

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des polymères

Thème

**Elaboration et caractérisation de matériaux à matrices
PMMA: relation structure-propriétés**

Présenté par:

BOUYAHMED Chafia & DAGHI Safia

Soutenu le 04 /07 /2023

Devant le jury composé de

Nom et prénom	Grade	Université	
Rouba Nabila	MCB	Université de Bejaia	Président
Bouakaz Boubekour Seddik	MCB	Université de Bejaia	Examineur
Habi Abderrahmane	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
BouiderBadiaa	Doctorante	Université de Bejaia	Co-encadrant

Année Universitaire: 2022-2023

Remerciements

Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Tout d'abord, nous sommes reconnaissants envers Dieu pour nous avoir donné la volonté et la force de mener à bien ce travail.

Nous tenons à remercier notre professeur, Abderrahmane HABI, d'avoir accepté de superviser ce mémoire. Nous le remercions pour son suivi régulier, ses conseils précieux, ainsi que pour sa motivation et son soutien tout au long de notre parcours.

Nous exprimons également notre gratitude à notre co-promotrice, Mlle Badiaa BOUIDER, pour ses conseils avisés et sa disponibilité constante.

Nous adressons nos remerciements aux enseignants d'avoir accepté d'être examinateurs, ainsi qu'à..... pour avoir présidé le jury de soutenance.

Un grand merci à Monsieur le directeur du Plateau Technique des Analyses Physico-Chimiques de l'Université de Bejaia (PTAPC) et à toute son équipe, en particulier M. DJERMOUNE Atmane, pour nous avoir permis d'effectuer les analyses de spectroscopie infrarouge (FTIR), de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie ultraviolet-visible (UV).

Enfin, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont soutenus tout au long de ce travail. Nous leur adressons nos remerciements sincères pour leur aide précieuse.

À tous, nous disons un grand merci



- B. Chafia & D.Safia -

Dédicace

*Je dédie cet humble et modeste travail à toutes personnes que
j'aime*

A mes très chers parents,

*L'honneur de ce travail revient à mes très chers parents pour
leur affection, leur sacrifices et encouragements pendant ma
formation et que dieu les protège et les garde en bonne santé*

A mes très chers frères: Saadi, Massinissa, Yahia, Djilalli.

A ma chère sœur Siham

A mes très chères amies Mouna et Assia

*A mes enseignants et enseignantes de département Génie des
procédés et à toute la promotion Master Génie des Polymères
2022/2023*

*A tous ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à
l'élaboration de ce mémoire.*



B. Chafia -

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma famille

Mes parents qui m'ont aidé toujours

Ma sœur: sarah

Mes frères: m'hande et sífax

Et mes chères

Atouts mes amies



D.Safia -

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale..... 1

Références 4

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Les polymères synthétiques 6

I.2. Haut du formulaire 6

I.2.1. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) 6

I.2.2. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle 7

I.2.3. Propriétés du polyméthacrylate de méthyle 9

I.2.3.1. Propriétés physiques..... 9

I.2.3.2. Propriétés mécaniques..... 10

I.2.3.3. Propriétés chimiques 10

I.2.3.4. Propriétés thermiques..... 10

I.2.3.5. Propriétés électriques 10

I.2.4. Applications du PMMA 11

I.2.4.1. Architecture et construction 11

I.2.4.2. Électronique et énergie..... 11

I.2.4.3. Mobilier et conception 11

I.2.4.4. Éclairage..... 11

I.2.4.5. Médecine et santé..... 12

I.2.4.6. Communication visuelle..... 12

I.3. Metal-Organic Frameworks 12

I.3.1. Propriétés du MOF 13

I.3.2. Synthèse des MOF 13

I.3.3. Structure et caractéristiques générales 14

I.3.3.1. Architectures 14

I.3.3.2. Porosité..... 16

I.3.3.3. Flexibilité 17

Sommaire

I.3.4. Les applications de MOFs.....	18
I.3.4.1. Stockage	18
I.3.4.2. Catalyse	19
I.3.4.3. Séparation – Détection.	19
I.3.4.4. Domaine biomédical.	19
I.4. Discription des MOFs étudié dans ce travail.....	20
I.5. Nanocomposites	21
I.5.1. Définition des nanocomposites	21
I.5.2. Classification des nanocomposites suivant la matrice	22
I.5.2.1. Nanocomposites à matrice polymère	22
I.5.2.2. Nanocomposites à matrice métallique.....	22
I.5.2.3. Nanocomposites à matrice céramique.....	22
I.5.3. Classification suivant Les différents types de renforts ou charges	22
I.5.3.1. Les nanoparticules.....	23
I.5.3.2. Les nanotubes et nanofibres	23
I.5.3.3. Plaques/lamelles/feuilletts	23
I.5.4. Types des nanocomposites [20]	23
I.5.5. Méthode de préparation des nanocomposites	24
I.5.5.1. Mélange direct en solution	24
I.5.5.2. Mélange dans le polymère fondu	24
I.5.5.3. Polymérisation in-situ	25
I.5.6. Propriétés des nanocomposites	26
I.5.6.1. Propriétés thermiques.....	26
I.5.6.2. Propriétés mécaniques.....	26
I.5.6.3. Propriétés barrière	26
I.5.7. Applications des nanocomposites	26
Référence	28

Chapitre II

Partie expérimental

II.1. Matériaux utilisés.....	31
II.2. Synthèse des MOFs	31
II.2.1. Synthèse MOF-2	31
II.2.2. Synthèse MOF-5	32
II.3. Préparation des nanocomposites	33

Sommaire

II.4. Techniques de caractérisations	33
II.4.1. Propriétés morphologiques et structurales	33
II.4.1.1. Diffraction des rayons X.....	33
II.4.1.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR).....	35
II.4.1.3. Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –visible (UV-vis)	36
II.4.2. Propriétés barrières	37
II.4.2.1. Test de perméabilité à la vapeur d'eau	37
Référence	39

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Spectroscopie infra-rouge FTIR	41
III.1.1. Caractérisation par FTIR de MOF-2, PMMA et des nanocomposites PMMA/MOF-2	41
III.1.2. Caractérisation par FTIR du MOF-5 des nanocomposites PMMA/MOF-5.....	44
III.2. Diffraction des rayons X.....	46
III.2.1. Caractérisation par DRX du MOF-2 et MOF-5, du PMMA et des nanocomposites PMMA/MOF-2, PMMA/MOF-5	46
III.3. Analyse UV-Visible solide.....	51
III.4. Etude des propriétés barrières: Test de perméabilité à l'eau	53
Références	56
Conclusion Générale	56

Liste d'abréviation

Å: Angstrom

AIBN: L'azobisisobutyronitrile

CaCl₂: Chlorure de calcium

CHCl₃: Chloroforme

CO₂: Dioxide de carbone

°C: Degré Celsius

DMF: N, N-Diméthyleformamide

DRX: Diffraction des rayons-X

DSC: Differential Scanning Calorimetry

Fe: fer

FTIR: Spectroscopie infra-rouge

H₂BDC: acide téréphtalique

H₂O: Eau

MAM: méthacrylate de méthyle

MOF: Métal-Organic Framework

PH: potentiel hydrogène

PMMA: polyméthacrylate de méthyle

UICPA: L'Union internationale de chimie pure et appliquée

UV: UV-visible

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques électriques du PMMA	11
Tableau II.1: produits chimique utilisée dans ce travail.....	31
Tableau IV.1: Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PMMA/MOF-2.....	54
Tableau IV.2: Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PLA/MOF-5	55

Liste des figures

Figure I.1: Formule chimique semi développée du PMMA	7
Figure I.2: Amorçage de le polymérisation radicalaire per l'AIBN.....	8
Figure I. 3: Réaction de propagation	8
Figure I. 4: Réaction de terminaison par couplage de deux macromolécules.....	9
Figure . I. 5: Réaction de dismutation	9
Figure I.6: représentation schématique de la structure d'un MOF.....	12
Figure I.7: Représentation schématique d'un MOF.....	14
Figure I.8: Exemple de briques inorganiques rencontrées dans les MOFs à base de carboxylate le HKUST-1 – Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) (BTC 1,3,5-benzène tricarboxylate, le MOF-5 – Zn ₄ O(BDC) ₃ (BDC = 1,4-benzène dicarboxylate) et le MIL-125 – Ti ₈ O ₈ (OH) ₄ (BDC) ₆ . En rouge les oxygènes, en noirs les carbones et au centre des polyèdres le cation métallique.	15
Figure I.9. Schéma représentant les types de cavités présentes dans un matériau poreux .	16
Figure I.10: Phénomène de respiration (breathing) sur le MIL-53 Al	17
Figure .I.11: Classification des différents modes de flexibilité des MOFs, accompagnés par un changement du volume de maille ou sans variation de volume. Image et concept issus de la revue de Fischer et al.....	18
Figure I.12 : (a) Relation structurelle entre, MOF-2 et MOF-5, (b) Noeud à quatre mains (gauche) et noeud octaédrique à six mains (droite).....	21
Figure .I.13: Structure d'un Nanocomposite	22
Figure .I.14: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution	24
Figure .I.15: Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse	25
Figure .I.16: Principe de polymérisation in situ d'un Nanocomposite lamellaire	25
Figure .II.1: La synthèse du MOF-2	32
Figure II.2: la synthèse du MOF-5.....	32
Figure II.3: Préparation des nanocomposites	33
Figure II.4: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices	34
Figure .II.5: Photos du diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical.	35
Figure .II.6: Image d'un spectromètre IR Thermo scientifique.	36
Figure II.7: Image d'un spectromètre UV Thermo scientifique.	37
Figure II.8: Test de perméabilité d'eau pour les nanocomposites.	38
Figure III.1: Spectre IRTF MOF-2.	42

Liste des figures

Figure III.2: Spectre IRTF du PMMA vierge	43
Figure III.3: Spectre IRTF des nanocomposites PMMA/MOF-2.....	44
Figure III.4: Spectre IRTF MOF-5	45
Figure III.5: Spectre IRTF des nanocomposites PMMA/MOF-5.....	46
Figure III.6: Spectre DRX MOF-2	47
Figure III.7: Spectre DRX du MOF-5	48
Figure III.8: Spectre DRX PMMA	49
Figure III. 9: Diffractogramme des nanocomposites PMMA/MOF-2.....	50
Figure III.10: Diffractogramme des nanocomposites PMMA/MOF-5.....	51
Figure III.11: Spectre UV-visible de MOF-2	52
Figure III.12: Spectre UV-visible de MOF-5	53

Introducción General

Les matières plastiques sont omniprésentes dans notre société moderne et jouent un rôle crucial dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne. Depuis leur découverte et leur utilisation généralisée au cours du XXe siècle, les plastiques ont révolutionné de nombreux secteurs industriels, devenant un matériau essentiel dans la fabrication de produits divers, allant des emballages alimentaires aux appareils électroniques, en passant par les véhicules et les équipements médicaux. Cependant, il est important de continuer des améliorations pour leurs propriétés afin d'élargir leurs applications dans divers secteurs et d'améliorer leurs performances [1].

PMMA (polyméthacrylate de méthyle), également connu sous le nom de plexiglas ou de verre acrylique, est un polymère synthétique non biodégradable fabriqué à partir de monomères d'acrylate de méthyle. Il est largement utilisé dans de nombreux domaines en raison de ses excellentes propriétés optiques, de sa transparence élevée et de sa résistance aux intempéries. Il est couramment utilisé dans l'industrie de la construction pour les vitrages, les panneaux et les enseignes lumineuses, Dans les domaines de l'automobile, de l'électronique, du design, de l'éclairage, de l'ameublement et de la médecine, entre autres [2].

Métal-Organic Frameworks (MOFs) sont des matériaux hybrides organo-métalliques à structure cristalline régulière et à grande surface spécifique. Leurs propriétés d'adsorption élevée, de catalyse et de stockage d'hydrogène en font des candidats prometteurs pour une large gamme d'applications allant de l'énergie propre à la purification de l'eau, en passant par la catalyse et la médecine. La recherche continue dans ce domaine vise à surmonter les défis techniques et à réaliser le plein potentiel des MOFs dans divers domaines d'application [3].

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides qui associent des polymères à des charges ou particules de taille nanométrique, offrant ainsi des propriétés améliorées et ouvrant de nouvelles possibilités d'application dans divers domaines industriels. Leur transparence, leur résistance mécanique et thermique, ainsi que leurs propriétés de barrière en font des candidats attractifs pour des applications telles que les revêtements, le génie civil, l'aéronautique, la pétrochimie et l'emballage [4].

Le travail réalisé dans ce mémoire nous permet de mettre en évidence l'effet du MOF-2 et MOF-5 sur les propriétés structurelles et barrières du PMMA. Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres, dont le contenu est présenté ci-après.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique portant sur le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et les Métal Organic Frameworks (MOFs). Dans un premier temps, une description générale du PMMA est donnée.

Par la suite un état de l'art sur les nanocomposites à matrice polymère PMMA est présenté. Enfin, des éléments nécessaires à la compréhension des polymères avec leurs nanocomposites sont fournis.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux, du procédé de mise en œuvre et des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de mémoire.

- ✓ Premièrement, les principales caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés sont présentées. Deuxièmement, une description du procédé de mélange employé pour l'élaboration des différents matériaux étudiés est donnée. Ensuite, les techniques de caractérisation utilisées au cours de l'étude sont citées.
- ✓ **Le troisième chapitre** est dédié à l'étude des effets sur les propriétés structurelles, les propriétés thermiques et barrières de la matrice polymère. L'état de dispersion de ces nanocharges dans les matrices PMMA, la structure des nanocomposites résultant et les propriétés barrières ont été évaluées par la spectroscopie infra-rouge (FTIR), diffraction des rayons-X (DRX). Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –visible (UV-vis) et la perméabilité à la vapeur d'eau respectivement.

Références

[1] BELLAHCENE, M. (2009). LES MATIÈRES PLASTIQUES ET LEUR IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT. *Revue de l'Algerian Petroleum Institute*, 3(01), 35.

[2] Laachachi, A. (2005). *Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés* (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).

[3] Salama, R. S., El-Hakama, S. A., Samraa, S. E., El-Dafrawya, S. M., & Ahmeda, A. I. (2018). Adsorption, equilibrium and kinetic studies on the removal of methyl orange dye from aqueous solution by using of copper metal organic framework (Cu-BDC). *Int. J. Mod. Chem*, 10(2), 195-207.

[4] LADJAL, N. (2018). *Etude Structurale des Nano composites à base de copolymères [Polystyrène-Polymethyl Méthacrylate]/Montmorillonites fractionnées et des Alkyls ammonium* (Doctoral dissertation, Université de m'sila).

Chapitre I

Revue bibliographique

.1. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont des matériaux polymériques fabriqués à partir de matières premières dérivées du pétrole brut. Les hydrocarbures présents dans le pétrole sont chimiquement transformés en monomères, qui sont ensuite assemblés pour former des chaînes polymériques.

Parmi les plastiques les plus couramment utilisés, on trouve le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyvinylchloride (PVC) et le PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Ces polymères synthétiques issus du pétrole sont largement utilisés dans de nombreux secteurs tels que l'emballage, l'automobile, l'électronique, la construction et les produits de consommation.

Les polymères synthétiques issus du pétrole offrent plusieurs avantages, tels que le coût relativement bas, la légèreté, la flexibilité et la résistance à la corrosion. De plus, ils peuvent être fabriqués avec une large gamme de propriétés, ce qui leur permet de répondre aux besoins et exigences spécifiques de différentes applications [1].

.2. Haut du formulaire

.2.1. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), est issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA). Les chimistes allemands Fittig et Paul ont découvert en 1877 le procédé de polymérisation qui transforme le méthacrylate de méthyle en polyméthacrylate de méthyle. En 1933, le chimiste allemand Otto Röhm a breveté la marque Plexiglas et lancé la première production commerciale. Simultanément, ICI lança le PMMA sous forme de feuilles coulées. Au cours de la Seconde Guerre mondiale, le verre acrylique a été utilisé pour les pare-brise et les tourelles pour les avions. Le PMMA possède de nombreuses propriétés intéressantes telles que la dureté, la résistance à la rayure, l'isolation thermique et acoustique et la transparence [2].

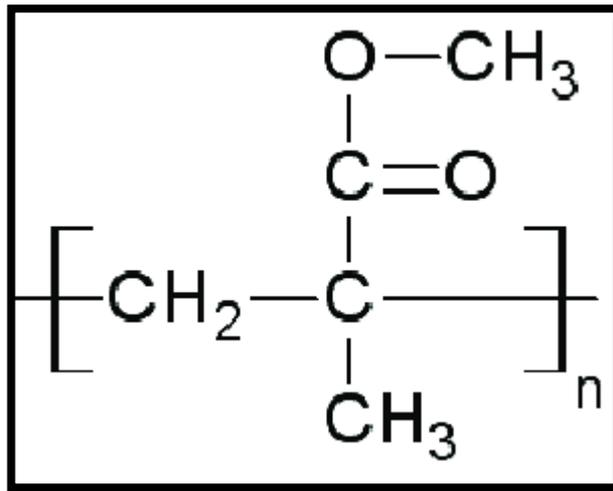


Figure I.1: Formule chimique semi développée du PMMA

.2.2. Synthèse du polyméthacrylate de méthyle

PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est un polymère synthétique qui est produit à partir de matières premières dérivées du pétrole.

PMMA a été synthétisé pour la première fois par Bauer en 1931. Aujourd'hui, le mécanisme de polymérisation radicalaire est bien compris et se déroule en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Parmi ces trois étapes, la terminaison est la plus critique pour les réactions qui se produisent lors de la dégradation thermique du PMMA [3].

L'amorçage a lieu en présence d'un initiateur, généralement un amorceur chimique qui se décompose en radicaux libres sous l'effet de la chaleur pour réagir sur le monomère MAM (Figure.I.2). Il existe plusieurs types d'initiateurs, nous avons utilisé l'ArBN, car sa température de décomposition est de 80°C.

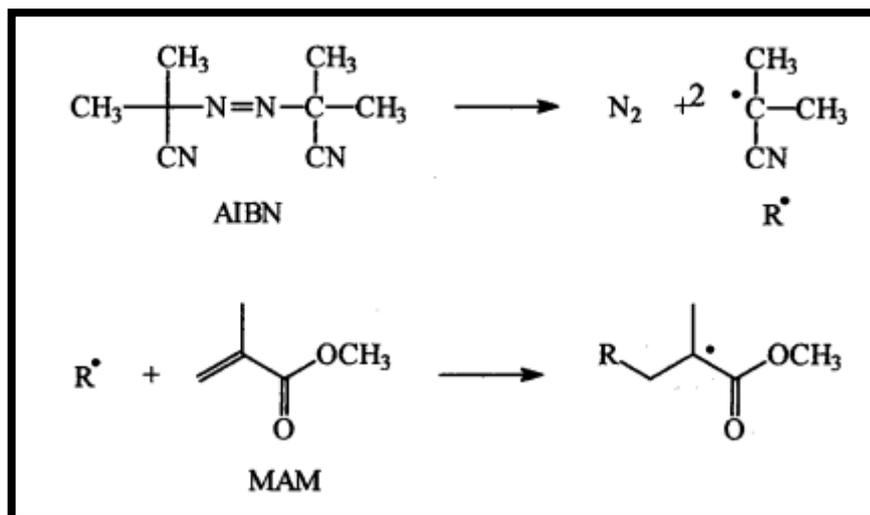


Figure I.2: Amorce de la polymérisation radicalaire par l'AIBN

La propagation correspond au développement de la macromolécule par addition continue du monomère sur le radical formé lors de la réaction d'amorçage (Figure .I.3). C'est dans cette phase que se détermine la structure de la macromolécule (tacticité, nature de l'enchaînement...)

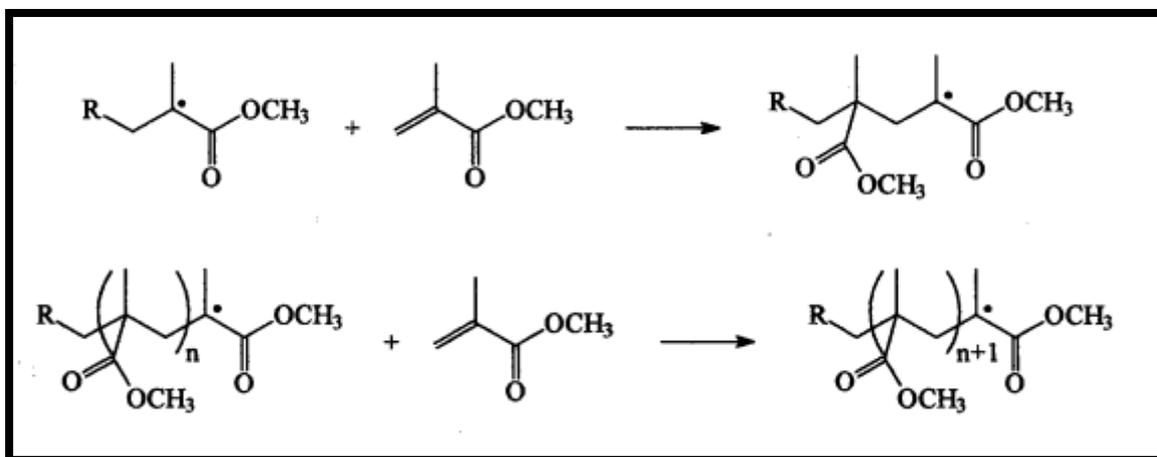


Figure I. 3: Réaction de propagation

Au cours de la dernière étape de la polymérisation radicalaire du PMMA, appelée la terminaison, la croissance de la macromolécule est arrêtée selon différents mécanismes.

L'un de ces mécanismes est le couplage ou la combinaison, où deux radicaux macromoléculaires se combinent pour former une liaison covalente. Ce processus conduit à la formation d'une seule macromolécule avec une liaison tête-tête, ce qui entraîne une

augmentation significative de la masse molaire du polymère (dans ce cas, la masse molaire est doublée).

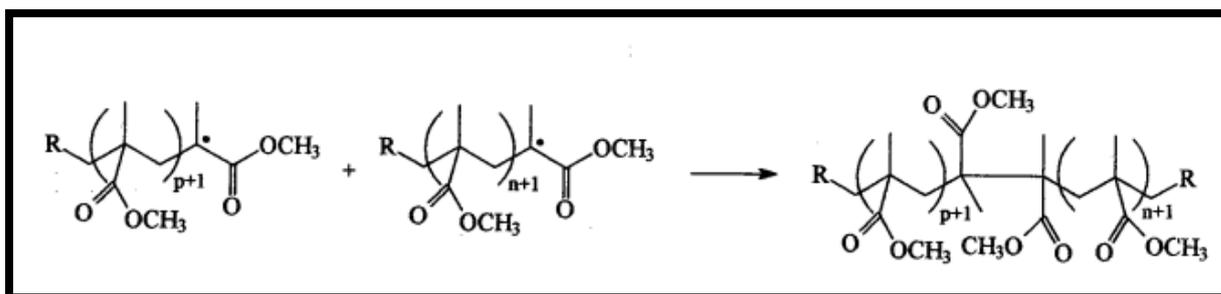


Figure I. 4: Réaction de terminaison par couplage de deux macromolécules

Un autre mécanisme de terminaison courant dans la polymérisation radicalaire du PMMA est la dismutation. Il s'agit d'un échange d'atomes d'hydrogène entre deux radicaux macromoléculaires. Le radical libre d'une chaîne capture un atome d'hydrogène d'une autre chaîne, ce qui donne deux macromolécules. L'une des macromolécules comportera une double liaison, tandis que l'autre aura un atome d'hydrogène en bout de chaîne. Ce mécanisme est représenté dans la Figure.I.5.

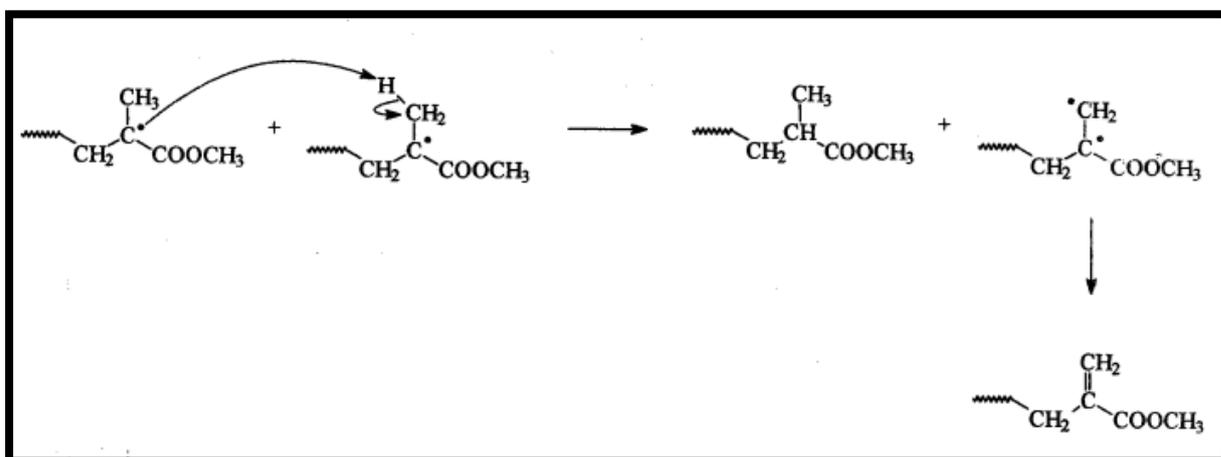


Figure . I. 5: Réaction de dismutation

.2.3. Propriétés du polyméthacrylate de méthyle

.2.3.1. Propriétés physiques

Le PMMA est connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable (92 % de transmission lumineuse) dans le visible 380 à 780 nm. Son indice de réfraction est de 1,491 (pour $\lambda = 587,6$ nm hélium) ce

qui en fait un matériau très utilisé dans le domaine optique. La température de ramollissement du PMMA est de 130 à 140 °C [4].

.2.3.2. Propriétés mécaniques

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 - 135 °C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement [5].

Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant.

.2.3.3. Propriétés chimiques

Le PMMA est un polymère sans goût ni odeur, et peut même être utilisé en contact avec des aliments dans certaines situations. Il résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées jusqu'à une température de 60°C. Cependant, il peut être attaqué par des produits courants et certains agents agressifs tels que l'acétone, le benzène et le carburant d'avion[6, 7].

.2.3.4. Propriétés thermiques

- Le PMMA est un matériau combustible qui brûle lentement sans produire une quantité excessive de fumée.
- En tant que polymère amorphe, le PMMA présente une faible contraction lors de la polymérisation (0,4% à 0,7%) [6, 7].
- Le coefficient de dilatation linéaire du PMMA est très différent de celui des métaux et son élasticité est faible. Il est donc déconseillé d'utiliser des inserts métalliques dans une pièce en PMMA moulé par injection.
- La température maximale d'utilisation du PMMA est relativement basse.

.2.3.5. Propriétés électriques

- L'absorption d'humidité peut altérer les propriétés électriques du PMMA.
- La résistance à l'arc du PMMA est remarquable.
- Le PMMA est sujet à l'électricité statique, ce qui peut causer l'accumulation de poussière sur sa surface. Cette propriété peut être contrecarrée en utilisant des produits antistatiques [8].

– Les propriétés électriques du PMMA sont présentées dans le tableau I.

Tableau I.1: Caractéristiques électriques du PMMA

Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	$4 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$
Rigidité diélectrique		15 à 20 kV/mm
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16} \Omega$
Résistivité transversale		10^{15} à $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

.2.4. Applications du PMMA

.2.4.1. Architecture et construction

Il est utilisé dans divers courants tels que les profilés de portes et de fenêtres pour sa résistance exceptionnelle aux chocs, aux produits chimiques et aux UV ainsi que pour ses excellentes performances dans toutes les conditions météorologiques [9].

.2.4.2. Électronique et énergie

Dans les écrans LCD et les moniteurs, le PMMA est le meilleur choix pour toutes les grandes marques électroniques pour la fabrication d'écrans en raison de ses propriétés de transmission de la lumière et de durabilité [9].

.2.4.3. Mobilier et conception

Les designers de divers domaines utilisent le matériau acrylique en raison de ses propriétés exceptionnelles telles que la transparence, la ténacité et l'esthétique. Ils le trouvent économique à utiliser pour la production de divers produits tels que des chaises, des tables, des sets de table, des vêtements de maison, des cadeaux et des vêtements de table [9].

.2.4.4. Éclairage

. Dans la construction de lampes, la transparence inégalée du PMMA en fait un matériau indispensable pour les applications optiques et techniques. Dans les applications

LED, le PMMA permet à la lumière de prendre vie et de maximiser son potentiel d'émission de la lumière [9].

.2.4.5. Médecine et santé

Dans les applications dentaires, le PMMA est utilisé pour les obturations de cavités. Les résines acryliques sont utilisées dans le domaine du ciment osseux par la plupart des leaders mondiaux pour des performances élevées permettant d'améliorer encore la technologie de pointe. Les incubateurs, les dispositifs de dépistage des drogues et les fabricants d'équipements de laboratoire [9].

.2.4.6. Communication visuelle

Dans les musées, la feuille de PMMA offre une clarté optique et une résistance maximales aux rayons UV [9].

.3. Metal-Organic Frameworks

Metal-Organic Frameworks (MOFs) est une classe de matériaux relativement nouvelle qui a été nommée pour la première fois en 1995 par Yaghi et al., bien que certains composés connus sous le nom de clathrates d'Hofmann existent depuis longtemps. Ces matériaux cristallins sont construits en combinant des unités organiques et inorganiques par des liaisons fortes de type iono-covalentes, comme illustré dans la Figure I.6. Les entités organiques, également appelées ligands, sont généralement constituées d'un noyau portant plusieurs fonctions basiques anioniques (telles que carboxylate, phosphonate, sulfonate, imidazolate) ou neutres (pyridine). L'entité inorganique peut être un cation métallique isolé, un oxocluster polycationique ou un motif étendu (chaîne, plan). L'assemblage de ces entités conduit à des réseaux présentant une variété de topologies avec des cavités accessibles. Plusieurs facteurs, tels que la nature et la taille du ligand et de la brique inorganique, peuvent influencer la taille et la forme des pores [10].

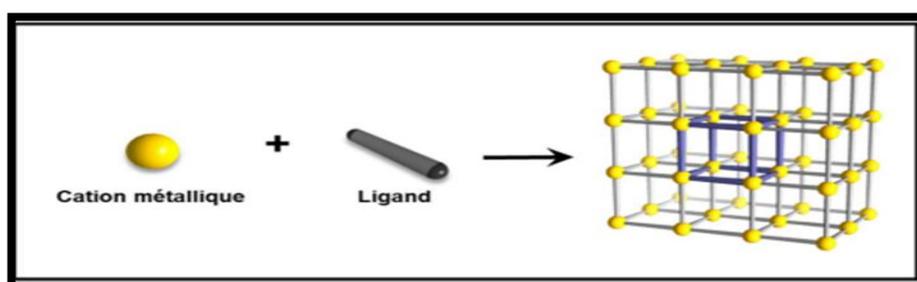


Figure I.6: représentation schématique de la structure d'un MOF

Depuis environ 30 ans, les Metal-Organic Frameworks (MOFs) ont connu un développement important et sont souvent désignés par différentes abréviations, ce qui peut parfois semer la confusion dans la communauté scientifique. En 2012, l'IUPAC a publié un rapport pour définir ce qu'est un MOF, qui correspond à un réseau de coordination avec une porosité éventuelle. Il est à noter que les MOFs ne sont pas nécessairement tridimensionnels, car certains ont une structure bidimensionnelle et présentent également une porosité. Les polymères de coordination sont préférés pour les composés unidimensionnels ou non poreux. Actuellement, les applications les plus courantes des MOFs se basent sur leur porosité, et ces matériaux ont été étudiés dans de nombreux domaines tels que le stockage et la séparation de gaz, la catalyse, la médecine, le photovoltaïque, la détection, et plus récemment, le stockage électrochimique de l'énergie.

.3.1. Propriétés du MOF

Les MOF sont de plus en plus recherchés et étudiés en raison de leurs propriétés, principalement à faible densité. Les MOF sont des matériaux de faible densité car ils sont poreux, mais ils ont toujours une grande stabilité structurelle. Ils présentent des surfaces plus importantes par rapport à leur taille, ce qui signifie qu'il n'y a pas de perte de capacité de stockage. Les MOFs ont une grande stabilité thermique, parois de pores stables, porosité contrôlée, affinité pour des molécules spécifiques et une structure flexible [11]. Ils n'ont pas de charge, ce qui élimine le besoin de contre-ions d'équilibrage de charge dans les pores et des groupes fonctionnels peuvent être ajoutés à la structure par les ligands, qui sont accessibles aux molécules de parties extérieures. Contrairement aux zéolithes, les MOFs n'ont pas de parois pour empêcher la diffusion d'autres molécules avec lesquelles il se mélangerait. L'affinité des MOFs pour certaines molécules permet de les adapter à la séparation des gaz. Cette affinité est due au fait que les pores du MOF sont tapissés à la fois de constituants hydrophobes dans le squelette du ligand et de constituants hydrophiles dans les clusters métalliques qui augmentent leurs propriétés de sorption [11,12].

.3.2. Synthèse des MOF

La synthèse des 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.

Les MOFs sont généralement synthétisés par voie solvothermale, où le précurseur métallique et le ligand organique sont dissous dans l'eau ou dans un solvant organique et

chauffés à haute température (100 à 250°C) pendant des durées allant de 2 heures à une semaine. D'autres produits chimiques peuvent être ajoutés pour ajuster la réactivité et les paramètres pertinents tels que la pression, le pH et la solubilité. La synthèse à reflux peut également être utilisée pour produire des quantités plus importantes, tandis que la synthèse micro-onde peut être utilisée pour contrôler la taille des cristaux et atteindre des échelles nanométriques pour des applications biomédicales. En outre, la voie électrochimique peut être utilisée pour mieux contrôler les étapes de nucléation et de croissance. Il est important de noter que dans la plupart des cas, une espèce organique mono topique est ajoutée pour concurrencer le ligand et ralentir la croissance cristalline [13].

.3.3. Structure et caractéristiques générales

.3.3.1. Architectures

Les polymères de coordination poreux, ou Metal Organic Frameworks (MOFs) sont une nouvelle classe de solides développés principalement depuis une vingtaine d'années. Ils sont composés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iono-covalentes fortes, définissant une structure tridimensionnelle cristallisée (Figure I.7). La taille et la géométrie des unités inorganiques, celles des ligands, la coordination de chacun et les conditions de synthèse influencent la structure pour donner des solides, denses ou poreux, et déterminer la forme et la taille de ces pores. Leur chimie repose donc sur des notions empruntées à la chimie de coordination, à la chimie organique et à la chimie du solide [14].

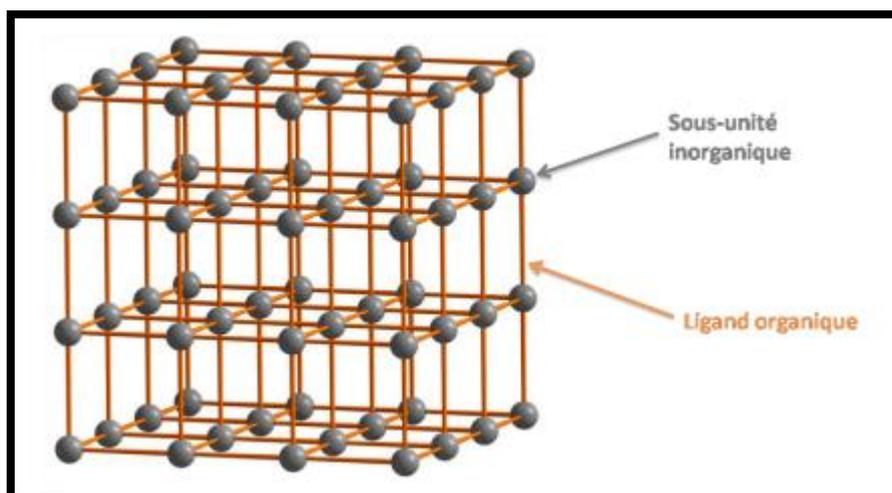


Figure I.7: Représentation schématique d'un MOF.

Afin de construire l'unité inorganique, les éléments du bloc 's', des éléments du bloc 'P', les éléments du bloc 'd' et ceux du bloc 'f' peuvent être utilisés. La nature et la dimensionnalité de ces unités (atomes isolés, clusters, chaînes, plans) sont dictées par la nature du cation métallique et les conditions de synthèse (pH, température, fonction complexant du ligand). L'analyse des espèces inorganiques en solution ainsi que la connaissance des ligands permettent parfois de comprendre, voire prédire, la construction de ces unités. Cette redondance de certaines briques inorganiques, ou SBU pour Secondary-Building Unit, est à la base de la chimie d'échelle. D'un point de vue structural, la partie inorganique joue souvent le rôle de nœud de réticulation, où le nombre de sites de coordination et leur orientation relative définissent la géométrie de la structure (Figure I.8). Le choix du cation métallique va aussi être dicté par les applications envisagées : optique (lanthanides), catalyse (Fe, Zn, Cr, Cu, Ti), biocompatibilité (Ca, Mg, Fe), stabilité hydrothermale (Al, Cr, Zr).

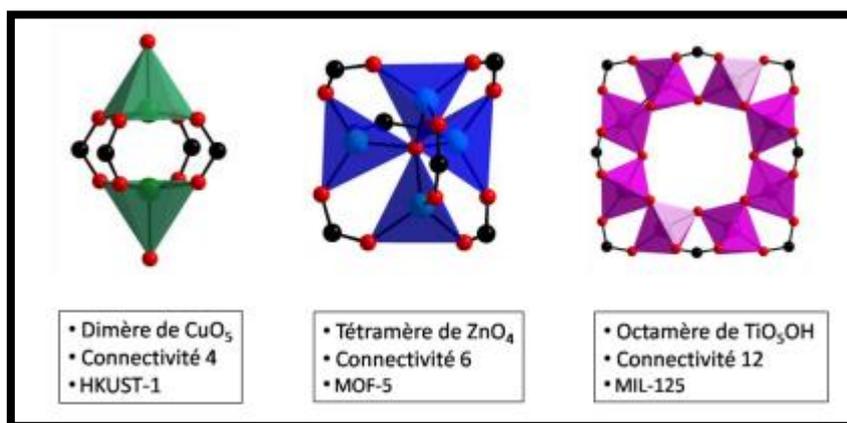


Figure I.8: Exemple de briques inorganiques rencontrées dans les MOFs à base de carboxylate le HKUST-1 – $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})$ (BTC 1,3,5-benzène tricarboxylate, le MOF-5 – $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ (BDC = 1,4-benzène dicarboxylate) et le MIL-125 – $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$. En rouge les oxygènes, en noirs les carbones et au centre des polyèdres le cation métallique.

Pour le choix du ligand, il est possible de profiter de tout ce qu'offre la chimie organique, pourvu que le ligand possède au moins deux fonctions complexantes. Ces fonctions peuvent-elles même être de nature très variée : carboxylates, N-donneurs (pyridine, tétrazolate), phosphonate, sulfonate... A ce jour, la majorité des MOFs poreux

sont construits à partir de ligands possédant des fonctions carboxylates. En effet, en plus d'offrir des modes de coordination variés, les carboxylates établissent avec les métaux des liaisons robustes (par comparaison aux dérivés pyridines) mais relativement labiles (ce qui facilite la construction de structures bien ordonnées et cristallisées). La fonction carboxylate est de plus chargée négativement, ce qui permet d'obtenir des charpentes neutres (et donc des pores ne contenant pas de contre-ions difficiles à éliminer). Outre la dimension structurale, le choix du ligand permet d'introduire des fonctionnalités supplémentaires au MOF : hydrophobicité, activité catalytique, activité optique (absorption ou luminescence), bioactivité...

3.3.2. Porosité

La porosité est indubitablement considérée comme l'une des propriétés principales des MOFs. Cette grandeur physique représente l'ensemble des vides perméables aux liquides et gaz accessibles sur un matériau. Elle est définie par le rapport entre le volume des pores et le volume total du matériau considéré. Les pores d'un matériau peuvent être classés en fonction de leur accessibilité à l'entourage. La schématisation de la figure .I.8 montre que les cavités sont de deux types : les pores ouverts tels que (b), (c), (d), (e) et (f) sont en contact avec la surface externe, et donc peuvent être accessibles aux molécules, ainsi qu'aux ions de l'entourage. Sur ce même type de pore, il est également possible de distinguer les pores borgnes qui sont ouverts uniquement à une extrémité (cas du (b) et (f)), et les pores de passage qui sont ouverts aux deux extrémités (cas du (e)). L'autre type de cavités, nommées pores fermés (a), n'a aucune communication avec la surface externe, et donc ne permet pas l'accès aux molécules et ions [15].

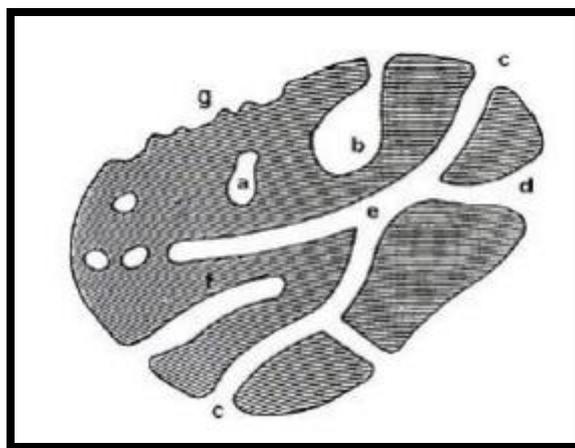


Figure I.9. Schéma représentant les types de cavités présentes dans un matériau poreux

De plus, d'autres classifications des pores sont présentes. L'international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classe les matériaux poreux en trois catégories, en se basant sur la taille des pores:

- a: Les pores dont la largeur dépasse environ 50 nm sont dénommés « macropores »
- b: Les pores de largeur comprise entre 2 nm et 50 nm sont dénommés « mésopores »
- c: Les pores avec une largeur inférieure à 2 nm sont dénommés « micropores ».

Sur la base de ce classement, les MOF sont considérés comme des matériaux microporeux, voire mésoporeux avec des tailles de pores pouvant atteindre 98 Å. La porosité des MOFs peut être classée en deux types : rigide et flexible. Les composés rigides correspondent à des structures robustes, présentant une porosité constante. Les matériaux MIL-100 et UIO-66 sont des exemples de MOF rigides. Quant aux MOF flexibles, ceux-ci sont connus pour leur flexibilité à gonfler ou à respirer sous des stimuli externes tels que la pression, la température, l'adsorption de gaz ou d'un solvant. Le MIL-53 (Al) est connu pour sa grande amplitude respiratoire réversible entre la forme hydratée et la forme sèche, dont le volume augmente de 50%, comme présenté sur la figure .I.10.

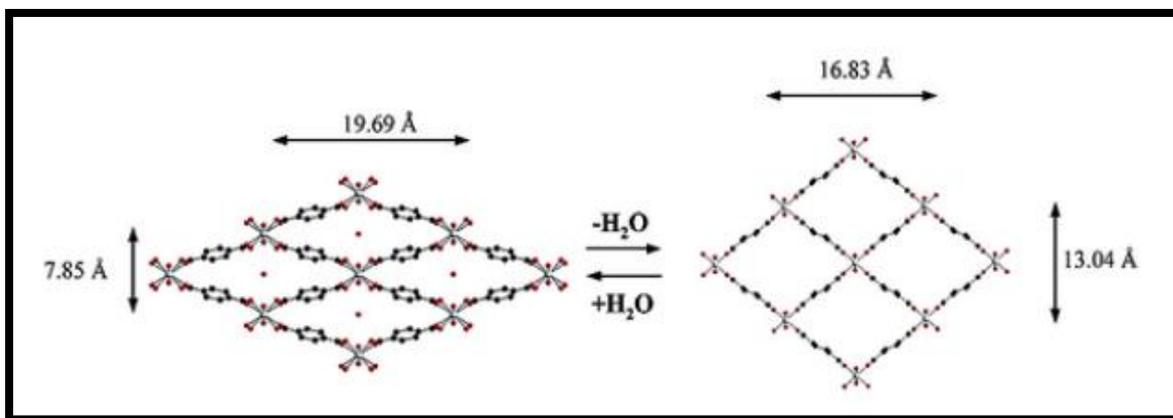


Figure I.10: Phénomène de respiration (breathing) sur le MIL-53 Al

.3.3.3. Flexibilité

C'est l'une des propriétés la plus surprenantes de certains MOF, et cela se produit lors de l'application d'une certaine pression d'un gaz spécifique en conduisant à une déformation des paramètres de mailles et donc des propriétés d'adsorption. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque, et c'est principalement au niveau des jonctions entre la partie organique (ligand) et

inorganique (fragment métallique) que se font les modifications structurales induites par les contraintes mécaniques. Cette flexibilité intrinsèque peut se manifester de différentes manières selon les matériaux, soit : extension, rotation, respiration... Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liaisons, des rotations de liaisons, des glissements, etc. les exemples sont schématisés sur la figure I.11. Ces transformations changent la structure du réseau mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières: transformation cristal à amorphe ou cristal à cristal [16].

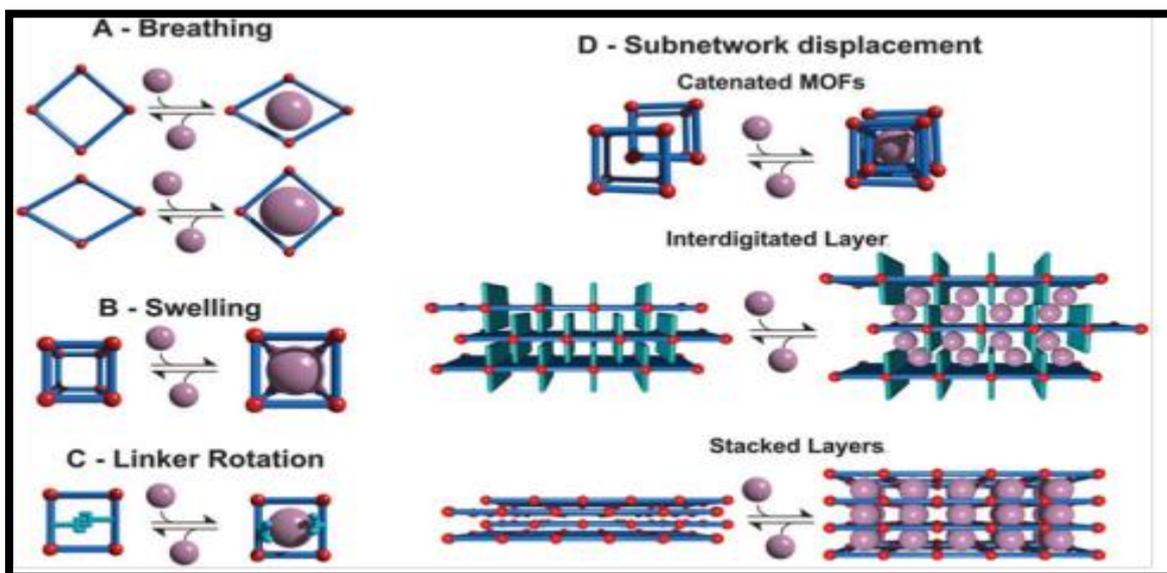


Figure .I.11: Classification des différents modes de flexibilité des MOFs, accompagnés par un changement du volume de maille ou sans variation de volume. Image et concept issus de la revue de Fischer et al.

.3.4. Les applications de MOFs

.3.4.1. Stockage

Les MOFs présentent une porosité intrinsèque qui a suscité un intérêt croissant pour leur utilisation dans la séparation et le stockage de gaz. Ces applications sont similaires à celles déjà utilisées pour les charbons actifs et les zéolithes. Les MOFs offrent un large éventail de volumes poreux accessibles et peuvent être modulés via la fonctionnalisation des ligands, ce qui les rend utiles pour le stockage de gaz spécifiques tels que le dihydrogène ou le méthane, qui sont des combustibles potentiels pour les technologies embarquées. De plus, les MOFs ont montré des capacités de stockage prometteuses pour des gaz à enjeu écologique tels que le CO₂ ou le NO, avec des propriétés de sélectivité

remarquables vis-à-vis du diazote, de l'eau ou de mélanges gazeux grâce notamment à la greffe de fonction amine. En effet, la capture de composés volatils dans les habitacles de voiture a montré des propriétés prometteuses par rapport au charbon actif actuellement utilisé dans l'industrie automobile [16].

.3.4.2. Catalyse

Les matériaux poreux jouent un rôle important dans le domaine de la catalyse. Les zéolithes, qui possèdent des pores uniformes de taille 4 à 12 Å, sont largement utilisées à grande échelle dans l'industrie pétrochimique. Bien que les MOFs présentent une stabilité chimique et thermique inférieure, ils offrent des avantages pour des applications ciblées visant à remplacer les méthodes de distillation coûteuses et polluantes, telles que la séparation des mélanges de propane/propylène et d'isomères de xylène. Les MOFs présentent des sites métalliques, des centres acides ou basiques sur la partie inorganique du matériau ainsi que sur les groupements fonctionnels des ligands, ce qui peut offrir des capacités d'adsorption et de sélectivité améliorées par rapport aux zéolithes. Les MOFs ont déjà démontré leur efficacité dans des réactions telles que la décomposition ou la réduction de NO et CO₂, l'oxydation d'hydrocarbures et d'alcools, l'hydrogénation des oléfines et les réactions de type Friedel-Craft ainsi que dans des processus de catalyse asymétrique.

.3.4.3. Séparation – Détection.

Les MOFs présentent des propriétés intéressantes pour des applications en tant que capteur et/ou détecteur chimique, notamment grâce à la présence de cavités de tailles et de géométries variées, ainsi qu'au caractère flexible de certains d'entre eux. Il est également possible d'exploiter la modification des propriétés optiques et de luminescence des MOFs, résultant de centres lanthanides ou de ligands fluorescents, pour la détection de molécules ou d'ions. Cette détection peut être réalisée par le biais de la déformation structurale des MOFs.

.3.4.4. Domaine biomédical.

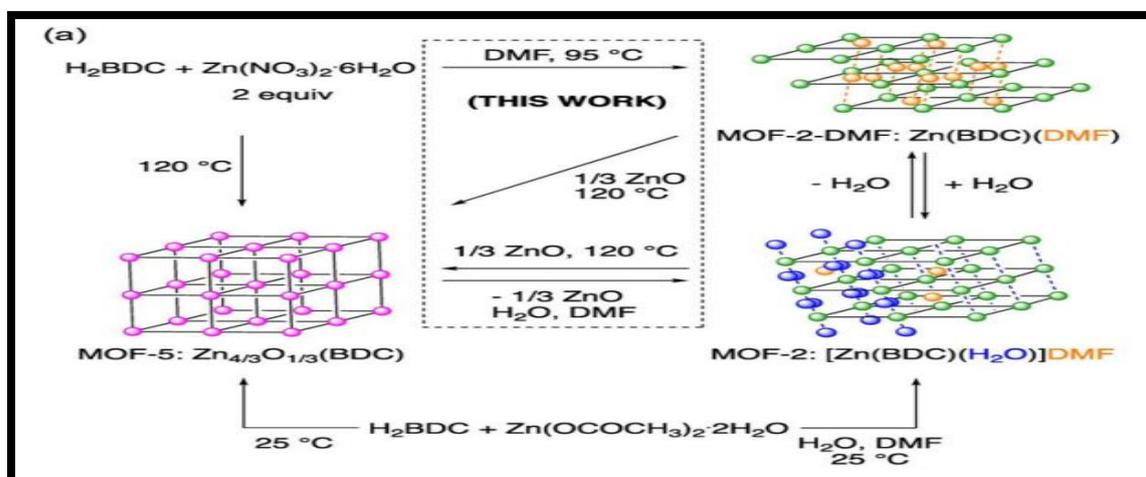
Les MOFs compatibles avec le vivant, également appelés BioMOFs, ont été étudiés pour leur potentiel de libération contrôlée de principes actifs. Ces substances peuvent être stockées dans les pores ou intégrées dans la structure du MOF, et peuvent être relâchées suite à un stimulus externe ou dissoutes graduellement dans un environnement biologique, sur une durée de plusieurs jours. Les BioMOFs, tels que les BioMILs (Matériaux Bioactifs de l'Institut Lavoisier), ont également été examinés pour leur application en tant que

pompes à chaleur et absorbeurs de chocs, où l'énergie mécanique externe est absorbée grâce aux changements structuraux impliqués dans les phénomènes de flexibilité. En outre, des recherches ont été menées pour explorer les applications des MOFs dans les domaines de la conductivité électronique, du magnétisme et de la synthèse de nanoparticules.

4. Discription des MOFs étudié dans ce travail

MOF-5, l'un des MOF les plus étudiés avec une composition nominale de $Zn_4O(BDC)_3$. Le MOF-5 contient des lieurs de 1,4 benzène dicarboxylate (BDC) reliés par des nœuds octaédriques à six mains. Des réactions dans des conditions subtilement différentes produisent soit du MOF-2 ($[Zn(BDC)(H_2O)]DMF$) ou un composé avec une composition nominale de $Zn(BDC)(DMF)$.

Ces composés sont composés de nappes bidimensionnelles (2D) de carrés assemblés par des nœuds plans à quatre mains (schéma 1b). Alors que la diversité des réactions était centrée autour d'un mélange de BDC, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, l'eau et le DMF a récemment été résumé. Cependant, l'interconversion de MOF-2 DMF et de MOF-2 se produit facilement car elle nécessite une simple élimination ou addition de molécules d'eau. MOF5 et MOF-2, sont formés dans des conditions de réaction très similaires. Leurs nœuds sont structurellement différents et semblent difficilement interconvertibles les uns avec les autres (Figure.I.12 b). Le nœud à six mains du MOF-5 a un oxygène dianionique coordonné à quatre atomes de Zn(II), tandis que le nœud à quatre mains du MOF-2 contient deux unités carboxylate $[Zn(OCOR)_2]_2$. Le nœud à quatre mains crée des réseaux carrés 2D et le nœud à six mains noeud crée des réseaux cubiques 3D.



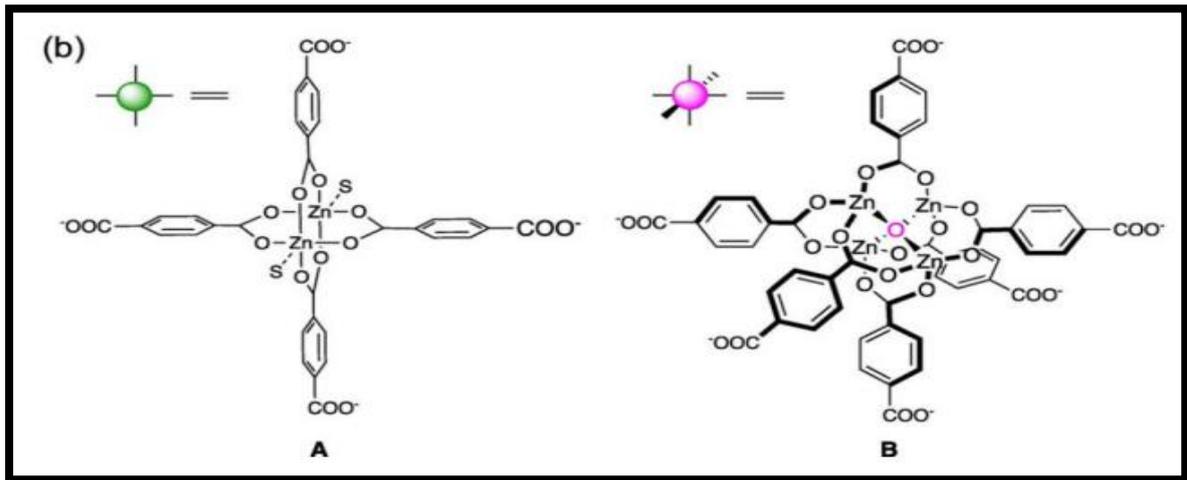


Figure I.12 : (a) Relation structurelle entre, MOF-2 et MOF-5, (b) Noeud à quatre mains (gauche) et noeud octaédrique à six mains (droite).

.5. Nanocomposites

.5.1. Définition des nanocomposites

Un Nanocomposite est constitué de deux éléments comme le montre la (Figure 1.12): des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites. Le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, électriques et mécaniques. Dans cette partie, nous présenterons les différents éléments constituant un Nanocomposite, les interactions entre ces constituants et enfin les différentes méthodes de préparation des nanocomposites [18].

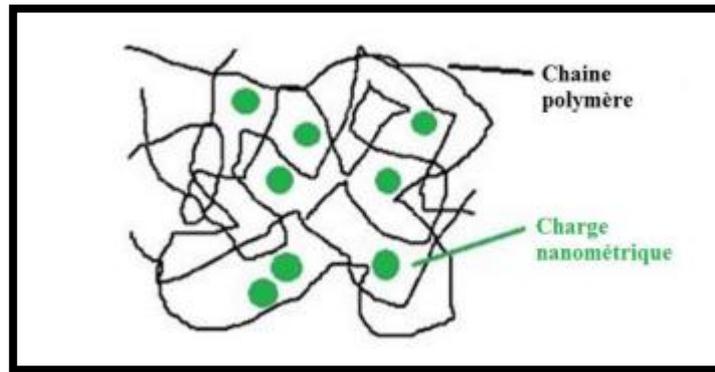


Figure .I.13: Structure d'un Nanocomposite

.5.2. 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[19].

.5.2.1. 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.

.5.2.2. Nanocomposites à matrice métallique

Un domaine de températures allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication, s'inspirent 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.

.5.2.3. 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.

.5.3. 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[19].

.5.3.1. 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.

.5.3.2. Les nanotubes et nanofibres

Ont 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.

.5.3.3. Plaques/lamelles/feuilletés

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.

.5.4. Types des nanocomposites [20]

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec du renfort dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés:

- **Microcomposite**: le polymère n'est pas intercalé entre les couches du renfort. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
- **Nanocomposite intercalé**: une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches du renfort. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
- **Nanocomposite exfolié**: ce sont des structures délaminées où les couches de renfort sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/nanocharges augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

.5.5. Méthode de préparation des nanocomposites

Il existe trois principales méthodes permettant la préparation des nanocomposites: Mélange direct en solution, le mélange dans le polymère fondu, la polymérisation in situ[21].

.5.5.1. Mélange direct en solution

La méthode décrite implique le mélange des polymères et des nanocharges dans un solvant commun, puis l'élimination du solvant pour obtenir le Nanocomposite final.

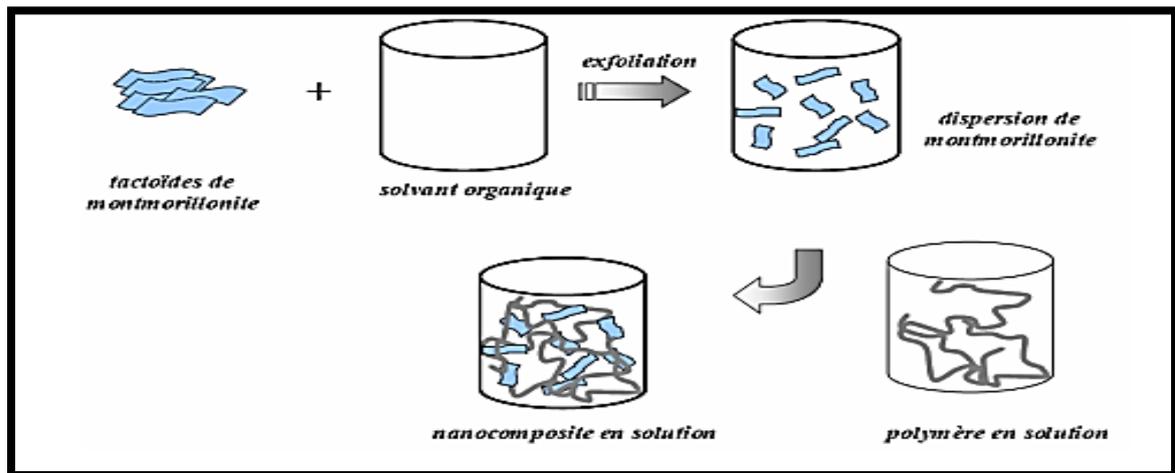


Figure .I.14: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution

.5.5.2. Mélange dans le polymère fondu

La méthode consiste à mélanger un thermoplastique fondu avec une nanocharges pour améliorer les interactions entre les deux. Ensuite, le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère, ce qui permet la formation d'un Nanocomposite. Pour assurer une bonne dispersion des nanoparticules, il est nécessaire d'appliquer un cisaillement dans le fondu à l'aide de mélangeurs ou de disperseurs.

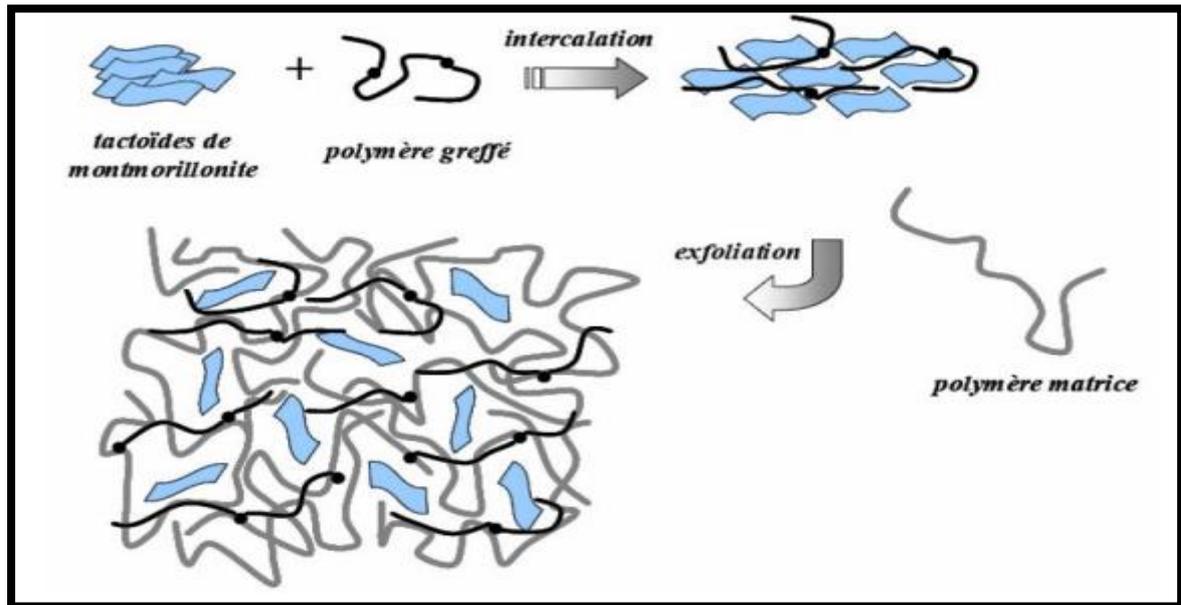


Figure .I.15: Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse

.5.5.3. Polymérisation in-situ

Cette méthode implique de gonfler les nanocharges dans un monomère liquide ou une solution de monomère, ce qui facilite la formation de polymères entre les couches d'intercalation des nanocharges. La polymérisation peut être initiée par la chaleur ou le rayonnement en utilisant des initiateurs organiques avant l'étape de gonflement des monomères. Alternativement, elle peut être initiée par diffusion de catalyseurs immobilisés dans la couche intermédiaire par échange de cations.

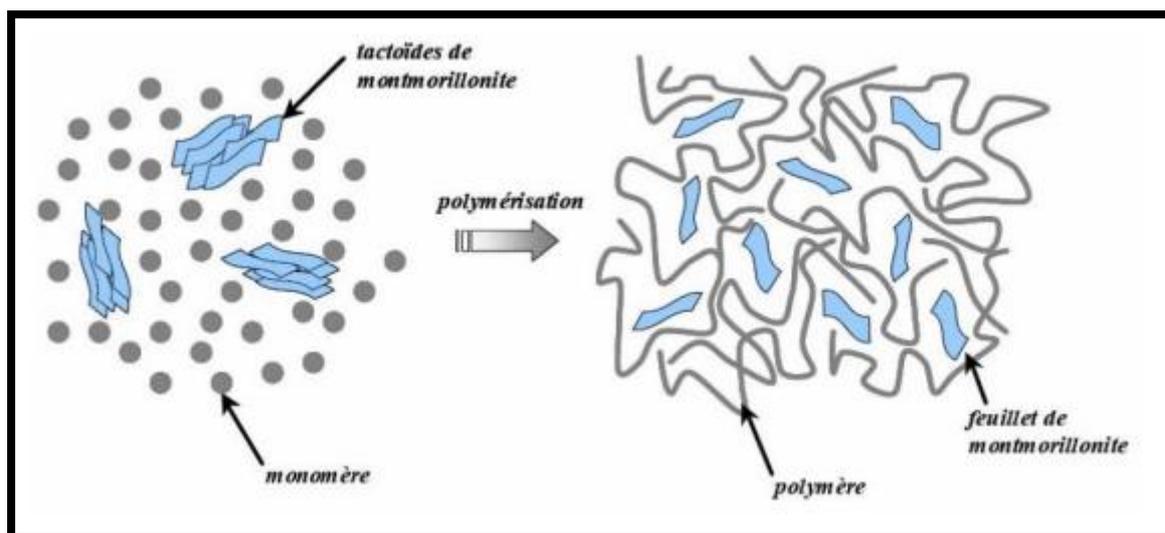


Figure .I.16: Principe de polymérisation in situ d'un Nanocomposite lamellaire

.5.6. Propriétés des nanocomposites

.5.6.1. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des nanocomposites peuvent être analysées par DSC. A partir de la perte de poids du nanocomposite pendant le chauffage, la stabilité thermique peut être calculée. La résistance à la chaleur des nanocomposites sous chargement externe peut être mesurée par HDT. Certains chercheurs ont étudié la dépendance du HDT à la teneur en argile. Les nanocomposites avec une bonne conductivité thermique ont diverses applications telles que les cartes de circuits imprimés, les matériaux d'interface thermique, les dissipateurs thermiques, les connecteurs et les systèmes de gestion thermique haute performance [22].

.5.6.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanocomposites, telles que la résistance à la traction, l'allongement et le module, sont influencées par la morphologie de surface et le matériau de production. Les propriétés mécaniques améliorées des nanocomposites polymères peuvent être attribuées à la bonne affinité entre les polymères et les nanocharges ainsi qu'à la rigidité élevée et au rapport d'aspect élevé des nanocharges.

.5.6.3. Propriétés barrière

Les nanocomposites ont de très bonnes propriétés de barrière aux gaz car ils ont un rapport d'aspect élevé et retardent la progression des molécules de gaz à travers la résine de la matrice en créant un chemin tortueux. A l'intérieur de la structure Nanocomposite, la présence de charges introduit des chemins de diffusion de percolation tortueux. La perméabilité est réduite car le pénétrant doit parcourir un chemin de diffusion plus long en présence de charges. Les nanocomposites de polyamide contenant de petites quantités de fragments de phyllosilicate présentent des propriétés de barrière à de petites quantités de gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'hélium, l'azote et la vapeur d'acétate d'éthyle.

.5.7. Applications des nanocomposites

Au cours des deux dernières décennies, les nanocomposites sont devenus des matériaux innovants pour de nombreuses applications industrielles et commerciales. Leurs propriétés mécaniques, physiques, thermiques et barrières considérablement améliorées, ainsi que la capacité d'affiner les propriétés finales des matériaux lors de la fabrication, ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs.

Cependant, certaines applications accélèrent la transformation, notamment dans l'industrie automobile, l'emballage ou les réfractaires.

La plupart de ces applications impliquent des matériaux à matrice polymère car le processus de fabrication est largement maîtrisé et peu coûteux. Ils sont également largement **utilisés** dans l'énergie et l'électronique (composants électriques et circuits imprimés).

Référence

- [1] Moulay, S. (1999). Bref historique des polymères. *Actualite Chimique*, 7(12), 31-43.
- [2] F. Pardos. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [en ligne]. Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/>> (consulté le 6 avril 2013).
- [3] Gentilhomme, A. M. (2003). Synthèse et caractérisation de polymères méthacryliques phosphorés à propriétés retardatrices de flamme (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- [4] Polyméthacrylate de méthyle [en ligne]. Disponible sur: <http://fr.wikipedia.org/>> (Consulté le 2 avril 2013).
- [5] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobraczynski, A., & Piperaud, M. (1996). Précis de matières plastiques. AFNOR/Nathan, Paris, 53.
- [6] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobraczynski, A., & Piperaud, M. (1994). Précis de matières plastiques. AFNOR/Nathan, Paris, 53.
- [7] Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobraczynski, A., & Piperaud, M. (1996). Précis de matières plastiques. AFNOR/Nathan, Paris, 53.
- [8] M MOUDOUD, M. (2010). Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).
- [9] Radam, I. F. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR JMCE)*.
- [10] Denis, M. (2021). Elaboration de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques et évaluation de leur activité électrochimique à l'état solide (Doctoral dissertation, Nantes).
- [11]. Zhu, Lifang, et al. Membranes à matrice mixte contenant du MIL-53(Al) pour le potentiel Application à la nanofiltration de solvants organiques. *RSC Adv.* 5.89 (2015): 73068-3076. 15 Novembre 2015. Internet.
- [12]. Telfer, Shane G. ChemInform Résumé: Qu'appelle-t-on MOF ? *ChemInform* 41. 48 (2010): n. pag. 15 novembre 2015. Internet

[13] Rouschmeyer, P. (2015). Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).

[14] Najah, A. (2022). Étude de la fonctionnalisation des polymères de coordination poreux (MOF) par procédé plasma de type décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (IDBD) (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[15] Damien Foucher.M.(2016). Impact de l'eau sur la flexibilité des MOFs.(Doctorat chimie,Université Paris-saclay).

[16] Rosseinsky, M. J. (2004). Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 15-30.

[17] Ouafa, B. (2021). Etude des mécanismes de fonctionnalisation et d'interactions a l'interface nanoparticule-matrice polymère: impact sur les propriétés finales des nanocomposites.

[18] DAIKH, S. (2019). Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de matériaux hybrides conducteurs à base de l'aniline et l'aniline substituée avec des oxydes métalliques.

[19] Illaik, A. (2008). Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL) (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

[20] Zenasni, M. A. (2015). Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[21] Ul-Islam, M., Yasir, S., Mombasawala, L., Manan, S., & Wajid Ullah, M. (2021). Bacterial cellulose: a versatile material for fabrication of conducting nanomaterials. *Current Nanoscience*, 17(3), 393-405.

[22] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12, 1-39.

Chapitre II

Partie expérimental

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux, les méthodes de préparation des nanocomposites et les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

I.1. Matériaux utilisés

Les produits utilisés sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau II.1: produits chimique utilisée dans ce travail

	Formule brute	Masse molaire g/mol
acide téréphtalique (H ₂ BDC)	C ₈ H ₆ O ₄	166,132
triéthylamine	C ₆ H ₁₅ N	101,19
Acétate de zinc dihydrate	Zn (OAc) ₂ .2H ₂ O	219,5
diméthyleformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	73,0938
Chloroforme	CHCl ₃	119,38

Le polymère choisis pour réaliser ce travail c'est: Le poly(méthacrylate) de méthyl (PMMA), garde D- 6100 PLEXIFIX DARM STAD

I.2. Synthèse des MOFs

I.2.1. Synthèse MOF-2

Deux solutions ont été préparées, la 1^{ère} est composée d'un mélange de 4,4g d'acide téréphtalique (H₂BDC) et 74,8 ml du DMF (N, N-diméthylformamide), la 2^{ème} est le mélange de 7,8g de zinc et 55 ml d'H₂O. Les deux solutions sont bien mélangées sous agitation magnétique à température ambiante pendant 15min. Après l'agitation, les deux solutions seront mélangées et laissées sous agitation pendant 24heurs. Ensuite, le mélange a été filtré sous vide afin de récupérer le précipité qui a été lavé avec du DMF puis séché pendant une nuit. Après le séchage, le précipité va être évacué à 90°C pendant 30 min après sa la température a été augmenté à 190 °C pendant 30 min.

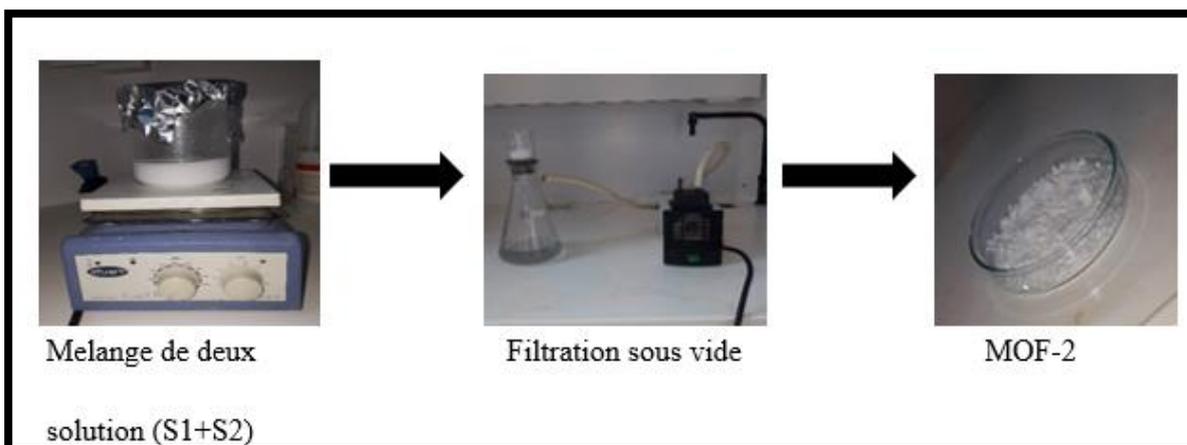


Figure .II.1: La synthèse du MOF-2

I.2.2. Synthèse MOF-5

L'acide téréphtalique (2.5g ; 3,01 mmol) et triéthylamine (5 ml) ont été dissous dans 200 ml de DMF (S1).

L'acétate de zinc di-hydrate ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) (9 g ; 7,69 mmol) a été dissoute dans 250 ml de DMF (S2). La solution de sel de zinc (S2) a été ajoutée à la solution organique (S1) sous agitation pendant 15 min, formant un précipité et le mélange a été agité pendant 2h30min. Le précipité a été filtré et immergé dans du DMF (125 ml) pendant une nuit. Il a ensuite été filtré à nouveau et immergé dans du $CHCl_3$ (175 ml). Le solvant a été échangé 3 fois sur 7 jours: après 2 jours, 3 jours et 7 jours. Après la décantation le produit final a été récupéré et sécher à 120 °C.

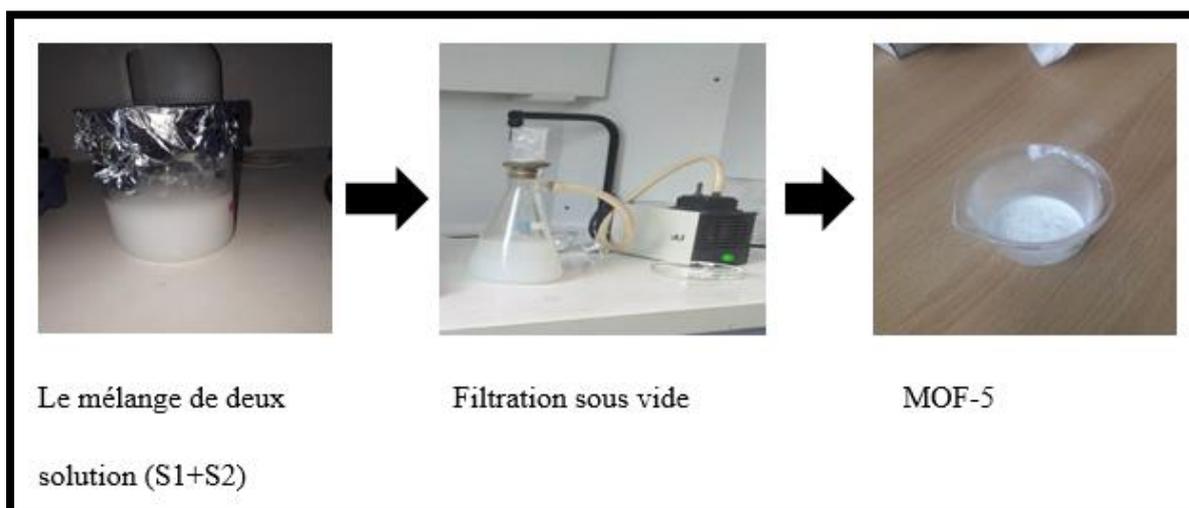


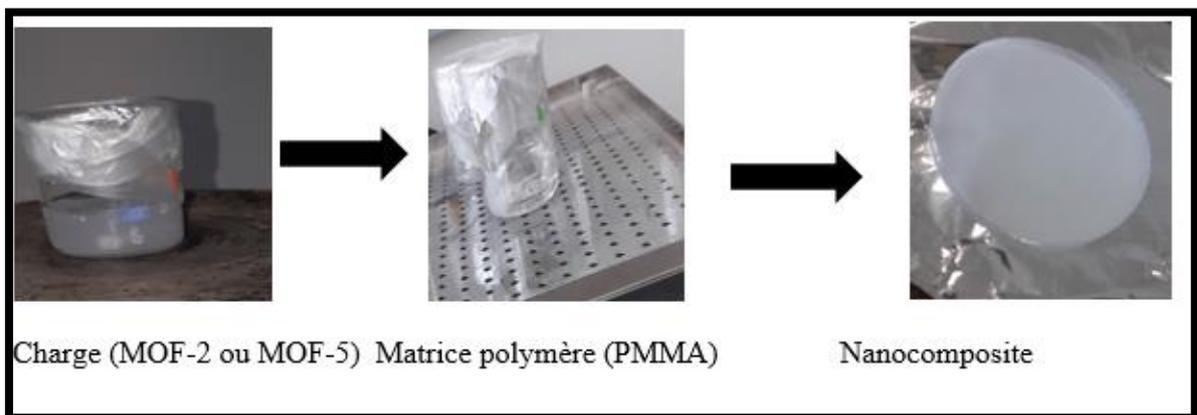
Figure II.2: la synthèse du MOF-5

I.3. Préparation des nanocomposites

Plusieurs méthodes d'élaboration qui permettent d'obtenir avec succès la structure

Des nanocomposites spécifiques ont été rapportés dans la littérature sur l'intercalation ou l'exfoliation. La méthode utilisée consiste à préparer des films en solution.

Le processus de préparation des nanocomposites par cette méthode consiste à dissoudre séparément dans un même solvant les Charges (MOF-2 et MOF-5) et le polymères avec de proportions de 1 ; 3 ; 5 ; 10 et 15% en charge par rapport au polymère. La charge dissoute a été mélangée avec le polymère et mis sous agitation pendant 24h. Le mélange a été versé ensuite dans la boîte pétrie et laissez sécher à température ambiante.



Cette opération a été répétée autant de 4 fois.

Figure II.3: Préparation des nanocomposites

I.4. Techniques de caractérisations

I.4.1. Propriétés morphologiques et structurales

I.4.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour analyser la nature et la structure des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer les propriétés d'un matériau cristallisé, tel que sa structure et la taille moyenne de ses grains [1].

La diffraction des rayons X se produit lorsque la condition de Bragg est satisfaite pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ . Cette condition de Bragg est exprimée par l'équation $2d \sin \theta = n\lambda$, où d est la distance inter-réticulaire, θ est l'angle

entre le faisceau incident et le plan réticulaire, λ est la longueur d'onde du rayonnement et n est un nombre entier.

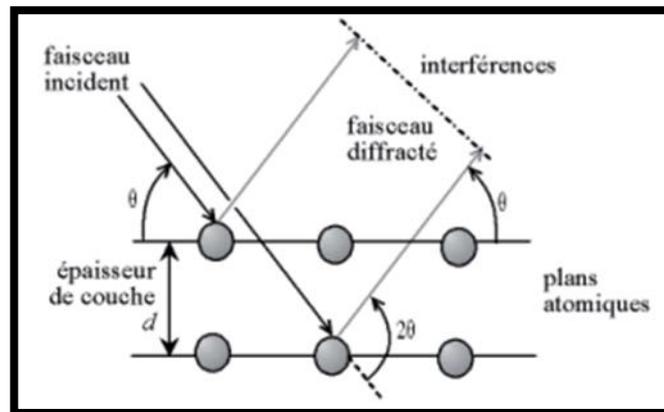


Figure II.4: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

En analysant le diagramme de diffraction en fonction de l'angle, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites D en utilisant la formule de Debye-Scherrer:

$$D = K\lambda / (H \cos \theta),$$

Ou

D est la taille moyenne des cristallites en angströms (\AA), K est la constante de Scherrer (environ 0,89), H est la largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (en radians) et θ est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Les enregistrements de diffraction des rayons X sont réalisés à l'Université de Bejaïa à l'aide d'un diffractomètre X pert Panalytical, qui utilise les raies $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha\text{Cu}} = 1,54056 \text{\AA}$) pour le rayonnement incident.



Figure .II.5: Photos du diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical.

I.4.1.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge, par le matériau analysé. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement pour marquer une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules. Les spectres IR des MOFs et des nanocomposites, sont enregistrés à l'aide d'un Spectrophotomètre thermo scientifique de type iS50-FT-IR[2].



Figure .II.6: Image d'un spectromètre IR Thermo scientifique.

I.4.1.3. Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-Vis est une méthode d'analyse de molécules, d'ions ou de complexes utilisant des photons de longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Ces échantillons peuvent subir une ou plusieurs transitions électroniques lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde. La plupart du temps, les échantillons analysés sont des solutions, mais ils peuvent aussi être gazeux ou, plus rarement, solides comme dans notre exemple[3].

Le spectre électronique obtenu est une courbe représentant l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe est généralement exprimée comme l'évolution de l'absorbance, paramètre lié à l'intensité d'absorption, en fonction de la longueur d'onde.

La spectrophotométrie basée sur cette technique exploite la capacité de certaines molécules et substances à absorber spécifiquement certaines longueurs d'onde du spectre UV-Vis. Il permet une détermination selon la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui établit une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration. Il peut également étudier la structure de complexes chimiques en analysant leurs spectres d'absorption. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui mesure l'absorption

d'une solution à une longueur d'onde donnée ou une gamme de longueurs d'onde convenablement choisie.

Les spectres UV des MOF-2 et MOF-5 sont enregistrés à l'aide d'un Spectrophotomètre Thermo scientifique de type EVOLUTION 220



Figure II.7: Image d'un spectromètre UV Thermo scientifique.

I.4.2. Propriétés barrières

I.4.2.1. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

A une température donnée, la perméabilité d'un matériau est le transport d'une molécule de gaz (H_2O par exemple) au travers une membrane homogène (non poreuse).

Les propriétés barrières du nanocomposite dépendent de certaines caractéristiques des charge telles que:

- L'orientation relative ;
- L'état de dispersion ;
- La longueur ;
- La concentration.

L'effet barrière des nanocomposites repose sur le fait que les charges imperméables au diffusant, permettent d'augmenter les temps de diffusion de par un effet de tortuosité . Les charges les plus utilisées pour les nanocomposites à effet barrière sont des phyllosilicates de la famille des micas. Ces charges sont de type lamellaire avec une

dimension de l'ordre du nanomètre (épaisseur) et les deux autres d'une ou plusieurs centaines de nanomètres[4].

Dans notre étude, les essais de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés en utilisant la méthode appelée « cup method », référant à la norme standard ISO 7783. Le principe consiste à observer l'évolution de la masse de perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$, humidité = 48%, HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium (CaCl_2)) et obturé par le film à tester.



Figure II.8: Test de perméabilité d'eau pour les nanocomposites.

Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation (01), sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

$$WPV = \frac{\Delta m \times e}{A \times \Delta P \times \Delta t} \quad (01)$$

Avec: m: gain de masse en (g).

e: épaisseur du film en (m).

A: surface du film séparant l'intérieur de la cuve et l'extérieur en (m^2).

t: temps en (s).

P: différence de pression entre l'amont et l'aval du film en (Pa) ($\Delta P = 1400,315 \text{ Pa}$).

Référence

[1] Serna, F., Lagneau, J., & Carpentier, J. M. (2014). La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 1-12.

[2] BELGHERBI, O. (2020). Electrodeposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications.

[3] expérimentales en Chimie, T. (2012). Anne-Sophie Bernard et al.

[4] Issaadi, K. I. (2015). Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique: effet de la composition et de la nature de la nanocharge (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie)).

.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'analyse obtenus dans notre travail. Dans un premier temps, nous présenterons les caractérisations structurales des deux MOFs synthétisés et des nanocomposites PMMA/MOF's par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons-X (DRX) et spectroscopie UV-Visible. Ensuite, nous présenterons les résultats des tests de perméabilité à la vapeur d'eau.

II.1. Spectroscopie infra-rouge FTIR

Les spectres FTIR du MOF-2, du MOF-5, du PMMA et des nanocomposites PMMA/MOF-2 et PMMA/MOF-5, contenant 1, 3, 5,10, 15 % en masse de MOF-2 et MOF-5 ont été réalisés.

II.1.1. Caractérisation par FTIR de MOF-2, PMMA et des nanocomposites PMMA/MOF-2

Le spectre du MOF-2 synthétisé (fig. III. 1) est pratiquement identique à celui du MOF-2 trouvé dans la littérature [1-2].

Ses principales bandes caractéristiques sont les suivantes :

- Une bande large entre 3550 et à 2700 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations d'étirement des liaisons OH présentes dans les molécules d'eau adsorbées.
- Une bande à 1545 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'étirement asymétrique de $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$.
- Une bande intense à 1374 cm^{-1} , attribuée à l'étirement symétrique des liaisons C-O dans le groupement carboxylate.
- On observe également la présence d'un groupe C-N autour de 1266 cm^{-1} , qui est dû à la présence du solvant DMF.
- Une bande à 1016 cm^{-1} , qui correspond aux déformations des liaisons C-O dans le groupement carboxylate.

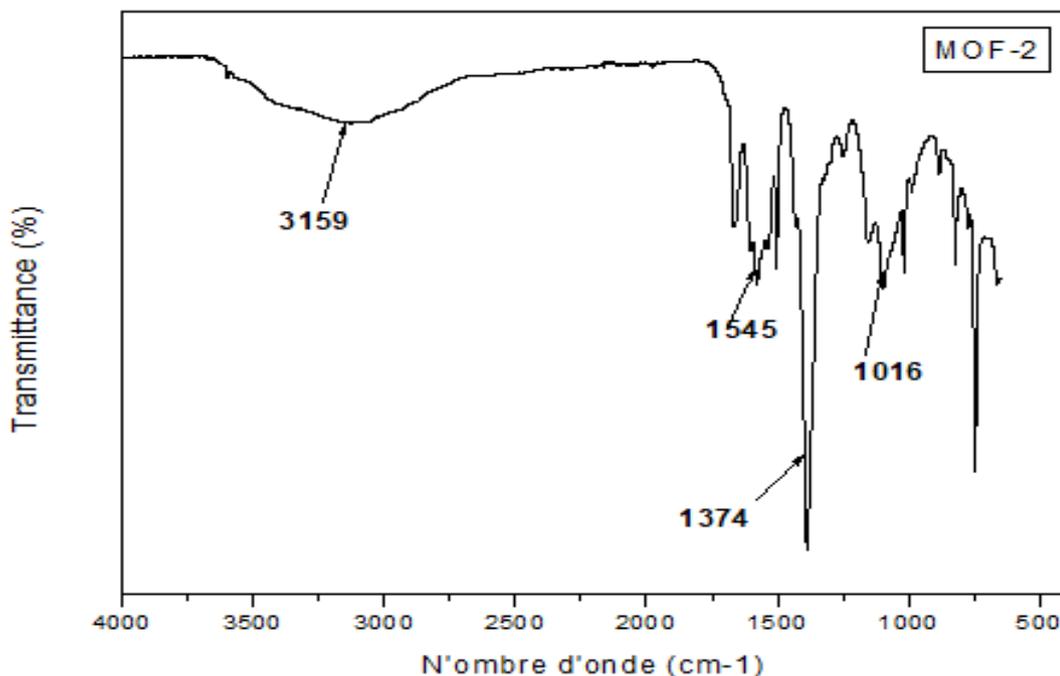


Figure III.1: Spectre IRTF MOF-2.

Le spectre FITR du PMMA, illustré dans la Figure III 2, présente plusieurs bandes caractéristiques distinctes. Tout d'abord, on observe une large bande englobant plusieurs épaules, dont les plus notables se trouvent à 2995 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} , correspondant aux étirements des liaisons (C-H) des groupes (-CH₃) et (-CH₂) respectivement, présents dans le PMMA. On observe également une bande à 1240 cm^{-1} , attribuée à la torsion du groupe méthylène (-CH₂). Le polymère PMMA présente un pic intense à 1729 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles (C=O). Un autre pic intense à 1448 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison (C-O) du groupement ester du PMMA [3].

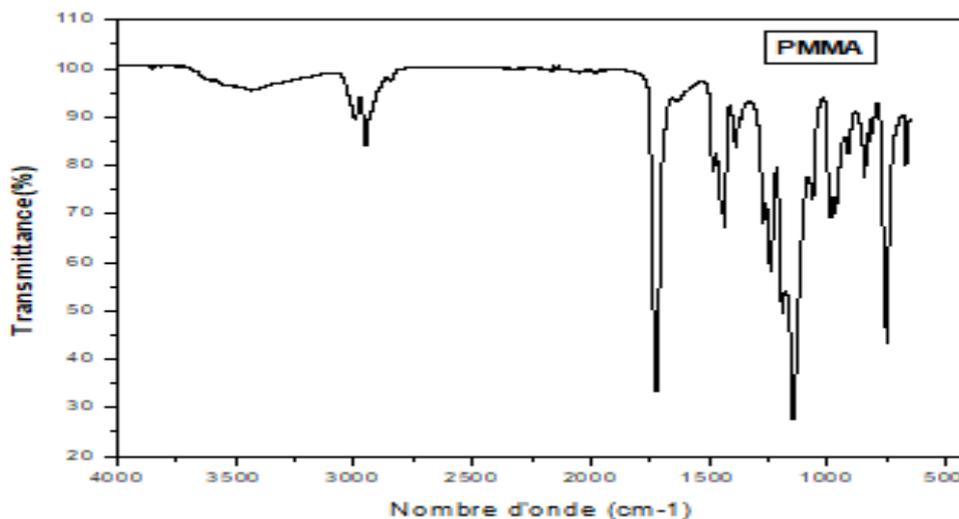


Figure III.2: Spectre IRTF du PMMA vierge

La figure III.3 présente les spectres FTIR du PMMA et de ses nanocomposites PMMA/MOF-2 avec différentes proportions de MOF-2 (3%, 5%, 10%, 15%). Ces spectres confirment la bonne compatibilité entre le PMMA et le MOF-2, car on observe l'apparition de nouveaux pics caractéristiques.

Pour les nanocomposites PMMA/MOF-2 contenant 10% et 15% de MOF-2, un nouveau pic caractéristique apparaît autour de 3156 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C-H aromatiques du BDCF.

De plus, un nouveau pic est observé à environ 1584 cm^{-1} dans les nanocomposites contenant 10% et 15% de MOF-2. Ce pic est attribué aux groupements carboxylates $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$, traduisant l'existence d'interactions entre le MOF-2 et le PMMA.

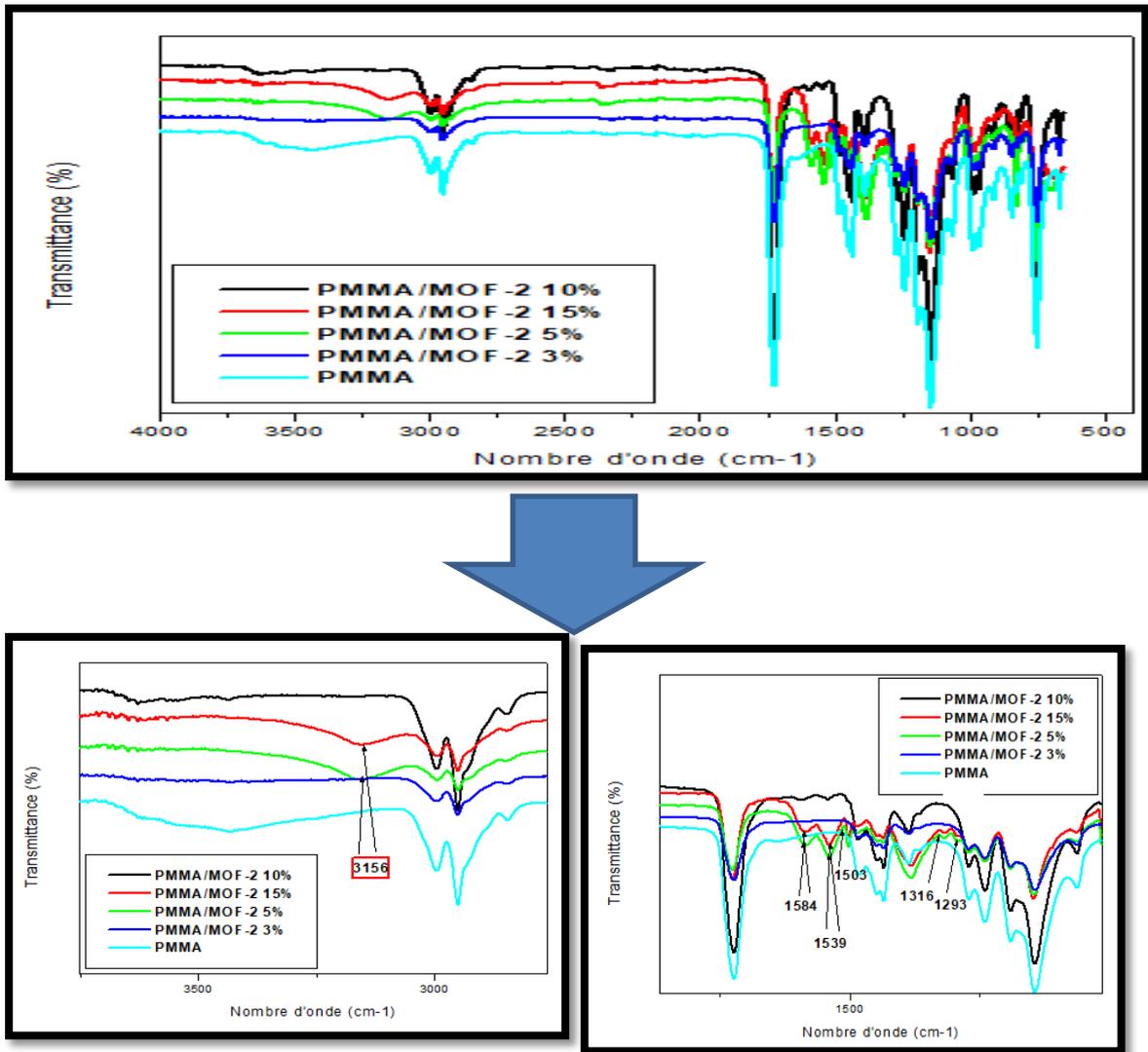


Figure III.3: Spectre IRTF des nanocomposites PMMA/MOF-2.

II.1.2. Caractérisation par FTIR du MOF-5 des nanocomposites PMMA/MOF-5

Le spectre du MOF-5 synthétisé (fig. III. 2) est quasi identique au spectre du MOF-2 trouvé dans la littérature [4]. Il montre :

- Une bande large à 3500 à 3200 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations d'étirement des liaisons OH présentes dans les molécules d'eau et les composés organiques non volatils (DMF) adsorbés.
- Une bande intense entre 1610 et 1550 cm^{-1} qui correspond aux vibrations asymétriques du $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$.
- Une bande intense à 1420 et 1335 cm^{-1} qui correspond aux vibrations symétriques du C-O dans le groupement carboxylate.
- Il est également important de noter qu'aucune absorption caractéristique du BDC protoné n'a été détectée dans la plage de fréquences de 1715 à 1680 cm^{-1} . Cette absence d'absorption dans cette région confirme la déprotonation complète de l'acide benzène dicarboxylique (H_2BDC) par la triéthylamine (TEA) dans le MOF-5.

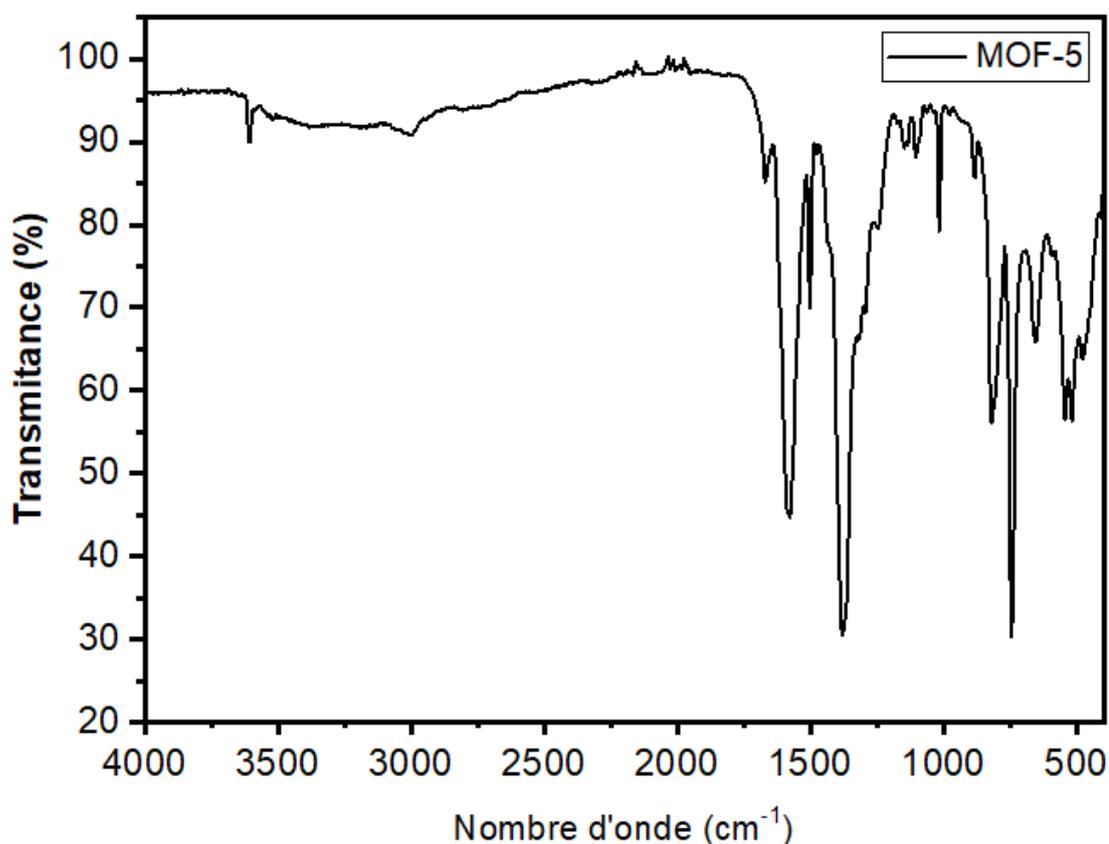


Figure III.4: Spectre IRTF MOF-5

La figure III.5 représentant les spectres FTIR du PMMA et ses nanocomposites PMMA/MOF-5 contenant 3,5,10,15% de MOF-5 met en évidence la bonne compatibilité entre le PMMA et le MOF-5. En effet, on a un nouveau pic pour le nanocomposite PMMA/10-MOF-2 situé à 1650 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques du groupement $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$.

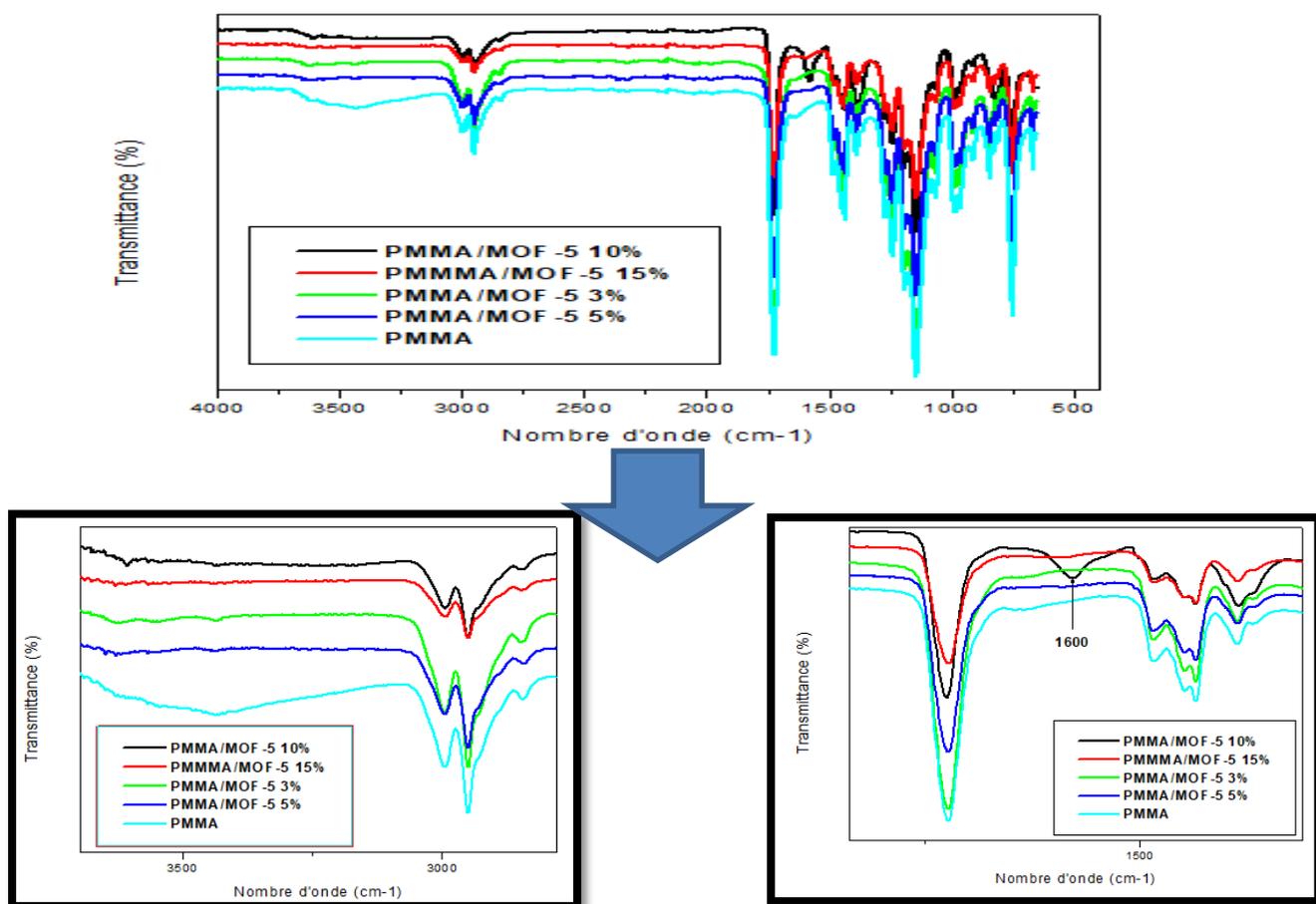


Figure III.5: Spectre IRTF des nanocomposites PMMA/MOF-5.

II.2. Diffraction des rayons X

II.2.1. Caractérisation par DRX du MOF-2 et MOF-5, du PMMA et des nanocomposites PMMA/MOF-2, PMMA/MOF-5

Cette méthode est utilisée afin de déterminer la nature cristalline des matériaux synthétisés. Les Figure III.06, III.07 et III.08 représentent les spectres DRX de MOF-2, du MOF-5 et du PMMA respectivement.

Le spectre DRX du MOF-2 obtenu (Figure III.06) est identique au spectre de la littérature caractérisé par l'apparition de pics $2\theta = 10,08, 14,97, 19,59, 26,42, 31,08$ et $40,34$ [5], ce qui confirme sa pureté. La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité élevée du produit synthétisé.

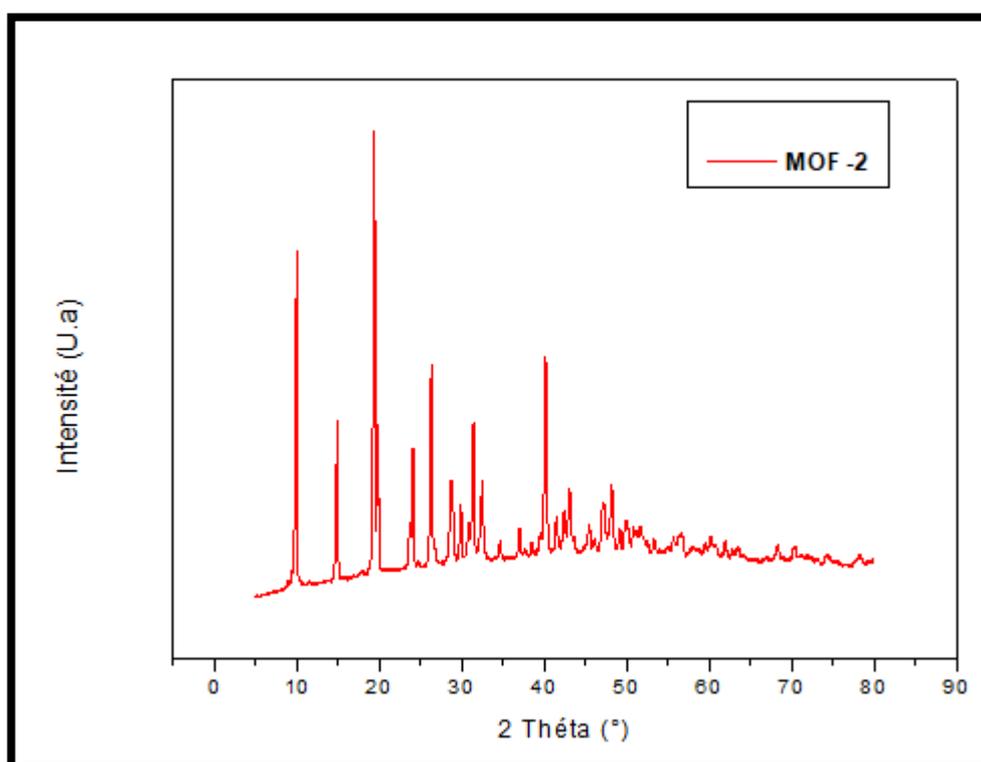


Figure III.6: Spectre DRX MOF-2

Le spectre DRX du MOF-5 obtenu (Figure III.06) est identique au spectre de la littérature, caractérisé par l'apparition de pics 2θ de $10,36, 13,59, 18,69, 21,23$ et $23,77$, ce qui confirme sa pureté. La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité élevée du produit synthétisé [6].

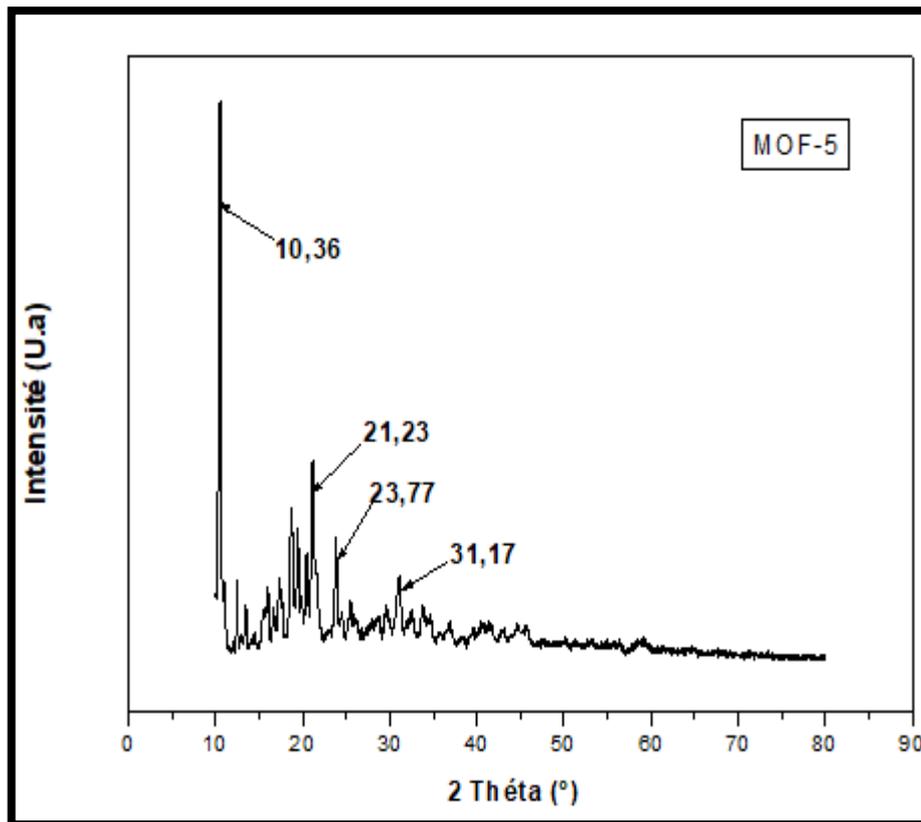


Figure III.7: Spectre DRX du MOF-5

La figure III.8 montre le diffractogramme DRX du PMMA pur qui présente des pics caractéristiques à $2\theta = 15,33^\circ$ et $30,84^\circ$ qui coïncident avec les données publiées précédemment et trouvées dans la littérature.

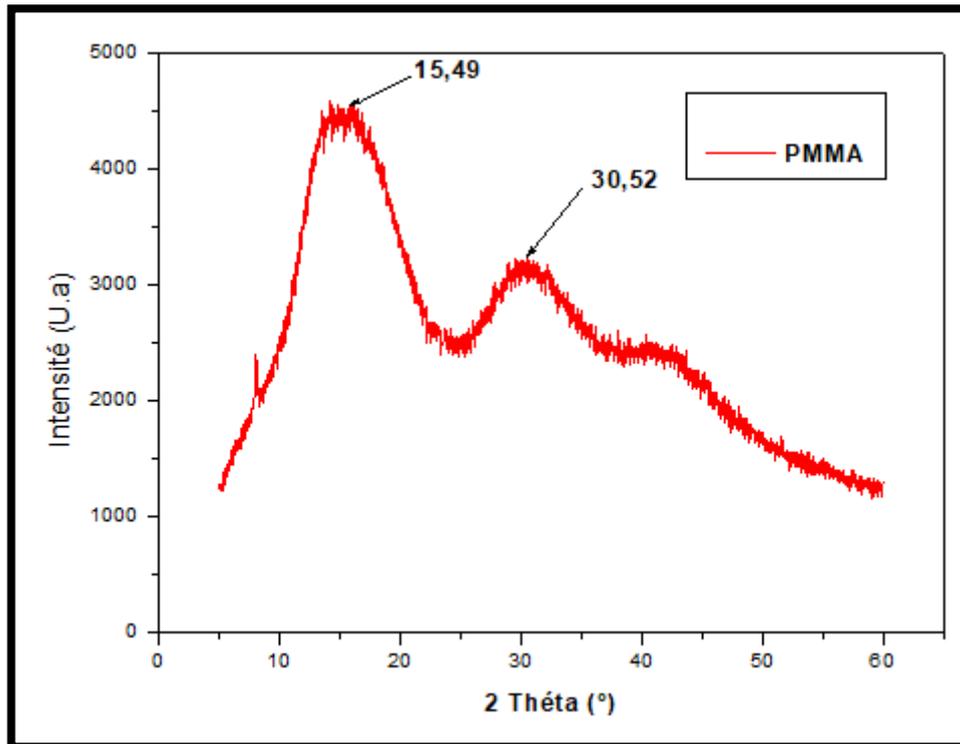


Figure III.8: Spectre DRX PMMA

Une réduction d'intensité ou une absence de pics observées dans les spectres des nanocomposites PMMA/MOF-2 (Figure. III.9) peut suggérer une quantité réduite ou une dispersion plus homogène des cristaux. Cette observation confirme la présence de MOF-2 dans la matrice, et peut être également expliqué par la présence de pics larges et intenses dans le PMMA.

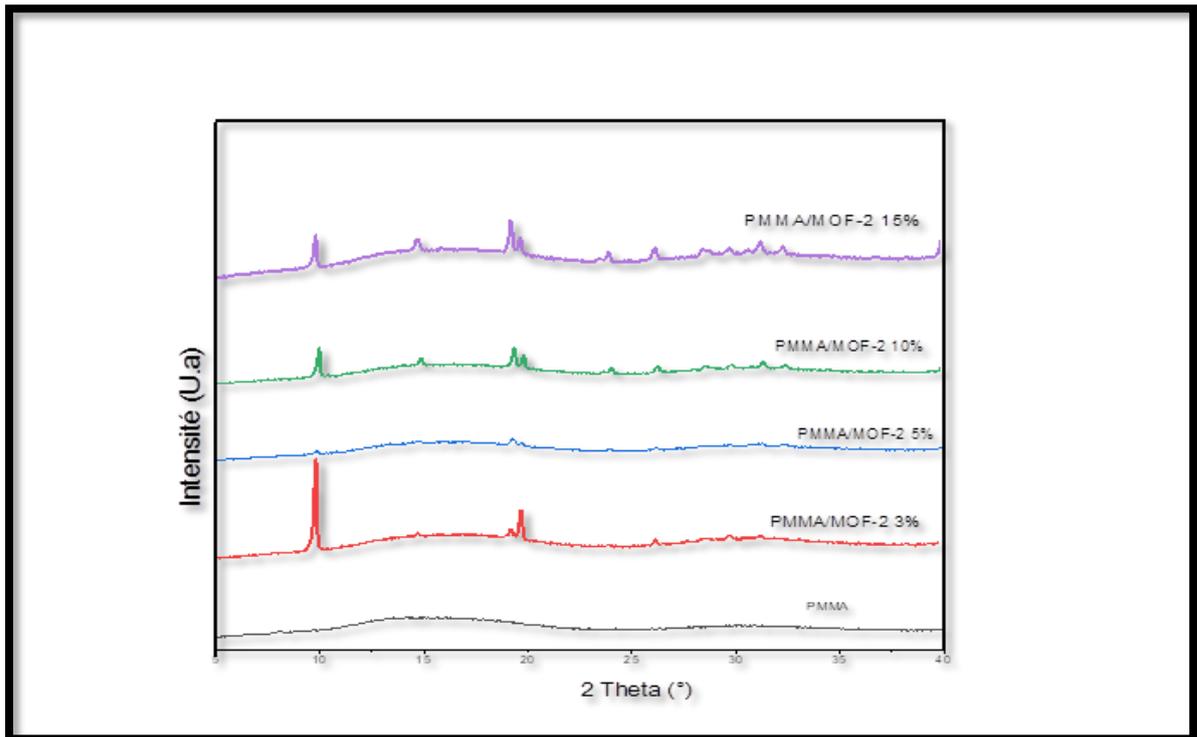


Figure III. 9: Diffractogramme des nanocomposites PMMA/MOF-2

La diminution ou l'absence de certains pics d'intensité dans les nanocomposites PMMA/MOF-5 (Figure.III.10) à des concentrations de 5, 10 et 15% suggère une diminution de la quantité de cristaux de MOF-5 ou une dispersion plus uniforme de ces cristaux. De plus, l'absence de pics d'intensité dans le nanocomposite PMMA/MOF-5 à une concentration de 3% peut être expliquée par la présence de pics plus larges et plus intenses provenant du PMMA.

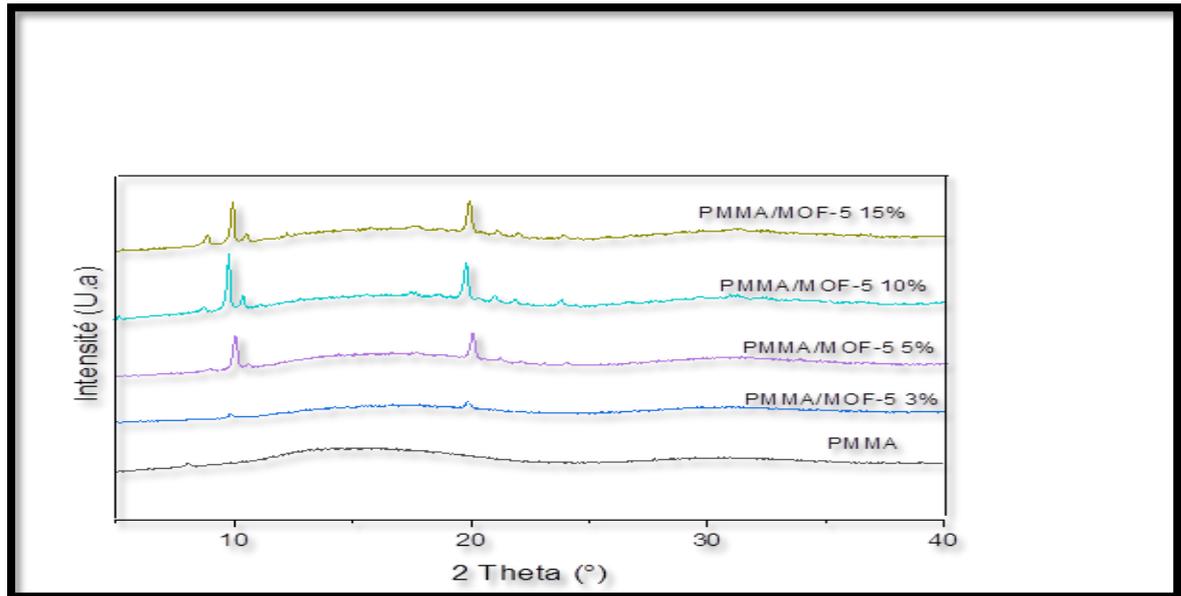


Figure III.10: Diffractogramme des nanocomposites PMMA/MOF-5

II.3. Analyse UV-Visible solide

Les propriétés optiques du MOF-2 ont été obtenues à l'aide d'une spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible et représentées sur la figure .IV.1. L'énergie de la bande interdite a été déterminée par l'équation (1) :

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

Où: α est l'absorbance, h est la constante de Planck, ν est la fréquence de la lumière, A est une constante de proportionnalité et E_g est l'énergie de la bande interdite. Dans ce système, la valeur de n est égale à 2.

Le spectre de MOF-2 (Figure IV.1) illustré la variation d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Selon le tracé de en fonction de l'énergie, la bande interdite est de 3,92 eV. Il convient également de mentionner que la gamme de longueurs d'onde produite dans le processus est comprise entre 200 nm et 800 nm.

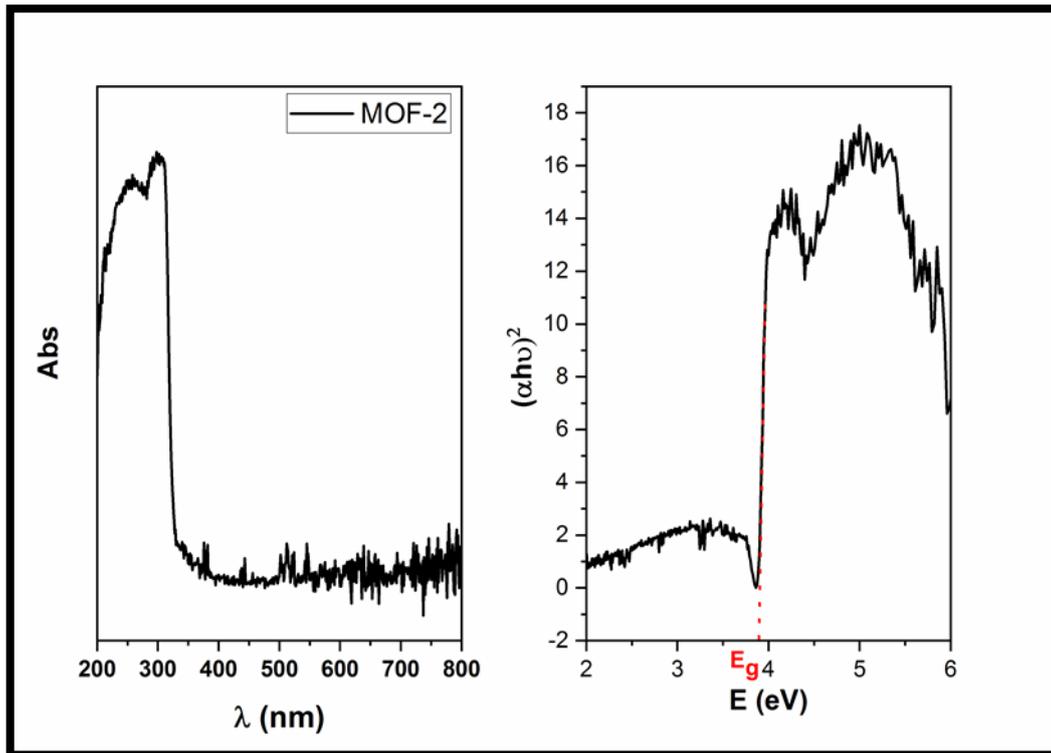


Figure III.11: Spectre UV-visible de MOF-2

Le spectre UV-visible du MOF-5 est présenté dans la Figure IV.12. La bande d'absorption de MOF-5 est à 264 nm. L'énergie de la bande interdite du MOF-5 est calculée à l'aide de l'équation (1). Le tracé de l'équation (1) avec $n=2$ a permis de déterminer la valeur de l'énergie de gap (La bandes interdites) du MOF-5 qui estimées à 3,6 eV.

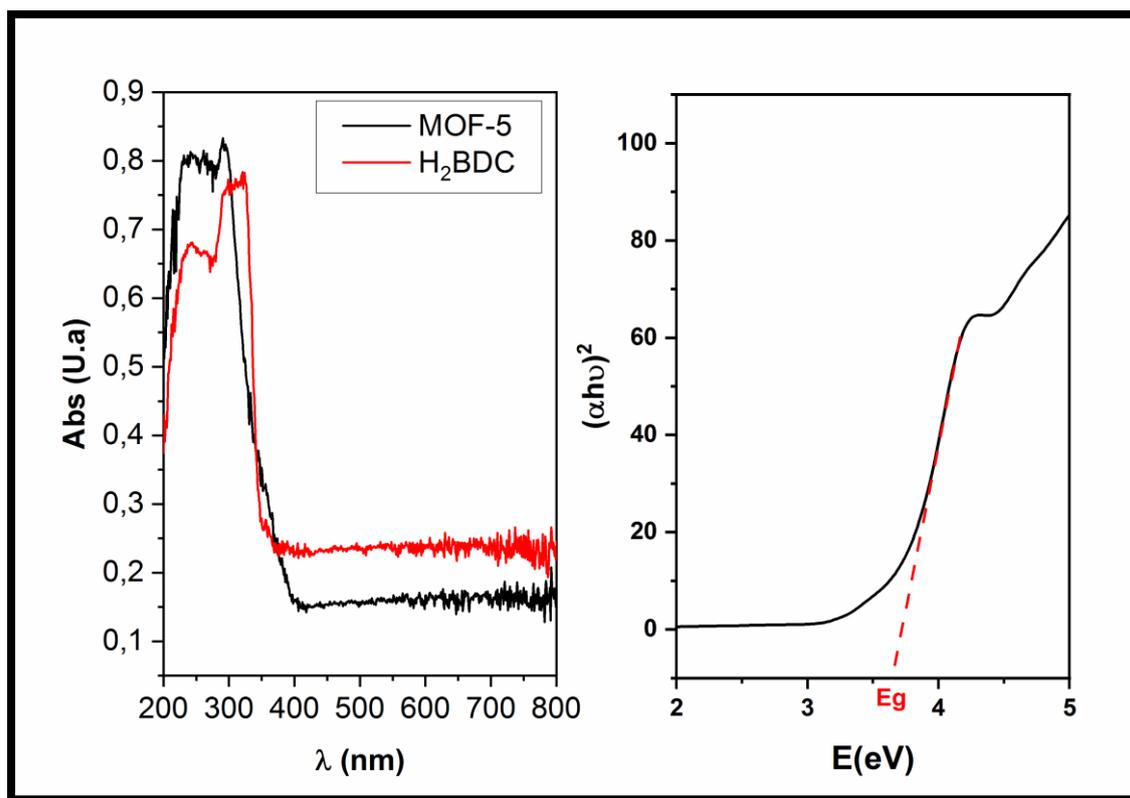


Figure III.12: Spectre UV-visible de MOF-5

II.4. Etude des propriétés barrières: Test de perméabilité à l'eau

Les propriétés barrières aux gaz sont l'un des principaux paramètres qui régissent l'application des nanocomposites. Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) des membranes nanocomposites PMMA et des nanocomposites PMMA/MOF-2 et PMMA/MOF-5 avec des taux de MOF de 1, 3, 5, 10 et 15% ont été étudiés et sont résumés dans le tableau IV. 1 et IV.2.

Les résultats reportés dans les tableaux IV.1 et IV.2 montrent que l'ajout de 1,3, 5, 10,15% MOF-2 conduit à une diminution des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice PMMA. Les nanocomposites contenant 1% de MOF-5 ont entraîné une diminution des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau, par contre, les nanocomposites à 3, 5, 10 et 15% ont entraîné une augmentation des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau pour la matrice PMMA.

Selon ces résultats, les propriétés barrières des nanocomposites à base de MOF-2 sont meilleures que celles des nanocomposites à base de MOF-5.

Cette différence peut être expliquée par les caractéristiques structurales et chimiques des MOF-2 et MOF-5. Les MOF, ou matériaux à base de structures métalliques organiques, sont des matériaux poreux composés de ligands organiques reliés par des clusters métalliques. Ces structures poreuses leur confèrent des propriétés uniques, y compris la capacité à absorber et à libérer des molécules de gaz ou de vapeur d'eau.

Dans le cas du MOF-2, il est possible que la structure porale associée au MOF-2 permette une meilleure absorption ou une plus faible perméabilité de la vapeur d'eau à travers la matrice PMMA. Cela peut être dû à une interaction spécifique entre les ligands et les clusters métalliques dans le MOF-2, qui réduit la perméabilité de la matrice PMMA.

En revanche, le MOF-5 présente une structure porale différente qui favorise probablement une plus grande perméabilité à la vapeur d'eau à travers la matrice PMMA. Les interactions entre les ligands et les clusters métalliques dans le MOF-5 peuvent faciliter le mouvement des molécules d'eau à travers la matrice PMMA, ce qui entraîne une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau.

Ces résultats suggèrent que les films de ces nanocomposites peuvent être applicables dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Tableau IV.1: Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PMMA/MOF-2

Echantillon	PVE 10 ⁻¹¹
PMMA vierge	7,49
PMMA/MOF-2 1%	4,13
PMMA/MOF-2 3%	3,42
PMMA/MOF-2 5%	3,06
PMMA/MOF-2 10%	3,49
PMMA/ MOF-2 15%	3,02

Tableau IV.2: Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PLA/MOF-5

Echantillon	PVE 10 ⁻¹¹
PMMA vierge	7,58
PMMA/MOF-5 1%	4,40
PMMA/MOF-5 3%	5,55
PMMA/MOF-5 5%	5,87
PMMA/MOF-5 10%	7,31
PMMA/ MOF-5 15%	7,45

Références

- [1] Schweighauser, L., Harano, K., & Nakamura, E. (2017). Experimental study on interconversion between cubic MOF-5 and square MOF-2 arrays. *Inorganic Chemistry Communications*, 84, 1-4.
- [2] Getachew, N., Chebude, Y., Diaz, I., & Sanchez-Sanchez, M. (2014). Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *Journal of Porous Materials*, 21, 769-773.
- [3] Benmiloud, A., Boulerba, D., & Zoukel, A. (2020). Élaboration et Caractérisation d'un Nanocomposite de Type PMMA/SiO₂. *Revue des sciences et sciences de l'ingénieur*, 9(1), 12-18.
- [4] Song, J., Zhang, B., Jiang, T., Yang, G., & Han, B. (2011). Synthesis of cyclic carbonates and dimethyl carbonate using CO₂ as a building block catalyzed by MOF-5/KI and MOF-5/KI/K₂CO₃. *Frontiers of Chemistry in China*, 6, 21-30.
- [5] Getachew, N., Chebude, Y., Diaz, I., & Sanchez-Sanchez, M. (2014). Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *Journal of Porous Materials*, 21, 769-773.
- [6] Burgaz, E., Erciyas, A., Andac, M., & Andac, O. (2019). Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods. *Inorganica Chimica Acta*, 485, 118-124.

Elaboration et caractérisation de matériaux à matrices PMMA: relation structure-propriétés.

CONCLUSION

Les travaux réalisés au cours de stage de fin d'étude nous a permis de synthétiser deux matériaux métallo-organiques (MOF-2 et MOF-5) et de les incorporer dans une matrice polymère (PMMA). Les résultats obtenus ont montré que:

- Les liaisons hydrogène intermoléculaires ont été vérifiées par FT-IR traduisant la bonne compatibilité entre les MOFs et le PMMA.
- Des nanocomposites ont été formés après les résultats incorporation des MOFs dans la matrice PMMA.
- les résultats de perméabilité à la vapeur d'eau montrent que les nanocomposites obtenus peuvent être applicables dans le domaine d'emballage.

Perspectives

Enrichir notre étude par d'autres caractérisations telles que:

- ATG et DSC pour déterminer les propriétés thermiques.
- MEB pour voir la morphologie
- les tests mécaniques et rhéologiques.

Elaboration et caractérisation de matériaux à matrices PMMA: relation structure-propriétés.

s

Résumé

Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale, des propriétés thermiques et des propriétés barrières des nanocomposites PMMA/MOF. Pour cela, les différents nanocomposites étudiés (PMMA/MOF) ont été préparés en solution. Deux charges différentes MOF-2 et MOF-5 ont été utilisées pour préparer des nanocomposites. Ses propriétés structurales ont été testées par spectroscopie infrarouge (IRTF) et diffraction des rayons X (XRD), et ses propriétés barrières ont été testées par des tests de perméabilité à la vapeur d'eau. La diffraction des rayons X a révélé que les systèmes à base de (MOF-2 et MOF-) (binaires) 5) avaient une bonne dispersion dans les polymères PMMA. Les résultats obtenus par analyse IR-FT ont indiqué l'interaction entre le polymère et la charge, reflétant leur bonne compatibilité et perméabilité à la vapeur d'eau. Compte tenu des résultats obtenus, il a été conclu que les films à base de MOF synthétiques (MOF-2 et MOF-5) pouvaient être utilisés pour l'emballage alimentaire.

Abstract

As part of this manuscript, we were interested in the structural study, thermal properties and barrier properties of PMMA/MOF nanocomposites. For this, the various nanocomposites studied (PMMA/MOF) were prepared in solution. Two different fillers MOF-2 and MOF-5 were used to prepare nanocomposites. Its structural properties have been tested by infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), and its barrier properties have been tested by water vapor permeability tests. X-ray diffraction revealed that the systems based on (MOF-2 and MOF-) (binary) 5) had good dispersion in PMMA polymers. The results obtained by IR-FT analysis indicated the interaction between the polymer and the filler, reflecting their good compatibility and water vapor permeability. Considering the results obtained, it was concluded that films based on synthetic MOFs (MOF-2 and MOF-5) could be used for food packaging.