscale Advances* 2.7 :2628-2647. **2020**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [38] : Stéphane JEOL, « Généralités sur les nanocharges lamellaires pour nanocomposites », l'INSA de Lyon, CPE-Lyon Rhodia Engineering Plastics.
- [39] : S. Abend, G. Lagaly, *Applied Clay Science*, 16, 201, **2000**.
- [40] : Long Yu, *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, 369-386, **2009**.
- [41] : L. LePluart, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, **2002**.
- [42] : Assassi Fatima, mémoire magister, Synthèses et caractérisations des nanocomposites, université d'Oran, 3, **2010**.
- [43] : Eric Gaffet, Nanomaterials Research Group/UMR CNRS 5060 Les nanosciences représentent une véritable révolution technologique. « Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés ».
- [44] : G. LOGALY, *Solid State Ionics*, 22, 43, **1986**.
- [45] : R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990, **1997**.
- [46] : Masami Okamoto, American Scientific Publishers, 8, 791-843, **2004**.
- [47] : BELHADJI, Djamilia. Synthèse et caractérisation de composites polyéthylène dioxyde de titane / Magnétite-Fe. Diss. Université d'Oran 1 - Ahmed Ben Bella, **2010**.
- [48] : Grim, R. E. "The Clay Mineralogy 2nd edition Mac Graw Hill." New York: 596. **1968**.
- [49] : Messersmith, P. B., & Giannelis, E. P. Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33(7), 1047-1057. **1995**.
- [50] : Rémi Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, institut français de pétrole, Matériaux, **2002**.
- [51] : Laurent Belard, thèse de doctorat, « nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié », Université de Reims, **19/12/2007**.
- [52] : L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, **1989**.
- [53] : D. R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic, 1+2, **1976**.
- [54] : Masami Okamoto et Suprakas Sinha Ray, *Prog Polym Sci*, 28, 1539-1641, **2003**. [55] : Olivier. albeng. pagesperso-orange.fr/par-site/sit-mat/polym/pol-gen.htm.
- [56] : 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**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [57] :Gaudin Solene, thèse de doctorat, étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables, université Blaise Pascal, ublishers, M. Régis 1989. **2008.**
- [58] : Emmanuelle schwach thèse doctorat « étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié » université de Reims France **2014.**
- [59] : General Motor www.gm.com/company/gmability/adv_tech/100news/nanocomposites012704.html.
- [60] : Pierre Feuilloley, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture).
- [61] : Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Hlavatà and A. Sikora, « Polymer Blends », In: « Encyclopedia of Polymer Science and Technology », Vol. 1, Ed: John Wiley & Sons, New York, pp 1-59. **2005.**
- [62] : I. Debbah, « Etude de la compatibilité et des propriétés des mélanges de polyoléfine et polyéthylène téréphtalate », Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, **2010.**
- [63] : « rose plastique présent dans le monde entier ». Consulté le **27/06/2018.**
- [64] : Marie-Lise BARTHES, thèse de doctorat, Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites, l'université de Bordeaux 1, 115, **2010.**
- [65] : G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt, Chimie macromoléculaire II, édition HRMANN, Paris, **1972.**
- [66] : J.L. Halary, F. Lauprêtre de la macromolécule au matériau polymère synthèse et propriétés des chaînes, édition Belin, **2006.**
- [67] : Paul C. Painter, John F. Graf, et Michael M. Coleman, Macromolecules, 24, 5630-5638, **1991.**
- [68] : Gaudin Solene, thèse de doctorat, étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables, université Blaise Pascal, **2008.**
- [69] : Fiche technique Ingeo™ Biopolymer 7001D de Nature Works LLC, NW7001D_051112V1.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [70] :Getachew,N.,Chebude,Y.,Diaz,I.,&Sanchez-Sanchez,M.Room temperaturesynthesisofmetal organic frameworkMOF-2. Journalof PorousMaterials, 21(5),769–773.**2014**.
- [71] :HernandezAvilaMarcel,thèsedoctorat,étudedemélangesternairesépoxyde/PMMA/montmorillonite,élaboration,contrôledelamorphologieetdespropriétés,institutdeLyon,**2007**.
- [72] :BenhacineFayçal,mémoiredemagister,ElaborationdeNanocompositesparIntercalationàl'Etat Fondu, Caractérisation, université USTHB,**2012**.
- [73] :Cloisite®15ATypicalPhysicalPropertiesBulletin,SouthernClayProducts,Inc.
- [74] :HoudaAttayebi,ThèseDoctorat(Ph.D),suividel'étatdedispersiondesnanoparticules.d'argile dansun polymère parrhéo-spectroscopie, UniversitéLavalQUÉBEC,**2011**.
- [75] :Cloisite®30BTypicalPhysicalPropertiesBulletin.SouthernClayProducts,Inc.
- [78] :KhalidBoubekri,Mémoiremaîtrissciences(M.Se),propriétésmécaniquesdesnanocompositesà basede polypropylène, UniversitéLaval,**2006**.
- [79] :DoThiViVi,thèsedoctorat,Matériauxcompositesfibresnaturelles/polymèrebiodégradable sou non,UNIVERSITÉDEGRENOBLE,**2011**.
- [80] : « cours de spectroscopie infrarouge »http://www.univbouira.dz/fr/index.php/cours/à_télécharger/catgory/666-Dr%20MOUNI%20LotfiChimie.pdf.
- [81] :C.DAHER.Thèsede doctorat.Universitépierreetmariecurie.France**2012**.
- [82] :HollasM.J.Spectroscopie,SciencesSup,ÉditionDunod,Paris**2003**.
- [83] :DalibartM.etServantL.Spectroscopiedansl'infrarouge,Techniquesdel'Ingénieur,traité Analyseet Caractérisation**2000**.
- [84]:«IntroductiontoIR Spectra»<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irintro.html>.
- [85] :BassidiDiawara.,Propriétésbarrièresdefilmsdepolycarbonatemodifiésparplasmafroid, par dispersion de charges et par mélanges de polymères, thèse de doctorat,universitéde Rouen Normandie,**2019**.
- [86] :Kumar,M.,Mohanty,S.,Nayak,S.K.etParvaiz,M.R.Effetduméthacrylatedeglycidyle(GMA) surlespropriétés thermiques, mécaniques et morphologiquesdesbiodégradablesMélange PLA/PBAT et ses nanocomposites. Technologie des bios ressources, 101, 8406–8415.**2010**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [87]: Shankar, S., & Rhim, J. W. Effets du poly(butylène adipate-co-téréphtalate) revêtements sur les propriétés hydrofuges, mécaniques et antibactériennes du Kraft papier. *Progrès dans les revêtements organiques*, 123, 153–159. **2018**.
- [88] : Y. Zhenyang, J. Yin, S. Yan, Y. Xie, J. Ma, X. Chen, *Polymer*, 48, 6439, **2007**.
- [89] : K. Parakalan, J. Zhang, J. Yan, A. Shahbazi, L. Uitenham, J. Lou, *Environmental Science and Technology*, 219, **2009**.
- [90] : D. Homminga, B. Goderis, I. Dolbnya, G. Groeninckx, *Polymer*, 47, 1620, **2006**.
- [91] : 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*, 97(10), 1898–1914. **2012**.
- [92]: Weng, Y. X., Jin, Y. J., Meng, Q. Y., Wang, L., Zhang, M., & Wang, Y. Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, 32, 918–926. **2013**.
- [93]: Auras, R., Harte, B., & Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864. **2004**.
- [94]: Wang, L.-F., Rhim, J.-W., & Hong, S.-I. 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*, 68, 454–461. **2016**.
- [95]: Siyamak, S., Ibrahim, N. A., Abdolmohammadi, S., Yunus, W. M. Z. B. W., & Rahman, M. Z. A. Enhancement of mechanical and thermal properties of oil palm empty fruit bunch fiber poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites by matrix esterification using succinic anhydride. *Molecules*, 17, 1969–1991. **2012**.
- [96]: Shankar, S., & Rhim, J.-W. Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100327. **2019**.

Résumé

Ce travail de mémoire définit des études portées sur l'étude de la relation entre la structure, les procédés de mise en forme et les propriétés finales des films et des disques en nanocomposites PLA/PBAT/Nanocharges, contenant une structure organométallique MOF-2 et avec différents taux de nanocharge C30B et C15A de (3,5 et 7%).

Quin nous avons préparé avec succès par extrusion réactive à l'état fondu suivi d'un moulage par compression à l'état fondu.

La première étape consiste à élaborer les matériaux sous forme de films et de disques.

La seconde étape de ce travail consiste à caractériser ces derniers pour voir la dispersion des charges dans la matrice et caractériser les propriétés barrières et mécaniques à l'aide de :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) pour montrer l'effet des nanocharges (C30B et C15A) et MOF-2 sur la structure chimique de mélange PLA/PBAT
- PVE est utilisé pour mesurer la quantité d'humidité qui passe à travers les mélanges PLA/PBAT ou les nanocomposites PLA/PBAT/MOF-2/C30B ou C15A.
- ACE pour montrer l'effet des nanocharges C30B et C15A sur les propriétés de mouillabilité de la surface d'un nanocomposite PLA/PBAT/MOF-2
- Essai de micro-dureté pour mesurer les dimensions de l'empreinte de l'indenteur après son retrait, et pour voir l'effet de la nanocharge (MOF-2/C30B ou MOF-2/C15A) sur les propriétés mécaniques du PLA/PBAT.

Abstract

This end-of-studies dissertation focuses on the study of the relationship between the structure, the shaping processes and the final properties of PLA/PBAT/Nanofillers nanocomposite films and discs, containing an organometallic structure MOF-2 and with different C30B and C15A nanofiller rates of (3,5 and 7%).

Which we have successfully prepared by reactive melt extrusion followed by melt compression molding.

The first step is to develop the materials in the form of films and discs.

The second step of this work consists in characterizing the latter to see the dispersion of the charges in the matrix and to characterize the barrier and mechanical properties using:

- X-ray diffraction (XRD).
- Fourier transform infrared spectroscopy (IR-TF) to show the effect of nanofillers (C30B and C15A) and MOF-2 on the chemical structure of PLA/PBAT mixture.
- PVE test is used to measure the amount of moisture that passes through PLA/PBAT blends or PLA/PBAT/MOF-2/C30B or C15A nanocomposites.
- ACE to show the effect of C30B and C15A nanofillers on the surface wettability properties of a PLA/PBAT/MOF-2 nanocomposite.
- Micro-hardness test to measure the dimensions of the indenter impression after its removal, and to see the effect of the nanofiller (MOF-2/C30B or MOF-2/C15A) on the mechanical properties of PLA/PBAT.