

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des polymères

Présenté par

- Zellag Chafia
- Saoudi cherifa

*Thème*

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

Soutenue le 27/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Qualité
Rouba Nabila	MCB	Université de Bejaia	Présidente
Bouakaz Boubkeur Seddik	MCB	Université de Bejaia	Examinateur
Kerakra Samia	MCB	Université de Bejaia	Examinatrice
Abderrahmane HABI	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
Bouidar Badiaa	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

# Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

A commencer par notre professeur **Abderrahmane HABI** d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Nous le remercions à la fois, pour le suivi régulier de nos travaux, mais également pour les encouragements et la motivation qu'ils nous ont apporté tout au long de ce mémoire.

Un grand merci à notre Co-promotrice **Melle Badiia BOUIDER** pour ses conseils et d'être toujours présente pour nous.

Nous tenons à remercier Dr **Bouakaz Boubkeur Seddik** et Dr Kerakra Samia qui nous ont honorés en acceptant d'être nos examinateurs et Dr **Rouba nabila** d'être présidente de jury.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Matériaux Organique (LMO), et nous remercions le Laboratoire de L'USTBH qui nous ont permis d'utiliser leurs appareillages pour effectuer les analyses thermogravimétrique (ATG). 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 et plus particulièrement monsieur **DJARMONE Atman**.

Nous ne pouvons conclure ce mémoire de longue haleine, sans présenter nos remerciements les plus sincères et nos sentiments de reconnaissances à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu tout au long de ce travail. A tous nous disons Merci.

Nous tenons à exprimer nos remerciements, notre respect et notre profonde gratitude à l'ensemble de nos enseignants, pour leurs disponibilités, leurs orientations et conseils.

## Dédicaces

*À mon père pour ses encouragements*

*À ma mère pour son soutien*

*À mes frères ghiles et nadjib*

*Et ma sœur katia*

*À mon fiancé ghiles benaissa*

*À toute ma famille*

*À toutes mes amies (sarah .b ; lylia .b ;...)*

*À ma binôme « Chafia »*

*Et à toute la promotion de Génie des procédés (2021/2022)*

*JE Dédie ce travail.*

**SAOUDI Chrifa**

## Dédicaces

*Je dédie mon travail à ceux qui m'ont donné la vie,*

*Le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée*

*Pour mon bonheur et ma réussite,*

*Dédicace pour mon père et ma mère,*

*A mes sœurs (Zahia, Wassila, et Siham)*

*A mon frère (Azdine) et sa femme (Nadia)*

*Et à ma belle cousine (Dahbia)*

*Et à tous mes amis (Lyes, yaciine, Liela, Yasmine, Sarah, Katia,*

*Zwina, Lylia, Hannen et Sabrina)*

*Et à ma binôme (Cherifa)*

**Z. Chafia**

## Sommaire

### Liste de figure

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>I. Généralité sur les polymères.....</b>	<b>5</b>
I.1. Définition des polymères.....	5
I.2. Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées.....	5
I.3.Synthèse des polymères.....	6
I.3.1. La polycondensation .....	6
I.3.2. Polymérisation en chaîne .....	6
I.4. Techniques de polymérisation.....	7
<b>II. Les polymères biodégradables.....</b>	<b>8</b>
II.2.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques) .....	9
II.2.2. Biodégradable issus de ressource renouvelable .....	10
II.3. Les propriétés du polymère biodégradable .....	10
II.4. Les applications des polymères biodégradables .....	12
II.5. Avantages et inconvénients des biopolymères.....	13
<b>III-Généralités sur les polymères PBAT et e PLA .....</b>	<b>13</b>
III.1.1. Définition de l'acide polylactique PAL .....	13
III.1.2. Synthèse de PLA .....	14
III.1.3. Propriétés du PLA .....	14
III.1.4. Application de PLA .....	15
III.2.1. Définition de Polybutylene adipate téréphtalate (PBAT.....	15
III.2.2. Synthèse de PBAT .....	16
III.2.3. Propriétés de PBAT .....	16
III.2.4. Application de PBAT .....	16
<b>IV. Metal organique frameworks (MOFs).....</b>	<b>17</b>

IV.1. Historique des MOFs .....	17
IV.2. Définition .....	18
IV.3. Structure de MOFs.....	19
I. 3. 1. Unités de construction primaires.....	19
I-3-2-Unités de construction secondaire (SBU).....	20
I.V.4. Synthèse de MOFs.....	21
I.V.5. L'application des MOFs.....	21
<b>V. Les nanocomposites.....</b>	<b>23</b>
V.1. Historique .....	23
V.2. Définition les nanocomposites .....	23
V.3. Classification des nanocomposites .....	24
V.3.1. Classification des nanocomposites suivant la matrice.....	24
V.3.2. Classification suivant Les différents types de renforts ou charges .....	24
V.4. Procédés d'élaboration des nanocomposites .....	25
V.5. Propriétés des nanocomposites.....	26
V.6.Exemples d'applications des nanocomposites polymères .....	27
<b>Chapitre II</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>34</b>
<b>I. Méthode de synthèse .....</b>	<b>34</b>
I.1. Synthèse de Cu-BDC .....	34
I.2. Synthèse de $[Li_2Sn_2(BDC)_3(H_2O)_2]$ .....	35
I.3. Préparation des nanocomposites .....	36
<b>II. Technique de caractérisation .....</b>	<b>37</b>
II.1. Spectroscopie infrarouge transformation de fourrier (IR-TF).....	37
II.2. analyse thermogravimétrie (ATG).....	38
II.3. diffraction des rayons X (DRX).....	38
II.4. Spectrophotométrie UV à Réflexion diffuse.....	38
II.5. Perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE).....	38
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
<b>I. Caractérisation par diffraction des rayons X(DRX) .....</b>	<b>42</b>
I.1. Etude de MOFs Cu-BDC .....	42
I.2. Etude de MOFS $Li_2Sn_2(BDC)_3(H_2O)_2$ .....	43
I.3. Etude la DRX de PLA et nanocomposites PLA/Cu-BDC 3 % et PLA/Cu-BDC 5 % .....	44

I.4. Etude la DRX de PLA et nanocomposites PBAT/Cu-BDC 3 % et PBAT/Cu-BDC 5 % ..	44
<b>II. Test de perméabilité à la vapeur d'eau PLA et PBAT .....</b>	<b>45</b>
<b>III.La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier FT-IR et ATR .....</b>	<b>45</b>
III.1. Spectre de MOF Cu-BDC.....	46
III.2. Spectre $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	47
III.3. Le spectre de PLA .....	47
III.4. Spectre PLA/Cu BDC 3 et 5% .....	48
III.5. PLA- $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	48
III.6. Le spectre de PBAT .....	49
III.7. Le spectre PBAT/Cu-BDC .....	50
III.8. PBAT- $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ : .....	51
<b>IV. La thermogravimétrie ATG .....</b>	<b>53</b>
IV.1. PLA/Cu-BDC.....	53
IV.2. PBAT/Cu-BDC.....	54
<b>Conclusion .....</b>	<b>57</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1.</b> Classement des biodégradables [13].....	9
<b>Figure I. 2:</b> Acide polylactique (PLA).....	14
<b>Figure I-3 :</b> Structure de PBAT.....	15
<b>Figure I.4:</b> Structure des monomères : a) acide adipique, b) acide téréphtalique, c) 1,4- butane diol. [16].....	16
<b>Figure I.5:</b> Exemples d'applications pour le PBAT.....	17
<b>Figure I.6 :</b> Entités inorganiques (clusters) [42].....	18
<b>Figure I.7:</b> Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques .....	19
<b>Figure I. 8 :</b> Exemples de ligand organiques utilisés pour la construction des MOFs.....	20
<b>Figure I. 9:</b> 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 [48].....	21
<b>Figure I.10:</b> Géométrie des différents types de renforts.....	25

### Chapitre II

<b>Figure II. 1 :</b> schéma de synthèse de Cu-BDC.....	34
<b>Figure II. 2 :</b> la structure chimique de MOF Cu-BDC.....	35
<b>Figure II. 3:</b> Etapes de préparation de MOF $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	36
<b>Figure II. 4:</b> préparation de films nanocomposites à Cu-BDC.....	36
<b>Figure II. 5:</b> préparation de films nanocomposites à $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	37
<b>Figure II. 6:</b> Schéma illustratif de l'instrumentation de la spectroscopie FTIR (Borella, 2006).....	38

### Chapitre III :

<b>Figure III. 1a :</b> Diffractogramme DRX de Cu-BDC.....	43
<b>Figure III. 1b :</b> Le diffractogramme de Cu-BDC de la littérature [1].....	43
<b>Figure III. 2a:</b> Diffractogramme DRX de $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ .....	43
<b>Figure III. 2b:</b> Diffractogramme DRX de MOF $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ trouvé dans la littérature .....	43
<b>Figure III. 3:</b> Diffractogramme de diffraction des rayons X (DRX) du PLA et des nanocomposites PLA/Cu-BDC 3 % et PLA/Cu-BDC 5 % et de MOF Cu-BDC.....	44
<b>Figure III. 4:</b> Diffractogramme de diffraction de rayon X (DRX) du PBAT et des nanocomposites PBAT/Cu-BDC 3 % et PBAT/Cu-BDC 5 % et de MOF Cu-BDC.....	45
<b>Figure III. 5:</b> Diffraction des rayons X de PBAT.....	45
<b>Figure III. 6:</b> Spectres IRTF du Cu-BDC.....	46



<b>Figure III. 7:</b> Spectres IRTF du $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	46
<b>Figure III. 8 :</b> Spectres IRTF du PLA.....	47
<b>Figure III. 9:</b> Spectres IRTF du PLA/Cu BDC 3 et 5%.....	48
<b>Figure III. 10:</b> Spectres IRTF du PLA- $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	49
<b>Figure III. 11 :</b> Spectres IRTF du PBAT.....	49
<b>Figure III. 12 :</b> Spectres IRTF du PBAT/Cu-BDC 3 et 5%.....	50
<b>Figure III. 13:</b> Spectres IRTF du PBAT- $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	50
<b>Figure III. 14:</b> La thermogravimétrie ATG de PLA vierge et Cu-BDC et nanocomposite de PLA/ Cu-BDC 3 et 5%.....	52
<b>Figure III. 15 :</b> La thermogravimétrie DTG de PLA vierge et Cu-BDC et nanocomposite de PLA/ Cu-BDC 3 et 5%.....	52
<b>Figure III. 16:</b> La thermogravimétrie DTG de PBAT vierge et Cu-BDC et nanocomposite de PBAT/ Cu-BDC 3 et 5%.....	53
<b>Figure 17:</b> La thermogravimétrie DTG de PBAT vierge et Cu-BDC et nanocomposite de PBAT/ Cu-BDC 3 et 5%.....	54

## Liste de tableaux

**Tableau I-1:** Propriétés du PLA.....15

**Tableau I-2 :** propriétés de PBAT.....16

**Tableau III.1 :** Température de décomposition maximale de PLA et PBAT vierge, de MOFs Cu-BDC et nanocomposite de PBAT/ Cu-BDC et PLA/ Cu-BDC 3et5%.....55

**Tableau. III. 2 :** Perméabilité en(g/m.s.pa) à la vapeur d'eau (PVE) du PBAT.....56

**Tableau. III. 3 :** Perméabilité en(g/m.s.pa) à la vapeur d'eau (PVE) du PLA.....56

## Liste d'abréviations

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**ATR** : Réflectance totale atténuée.

**CaCl<sub>2</sub>** : chlorure de calcium

**CHCl<sub>3</sub>** : Chloroforme.

**Cu(OH)<sub>2</sub>** : Hydroxyde de cuivre

**CO<sub>2</sub>** : dioxyde de carbone.

**DRX** : diffraction des rayons X.

**DMF** : N, N-diméthylformamide.

**FT-IR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**H<sub>2</sub>BDC** : Terephtalic acide.

**H<sub>2</sub>O** : eau

**HCl** : Chlorure d'hydrogène.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**LiOH-H<sub>2</sub>O** : Lithium hydroxide monohydrate.

**MOFs** : Métal –organique Framework.

**O<sub>2</sub>** : oxygène

**PLA** : L'acide polylactique.

**PBAT** : Polybutylène adipate téréphtalate.

**SnSO<sub>4</sub>** : Sulfate d'étain (II)

# **Introduction générale**

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20<sup>ème</sup> siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications. Les polymères sont utilisés dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique [1].

Mais face à la hausse du prix du pétrole et surtout la diminution progressive des stocks et 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 [2].

Parmi ces polymères biodégradables, on retrouve le PLA et le PBAT qui ont pris ces dernières années de l'ampleur à l'échelle industrielle mondiale, et cela on peut le constater par leurs utilisations dans différents domaines d'application. Afin d'améliorer leurs propriétés, plusieurs auteurs ont élaboré ces deux polymères avec différentes nanocharges pour obtenir des matériaux appelés nanocomposites [3-4].

Les nanocharges ou nanoparticules existent sous différentes formes, par exemple feuillets, fibres, sphères, mais possèdent au moins une dimension comprise entre 1 et 50 nanomètres, ce sont des systèmes multiphasés qui représentent actuellement environ 95% de la production de plastiques. Les nanoparticules jouent le rôle d'un renfort ou d'un comptabilisant qui donnent de meilleures propriétés aux composites obtenus. Les nanoparticules les plus connues ou cite : les nanotubes de carbone les fullerènes les nano-argiles ou en encore les poudres métalliques [5].

Parmi ces nanocharges, on retrouve les MOFs (Métal-organique Framework) sont des matériaux cristallins hybrides créées à partir de la réaction entre des molécules organiques et des ions métalliques. Grace à ces capacités, les MOFs peuvent être d'une valeur significative

dans plusieurs applications, y compris le stockage et la séparation des gaz, la catalyse ou l'administration des médicaments [6].

Le PLA est une abréviation signifiant "*Acide Polylactique*", le PBAT est l'abréviation signifiant 'Polybutylène adipate téréphtalate'. Il s'agit d'un polymère thermoplastique réalisé à partir de végétaux et matière fossile. Le PLA et PBAT représentent aujourd'hui une des principales alternatives au plastique fabriqué à partir du pétrole. Ces matières sont communément utilisées en chirurgie, dans le secteur de l'impression 3D et surtout dans les emballages alimentaires. Outre le PLA et PBAT présente bien d'autres propriétés intéressantes pour de nombreuses enseignes. En effet, ces matrices biodégradable est également utilisable à échelle industrielle. Parmi ses points forts, cette matière se mélange facilement à d'autres composants (montmorillonite, oxyde de graphène et les MOFs) pour modifier sa résistance ou sa texture. Dans le présent travail des nanocomposites chargés par les MOFs ont été élaboré et caractérisé.

Ce travail visent essentiellement l'étude des propriétés structurel, thermique et barrière des nanocomposites du polyacide lactique (PLA) et le poly butylène adipate-Co-téréphtalate (PBAT), déjà largement commercialisés dans les secteurs agricoles (films de paillage en PBAT) et médicales (fixation orthopédique et films de suture en PLA), avec les deux nanochages ( $\text{Cu BDC}$  et  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) par différent techniques :

- ❖ Diffraction des Rayons X (DRX).
- ❖ Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).
- ❖ Perméabilité aux vapeurs d'eaux
- ❖ Thermogravimétrie (ATG).

Le présent mémoire est divisé en trois chapitres.

- **Le premier chapitre** est consacré aux rappels sur les polymères biodégradables est généralités sur les MOFs et les nanocomposites.
- **Le deuxième chapitre** présente le protocole expérimental de synthèse des MOFs et la méthode de préparation des films nanocomposites, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.
- Enfin, **le troisième et dernier chapitre** est relatif à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

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

**Références**

[1] **Emmanuelle schwach** thèse doctorat« étude de systèmes multi phases biodégradables À base d'amidon de blé plastifié» université de Reims France **2014**

[2]Frédéric Chivrac, Zuzana Kadlecova, Eric Pollet, Luc Averous, J Polym Environ, 14393–401, (2006)

[3] **Djellali Souad** étude élaboration et caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/ EGMA/ PLA université de sétif1 **2014**.

[4]**Kaplon D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P.**, Fundamentals of biodegradables polymers. **In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L.** (Eds), Biodegradables polymersand packig. Teckniningpublishing, Inc., Lankaster, pennsylvanie, 1-42, 1993.

[5] **Bouchaar. Mounir.** *Conception d'un montage de mircrofabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques.* Diss. École Polytechnique de Montréal, 2011.

[6] **Sahli, Mounir.** *Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène.* Diss. Université des Frères Mentouri de Constantine (Algérie), 2015

**CHAPITRE I :**

***Revue bibliographique***



## Introduction

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les trouve essentiellement dans les plastiques [1], mais aussi dans les textiles, les peintures, les végétaux comme la cellulose et lignine...

Dans le premier chapitre, nous présenterons un rappel bibliographique sur les polymères et les polymères biodégradables, leurs différentes voies de polymérisation utilisées dans leurs synthèses dont une partie est consacrée aux polymères PLA et PBAT. Ensuite on présentera les matériaux dits 'MOFs' d'une façon générale, tout en donnant leurs modes de synthèses, leurs caractérisations et applications. Nous finaliserons par une présentation générale sur les nanocomposites et leurs techniques d'élaboration.

## I. Généralités sur les polymères

### I.1. Définition des polymères

Un polymère est un composé de masse moléculaire, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs). [1-2]

Le nombre de ces unités de base (monomères) représente le degré de polymérisation, si ce degré est élevé on parle de haut polymères par contre s'il est faible, le composé est une oligomère. [3]

**I.2. Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées :** les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

#### ❖ Thermoplastiques

Un thermoplastique, à température ordinaire, est un solide compact et dur, mais sous l'effet de la chaleur il se ramollit, s'assouplit et peut être moulé. Par refroidissement, il redevient dur et compact et conserve la nouvelle forme qui lui a été donnée.

#### ❖ Thermodurcissables

Les Thermodurcissables ou thermo durs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles.

#### ❖ Elastomères

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous

contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères.

### I.3.Synthèse des polymères

#### I.3.1. Polycondensation

La polycondensation est une série de réactions chimiques types de monomères ayant au moins deux groupements fonctionnels ou distincts [4-5].

Les réactions de polycondensation ou de polymérisations par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification...etc. ces réactions peuvent être avec ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules (HCl, H<sub>2</sub>O...) [6].

#### I.3.2. Polymérisation en chaîne

Les réactions de polymérisation en chaîne résultent de la formation des centres actifs A\* qui fixent successivement de nombreuses molécules de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire [7]. Ces derniers peuvent être créés soit sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements  $\alpha, \beta, \gamma$ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçante R\* possédant un centre actif [6].

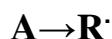
On distingue deux principaux types de réactions de polymérisation en chaîne : la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique

##### ❖ Polymérisation radicalaire

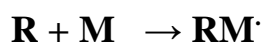
Dans ce cas, le centre actif est un radical libre qui se fixe sur le carbone de la double liaison de monomère, le radical se reformant sur le carbone voisin.

**Amorçage** : nommée également « initiation », elle comprend deux réactions successives :

✓ La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.

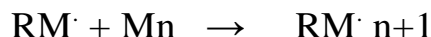


✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.

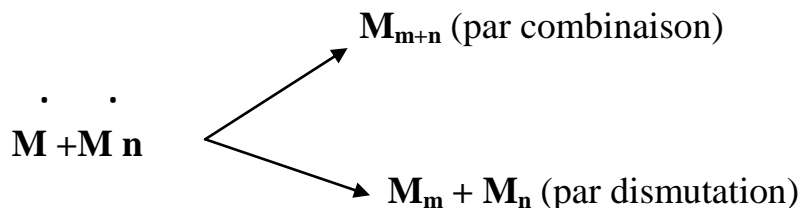


**Propagation** : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et

ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison.



**Terminaison** : La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.).



#### ❖ Polymérisation ionique

Se fait également en trois étapes. Le centre actif dans ce cas est un ion. Selon la nature de l'amorceur (cationique, anionique), on distingue deux types de réactions :

- **Polymérisation cationique** : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive.
- **Polymérisation anionique** : Dans ce type de polymérisation, le centre actif est chargé négativement [8].

## II.4. Techniques de polymérisation

Quel que soit le type d'agrégation qu'ils impliquent, La synthèse industrielle des polymères est réalisée selon quatre techniques principales : Polymérisation en solution, masse, suspension et émulsion [9].

#### ❖ Polymérisation en solution

L'utilisation d'un solvant dans lequel le monomère, le polymère et l'initiateur sont solubles, permet d'absorber la chaleur dégagée pendant la réaction. Du point de vue du degré de polymérisation, cette méthode peut donner des polymères avec une bonne homogénéité. Cependant, en raison de la difficulté à éliminer le solvant et Recouvrement des coûts [7].

#### ❖ Polymérisation en masse

Elle se fait sans aucun dispersant monomérique et n'implique que Ceci et amorce. Selon que le polymère est soluble, on dit qu'il est homogène ou hétérogène (dans le cas du styrène)

ou non (dans le cas du chlorure de vinyle) dans le monomère. Cependant, cette technique souffre d'un inconvénient majeur, le contrôle parce que la chaleur dégagée par la réaction ne peut pas être absorbée, par exemple, par un dispersant tel qu'un solvant.

#### ❖ **Polymérisation en émulsion**

Ce type d'agrégation a connu une croissance significative dans l'industrie puisque plus de Le travail qui lui est associé est facile et il permet d'obtenir des polymères de poids moléculaire Taux de polymérisation élevé. Le monomère doit être insoluble dans l'eau (ou très peu soluble dans l'eau) et l'initiateur doit être soluble dans l'eau [7].

#### ❖ **Polymérisation en suspension**

Le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes de 10µm à 5µm par agitation rapide dans une phase aqueuse qui est ensuite additionné d'un agent stabilisé qui empêche les gouttelettes de se regrouper.

L'amorceur utilisé doit être soluble dans le monomère et non pas dans l'eau.

Chaque particule réagit en système isolé, dans lequel se produit une polymérisation en masse. La dispersion dans l'eau élimine les problèmes liés à la viscosité du milieu réactionnel et à l'évacuation de la chaleur de la réaction.

Ce procédé de synthèse est appliqué au système ainsi qu'au chlorure de vinyle et à l'acétate de vinyle [7].

## **II. Les polymères biodégradables**

### **II.1. Définition d'un polymère biodégradable**

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des microorganismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues [10].

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone de méthane, d'eau, de composés non organique ou de bien asse le tout sous l'action enzymatique de micro-organismes [12].

La biodégradabilité est définie comme une opération de dégradation et de métabolisation de molécules organiques sous forme de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (conditions aérobiques), méthane (CH<sub>4</sub>) (conditions anaérobiques), de l'eau (H<sub>2</sub>O) de sels minéraux et de la biomasse [12].

### **II.2. Classification des polymères biodégradables**

Selon l'origine des matières premières et la voie de synthèse, il existe deux possibilités de production de matériaux biodégradables : polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique, ou alors polymères biodégradables issus de ressources naturelles renouvelables. Il existe plusieurs types de polymères revendiquant la propriété de biodégradabilité que l'on peut classer selon leurs origines, (la figure I.1) montre le classement des différentes sources de polymères biodégradables [13]

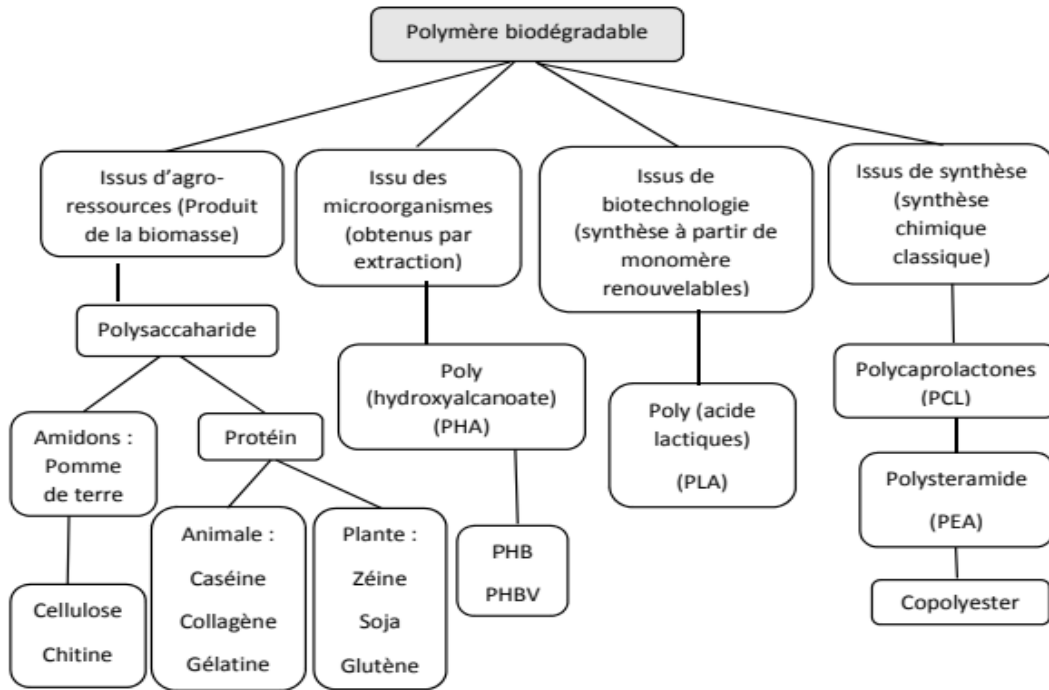


Figure I.1. Classement des biodégradables [13]

### II.2.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

Le premier développement de ces matériaux remonte au début des années 1970. Est le développement de matériaux polymères qui combinent de bonnes propriétés Matériaux polymères conventionnels (tels que PVC, PET, etc.) et leurs propriétés de dégradation micro-organisme. Parmi ces nombreux produits, le PBAT est mentionné, qui sera utilisé dans cette étude. [14]

Ainsi, dans cette catégorie, les matériaux "dégradables" obtenus à partir de combinaisons de polymères traditionnels d'origine pétrochimique comme le polyéthylène, Avec des composés naturels biodégradables qui peuvent être de l'amidon ou de la cellulose. [15]

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

❖ **Bio polymères issus de la synthèse classique :**

Ils sont obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Parmi eux, On citera à titre d'exemple le poly (butylène adipate - Co téréphtalate) (PBAT) qui est un copolymère statistique semi cristallin [16].

**II.2.2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables**

Ils sont fabriqués à partir de polymères naturels ou de biopolymères et peuvent Sources agricoles ou microbiennes. En fait, les biopolymères désignent plus largement Substances synthétisées par des processus biologiques ou des méthodes chimiques Monomères naturels ou les mêmes monomères. On distingue généralement trois grandes familles de composés : les polymères naturels, Polymères dérivés de bactéries et polymères synthétiques (généralement non dérivés de pétrochimie) [17]. Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories:

❖ **Biopolymères issus d'agro-ressource**

Ils se forment dans les cellules végétales par des mécanismes métaboliques compliqués. Ce sont principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine, etc.) et Protéines (collagène, gélatine, etc.). Ces polymères sont très abondants dans la nature, Leur coût reste modéré [18].

❖ **Biopolymères issus des micro-organismes :**

Ils sont synthétisés par fermentation de matières premières d'origine naturelle, puis excrété ou stocké par des micro-organismes. La question qui en découle est L'extraction des polymères les rend chers et actuellement peu compétitifs. Il s'agit de principalement de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA) [19].

❖ **Biopolymères issus de la synthèse biotechnologique**

Ce sont des polymères dont les monomères sont produits par des bactéries. Après extraction des monomères, les polymères sont synthétisés par des méthodes chimiques conventionnelles. Nous citerons comme exemple, le polymère acide polylactique issu des biotechnologies est obtenu par Polymérisation de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation du glucose [19].

**II.3. Les propriétés du polymère biodégradable**

De par leur structure chimique, les polymères biodégradables présentent des propriétés

particulières et Intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante

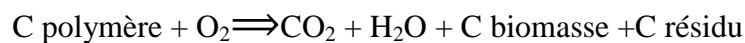
❖ **La biodégradabilité de polymère biodégradable**

Le terme « biodégradabilité » se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et/ou en méthane (CH<sub>4</sub>) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [20].

La biodégradabilité de la plupart des polymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons ester ou amidons conduisant à la formation des molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse [21].

La biodégradation peut être aérobie (en présence d'oxygène) ou anaérobie (en son absence) selon le mode de décomposition, la nature des composés obtenus après décomposition d'un polymère sont [21] :

**Equation I-1 : biodégradation aérobie**



**Equation I-2 : biodégradation anaérobie**



❖ **Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau**

La plupart des biopolymères tels que les polyhydroxyalcanoates, le polylactide et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère de bonnes propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont notamment dues à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène, ce qui leur confère également des propriétés antistatiques. Dans certaines applications, la vapeur d'eau peut être un inconvénient, en particulier pour les emballages alimentaires. Par exemple, les pâtisseries ne peuvent pas être un endroit trop humide pour les garder frais. Cependant, pour certains types l'emballage est très avantageux. En effet, en évitant la condensation, la durée de conservation des produits frais est prolongée. Cette propriété s'applique également dans l'emballage des produits humides pour leur permettre de continuer à sécher pendant les étapes de stockage et de transport [23].

### ❖ **Biocompatibilité et biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle.

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques [23]

## **II.4. Les applications des polymères biodégradables**

### ❖ **En médecine et pharmacie**

Les applications actuelles des polymères biodégradables en médecine et pharmacie incluent les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structures poreuses en ingénierie tissus, car ils ont généralement une bonne résistance et un bon taux de dégradation ajustable. Les polymères biodégradables peuvent également être utilisés comme substrats implantable pour la libération contrôlée de médicaments dans le corps ou sous forme de fil résorbable. Ils sont également utilisés dans certains dispositifs thérapeutiques tels qu'exemple de prothèse provisoire [24].

### ❖ **En agriculture**

Dans la phase finale de leur cycle de vie, les biopolymères sont utilisés dans secteur agricole comme régénérateurs du sol. Les matériaux commerciaux Ecoflex ont été utilisés en film (très fin) pour le paillage végétal. Ce film est ensuite mélangé à de la terre pour servir d'engrais en fin d'utilisation. Ces biopolymères aux propriétés compostables constituent une réelle valeur ajoutée pour le secteur agricole. Le développement est très apprécié. Sacs de stockage biodégradables pour différents engrais et produits chimiques [25-26].



❖ **En emballage**

L'industrie de l'emballage est la plus attractive pour les matériaux biodégradables [20]. Les polymères biodégradables offrent des possibilités de recyclage des déchets Recyclage mécanique et chimique complémentaire et incinération du recyclage vitalité. Cependant, cette option nécessite la mise en place d'un processus de gestion des déchets adéquate à ce type de produits [27].

❖ **Autres application :**

Les polymères biodégradables sont également utilisés pour des applications dans les secteurs du sport et des loisirs, du jouet, de l'industrie automobile, de l'électronique [28].

**II.5. Avantages et inconvénients des biopolymères**

❖ **Principaux avantages des biopolymères [29]**

- Neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub>.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

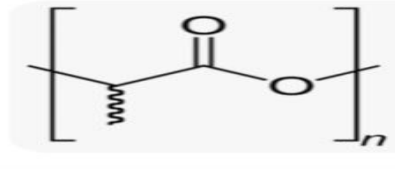
❖ **Inconvénients des biopolymères [29]**

- Prix de vente élevé (coût et faible production).
- Propriétés physiques parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé,
- avoisinant 7.5 €/kg.

**III- Génialités sur les polymères PBAT et e PLA**

**III-1 Définition de l'acide polylactique :**

L'acide polylactique (PLA), est un polymère biosourcé et biodégradable synthétisé à partir de ressource renouvelable comme la betterave, le maïs ou la canne à sucre. Les produits finis en PLA sont exposés à des conditions environnementales différentes au cours de leur cycle de vie, ce qui favorise leur dégradation et conduit à la perte de leurs propriétés. La dégradation peut être hydrolytique, microbienne photochimique, thermique ou enzymatique [30].



**Figure I. 2:** Acide polylactique (PLA)

### III-2-Synthèse de PLA

Le monomère de PLA peut être synthétisé par deux méthodes : soit par voie biologique ou bien par voie chimique. Cette dernière est la plus utilisée jusqu'à 1990.

Aujourd'hui, la méthode biologique est la plus utilisée puisque la plus grande quantité d'acide lactique produite dans le monde est obtenue par fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides.

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

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

2\* l'ouverture de cycle du lactide conduit à des polyesters de masse molaire élevées [31].

### III-3-Propriétés du PLA

- Très haute rigidité.
- une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- de bonne propriété barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- de bonnes propriétés barrières aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- soluble dans la majorité des solvants organiques comme le THF, l'acétone le chloroforme.

-le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation [31].

**Tableau I-1:** Propriétés du PLA [34].

<b>Densité</b>	1.25
<b>Température de fusion (°C)</b>	175
<b>Température de transition vitreuse (°C)</b>	60
<b>Cristallinité (%)</b>	36-46
<b>Module d'Young(MPa)</b>	2050
<b>Biodégradabilité 60 jours en compost (minéralisation en %)</b>	100
<b>Perméabilité à la vapeur d'eau (g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-2</sup>) à 25 °C</b>	172
<b>Elongation à la rupture (%)</b>	9

### III-4-Applications du PLA

#### III.4.1 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 [14].

#### III.4.2 Application en emballage :

- Gobelets jetables.
- Couverts et vaisselle jetables.
- Rapiers et pots
- Bouteilles d'eau et de lait [32]

### III-2-Définition de Polybutylene adipate téréphtalate (PBAT)

Le PBAT est un copolymère statique biodégradable. Il est produit à partir des monomères acide adipique, 1-4 butane diol et acide téréphtalique.

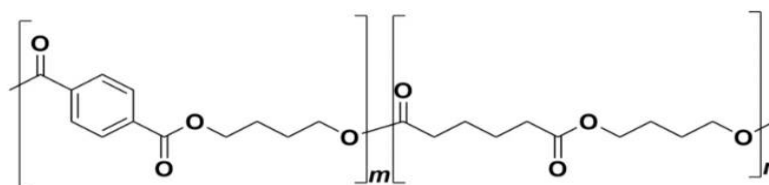
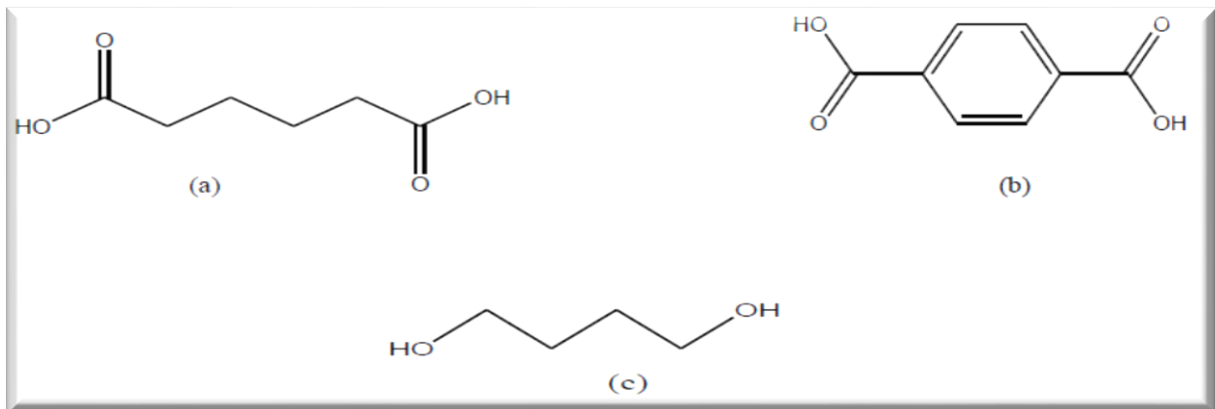


Figure I-3 : Structure de PBAT

### III-3-Synthèse de PBAT

Le PBAT est synthétisé par la polycondensation du butane diol avec d'une part l'acide adipique, formant le poly (butylène adipate), et d'autre part avec de l'acide téréphtalique, formant le poly (butylène téréphtalate) [33].



**Figure I.4:** Structure des monomères : a) acide adipique, b) acide téréphtalique, c) 1,4- butane diol. [16]

### III-4-Propriétés du PBAT

Les principales propriétés du PBAT sont regroupées dans le **Tableau I-2** ci-dessous.

**Tableau I-2 :** propriétés de PBAT [31].

La masse volumique	1.21g/cm <sup>3</sup>
Température de transition vitreuse	-30°C
Température de fusion de l'ordre	110 à 115°C
Cristallinité (%)	20-35
Module de d'Young (MPa) (NFT 51-035)	<b>52</b>

### III-5-Application de PBAT

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. [35]



**Figure I.5:** Exemples d'applications pour le PBAT.

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

## **Metals organics frameworks (MOFs)**

### **IV.1. Historique des MOFs**

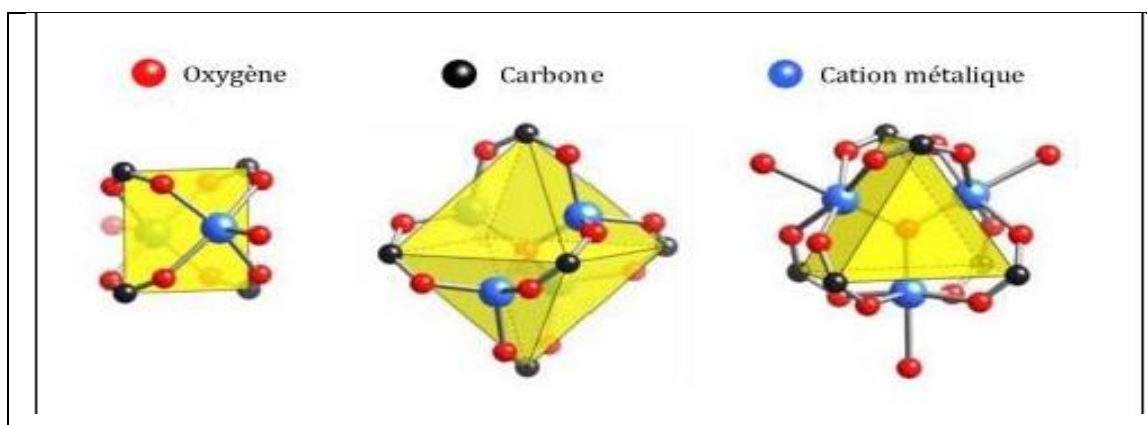
Les MOFs sont des matériaux poreux cristallins hybrides (organiques-inorganiques) constitués d'un réseau régulier d'ions métalliques chargés positivement, entourés de molécules organiques.

Ils apparaissent pour la première fois dans la littérature au début des années 1960 [36,37]. La démonstration de la porosité des MOFs a été faite dans les années 1970, mais c'est aux années 1990 que naît l'intérêt pour ces composés, et ce n'est qu'à partir de l'année 1995 que le terme « metal-organic Framework » est utilisé [38]. En effet, à cette époque, des travaux de Hoskins et Robson démontrent que la construction de ces réseaux solides par la coordination de ligands polydentés avec des métaux permet le design de géométries spécifiques [39]. Ensuite, cette théorie a été développée par Yaghi et O'keefe en additionnant la possibilité de prévoir la topologie adaptée par réseau. Au même temps, divers groupes ont adopté une méthode de synthèse basée sur la modification organique de ces matériaux et une porosité permanente sans oublier la stabilité exceptionnelle de ces derniers. Tous ces effets-là

ont été démontrés entre les années 1998-1999 aux années 2000, ces composés particuliers ont réussi à séduire la communauté scientifique sur l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière [38].

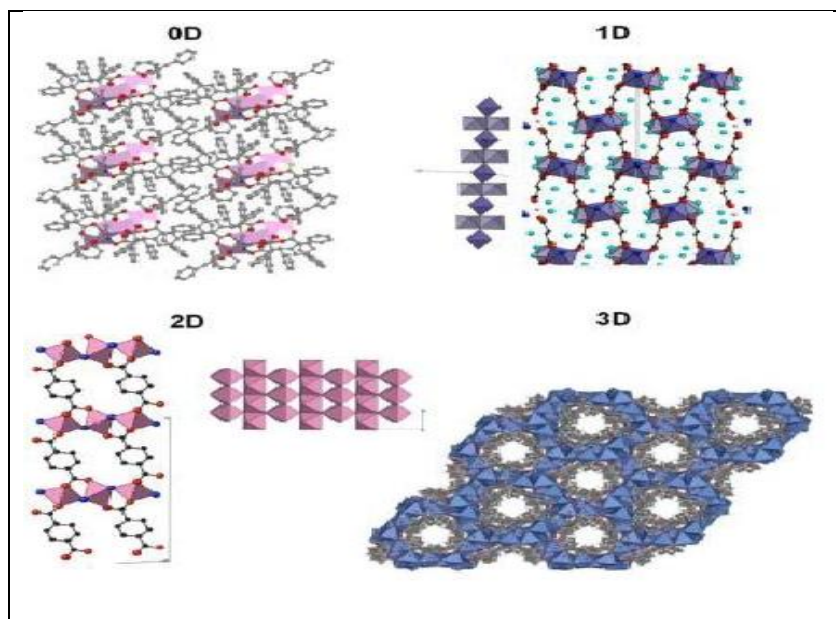
## IV.2. Définition

Le concept MOF (Metal-Organic Framework) fait référence aux matériaux poreux cristallins, qui se constituent par des unités de base métalliques qui sont à leur tour les cations métalliques ou briques polytomiques basés sur un métal, ces dernières sont reliées entre elles par des ligands organiques ou des complexes organométalliques avec des liaisons de coordination fortes. L'entité inorganique peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétraèdre ou encore de chaînes ou de plans comme c'est montré dans figure suivant [40,41]. Grâce à leur structure creuse, les MOF ont une surface spécifique extraordinairement grande.



### I.6 : Entités inorganiques (clusters) [42]

En effet l'assemblage de ces entités inorganiques et organiques se fait dans des sous-réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D, ou 3D. La figure I.7 présente des exemples de la littérature pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique [43].



**Figure I.7:** Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques [43]

### IV.3. Structure de MOFs

#### *I. 3. 1. Unités de construction primaires*

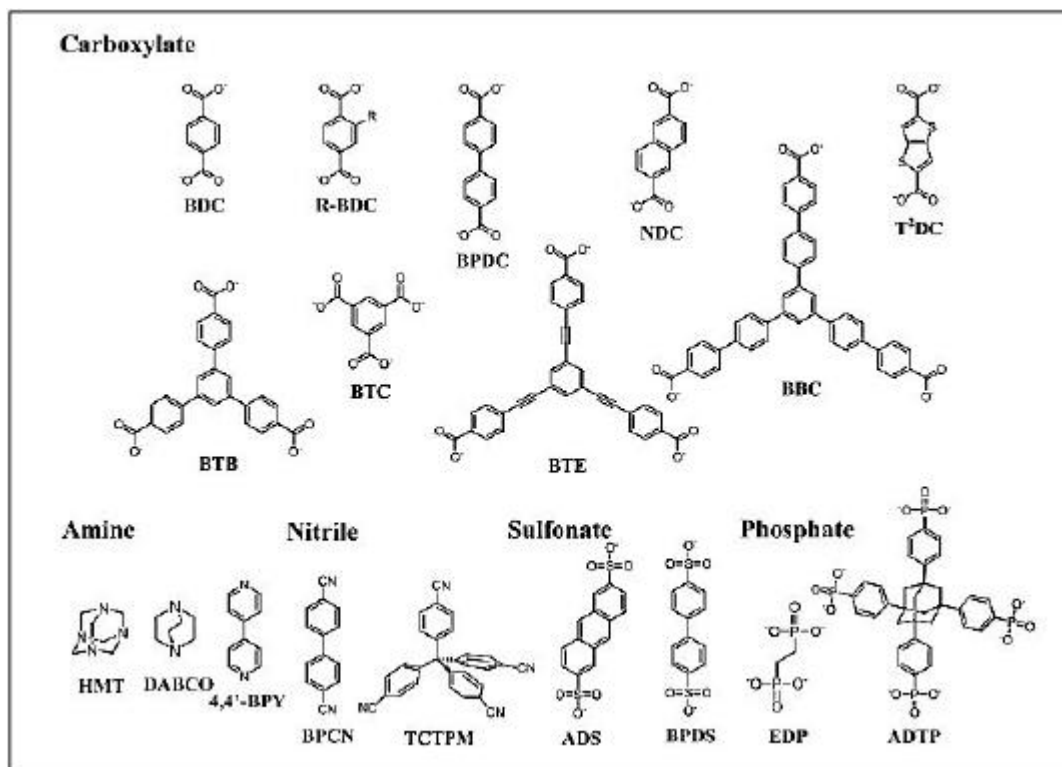
L'aspect le plus important dans la formation des MOFs est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques.

##### *I. 3. 1. 1. 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  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [44], certains ions de métaux alcalins [45], les ions des métaux alcalino-terreux [11] 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 [67].

##### *II. 3. 1. 2. 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 sulfonates, une amine ou un nitrile. La figure I.8 montre quelques exemples de ces ligands organiques [47].

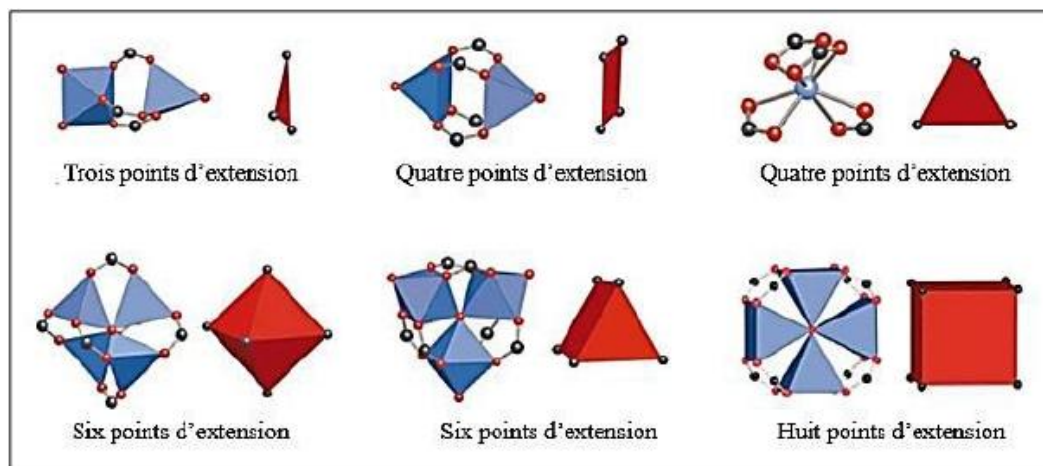


**Figure I. 8** : Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs [47]

### I-3-2-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) [48]. 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.9 présente quelques exemples de géométries SBU [48].





**Figure I.9 :** 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 [48].

#### I.V.4. 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 12-24 h. 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 micro-ondes, la synthèse mécano-chimique et la synthèse sono-chimique [49].

Une large gamme de concepts a été développée pour introduire des centaines de fonctionnalités aux MOFs, tels que: la pré-fonctionnalisation des ligands [50], la fonctionnalisation post- synthétique [51] ainsi que la protection-déprotection [52]. Maintenant, il est aussi possible d'incorporer un groupe réactif, des ligands chélatants ou des macrocycliques dans un MOF [53]. Cette fonction de régulation de ligand est un moyen très utile pour contrôler la topologie des matériaux.

#### I.V.5. L'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 volatiles ou le transfert de chaleur, entre autres[54].

**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 qui lie les molécules. Les candidatures peuvent être [55].

- 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 via des 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 activité sans précédent

### **V. Nanocomposites**

#### **V.1. Historique**

Le terme 'nanocomposite' est de création récente mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales qui sont les suivantes :

- **nanocomposites naturels**

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; les nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituées de protéines organiques et de particules de carbone de calcium [56].

- **nanocomposites synthétiques**

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq [57].

#### **V.2. Définition les nanocomposites**

Le terme nanocomposite fait référence à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases dont l'une présente une dimension [58]

Les polymères nanocomposites sont réalisés en dispersant en général, de faibles quantités de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère [58-59].

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des hétérogénéités (avec une taille micron) qui sont beaucoup plus grand que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopiques [60].

Un nanocomposite est constitué de deux éléments: des charges de tailles nanométriques ( $10^{-9}$  m) jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice [61].

Les nanocomposites sont également composés d'une matrice et des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une des charges a une dimension inférieure à 100 nm (on l'appelle la nanocharge). Cette nanocharge peut être monodimensionnelle (les nanotubes et les fibres de carbone), bidimensionnelle (argiles en feuillets et les nanofeuillets de graphène) ou encore tridimensionnelle (nanosphères) [62].

### V.3. Classification des nanocomposites

#### V.3-1. 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 [56].

##### 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 [56].

##### 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 [56].

#### V-4-2- Classification suivant Les différents types de renforts ou charges

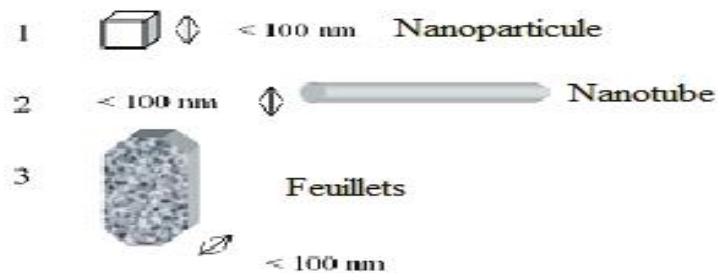
Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (Figure I.10).

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/feuilletts:** 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 [63].



**Figure I.10:** Géométrie des différents types de renforts

### V-5-Procédés d'élaboration des nanocomposites

Pour disperser des nanoparticules dans des milieux organiques, le principal problème à résoudre est le risque de mauvaise dispersion de ces nanoparticules dans la matrice. En effet, quelle que soit la morphologie des nanoparticules, elles ont généralement tendance à former des agrégats stabilisés par différents types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, van der Waals, etc.). Ces interactions sont généralement plus importantes que celles entre la surface des nanoparticules et la surface de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Par exemple, ces types d'interactions provoquent l'agrégation des nanotubes de carbone en faisceaux. Là encore, ces interactions, en particulier l'attraction anionique dans le cas des feuilletts de montmorillonite, maintiennent ces feuilletts stables, créant des espaces inter-feuilletts hautement hydrophiles qui empêchent la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques normalement hydrophobes. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de «prétraiter » les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages

chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont [64] :

- Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)
- Le mélange dans le polymère fondu
- La polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules,

#### **a-préparation en solution (mélange direct)**

Cette méthode est basée sur la dissolution du polymère (ou pré-polymère) et la dispersion de la nanocharge dans un solvant commun. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse. Le renfort est tout d'abord gonflé dans un solvant, ensuite on introduit le polymère. Enfin, le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères apolaires ou faiblement polaires [65].

Cette technique nécessite l'utilisation de solvants organiques ce qui limite son application industrielle liée aux problèmes environnementaux et à l'aspect économique de ce procédé.

#### **b/préparation en l'état fondu**

Dans ce procédé, le polymère thermoplastique est mécaniquement mélangé avec le graphène et l'argile organophile à une température permettant sa fusion totale. Grâce au cisaillement thermomécanique, les chaînes macromoléculaires du polymère sont intercalées entre les feuillets de la nanocharge [66].

#### **c/polymérisation in situ**

Cette technique consiste à incorporer une 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. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets en les écartant. Il en résulte une augmentation de la distance inter lamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation [67].

### **V-6-Propriétés des nanocomposites**

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants mais aussi de l'interface et de morphologie.

La dimension nanométrique des renforts étant inférieur à la longueur d'onde de la lumière visible la transparence du polymère est maintenue si la dispersion des particules à l'échelle

unitaire est obtenue.

- **Propriétés thermiques**

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante [56].

- **Propriétés barrières**

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides [56].

En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant [64].

## V.7. Exemples d'applications des nanocomposites polymères

Dans ce paragraphe, nous citerons quelques usages actuels de nanocomposites c'est-à-dire de matrices polymères chargées par des nanoparticules. Ces matériaux permettent en effet aujourd'hui d'envisager de nombreuses applications dans des domaines très variés.

- Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels)
- Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance)
- En électricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés)
- Dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules).

## Références

- [1]. M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition DUNOD, Paris, **2002**.
- [2]. A. Barboiu, A. Mourgues, B. Sala, A. Juble, J. Sanchez, S. de perthuis, D. Hittner, « Ultra-microporous Silica membranes for Helium Purification-C ». Soumis à Euromembrane, Septembre **2006**.
- [3]: **René Milcent**, « Chimie Organique Stéréochimie, entités réactives et réactions », EDP Sciences, France, 2007.
- [4]. G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt, Chimie Macromoléculaire, tome I, Edition HERMAN, Paris, **1970**.
- [5]. J.P. Mercier, E. Maréchal, « Traité des matériaux, chimie des polymères. Synthèses, réactions et dégradation », Tome 13, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, **1996**.
- [6]. vieillissement chimiques des plastiques. « Techniques de l'ingénieur (AM 3152).
- [7]. Habi, Abderrahmane, and Keltoum Djoudi. *Effet des nanocharges sur la miscibilité du mélange PIBMA/SAA connu nonmiscible*. Diss. 2013.
- [8]. J. Audic, « Les polymères », Département de chimie, Université de Rennes, **2000**.
- [9]. **M. Fontanille, J. Vairon**, Polymérisation, Techniques de l'ingénieur, AM 3040.
- [10] F. Jbilou, P. Degraeve, I. Sebti, « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1.
- [11] Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA. [En ligne] <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>
- [12] Müller, Rolf-Joachim. "Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing." *Biopolymers Online: Biology• Chemistry• Biotechnology• Applications* 10 (2005).
- [13] E. Schwach, L. Avérous, J. Macromol « Starch-based biodegradable blends: morphology and Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch », Sci. Part C, Polym. Rev. 4 231 274, (2004).
- [14] 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 interdisciplinaire sciences-santé, (2011).



- [15]ADEME, « Matériaux polymères biodégradables et applications », Note de Synthèse II, (2006).
- [16].Ghezali.L, Ziane.S, élaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice (poly butylène adipate-co-téréphtalate (PBAT)/ poly acide lactique (PLA)/ oxyde de graphène) [Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Bejaia].
- [17] EL HADJI Babacar LY, « nouveaux matériaux composites thermoformables à base de Fibres de cellulose », thèse doctorat, institut national Polytechnique de Grenoble, (2008).
- [18] **David K. P.**, Biodegradable Polymers, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, United Kingdom, **2006**.
- [19] **Claire cerclé**, mémoire de maîtrise et sciences appliquées, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, université de Montréal, **10/2009**.
- [20] G.BOUCHOUX, « Polymères biodégradables », Article techniques de l'ingénieur, (2015).
- [21] A .O.BETANCOURT, « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse doctorat, Université du Québec à Montréal, (2008).
- [22] El Hadji Babacar LY, « Nouveaux matériaux composites thermo formables À base de fibres de cellulose », thèse doctorat, Ecole Doctorale : Matériaux et Génie des Procédés, (2008).
- [23] N. QUELENIS, « les bioplastiques : caractéristiques et réglementation », fiche technique, (2008).
- [24] L. DUCLAUX, « Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non », thèse doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [25] Chau, H., Yu, P., 1999. Production of biodegradable plastics from chemical waste water: A treatment. *Water. Sci. Technol.* 39, 273-280.
- [26]Fomin, V. A., and V. V. Guzeev. "Biodegradable polymers, their present state and future prospects." *International Polymer Science and Technology* 28.11 (2001): 76-84.
- [27] N.JARROUX, « Les bio-polymères différentes familles, propriétés et applications », Article techniques de l'ingénieur, (2012).
- [28] G.BOUCHOUX, « Polymères biodégradables », Article techniques de l'ingénieur, (2015).
- [29] **Pierre Feuilleley**, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture)
- [30] Soria Fernández, Asier. *Développement d'un biocomposite avec fibres naturelles pour l'emballage de yaourts*. BS thesis. Universitat Politècnica de Catalunya, 2020.
- [31] : Amoura, S& Manser, A, « etude de biodégradation de deux polymères biodégradables (PLA et PCL) et de leur mélanges binaires en absence et en présence de la cloisite 30B » [Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Bejaia]. 2014

- [32]Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science*, 32(4), 455-482. (2007)
- [33]ADRAR, S, (2018) *Etude des nanocomposites à matrice PBAT et PBAT/PLA: « relation structure-propriétés »* p.45 2018
- [34] N. Suyatma, thèse de doctora, université de remis, champagene- ardenne, 2006
- [35] Witt, Uwe, Rolf-Joachim Müller, and Wolf-Dieter Deckwer. "Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance." *Journal of environmental polymer degradation* 5.2 (1997): 81-89.
- [36] Kitagawa, Susumu, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro. "Functional porous coordination polymers." *Angewandte Chemie International Edition* 43.18 (2004): 2334-2375.
- [37] Dorval-Douville, Geneviève. *Adsorption d'hydrogène et d'azote dans les nanoréseaux métallo-organiques*. Diss. Université du Québec à Trois-Rivières, 2006.
- [38] Larabi, Cherif. *Surface organometallic chemistry on Metal Organic Frameworks (MOF): synthesis, characterization and their application in catalysis*. Diss. Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [39] Hoskins, B. F, and Richard Robson. "Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [CuIZnII(CN)<sub>4</sub>] and CuI [4, 4', 4'', 4'''-tetracyanotetraphenylmethane] BF<sub>4</sub>. xC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>." *Journal of the American Chemical Society* 112.4 (1990): 1546-1554.
- [40]McKinlay, Alistair C., et al. "BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications." *Angewandte Chemie International Edition* 49.36 (2010): 6260-6266.
- [41] Ma, Shengqian. "Gas adsorption applications of porous metal–organic frameworks." *Pure and applied chemistry* 81.12 (2009): 2235-2251.
- [42] Rowsell, Jesse LC, and Omar M. Yaghi. "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials." *Microporous and mesoporous materials* 73.1-2 (2004): 3-14.
- [43] Sibille, Romain. *Solides hybrides organique-inorganique à base de molécules dicarboxylates et d'éléments de transition 3d ou 4f: relations structure-propriétés magnétiques, effets de dimensionnalité*. Diss. Université de Lorraine, 2012.
- [44] Wu, Hui, Wei Zhou, and Taner Yildirim. "High-capacity methane storage in metal–organic frameworks M<sub>2</sub> (dhtp): the important role of open metal sites." *Journal of the American Chemical Society* 131.13 (2009): 4995-5000.
- [45] 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 (2010): 3052-3056.

- [46]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 (2011): 1750-1758.
- [47] 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 (2011): 1750-1758.
- [48]Tranchemontagne, David J., et al. "Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38.5 (2009): 1257-1283.
- [49] Meek, Scott T., Jeffery A. Greathouse, and Mark D. Allendorf. "Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials." *Advanced materials* 23.2 (2011): 249-267.
- [50] 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 (2010): 14296-14306.
- [51] Wang, Zhenqiang, and Seth M. Cohen. "Postsynthetic modification of metal–organic frameworks." *Chemical Society Reviews* 38.5 (2009): 1315-1329.
- [52] 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 (2009): 6312-6313.
- [53] 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 (1999): 6309-6312.
- [54] 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 (2020): 118493.
- [55] **Chen, Luning, et al. "The function of metal–organic frameworks in the application of MOF-based composites." *Nanoscale Advances* 2.7 (2020): 2628-2647.**
- [56] BELHADJI, Djamilia. *Synthèse et caractérisation de composites polyethylenedioxyde Thiophène\Maghnite-Fe*. Diss. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2010.
- [57]Alexandre, Michael, and Philippe Dubois. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials." *Materials science and engineering: R: Reports* 28.1-2 (2000): 1-63.
- [58]Xiao, Dan, et al. "Functional organoclay with high thermal stability and its synergistic effect on intumescent flame retardant polypropylene." *Applied Clay Science* 143 (2017): 192-198.
- [59] Suter, James L., et al. "Recent advances in large-scale atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulation of clay minerals." *Journal of Materials Chemistry* 19.17

(2009): 2482-2493.

[60] El Achaby, Mounir. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*. Diss. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.

[61] El Achaby, Mounir. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*. Diss. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.

[62] El Achaby, Mounir. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*. Diss. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.

[63] Grim, R. E. "The Clay Mineralogy 2nd edition Mac Graw Hill." *New York* (1968): 596.

[64] Zenasni, Mohamed Amine. *Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)*. Diss. Université de Lorraine, 2015.

[65] Kashyap, Swarnima, Swadesh K. Pratihar, and Shantanu K. Behera. "Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites." *Journal of Alloys and Compounds* 684 (2016): 254-260.

[66] Bouakaz, Boubkeur Seddik. *Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables*. Diss. Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2017.

[67] Solomon, Michael J., et al. "Rheology of polypropylene/clay hybrid materials." *Macromolecules* 34.6 (2001): 1864-1872.

[68] De Toni, Marta. *Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs*. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.

[69] Kitagawa, Susumu, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro. "Functional porous coordination polymers." *Angewandte Chemie International Edition* 43.18 (2004): 2334-2375

# **CHAPITRE II**

## **Parti expérimentale**

## Introduction

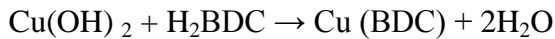
Ces dernières années, l'élaboration des matériaux nanocomposites est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux [1]. Dans ce contexte, les études au cours de ce mémoire se sont articulées essentiellement autour de la synthèse et l'analyse des MOFS Cu-BDC et  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ , l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites à base de PLA par différentes méthodes qui sont : Diffraction des rayons X (DRX) ; infrarouge (IR ; ATR) ; thermogravimétrie (ATG) et l'étude des propriétés barrières.

## I. Synthèse des MOF's

### I.1. Synthèse de Cu-BDC

L'hydroxyde de cuivre a été préparé en ajoutant une solution aqueuse de NaOH (1 mol/L, 1,65ml) dans une solution aqueuse de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,2g) dissoute dans 1,5 ml d'eau bi-distillée.

Le Cu-BDC a été synthétisé en mélangeant une solution d' $\text{H}_2\text{BDC}$  (0,1739g) et de DMF (3,8 ml) dans l'hydroxyde de cuivre nouvellement synthétisé sous traitement ultrasonique pendant 1h à température ambiante.



Il était intéressant de constater que la couleur de l'hydroxyde de cuivre nouvellement synthétisé était bleu foncé et qu'il y avait des précipitations noir associées. Nous estimons que certains hydroxydes de cuivre peuvent se décomposer au cours du processus ultrasonique. Mais finalement la précipitation a disparu et le mélange s'est complètement converti en Cu-BDC au fur et à mesure de la réaction [2].

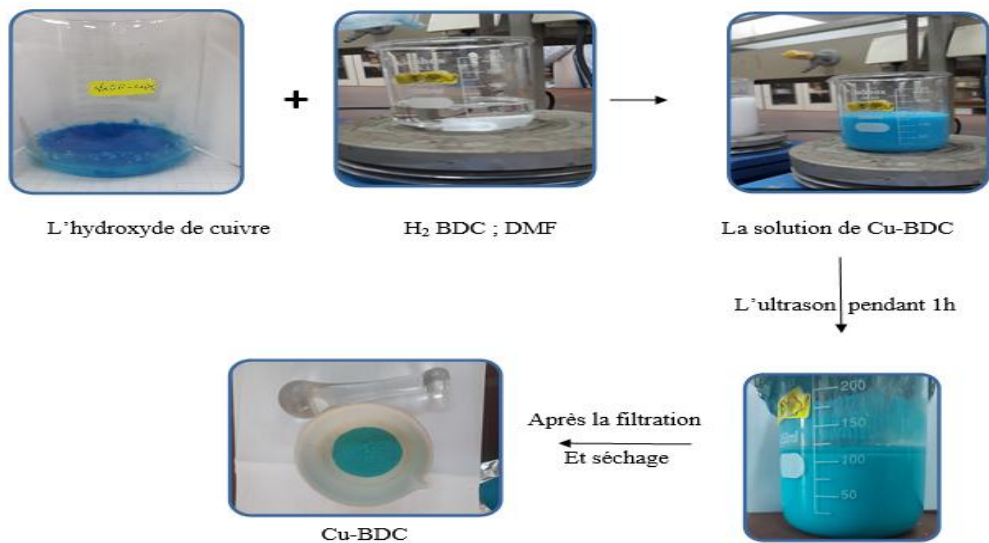


Figure II. 1 : schéma de synthèse de Cu-BDC



**Figure II. 2 :** la structure chimique de MOF Cu-BDC

### I.2. Synthèse de $[\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Le  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$  a été synthétisé en utilisant la méthode à reflux. Dans une procédure typique,  $\text{SnSO}_4$  et l'acide 1,4 benzénedi-carboxylique ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) ont été mélangés avec un rapport molaire de 1 ;2 ;1,5 plus précisément 0,02 mol de  $\text{SnSO}_4$  a été placé dans un ballon, puis 50 ml d'eau bi-distillée ont été agités pendant 15 minutes. Ensuite 0,04 mole de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  a été ajoutée lentement à la solution précédente et la couleur du système est passée du jaune pâle au blanc laiteux, après 100 ml de N-N- diméthylformamide (DMF) ont été mélangés, suivis de l'ajout de 0,03mol d'acide 1,4-benzénedicarboxylique ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) sous agitation magnétique vigoureuse. L'unité de reflux assemblée a ensuite été chauffée jusqu'au point d'ébullition. Après refroidissement à température ambiante, le précipité jaune a été séparé par filtration sous vide. Ensuite, le précipité a été rincé avec de l'eau bi-distillée et de l'éthanol. Le précipité a été évacué à  $70^\circ\text{C}$  pendant 12 h [3].

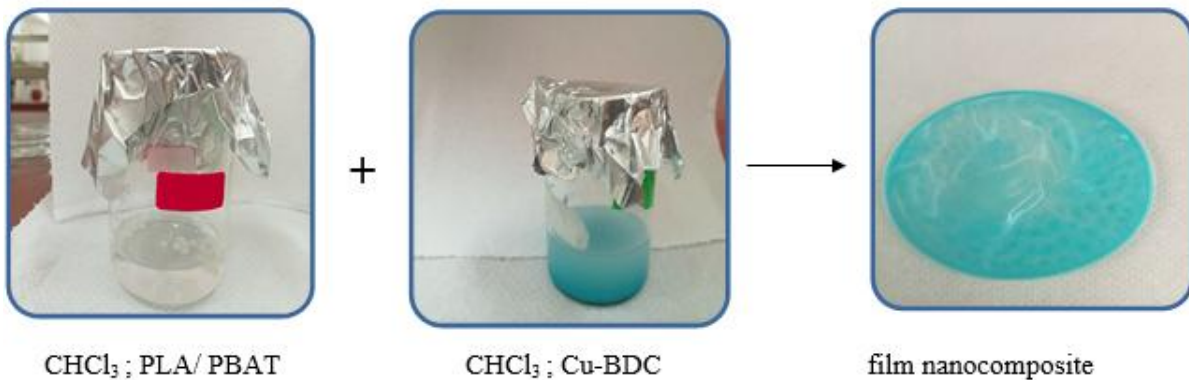


**Figure II. 3:** Etapes de préparation de MOF  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

### I.3. Préparation des nanocomposites

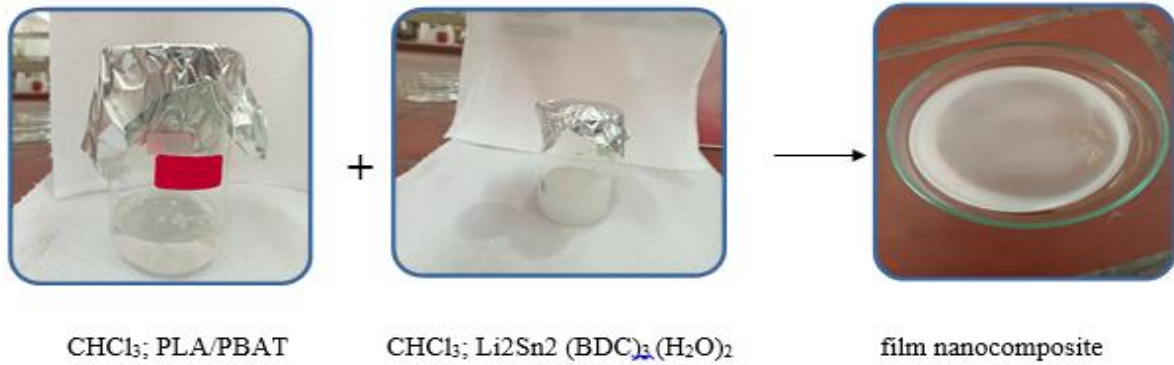
Plusieurs méthodes d'élaboration permettant d'obtenir avec succès une structure particulière des nanocomposites ont été rapportées dans la littérature intercalée ou exfoliée. La méthode utilisée c'est la préparation des films en solution.

Le processus de préparer un nanocomposite par cette méthode consiste à dissoudre séparément dans un même solvant (10 ml de chloroforme) les charges ( $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  et Cu-BDC 3 et 5%) et les polymères (PLA et PBAT avec des proportions 95 et 97%). La charge dissoute est mélangée avec la solution de polymère pendant 24 heures sous agitation. Le mélange est ensuite versé dans une boîte pétrie et laissé sécher à température ambiante de 48 à 72 heures. Cette opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire.



**Figure II. 4:** préparation de films nanocomposites à Cu-BDC





**Figure II. 5:** préparation de films nanocomposites à  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

## II. Technique de caractérisation

### II.1. Spectroscopie infrarouge transformation de fourrier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui détermine la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'échantillon par radiation infrarouges (2.5 à 50  $\mu\text{m}$ ) [4]

La bande de rayonnement dans la région infrarouge, qui est généralement de 200-4000  $\text{cm}^{-1}$  mesure les fréquences aux quelles l'échantillon absorbe, ainsi que les intensités de ces absorbance. Les fréquences sont utiles pour l'identification des compositions chimiques de l'échantillon car les groupes fonctionnels chimiques sont responsables de l'absorbance du rayonnement à différentes fréquences [5].

L'analyse quantitative par spectroscopie d'absorbance dans le domaine de l'infrarouge repose sur la loi de Beer-Lambert, l'équation (1) est la forme mathématique sous laquelle est présentée cette loi :  $A = \xi \cdot L \cdot C$

Avec :  $C$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) : concentration de l'espèce absorbante.

$L$ (m) : longueur du trajet optique.

$\xi$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ ) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante pour les nanocharges et leurs produits de base, les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre et pour les nanocomposites polymères les échantillons ont été utilisés sous formes de films pressés [4].

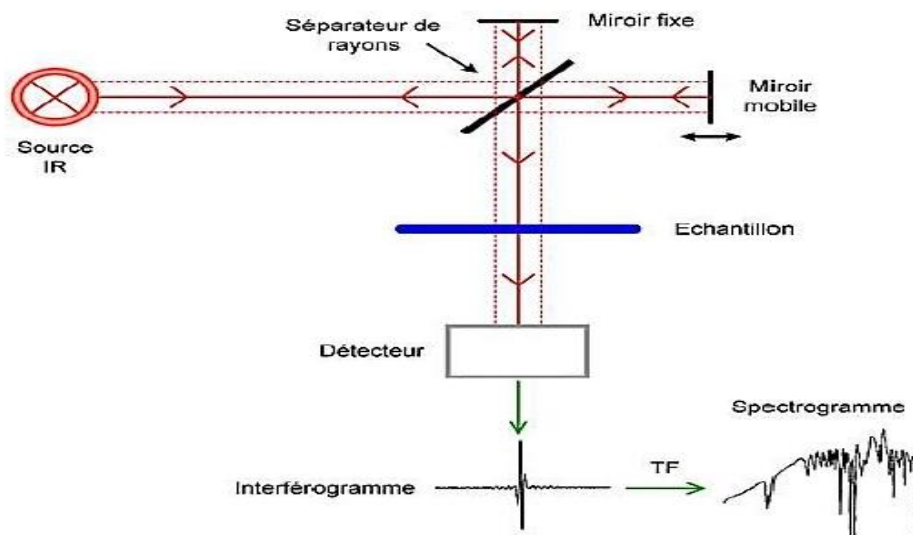


Figure II. 6: Schéma illustratif de l'instrumentation de la spectroscopie FTIR.

## II.2. analyse thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps quand il soumit à un programme de température contrôlée, dans une atmosphère contrôlée. Et il mesure les pertes de masse d'un échantillon en fonction de la température sous un flux d'air, les conditions d'analyses sont : une rampe de 5°C/min ou 10°C/min, de 25 à 800°C sous un flux d'air fixé à 45 ml/min. la perte de masse est également associée à un pic exothermiques du flux de chaleur, permettent d'identifier certaines réactions spécifiques [6].

L'analyse thermogravimétrie a été utilisée pour :

- \*étudier la décomposition, l'oxydation et la stabilité thermique de différentes nanocharges utilisées, ainsi que le produit de base qui ont été utilisés pour la préparation et la modification de ces nanocharges.

- \*évaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparés dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique des matrice polymères.

- \* déterminer la quantité de charge et de cendres d'un matériau en pourcentage de poids [4].

## II.3. diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristaux, minéraux, ...) [7] Et particulièrement les polymères semi cristallins, elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité, et avoir une estimation sur la taille des

particules. [5]

La méthode consiste à envoyer le faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé.

Pour chaque angle d'incidence du fixe au correspond une intensité du signal diffracté, cette diffraction des rayons X aux grands angles est une techniques couramment utilisée affine d'estimer la distance entre les couches des polymères donnés par la formule de Bragg suivante : [9,10].

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

D ; distance inter-foliaire entre les lamelles d'argile

$\theta$ ; angle D'incidence des rayons X (rad)

$\lambda$ ;Longuer d'onde caractéristique des rayons X.

#### II.4. Perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE)

L'incorporation des nano-renforts dans les matériaux polymères contribue à l'amélioration de l'ensemble des propriétés physiques à savoir les propriétés barrières en oxygène, l'azote, dioxyde de carbone et vapeurs d'eau.il se trouve que certains paramètres liés à la dispersion, à l'orientation, à la fraction massique et à la longueur des nano-feuillets influencent considérablement cette caractéristique importante des matériaux plastiques [11,12].

Les tests de perméabilité ont été effectués grâce à la méthode dite « cupsmethode » sur des films ayant une épaisseur n'excédant pas les 150 $\mu$ m en se référant à la norme standard ISO 7783.

Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la masse de perméamétrie en fonction du temps, dans un milieu contrôlé (T=23°C, humidité=48%). Ce perméamétrie est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>)) et obturé par à tester.

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 du taux perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation (01), sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests [13].

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

Avec:

PVE : perméabilité à la vapeur d'eau ;

$\Delta m$ : Gain de masse en (g) ;

E : épaisseur du film polymère en (m) ;

A : surface du film séparant l'intérieur de la cellule et l'extérieur en (m<sup>2</sup>) ;

t : temps en (s) ;

$\Delta P$ : Différence de pression entre amont et aval du film polymère en (Pa) ( $\Delta P = 1400.315 \text{ Pa}$ )

## Références

- [1] Gärban, Razvan Vasile. *Nanocomposites interactifs supportes en tant que photocatalyseurs contemporains et matériaux germicides: concepts et applications*. Diss. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011
- [2] Xu, Wencong, et al. "Facile room temperature synthesis of metal–organic frameworks from newly synthesized copper/zinc hydroxide and their application in adsorptive desulfurization." *RSC advances* 6.44 (2016): 37530-37534.
- [3] Liang, Yuxin, et al. "Synthesis of Metal–Organic Framework Materials by Reflux: A Faster and Greener Pathway to Achieve Super-Hydrophobicity and Photocatalytic Application." *Crystal Growth & Design* 18.11 (2018): 6609-6616.
- [4] El Achaby, Mounir. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*. Diss. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.
- [5] ismail, nessrine hussem abdrabou. "L'effet de l'interaction de l'oxyde de graphène sur la toxicité du cadmium: bioessais avec la plante aquatique lemna minor." (2020).
- [6] Tausche, A-K., et al. "As compared to allopurinol, urate-lowering therapy with febuxostat has superior effects on oxidative stress and pulse wave velocity in patients with severe chronic tophaceous gout." *Rheumatology international* 34.1 (2014): 101-109.
- [7] Despujols, Jacques. *Spectrométrie D'émission des Rayons X. Fluorescence X*. Ed. Techniques Ingénieur. 2000.
- [8] Moumen. Abdelhak. *Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène*. Diss. 2018.
- [9] Boubekri, Khalid. "Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène." (2006).
- [10] Tudor, R. H. (1935). *The Roman theatre* (Doctoral dissertation, Durham University).
- [11] Bhatia, Amita, et al. "Analysis of gas permeability characteristics of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) nanocomposites." *Journal of Nanomaterials* 2012 (2012).
- [12] Issaadi, K. (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 Bretagne Sud).
- [13] James, A. (2015). *Développement de méthodes de caractérisation chimiques de surface en support à l'amélioration des procédés de la microélectronique avancée* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

# **CHAPITRE III :**

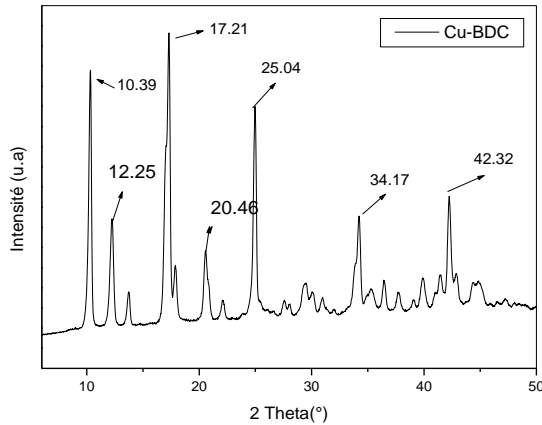
## **Résultats et discussion**

## Résultats et discussions

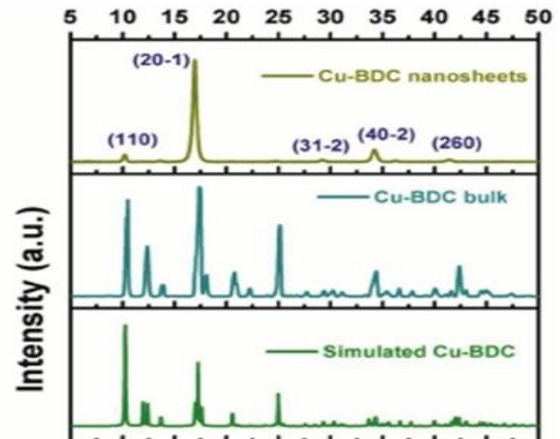
### I/ Etude de la structure des différents matériaux

#### I.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

##### I.1.1 Etude du MOF Cu-BDC



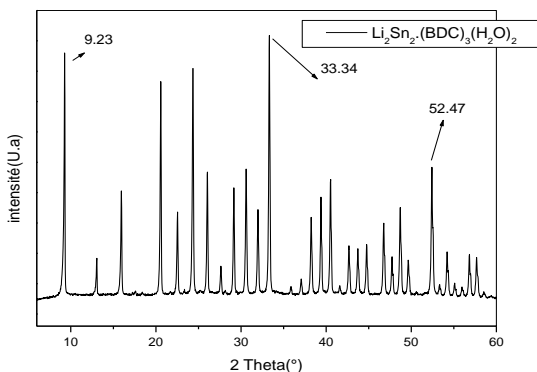
**Figure III. 1a** : Diffractogramme DRX du Cu-BDC synthétisé.



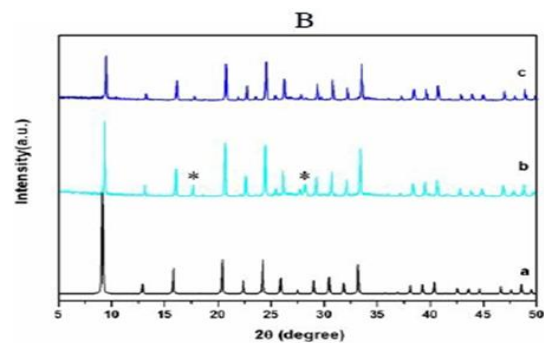
**Figure III.1b** : Diffractogramme de Cu-BDC de la littérature [1]

La figure III.1a illustre le diffractogramme DRX de Cu-BDC synthétisé. Les pics de diffraction situés à 10.39 ; 12.25 ; 17.21 ; 20.46 ; 25.04 ; 34.17 ; 42.32 sont attribuer au Cu-BDC et sont en bon accord avec ceux de la littérature (Fig III.1b). L'intensité élevée du pic indique la nature fortement cristalline du Cu-BDC [1].

##### I.1.2. Etude de MOFS $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$



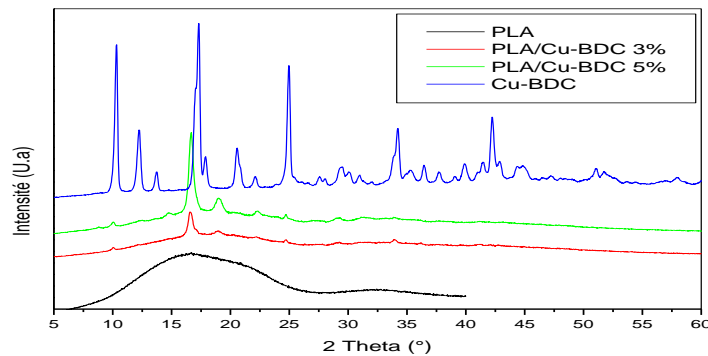
**Figure III.2a**: Diffractogramme DRX de  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



**Figure III.2b**: Diffractogramme DRX du MOF  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  relevé de la littérature [2].

La figure III.3a représente le diffractogramme DRX de  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  synthétisé. Conformément à la littérature, les pics de diffraction caractéristiques à  $9.23^\circ$  ;  $33.34^\circ$  ;  $52.47^\circ$  sont attribués au  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . L'intensité élevée du pic indique la nature fortement cristalline de  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . [1,2]

### I.1.3 Analyse par DRX des nanocomposites PLA/Cu-BDC

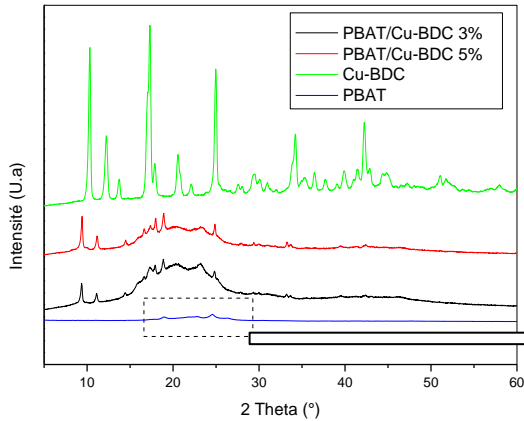


**Figure III.3:** Diffractogramme DRX du PLA, du MOF Cu-BDC et des nanocomposites PLA/Cu-BDC 3 % et PLA/Cu-BDC 5 %.

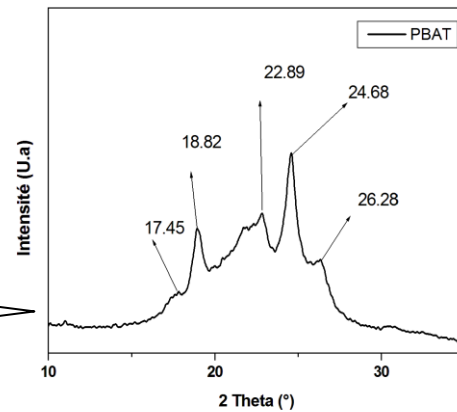
La figure III.3 représentant les diffractogrammes du PLA, du MOF Cu-BDC et des mélanges contenant 3 et 5 % de Cu-BDC montrent que le pic situé à environ  $17.21^\circ$  du Cu-BDC s'est déplacé vers les angles plus faibles, alors que les autres pics restent inchangés. Ce résultat confirme que le Cu-BDC est bien dispersé dans la matrice polymère (PLA) et que sa structure cristalline est peu perturbée. Par ailleurs, la faible intensité des pics est due au fait le MOF est présent en faible quantité [3,4].

Des observations similaires sont à noter lorsque le MOF Cu-BDC est mélangé avec la matrice PBAT (Fig. III.4). Le PBAT pur (Figure III.5) présente cinq pics de diffraction à  $2\theta = 17.45^\circ$  ;  $18.82^\circ$  ;  $22.89^\circ$  ;  $24.68^\circ$  ;  $26.28^\circ$  qui correspondent aux plans réticulaires (111); (100); (110); (011); (010) des phases cristallines [5]. Les structures cristallines du PBAT et du MOF dans les mélanges PBAT /Cu-BDC ne sont pas perturbées, avec cependant un déplacement du pic localisé à  $10.39^\circ$  vers les angles les plus bas indiquant une bonne dispersion du MOF dans la matrice PBAT [4,6].





**Figure III. 4:** Diffractogramme DRX du PBAT et des nanocomposites PBAT/Cu-BDC 3 % et PBAT/Cu-BDC 5 % et de MOF Cu-BDC.



**Figure III. 5:** Diffractogramme DRX du PBAT.

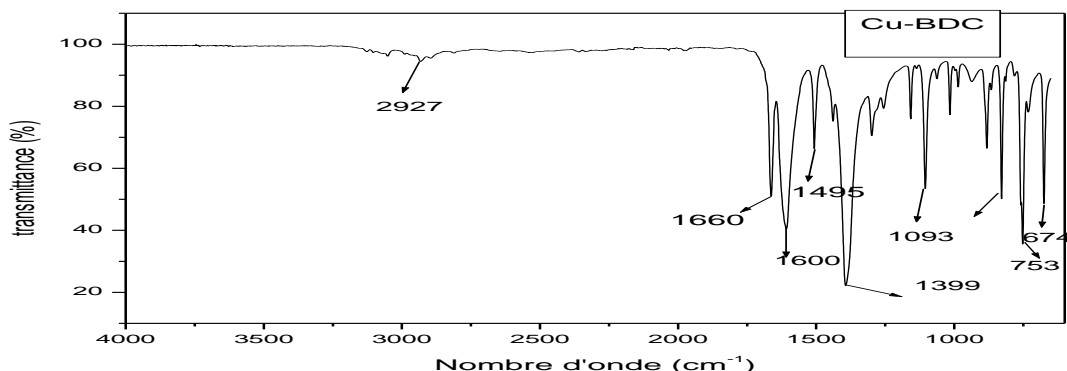
## II-La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FT-IR et ATR

### La réflectance totale atténuée (ATR)

La réflectance totale atténuée (ATR) est une technique en spectroscopie infrarouge ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), permettant de déterminer les liaisons chimique d'un échantillon.

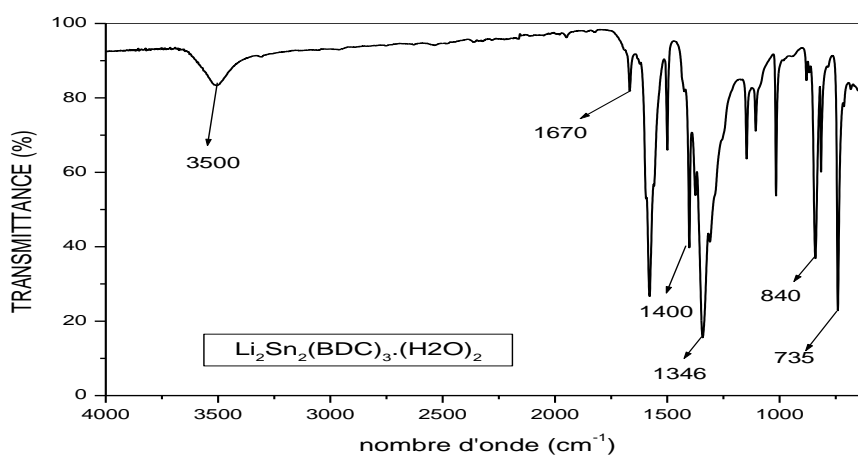
Les spectres ATR ont été enregistrés avec un spectromètre de modèle « NICOLET IS50 FT-IR », piloté par un ordinateur d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $1\text{cm}^{-1}$  et dans la région  $4000$  à  $650\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films pour les nanocomposites et sous forme de poudre pour les MOFs.

## ❖ Spectre du MOF Cu-BDC



**Figure III.7:** Spectre IRTF du Cu-BDC

La figure III.7 illustre le spectre FTIR du Cu-BDC synthétisé. Les pics caractéristiques de ce dernier sont clairement identifiés et sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [6]. En effet, le pic localisé à  $2927\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques, le pic situé à  $1660\text{cm}^{-1}$  est dû aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique. On note par ailleurs la présence de deux pics caractéristiques du BDC situés à  $1600\text{cm}^{-1}$  et  $1093\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupe COO<sup>-</sup> et une autre bande située à  $753\text{cm}^{-1}$  due à la vibration hors du plan du cycle aromatique du BDC traduisant la coordination réussie des cations Cu<sup>2+</sup> avec le BDC. Enfin, le pic observé à  $674\text{cm}^{-1}$  est dû à la vibration de déformation hors du plan de Cu-O [8].

❖ Spectre  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 

**Figure III. 8:** Spectres IRTF du  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

La figure III.8 représentant le spectre FTIR du  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  synthétisé contient les pics caractéristiques du BDC comparables à ceux trouvés dans la littérature [6]. En effet, une bande large est obtenue aux environs de  $3500\text{ cm}^{-1}$  et est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, une autre bande centrée à  $1600\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique est observée [7].

#### ❖ Le spectre de PLA

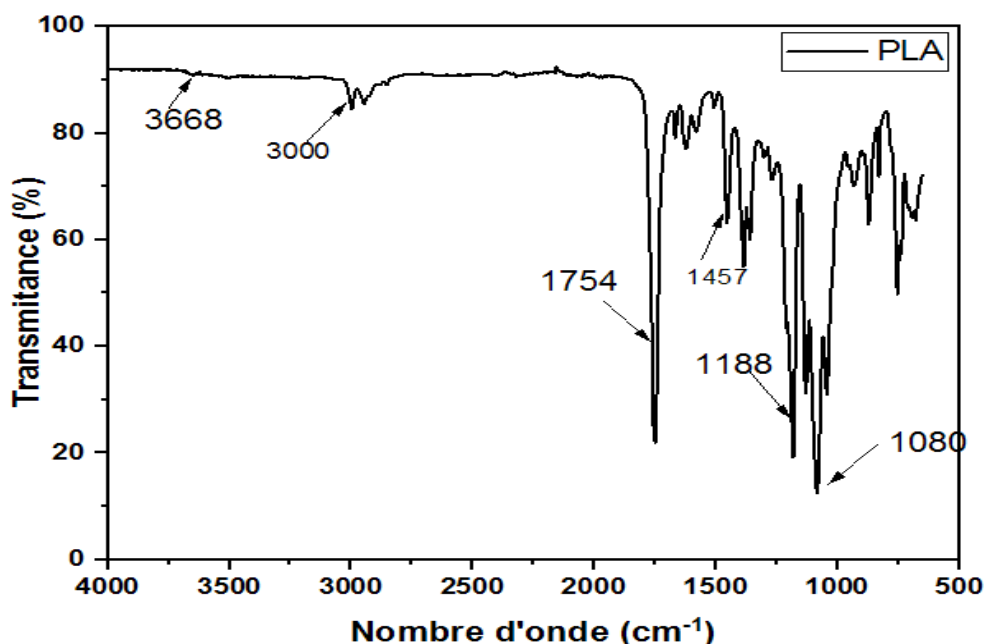


Figure III. 9 : Spectres IRTF du PLA.

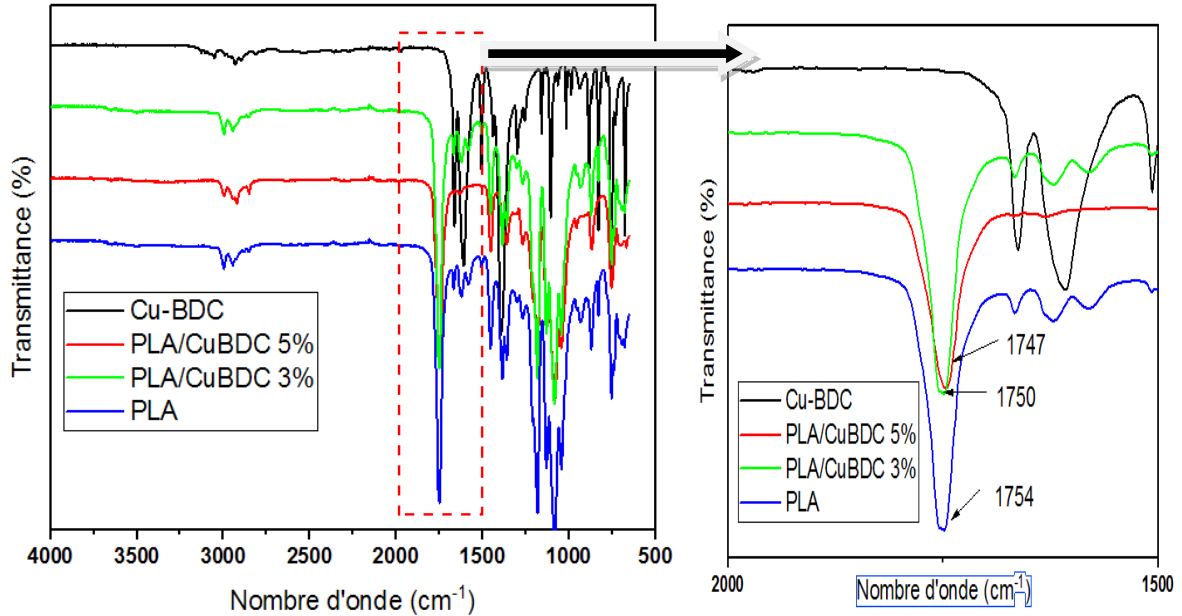
Le spectre FTIR du PLA représenté en figure III.9 comporte les liaisons caractéristiques décrites dans la littérature [10], à savoir :

- ✚ Un pic à  $3438\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H des groupements acides carboxyliques et de l'alcool.
- ✚ Une bande large à  $3000\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques.
- ✚ Un pic à  $1754\text{ cm}^{-1}$  attribue à la vibration d'élongation des groupements C=O.
- ✚ Les pics 1080, 1188. et 1457 correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons COC et C-C et à la vibration de déformation des C-H respectivement [11].

#### • Spectres IR-TF du nanocomposites PLA/Cu-BDC 3 et 5 %

Dans les spectres des nanocomposites PLA/Cu-BDC 3% et PLA/Cu-BDC 5%, on retrouve tous les pics observés dans les spectres des constituants seuls (PLA et MOF) avec cependant un déplacement significatif de la bande des carbonyles vers les nombres d'onde les plus bas. En effet, le pic caractéristique des groupements C=O du PLA localisé à

$1754\text{cm}^{-1}$  est observé à  $1747$  et  $1750\text{ cm}^{-1}$  en présence du MOF en 3 et 5% respectivement, traduisant la présence d'interactions fortes entre les chaînes du PLA et les molécules du MOF Cu-BDC dans les nanocomposites [9, 12,13].

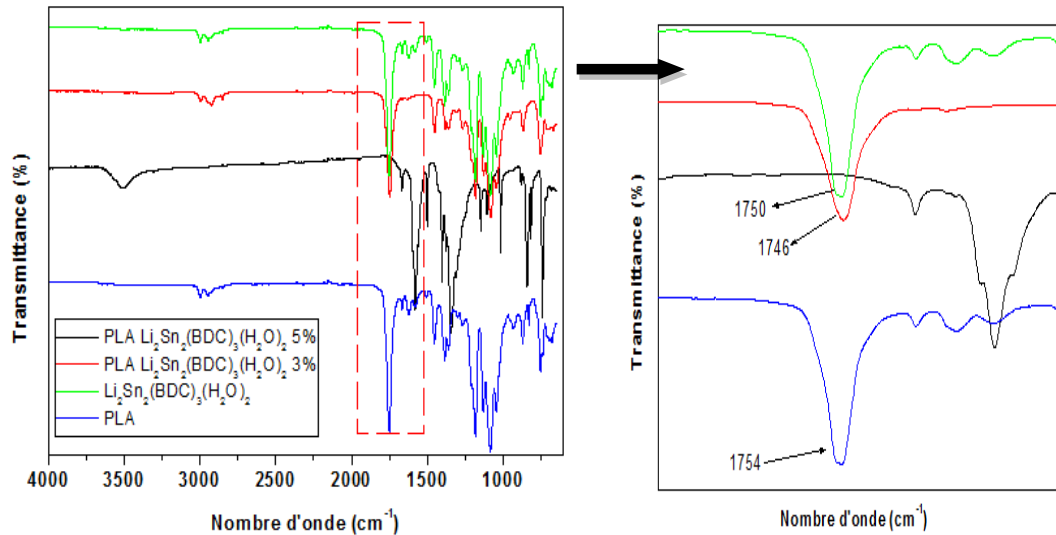


**FigureIII. 10:** Spectres IRTF du PLA/Cu BDC 3 et 5%

- **Spectres IR-TF du nanocomposites PLA/ $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  3 et 5%**

Des résultats similaires sont obtenus lorsque le PLA est mélangé avec le MOF  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Cependant, le déplacement du pic des carbonyles du PLA est moins prononcé que dans le cas du MOF Cu-BDC (Figure III.11).

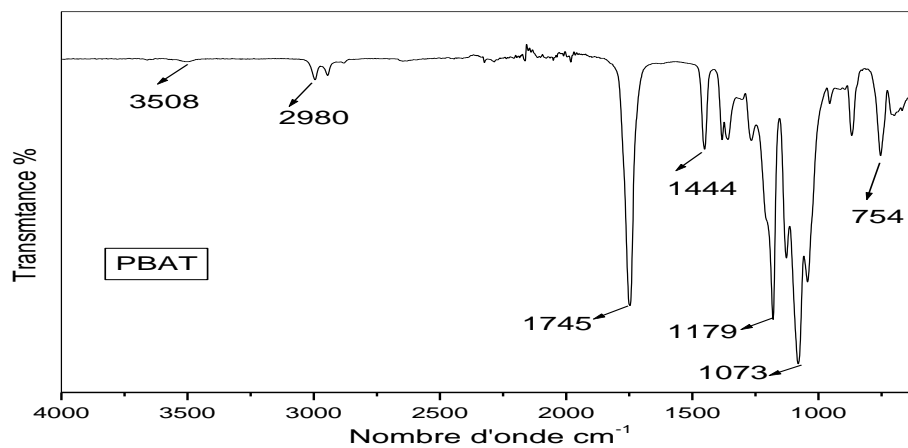
Ces résultats mettant en évidence la présence d'intractions fortes entre les constituants des nanocomposites traduisent la bonne compatibilité des MOFs et du PLA [18,19].



**Figure III. 11:** Spectres FTIR du PLA-  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

- **Spectres FT-IR de PBAT**

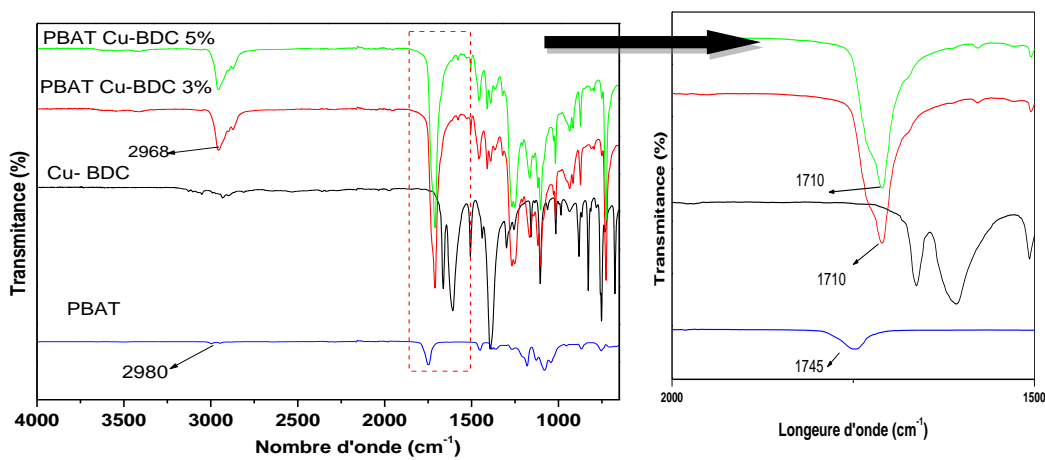
Le deuxième polymère utilisé dans cette étude est le PBAT, qui présente des groupements aromatique et aliphatique. Son spectre FTIR illustré en Figure III.12 montre des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions ester et aromatique. Les bandes situées entre  $1073$  et  $1444 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de déformation des C-O, celle apparue à  $1745 \text{ cm}^{-1}$  est liée à la vibration d'élongation des carbonyles (C=O), tandis que celle qui est située à  $1179 \text{ cm}^{-1}$  reflète la vibration de déformation des C-O-C. Les pics de déformation des groupements méthylène ( $\text{CH}_2$ ) apparaissent à  $754 \text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation des unités aromatiques se situent, respectivement, entre  $1400$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (C=C). La bande localisée à  $3508 \text{ cm}^{-1}$  est due aux molécules d'eau adsorbées [15].



**Figure III. 12 :** Spectre IRTF du PBAT

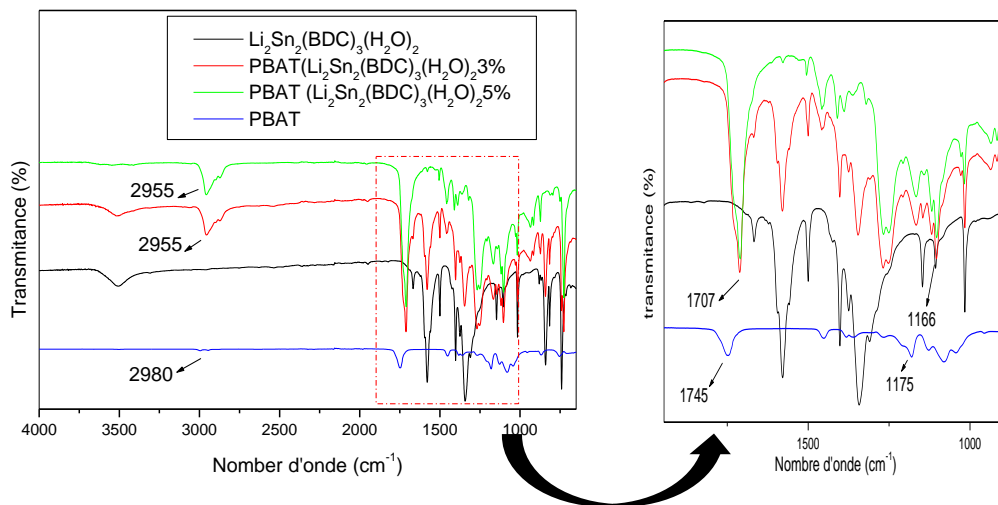
• **Spectre IR-TF du nanocomposites PBAT/Cu-BDC contenant 3 et 5 %**

Dans le cas des nanocomposites PBAT/Cu-BDC contenant 3 et 5 % de Cu-BDC (Figure III.13), on note le déplacement de la bande caractéristique des groupements carbonyles vers les nombres d'onde les plus faibles traduisant l'existence d'interactions entre les deux constituants. Il est à noter que le déplacement du pic caractéristique des C=O est beaucoup plus important que dans le cas des nanocomposites à matrice PLA traduisant une meilleure compatibilité du MOF Cu-BDC et le PBAT comparé aux nanocomposites PLA/Cu-BDC [18,19].



**Figure III. 13 : Spectres IRTF du PBAT/Cu-BDC contenant 3 et 5%de Cu-BDC.**

**PBAT-  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$**



**Figure III. 14: Spectres IRTF du PBAT-  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

Des résultats similaires sont obtenus lorsque le PBAT est mélangé avec le MOF  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Cependant, le déplacement du pic des carbonyles vers les nombres d'onde les plus bas . (Figure III.14).

Ces résultats traduisent la présence d'interactions entre les chaînes du PBAT et les MOF's d'une part, et une meilleure compatibilité du PBAT avec le MOF  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  comparés aux nanocomposites PLA/  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  d'autre part [14,17].

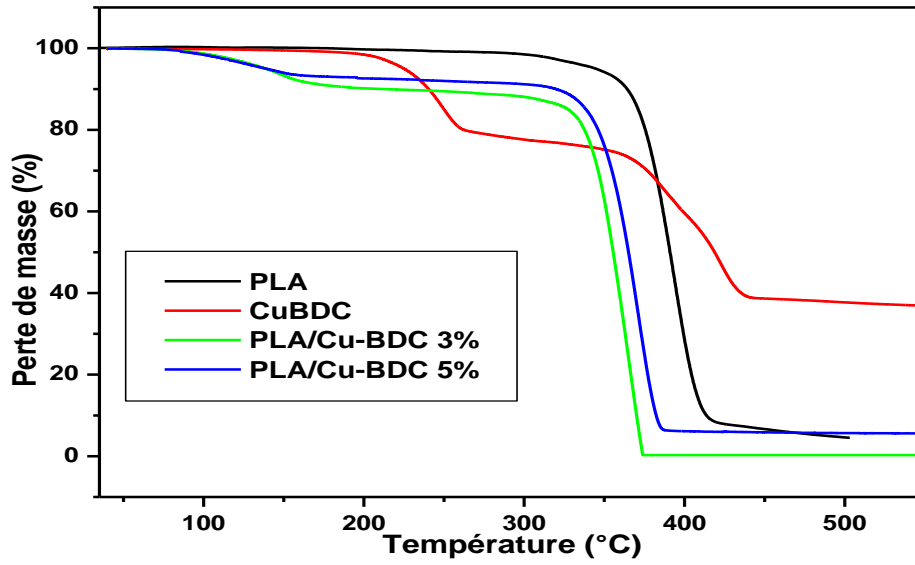
## II. Caractérisation des différents matériaux par ATG

### II.1 Thermogrammes ATG du Cu-BDC, du PLA et des nanocomposites PLA/Cu-BDC

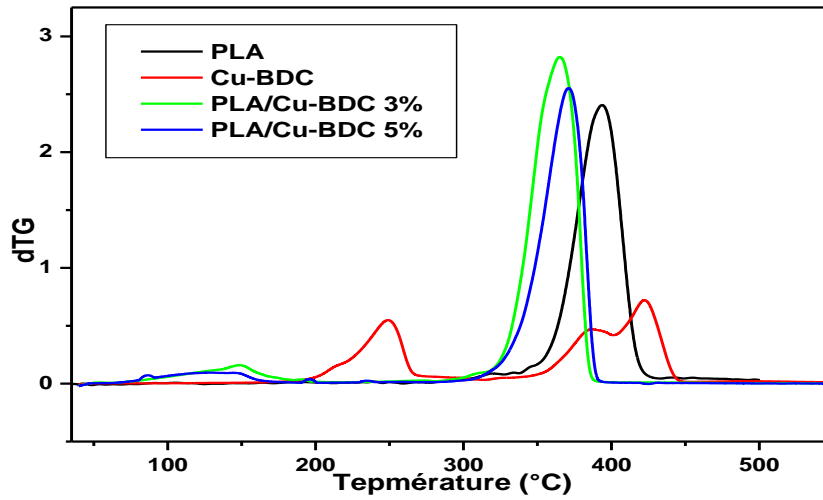
Comme illustré en figures III.14 et III.15, la courbe ATG du Cu-BDC pur indique une décomposition en deux étapes, entraînant respectivement une perte de masse de **20** et **40%**. Le premier palier (entre **190 –258 °C**) peut être attribué à l'évaporation d'espèces non volatiles comme le solvant DMF et les molécules d'eau adsorbées. Cette quantité de molécules non-volatile (DMF et eau) est piégée dans les pores du Cu-BDC pendant la période de la cristallisation et de lavage. Le deuxième palier qui se produit entre 352 et **436 °C** est attribué à la décomposition de Cu-BDC [20].

Le PLA se décompose selon un processus à une seule étape, avec une température de décomposition située vers **395°C**.

Les nanocomposites PLA/Cu-BDC montrent une décomposition en deux étapes. Il est à noter que la température de décomposition de tous les nanocomposites est inférieure à celles des deux constituants, donc le Cu-BDC peut être considéré comme un catalyseur de décomposition thermique pour le PLA [18-19-20].



**Figure III. 15:** Thermogrammes ATG du PLA vierge, du Cu-BDC et des nanocomposites PLA/ Cu-BDC contenant 3 et 5% de Cu-BDC.



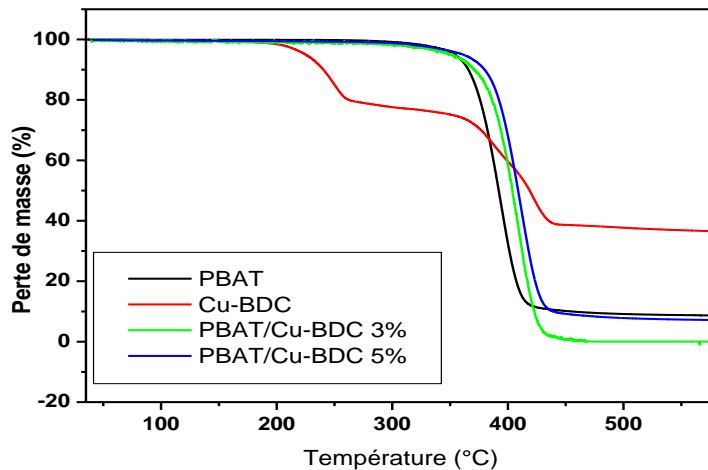
**Figure III. 16:** Thermogrammes dTG du PLA vierge, du Cu-BDC et des nanocomposites PLA/ Cu-BDC contenant 3 et 5% de Cu-BDC.



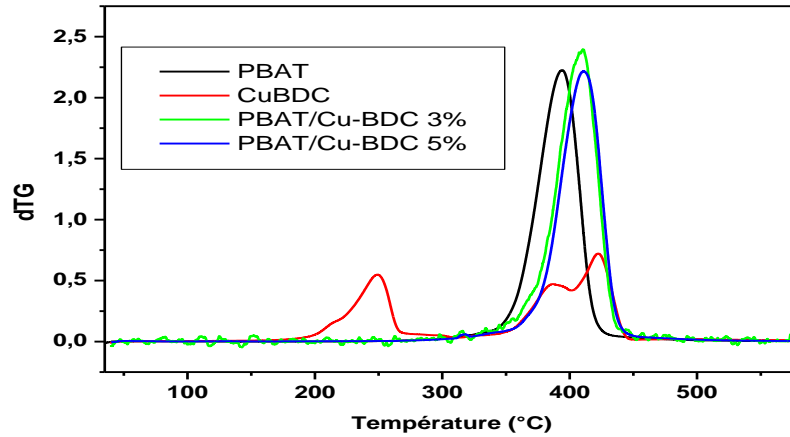
## II.2 Thermogrammes ATG du Cu-BDC, du PBAT et des nanocomposites PBAT/Cu-BDC

La courbe ATG du PBAT (Figures III.16 et III.17) montre que le polymère se décompose selon un processus à une seule étape, avec une température de décomposition située à environ 335°C.

Les nanocomposites PBAT/Cu-BDC contenant 3 et 5% de Cu-BDC montrent un processus de décomposition en deux étapes aussi : la 1<sup>ère</sup> étape de décomposition est attribuée à l'élimination de molécules d'eau et la 2<sup>ème</sup> étape de décomposition est celle de la structure à des températures de 355 et 368 °C respectivement.[1,20] Contrairement aux nanocomposites PLA/Cu-BDC, la température de décomposition des nano composites PBAT/Cu-BDC est supérieure à celle du PBAT est du Cu-BDC traduisant un effet de renfort du Cu-BDC pour le PBAT [18,19,21].



**Figure III. 17:** Thermogrammes ATG du PBAT vierge, du Cu-BDC et des nanocomposites PBAT/ Cu-BDC contenant 3 et 5% de Cu-BDC.



**Figure III. 18:** Thermogrammes dTG du PBAT vierge, du Cu-BDC et des nanocomposites PBAT/ Cu-BDC contenant 3 et 5% de Cu-BDC.

**Tableau III.1 :** Température de décomposition maximale de PLA et PBAT vierge, de MOFs Cu-BDC et nanocomposite de PBAT/ Cu-BDC et PLA/ Cu-BDC 3 et 5%

Composites	Température de décomposition maximale °C
Cu-BDC	425
PLA	395
PLA/Cu-BDC 3%	363
PLA/Cu-BDC 5%	369
PBAT	405
PBAT/Cu-BDC 3%	408
PBAT/Cu-BDC 5%	411

### III. 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 nanobiocomposites. Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) du film nanocomposite PBAT, et des nanocomposites PBAT/ Cu-BDC et PBAT/  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  avec des taux de Cu-BDC de 3 et 5 % ont été étudiés et sont résumés dans le tableau III.1.

Les résultats obtenus montrent clairement que la perméabilité de la matrice biodégradable PBAT aux vapeurs d'eau diminue considérablement en présence des nanocharges Cu-BDC et  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . La nature poreuse des nanocharges permettrait

de piéger les molécules d'eau provoquant ainsi la diminution de leur diffusion à travers le film.

Par ailleurs, on notera que l'effet de composition est plus prononcé dans le cas des nanocomposites chargés avec le Cu-BDC.

Dans le cas des nanocomposites à matrice PLA, l'introduction de  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  affecte faiblement la diffusion des vapeurs d'eau à travers les films, contrairement à la charge Cu-BDC qui provoque une diminution significative de la diffusion des vapeurs d'eau.

Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par ATG où la stabilité thermique est meilleure dans le cas des nanocomposites PBAT/Cu-BDC comparé au résultat des nanocomposites PLA/Cu-BDC. L'existence d'un chemin de diffusion plus long pour les vapeurs d'eau dans la matrice PBAT est le résultat de la bonne dispersion des nanocharges [4].

**Tableau III.2** : Perméabilité en (g/m.s.pa) aux vapeurs d'eau (PVE) du PBAT et des nanocomposites PBAT/Cu-BDC et PBAT/  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  .

	Masse Initiale (g)	Masse final(g)	$\Delta m(g)$	$\text{PVE} \cdot 10^{-10}$
PBAT	219.16	219.36	0.2	1.19
PBAT-Li 3%	216.08	216.8	0.72	0.5
PBAT-Li5%	217.85	217.81	0.04	0.33
PBAT-Cu-BDC 3%	228.00	228.05	0.05	0.15
PBAT/Cu5%	221.1	221.00	0.1	0.81

**Tableau III.3** : Perméabilité en (g/m.s.pa) aux vapeurs d'eau (PVE) du PLA et des nanocomposites PLA/Cu-BDC et PLA/  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  .

	Masse initiale (g)	Masse final (g)	$\Delta m(g)$	$\text{PVE} \cdot 10^{-10}$
PLA	222.94	222.96	0.02	1.96
PLA-Li3%	220.41	220.47	0.06	1.94
PLA-Li 5%	223.36	223.69	0.34	1.50
PLA-Cu3%	215.43	215.67	0.24	1.12
PLA-Cu5 %	217.48	217.59	0.11	0.43

## Références

- [1] XU, Wencong, LI, Gang, LI, Weigang, *et al.* Facile room temperature synthesis of metal-organic frameworks from newly synthesized copper/zinc hydroxide and their application in adsorptive desulfurization. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 44, p. 37530-37534.
- [2] Liang, Y., Huang, H., Kou, L., Li, F., Lu, J., & Cao, H. L. (2018). Synthesis of Metal-Organic Framework Materials by Reflux: A Faster and Greener Pathway to Achieve Super-Hydrophobicity and Photocatalytic Application. *Crystal Growth & Design*, 18(11), 6609-6616.
- [3] Habi, A., & Fahem, I. (2016). *Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles* (Doctoral dissertation, Université de Bejaia).
- [4] Xiu, CAO, Yu, SHI, Xiaowei, *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics, thermal degradation behavior and mechanical properties of poly (lactic acid)/MOF composites prepared by melt-blending methods. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 75, p. 71461-71471.
- [5] Habi, Abderrahmane, and Salima Adrar. *Etude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles: c30b et c15a*. Diss. Université de Bejaia, 2013.
- [6] Salama, R. S., El-Hakam, S. A., Samra, S. E., El-Dafrawy, S. M., & Ahmed, 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, 195-207.
- [7] GUO, Ziwei, HE, Yuanqin, ZHANG, Daxu, *et al.* Quasi Solid-state Electrolytes of Li<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> Metal-organic Frameworks for Lithium Metal Battery. *Electroanalysis*, 2022.
- [8] Bagheri, A. R., & Ghaedi, M. (2020). Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5218-5228
- [9] 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)).
- [10] Zhang, M., Shi, X., Dai, X., Huo, C., Xie, J., Li, X., & Wang, X. (2018). Improving the crystallization and fire resistance of poly (lactic acid) with nano-ZIF-8@ GO. *Journal of materials science*, 53(9), 7083-7093.
- [11] Arjmandi, R., Hassan, A., Eichhorn, S. J., Mohamad Haafiz, M. K., Zakaria, Z., & Tanjung, F. A. (2015). Enhanced ductility and tensile properties of hybrid montmorillonite/cellulose nanowhiskers reinforced polylactic acid nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 50(8), 3118-3130.

- [12] ZHANG, Mi, SHI, Xiaowei, DAI, Xiu, *et al.* Improving the crystallization and fire resistance of poly (lactic acid) with nano-ZIF-8@ GO. *Journal of materials science*, 2018, vol. 53, no 9, p. 7083-7093.
- [13] Chieng, Poly. "Poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets." 93.
- [14] DAI, Xiu, LI, Xu, ZHANG, Mi, *et al.* Zeolitic imidazole framework/graphene oxide hybrid functionalized poly (lactic acid) electrospun membranes: a promising environmentally friendly water treatment material. *ACS omega*, 2018, vol. 3, no 6, p. 6860-6866.
- [15] Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2012). 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.
- [16] Dil, E.J. and B.D. Favis, Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer*, 2015. 76: p. 295-306.
- [17] DAI, Xiu, CAO, Yu, SHI, Xiaowei, *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics, thermal degradation behavior and mechanical properties of poly (lactic acid)/MOF composites prepared by melt-blending methods. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 75, p. 71461-71471.
- [18] Siyamak, S., Ibrahim, N. A., Abdolmohammadi, S., Yunus, W. M. Z. W., & Rahman, M. Z. A. (2012). Effect of fiber esterification on fundamental properties of oil palm empty fruit bunch fiber/poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. *International journal of molecular sciences*, 13(2), 1327-1346.
- [19] DAI, Xiu, CAO, Yu, SHI, Xiaowei, *et al.* The PLA/ZIF-8 nanocomposite membranes: the diameter and surface roughness adjustment by ZIF-8 nanoparticles, high wettability, improved mechanical property, and efficient oil/water separation. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, vol. 3, no 24, p. 1600725.
- [20] LOU, Xiaobing, HU, Huiping, LI, Chao, *et al.* Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 89, p. 86126-86130.
- [21] DAI, Xiu, LI, Xu, ZHANG, Mi, *et al.* Zeolitic imidazole framework/graphene oxide hybrid functionalized poly (lactic acid) electrospun membranes: a promising environmentally friendly water treatment material. *ACS omega*, 2018, vol. 3, no 6, p. 6860-6866.

## Conclusion et perspective

Ce travail a permis l'élaboration des nanocomposites binaires PBAT/ nanocharge et PLA/nanochagre (Cu-BDC et  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) à différentes proportions (3 et 5% en masse) avec mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution puis de les caractériser par différentes techniques telles que DRX, IR-TF, ATG/DTG et perméabilité à la vapeur d'eau (PVE).

La diffraction des rayons X a montré que dans les systèmes (binaires), les MOFs Cu-BDC et  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  présentent une bonne dispersion dans les polymères PLA et PBAT.

Les résultats d'analyse IFTR ont mis en évidence la présence d'interactions entre les nanocharges et les polymères PBAT et PLA traduisant leur bonne compatibilité ;

L'analyse thermogravimétrique ATG a montré que Cu-BDC augmente la résistance thermique de PBAT;

Les tests de perméabilité aux vapeurs d'eau sont encourageants et suggèrent que les nanocomposites PLA/MOFs et PBAT/MOFs peuvent être utilisés dans l'emballage alimentaire.

# *Résumé*

Dans le cadre de ce manuscrit nous nous sommes intéressés à l'étude structurelle, des propriétés thermiques et des propriétés barrières des nanocomposites PLA/MOF et PBAT/MOF. A cet effet, les différents nanocomposites étudiés (PLA/MOF, PBAT/MOF) ont été préparés en solution. Deux charges différentes Cu-BDC et  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ont été utilisées dans la préparation des nanocomposites. Les propriétés thermiques des matériaux résultants ont été examinées par analyse thermogravimétrique (ATG), les propriétés structurelles ont été examinées par la spectroscopie infra-rouge (IRTF) et diffraction des rayons X (DRX) et les propriétés barrières par les tests de perméabilité aux vapeurs d'eau. La diffraction des rayons X a montré que la présence du MOF dans les nanocomposites augmente la cristallinité. La stabilité thermique des nanocomposites PBAT/Cu-BDC A été améliorée.

## **Abstract**

In this manuscript we have studied the structural, thermal and barrier properties of PLA/MOF and PBAT/MOF nanocomposites. For this purpose, the different nanocomposites studied (PLA/MOF, PBAT/MOF) were prepared in solution. Two different fillers Cu-BDC and  $\text{Li}_2\text{Sn}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  were used in the preparation of the nanocomposites. The thermal properties of the resulting materials were examined by thermogravimetric analysis (TGA), the structural properties were examined by infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) and the barrier properties by water vapor permeability test. X-ray diffraction showed that the presence of MOF in the nanocomposites increased the crystallinity and the thermal stability of PBAT/Cu-BDC nanocomposites was improved.