

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Présenté par :

Boukaria Sarah

Boularas Lylia

Thème :

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

Soutenu le 28 /09 /2022

Devant le jury composé de

Nom et prénom	Grade		
Rouba Nabila	MCB	Université de Bejaia	Président
Kerakra Samia	MCB	Université de Bejaia	Examinatrice
BouakazBoubekeurSeddik	MCB	Université de Bejaia	Examineur
Habi Abderrahmane	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
BouiderBadiaa	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'il nous a apporté tout au long de ce mémoire.

Un grand merci à notre Co-promotrice **M^{elle}Badiaa BOUIDER** pour ses conseils et d'être toujours présente pour nous.

Nous tenons à remercier les enseignants **BOUAKAZ Boubkeur Seddik** et **KERAKRA Samia** qui nous ont honorés en acceptant d'être examinateurs et madame **ROUBA Nabilade** nous faire l'honneur de présider ce jury.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux organiques (LMO), et nous remercions le Laboratoire de L'USTHB qui nous a permis d'utiliser leurs appareillages pour effectuer l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Remerciements chaleureux à monsieur le directeur du plateau technique des analyses physico-chimique de l'université Bejaia (PTAPC) qui nous a permis de faire les analyses de la spectroscopie infra-rouge (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX), et toute l'équipe du plateau plus précisément **Mr DJERMOUNE Atmane**.

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 soutenus tout au long de ce travail. A tous Nous disons Merci.

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à :

- **Nos chers parents** : Qui n'ont jamais cessé de nous encourager et nous conseiller. ils nous ont beaucoup aidé tout au long de notre chemin, grâce à leur amour ; leur dévouement, leur compréhension et leur patience sans jamais nous quitter des yeux ni baisser les bras et leur soutien moral et matériel, on ne saurait jamais traduire ce qu'on ressent vraiment envers eux.
 - **Nos frères et sœurs** : Pour leur indulgence en notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à leur égard.
 - **Nos amis et collègues** : Pour leur compagnie et bon moments passés ensemble (Chafia.Z, Cherifa.S., Lyes, Lounis, Yacine, Lamine....).
-

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I Polymères biodégradable	
I.1 Définition	6
I.2 Classifications des polymères biodégradables	6
I.3 Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable.....	7
I.4 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles.....	7
I.5 Propriétés et applications des polymères biodégradables :	8
II Poly (acide lactique) (PLA)	9
II.1 Synthèse du poly(acide lactique)	9
II.2 Propriété du poly(acide lactique)	10
II.3 Application du poly (acide lactique).....	10
III Poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT)	11
III.1 Synthèse du PBAT.....	11
III.2 Propriétés générales du PBAT	12
III.3 Domaines d'applications du PBAT	13
IV. Métal Organic Frameworks.....	14
IV.1 Propriétés du MOF	15
IV.2 Synthèse des MOF :	15
IV.3 Structure et caractéristiques générales.....	16
IV.4 Les applications de MOFs	20
V. Nanocomposites	22
V.1 Définition des nanocomposites.....	22
V.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice.....	22
V.4 Types des nanocomposites :	24
V.5 Méthodes de préparation des nanocomposites.....	24
V.6 Propriétés des nanocomposites	26
V.7 Applications des nanocomposites	26
Références	27
Chapitre II : partie expérimentale	
I.Matériaux utilisés.....	31
Polymères	31
II.Synthèse des MOFs	31
2.1 Synthèse MOF-2	31

III. Préparation des nanocomposites	33
VI.1. Techniques de caractérisations	34
VI.1.1. Propriétés morphologiques et structurales	34
VI.1.1.1. Diffraction des rayons X.....	34
VI.1.1.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR).....	34
VI.1.2. Propriétés thermiques	35
VI.1.2.1. Analyse thermogravimétrique.....	35
VI.1.3. Propriétés barrières	35
VI.1.3.1. Test de perméabilité à la vapeur d'eau.....	35
Références.....	37

Chapitre III : Resultats et discussion

<u>I</u> .Spectroscopie infra-rouge FTIR	39
<u>II</u> .Diffraction des rayons X	47
<u>III</u> .Analyse thermogravimétrique (ATG).....	55
<u>IV</u> .Propriété barrière	57
<u>IV.1</u> Test de perméabilité à l'eau	57
Références.....	60
Conclusion	61

Liste des abréviations

A° : Angstrom

ATG : Analyse thermogravimétrique

CaCl₂ : Chlorure de calcium

CH₄ : Méthane

CO₂ : Dioxide de carbone

DMF : N,N-Diméthylformamide

DRX : Diffraction des rayons-X

FeSO₄·7H₂O : Sulfate de fer (II)

FTIR : Spectroscopie infra-rouge

GPa : Giga Pascal

H₂BDC : Acide téréphtalique

H₂O : Eau

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

MMC's : Composites à matrice métallique

MOF's : Métal Organic Frameworks

MPa : Mega Pascal

NaOH : Hydroxyde de sodium

PBAT : Poly (butylène adipate-co-téréphtalates)

PLA : Poly (acide) lactique

Tg : Transition vitreuse

Liste des tableaux

Tableau .I.01 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues.....	08
Tableau .I.02 : propriétés du PLA	10
Tableau .I.03 :Propriétés physiques et mécaniques du PBAT.....	12
Tableau .II : Principales propriétés des polymères PLA et PBAT.....	31
Tableau III.01 : Nanocomposites PBAT/MOF-2 et PBAT/Fe-BDC.....	55
Tableau .III.02 : Nanocomposites PLA/MOF-2 et PLA/Fe-BDC.....	56
Tableau IV.1 : les températures de décompositions maximale de PLA et PBAT vierge, du MOF-2 et des nanocomposites de PBAT/MOF-2 et PLA/MOF-2 3 et 5%.....	55
Tableau IV.2 : Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PLA/MOF-2 et PLA/Fe-BDC.....	56
Tableau IV.3 : Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PLA/MOF-2 et PLA/Fe-BDC.....	57

Liste des figures

Figure. I. 01 : Classification des polymères biodégradables.....	07
Figure. I. 02 : Formule chimique semi développée du PLA.....	09
Figure .I.03 : Représentation des deux stéréo-isomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.....	09
Figure .I.04 : formule chimique semi développée du PBAT.	11
Figure .I.05 : Structure des monomères : a) acide adipique, b) acide téréphtalique, c) 1,4-butenediol.....	12
Figure .I.06 : Exemples d'applications pour le PBAT.....	13
Figure.I.07 : Structure montrant comment le nœud inorganique et le ligand organique se rejoignent pour former une charpente organométallique.....	14
Figure .I.08 : Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges).....	16
Figure .I.09 : Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).	17
Figure .I.10 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.....	19
Figure .I.11 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme.....	22
Figure .I.12 : Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.....	24
Figure .I.13 : Elaboration de nanocomposites par voie directe en solution.....	25
Figure .I. 14 :Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.....	25
Figure .II.1 : MOF-2 avant et après broyage.....	32
Figure .II. 02 : Fe-BDC avant et après broyage.....	33
Figure .II.03 : photos montrant les étapes de Préparation des nanocomposites.....	33
Figure .II.04 : Photos du diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical.....	34
Figure .II.05 : Image d'un spectromètre Thermo scientifique.....	35
Figure .II.06 : Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite, Polymère pur (a) et polymère chargé (b).....	37
Figure .III.01 : Spectre IRTF MOF-2.....	40
Figure .III.02 : Spectre IRTF PBAT vierge.....	40

Figure .III.03 : Spectre IRTF des nanocomposites PBAT/MOF-2.....	41
Figure .III.04 : Spectre IRTF Fe-BDC.....	42
Figure .III.05 : Spectre IRTF des nanocomposites PBAT/Fe-BDC.....	43
Figure .III.06 : Spectre IRTF PLA vierge.....	44
Figure .III.07 : Spectre IRTF des nanocomposites PLA/Fe-BDC.....	45
Figure .III. 08 : Spectre IRTF des nanocomposites PLA/MOF-2.....	46
Figure .III. 09 : Spectre DRX Fe-BDC	47
Figure .III.10: Spectre DRX MOF-2.....	48
Figure .III.11 : Spectre DRX PLA.....	48
Figure .III.12 : Diffractogramme des nanocomposites DRX PLA/MOF-2.....	49
Figure .III.13 : Diffractogramme des nanocomposites DRX PLA/Fe-BDC.....	49
Figure .III.14 : Spectre DRX PBAT.....	50
Figure .III.15: Diffractogramme des nanocomposites DRX PBAT/MOF-2.....	51
Figure .III.16 : Diffractogramme des nanocomposites DRX PBAT/Fe-BDC.....	51
Figure .III. 17 :Thermogrammes a) ATG,b) dTG des nano-composites à base de PLA charger MOF-2.....	53
Figure .III.18: Thermogrammes a) ATG,b) dTG des nano-composites à base de PBAT charger MOF-2.....	54

Introduction
générale

Introduction générale

Les matières plastiques sont omniprésentes dans notre société moderne. Dotées de propriétés adaptables et de la possibilité d'être moulées dans presque toutes les formes, elles sont utilisées quotidiennement dans divers segments industriels. Cependant, leur utilisation croissante et leur élimination irréfléchie ont suscité de graves préoccupations environnementales. Dans ce contexte, les polymères biodégradables ont attiré une attention particulière car ils peuvent être dégradés biologiquement et peuvent donc être considérés comme des matériaux respectueux de l'environnement [1].

Les polymères biodégradables sont disponibles à partir de sources naturelles et synthétiques. Leur réactivité chimique est généralement régie par des groupes fonctionnels ester, amide et éther. L'acide polylactique (PLA) est l'un des polymères biodégradables les plus étudiés. Il s'agit d'un polyester aliphatique thermoplastique, la biodégradation et les propriétés du PLA ont favorisé ses applications commerciales, par exemple dans les emballages alimentaires, les bouteilles, et les pièces automobiles. Bien que le PLA tende à avoir un module et une résistance à la traction élevés, il ne peut pas être utilisé pour des applications nécessitant une forte déformation jusqu'à la rupture en raison de son caractère fragile et de son faible allongement à la rupture [2].

Le poly (butyrateadipate-co-téréphtalate) (PBAT) est un polyester synthétique mais biodégradable qui est composé d'acide adipique et de butanediol comme unités aliphatiques et d'acide téréphtalique comme unités aromatiques. Dans ce copolymère, le monomère aromatique contribue à une bonne stabilité thermique et à de bonnes propriétés mécaniques, le monomère aliphatique apporte la flexibilité et une bonne biodégradabilité.[2]

Les matériaux organométalliques (MOFs) ont été largement utilisés pour l'adsorption, la catalyse et les dispositifs optoélectroniques en raison de leur grande surface spécifique, de leur porosité élevée et d'autres excellentes propriétés. Ces matériaux ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Les MOFs sont formés par l'auto-assemblage d'ions métalliques ou de clusters métalliques et de ligands organiques, et sont généralement formés par des méthodes solvothermiques dans des conditions douces dans lesquelles le processus de préparation est économique et largement utilisé. Ces matériaux ont une grande activité pour catalyser l'oxydation des alcanes, des oléfines, des alcools et du CO, en plus, les MOFs fournissent un grand nombre de sites actifs uniformément dispersés pour les métaux de

transition, qui peuvent générer des oxydes métalliques in situ pendant la combustion des propergols et favoriser la combustion [3].

La majorité des industries de l'emballage utilisent aujourd'hui des polymères dérivés du pétrole tels que le polyéthylène (PE), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS) [4]. L'une des principales préoccupations concernant ces matériaux est qu'ils ne sont pas renouvelables. Ce problème a poussé les entreprises de fabrication à trouver des polymères alternatifs biosourcés comme le PLA et fossile comme le PBAT ; cependant, leur nature fragile l'empêche d'avoir une application commerciale souhaitée pour les emballages [5]. De nombreux chercheurs tentent de combiner de nanocharges comme la montmorillonite, l'oxyde du graphène et les MOF's avec le PLA et le PBAT afin de rendre ces polymères performants.

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

- ✓ **Le premier chapitre** présente une étude bibliographique portant le polylactide (PLA), le poly(butylène adipate-co-téréphtalates) (PBAT) et les Métal Organic Frameworks (MOF's). Dans un premier temps, une description générale des deux polymères biodégradables principaux de l'étude est donnée.

Par la suite un état d'art sur les nanocomposites à matrice polymère (PLA),(PBAT) est présenté. Enfin, des éléments nécessaires à la compréhension des polymères avec leurs nanocomposites sont fournis.

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

Premièrement, les principales caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés sont présentées. Deuxièmement, une description du procédé de mélange employé pour l'élaboration des différents matériaux étudiés est donnée. En suite, les techniques de caractérisation utilisées au cours de l'étude sont citées.

- ✓ **Le troisième chapitre** est dédié à l'étude des effets sur les propriétés structurales, les propriétés thermiques et barrières de la matrice biodégradable poly (butylène adipate-téréphtalate) et polylactide (PLA) .

L'état de dispersion de ces nanocharges dans les matrices PBAT et PLA et la structure des nanocomposites résultant ont été évaluées par la spectroscopie infra-rouge (FTIR), diffraction des rayons-X (DRX). La stabilité thermique et la perméabilité à la vapeur d'eau ont été mesurées par analyse thermogravimétrique (TGA) et des tests de perméabilité à la vapeur d'eau, respectivement.

Référence bibliographique

[1] Yu, L. (2009). *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. John Wiley & Sons.

[2] França, D. C., Almeida, T. G., Abels, G., Canedo, E. L., Carvalho, L. H., Wellen, R. M., & Koschek, K. (2019). Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. *Journal of Natural Fibers*, 16(7), 933-943

[3] Dao fei , CHEN, Yongwei , LI, Yujie, et al. Efficient mechanochemical synthesis of MOF-5 for linear alkanes adsorption. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(7), 2030-2036.

[4] Weber, C. J., Haugaard, V., Festersen, R., & Bertelsen, G. (2002). Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Additives & Contaminants*, 19(S1), 172-177.

[5] Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresourcetechnology*, 101(22), 8493-8501.

Revue

bibliographique

I. Polymères biodégradables

I.1 Définition

Selon American Society for Testing and Matériel (société américaine pour les essais et les matériaux), un plastique dégradable est conçu pour subir un changement important dans sa structure chimique sous des conditions environnementales résultant en une perte de certaines propriétés qui peuvent varier telles que mesurées par des essais normalisés appropriés [1].

Les polymères biodégradables sont des polymères qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, des composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un polymère se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [2].

I.2 Classifications des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables constituent un domaine à part entière, en expansion. Un grand nombre de ces polymères sont synthétisés ou formés dans la nature lors du cycle de croissance de tous les organismes. Certains micro-organismes et enzymes capables de les dégrader ont été identifiés. Selon le processus de synthèse, différents groupes ou types de polymères biodégradables ont été classifiés ; **la figure I.1** montre une proposition de classification [3]. On y dénombre quatre catégories différentes dont seules les trois premières catégories (a à c) sont obtenues à partir de ressources renouvelables :

- a- Les polymères issus directement du fractionnement de la biomasse** tels que les polymères d'agro ressources ou agro-polymères (l'amidon, la cellulose et les protéines par exemple) et leurs dérivés.
- b- Les polymères obtenus par production microbienne ou fermentation.**
- c- Les polymères synthétisés par voie conventionnelle et dont les monomères sont obtenus à partir d'agroressources et/ou par biotechnologie** (le poly (acide lactique) par exemple).
- d- Les polymères obtenus de façon classique à partir de ressources fossiles** (la polycaprolactone par exemple). La tendance au niveau industriel est toutefois de remplacer la source de ces polymères par des matériaux biosourcés [3].

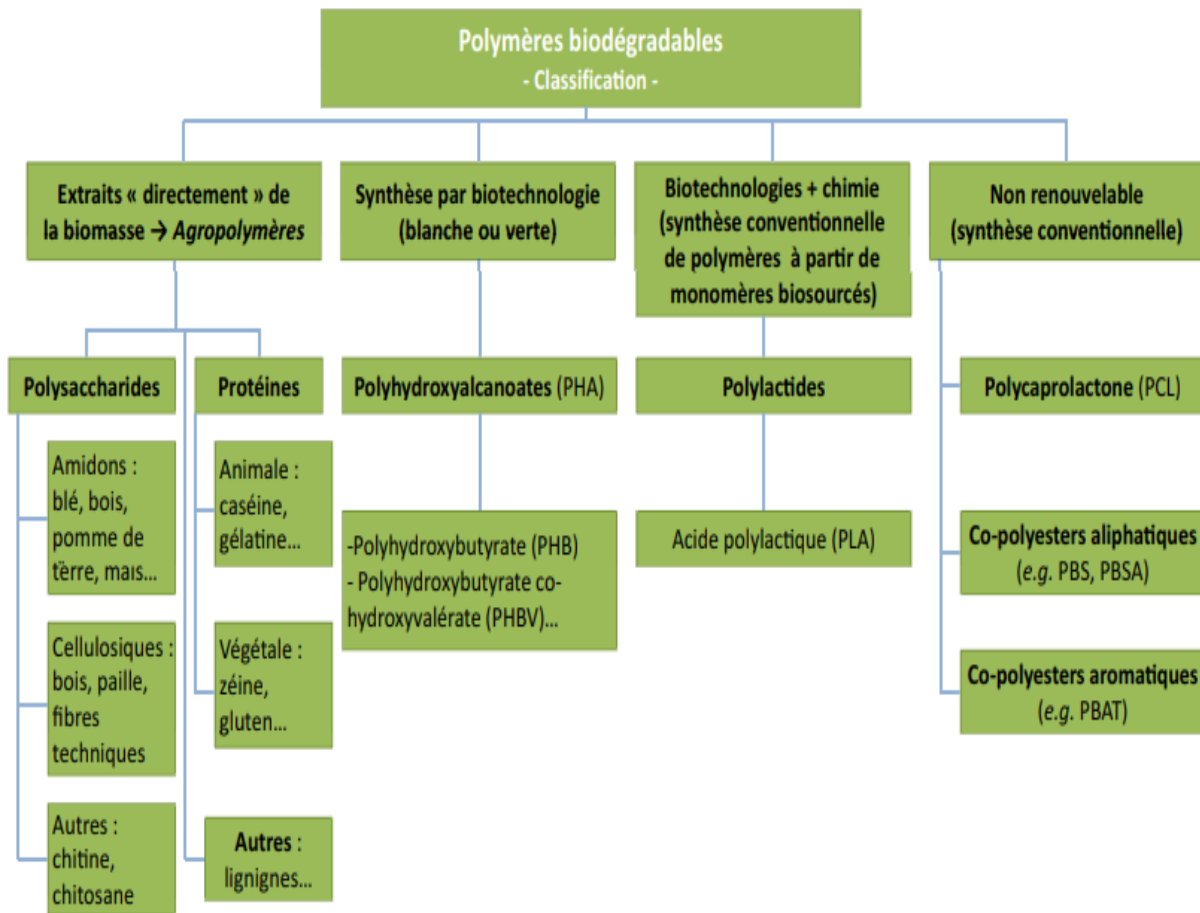


Figure.I.1 : Classification des polymères biodégradables. [4]

I.3 Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci. On distingue généralement trois grandes familles de composés : des polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques (en général non issus de la pétrochimie). [5]

I.4 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés des matériaux polymères conventionnels (ex : PVC, PET...) et la propriété d'être dégradés par les microorganismes. Parmi une large gamme de ces produits, on cite le PBAT qui va être utilisé dans cette étude [6].

I.5 Propriétés et applications des polymères biodégradables :

Tableau .I. 1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues. [7]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

II. Poly (acide lactique) (PLA)

Bien que la synthèse du PLA ait été réalisée pour la première fois au début du XIX^e siècle, son utilisation était limitée à quelques applications dans le domaine biomédical en raison de ses coûts de production élevés. Le PLA est devenu le premier polyester dérivé de ressources renouvelables avec une disponibilité commerciale importante et des applications potentielles. L'acide polylactique est utilisé dans l'industrie alimentaire pour des emballages de denrées sensibles telles que les œufs et dans l'industrie pharmaceutique pour certains comprimés [8].

Le poly(acide lactique) ou polylactide appartient à la famille des polyesters aliphatiques et est généralement synthétisé à partir d'acides α -hydroxy[9]. La structure moléculaire du PLA est présentée dans la **figure I.2**

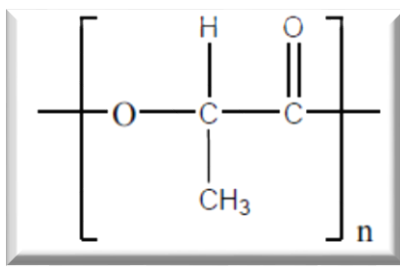


Figure. I.2 : Formule chimique semi développée du PLA [10]

II.1 Synthèse du poly(acide lactique)

Le PLA peut être obtenu à partir de diverses ressources renouvelables telles que le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique, puis en acide lactique par fermentation. L'acide lactique obtenu sert de monomère à la polymérisation qui conduit au PLA. Il existe deux stéréo-isomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [11].

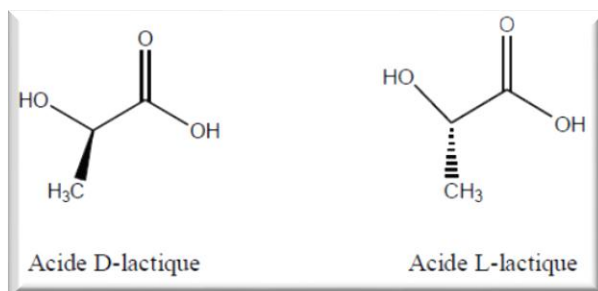


Figure .I.3 : Représentation des deux stéréo-isomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique. [11]

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

Deux méthodes de synthèse sont utilisées pour la fabrication du PLA industriellement, **la polycondensation directe** et **la polymérisation par ouverture de cycle du lactide**. Les polymères issus de la synthèse par polycondensation directe sont communément appelés poly(acide lactique), tandis que ceux dérivant de la synthèse par ouverture du cycle seront dénommés polylactides, afin de préciser le mode de synthèse. Néanmoins, la terminologie PLA commune aux deux modes de synthèse est la plus utilisée[12].

II.2 Propriétés du poly(acide lactique)

Tableau .I.2 : propriétés du PLA [13]

Nom	PLA
Densité (g/cm ³)	1,25
Point de fusion (°C)	~150-180
Tg (°C)	~60
Cristallinité (%)	20-35
Module (GPa)	~3
Résistance en traction (MPa)	50-70
Biodégradation (%)	100

II.3 Applications du poly (acide lactique)

3.1 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]

3.2 Application en emballage :

- Gobelets jetables.
- Couverts et vaisselle jetables.
- Rapiers et pots
- Bouteilles d'eau et de lait [14]

III. Poly (butylèneadipate-co-téréphtalate) (PBAT)

La plupart des polyesters sont aliphatiques, ce qui les aide à être dégradés par les micro-organismes, tandis que les polyesters aromatiques résistent à cette dégradation. Cependant, les propriétés d'usage des polyesters aliphatiques sont inférieures à celles des polyesters aromatiques.

L'équipe de recherche du Dr. Muller a eu l'idée de synthétiser des monomères aliphatiques et aromatiques pour combiner les bonnes propriétés des polyesters aromatiques avec les propriétés dégradables des polyesters aliphatiques, et a par la suite synthétisé plusieurs copolymères aliphatiques-aromatiques. Parmi eux, le copolymère le poly(butylène adipate)-co-(butylène téréphtalate) a été commercialisé pour la première fois en 1998 et nommé Ecoflex® par BASF[15]. Sa structure chimique est représentée par la formule suivante :

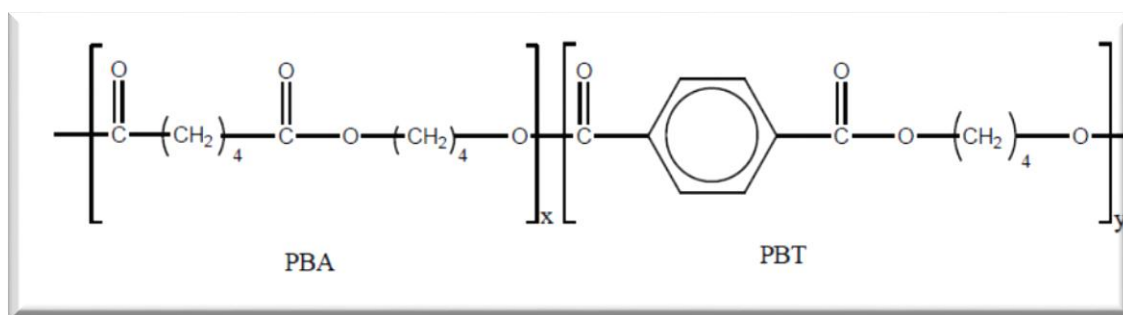


Figure.I.4 : formule chimique semi développée du PBAT. [15]

III.1 Synthèse du PBAT

Le PBAT est synthétisé par la polycondensation du butanediol 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). [16]

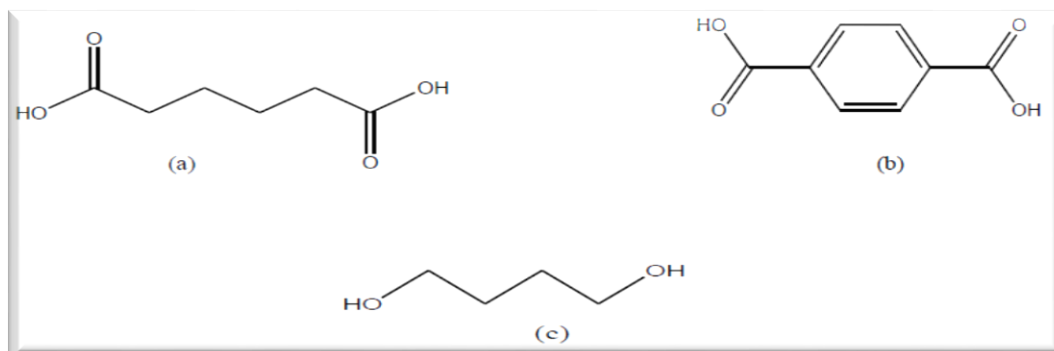


Figure.I.5: Structure des monomères : a) acide adipique, b) acide téréphtalique, c) 1,4- butanediol.

[16]

III.2 Propriétés générales du PBAT

Le PBAT est un co-polymère semi-cristallin. Il possède des propriétés mécaniques très proches de celles du polyéthylène de faible densité. Cependant, Il est plus flexible et il a une élongation à la rupture plus élevée comparé aux autres polyesters biodégradables. [17]

Le **tableau rassemble** quelques propriétés physiques et mécaniques du PBAT.

Tableau .I. 3 : Propriétés physiques et mécaniques du PBAT/[17]

Densité (g/cm ³)	1,21
Point de fusion (°C)	~122
Tg (°C)	~-26
Cristallinité (%)	20-35
Module (MPa)	~52
Elongation à la rupture (%)	>500
Contrainte à la rupture (MPa)	~9
Biodégradation (%)	100
Perméabilité à l'eau à 25°C (g/m ² /jour)	550
Tension de surface (g) (mN/m)	53

III.3 Domaines d'applications du 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.[18]



Figure J.06: 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.

IV. Metal Organic Frameworks

Récemment, il y a eu une plus grande poussée pour l'utilisation des MOF en raison de leur plus grande facilité de synthèse, de leurs plus grandes surfaces et fonctionnalités que les technologies susmentionnées. Les MOF sont des réseaux cristallins de ligands organiques (ions qui se lient à l'atome métallique central) qui sont maintenus ensemble par des nœuds d'ions métalliques. Cette combinaison de métaux de transition coordonnés par les liaisons organiques crée une structure poreuse à une, deux et même trois dimensions. . La coordination qui maintient les métaux et les liaisons de ligands ensemble provient du polymère coordonné. Ce terme a été inventé par John Bailar Jr. en 1964 lors de ses travaux sur les réseaux de fer(II)/(III) et les ligands cyanure. Il a remarqué que les ligands étaient capables de se connecter au centre des atomes métalliques, ce qui permettait à la structure polymère de se développer. Le terme « cadre organique métallique » n'a pas été conçu avant d'être utilisé pour la première fois en 1995 par Yaghi concernant son travail avec $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_1.5](\text{NO}_3)$. Il a notamment tenu à dissiper la confusion entre le MOF et le polymère de coordination, à savoir que le MOF est plus approprié pour les réseaux qui créent des structures tridimensionnelles plutôt que des structures unidimensionnelles ou bidimensionnelles.

Le premier MOF qui a commencé à prendre de l'ampleur dans la communauté scientifique était le MOF-5 (Figure I.7). Il s'agit d'une structure de charpente cubique avec des liaisons Zn_4O et des entretoises de benzène-1,4-dicarboxylate. Le MOF-5 était une découverte importante car il était capable de conserver sa cristallinité après avoir été chauffé à 300°C pendant 24 heures et avait une surface de $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ (la plus grande à son époque). [19]

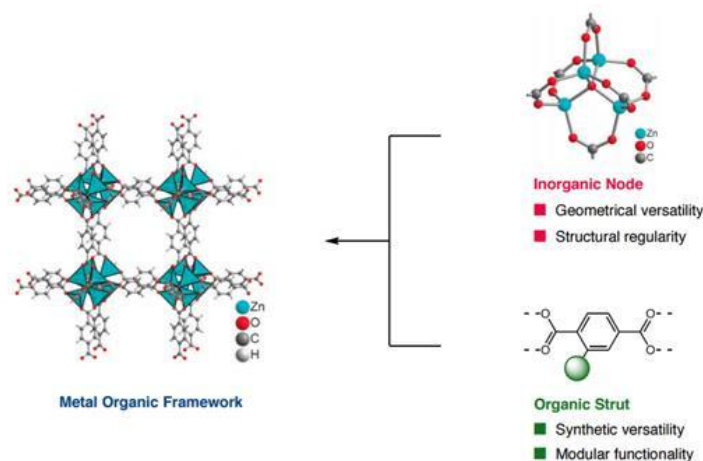


Figure.I.7: Structure montrant comment le nœud inorganique et le ligand organique se rejoignent pour former une charpente organométallique. [20]

IV.1 Propriétés des MOFs

Les MOFs sont de plus en plus recherchés et étudiés en raison de leurs propriétés, principalement leur faible densité. Les MOFs sont des matériaux de faible densité car ils sont très poreux, tout en ayant une grande stabilité structurelle. Ils présentent des surfaces plus importantes par rapport à leur taille, ce qui signifie qu'il n'y a pas de perte de capacité de stockage. Les MOFs ont une grande stabilité thermique, des parois de pores stables, une porosité contrôlée, une affinité pour des molécules spécifiques et une structure flexible. Ils n'ont pas de charge, ce qui élimine le besoin de contre-ions équilibrant la charge dans les pores, et des groupes fonctionnels peuvent être ajoutés à la structure à travers des ligands, qui sont accessibles aux molécules de parties extérieures. Contrairement aux zéolites, les MOF n'ont pas de parois qui empêchent la diffusion d'autres avec lesquelles ils se mélangent. L'affinité des MOFs pour certaines molécules permet de les adapter à la séparation des gaz. Cette affinité est due au fait que les pores du MOF sont garnis à la fois de constituants hydrophobes dans le squelette du ligand et de constituants hydrophiles dans les clusters métalliques, ce qui augmente leurs propriétés de sorption.[21]

IV.2 Synthèse des MOFs

La méthode originale de synthèse des MOFs (MOF-5, en particulier) consistait à diffuser de la triéthylamine dans une solution de zinc(II), de nitrate, d'acide benzène-1,4-dicarboxylique et de peroxyde d'hydrogène dans du N,N'-diméthylformamide (DMF). Il existe désormais un moyen plus généralisé de synthétiser le MOF-5. Au lieu de diffuser tout ensemble, l'accent est mis sur la réaction du zinc(II) hydraté avec des acides carboxyliques aromatiques dans le N,N'-Diéthylformamide (DEF) dans des conditions solvothermiques.

À l'échelle industrielle, la production de Zn-MOF présente actuellement des inconvénients lorsqu'on essaie de synthétiser et de traiter les MOF en taille. Avec les MOF à base de zinc, comme le MOF-5, $Zn(NO_3)_2$ produit des concentrations élevées de nitrate, ce qui constitue un risque pour la sécurité. Les méthodes de synthèse électrochimiques nécessitent encore beaucoup d'électrodes métalliques sacrificielles. Cependant, avec les Al-MOFs, le DMF est remplacé par de l'eau. Au lieu d'utiliser un nitrate d'aluminium, on utilise un sulfate d'aluminium, ce qui élimine les concentrations élevées de nitrate l'un des principaux risques de la synthèse en masse du Zn-MOF. La cristallisation proprement dite a lieu dans un réacteur classique où un filtre-pressé est utilisé pour filtrer et laver le MOF. Il est ensuite séché à l'aide d'un séchoir à pulvérisation, ce qui permet de produire du Al-MOF.

Les particules de MOF peuvent apporter une stabilité structurale tridimensionnelle ainsi qu'une flexibilité à la matrice d'un matériau tout en maintenant sa porosité [22].

IV.3 Structure et caractéristiques générales

a) Architecture

Les MOFs pourraient être décrits de façon simple comme étant l'assemblage de deux types de constituants : les parties inorganiques (incluant les ions métalliques) et les parties organiques. Sur la figure I.8, on voit que ces deux entités se coordonnent pour former un réseau, laissant un vide à l'intérieur des cavités. Les ions métalliques ou clusters inorganiques (partie rouge) sont les sommets de ces réseaux. Il s'agit le plus souvent de métaux de transition ou de terres rares sous forme cationique. Les arêtes les reliant entre eux sont constituées de ligands organiques rigides (partie bleu), habituellement de type polydenté ce qui assure plus de stabilité au réseau. En effet, un ligand simple n'a qu'un ou deux points de liaison au métal alors qu'un ligand polydenté en a plusieurs, ce qui fait que si un des liens est défait momentanément, la présence des autres augmente la probabilité que ce lien se refasse, améliorant d'autant la stabilité du complexe métal-ligand. Les ligands les plus souvent rencontrés dans la littérature sont ceux où le lien est formé par l'oxygène ou l'azote, comme les carboxylates et les bipyridyls. Le développement de la chimie organique permet d'accroître constamment le nombre de ligands qu'il est possible d'utiliser, multipliant les nanoréseaux possibles. Récemment, des ligands métallo-organiques, aussi appelés métallo-ligands, ont même été utilisés pour construire des MOFs, accroissant ainsi le nombre de sites métalliques [23].

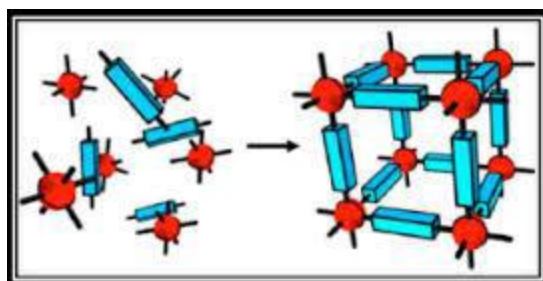


Figure .I.8: Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges) [24].

Le lien entre les métaux et les ligands est un lien de coordination, parfois additionné de liens hydrogène ou d'autres interactions. Dans le lien de coordination, le ligand cède de la densité électronique dans les orbitales vides de plus basse énergie de l'ion métallique. Celui-ci répond habituellement en rétro donnant de la densité électronique de ses couches de valence

dans les orbitales anti-liantes du ligand, renforçant ainsi le lien créé. Les réseaux formés peuvent avoir plusieurs architectures, dépendamment de la géométrie des couches de valence de l'ion et de la forme et la longueur des ligands. Les MOFs sont caractérisés par une cristallinité très élevée. Pour porter le nom de nanoréseaux, ils doivent répondre à trois critères: des liens forts, des ligands pouvant être modifiés par la synthèse organique et une géométrie bien définie [23].

b) Porosité

À l'intérieur de la gamme extrêmement large des matériaux poreux, on peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC [25].

- les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm;
- les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm;
- les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de “matériaux nanoporeux” regroupe les deux premières catégories (figure06).

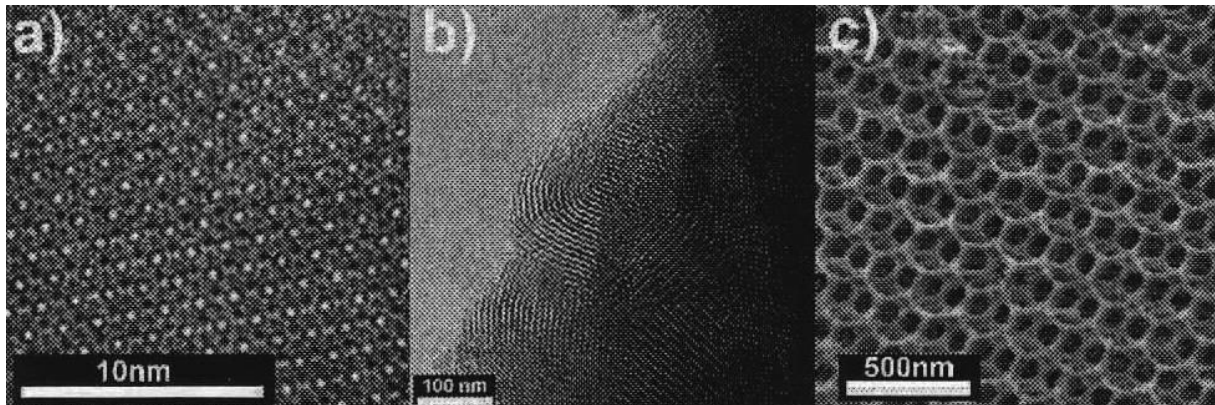


Figure I.9: Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).

Lorsque les MOFs sont synthétisés, leur cavité interne est inévitablement remplie de molécules de solvant, voire de réactifs de départ. Pour obtenir des réseaux microporeux, il faut donc libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide afin d'évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant trop faible pour supporter l'évacuation (première génération). Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOFs synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOFs assez de solidité pour résister au vide. Les

nanoréseaux microporeux ont été classés en quatre groupes selon leur structure poreuse. Les points, à 0 dimension, sont formés de cavités isolées les unes des autres, soit parce qu'elles n'ont pas de fenêtres, ou parce que celles-ci sont trop petites par rapport à la taille des invités qui voudraient y pénétrer. Les tunnels, à 1 dimension, sont fréquemment observés. Ils se présentent sous plusieurs formes et largeurs. Les réseaux en couches séparées par des piliers se retrouvent dans cette catégorie. Les couches, à 2 dimensions, ont rarement été observées comme pouvant échanger beaucoup d'invités.

Certaines démontrent par contre un espace intercalaire assez flexible. Les structures poreuses en 3 dimensions sont plutôt rares, à cause de l'instabilité intrinsèque due à leurs cavités souvent spacieuses. Cette grande porosité les rend intéressantes pour de nombreuses applications[25].

c) **Flexibilité**

Les nanoréseaux métallo-organiques de troisième génération ont la particularité d'exhiber une certaine flexibilité. Ils présentent une propension à adapter leur structure en fonction du type et de la géométrie de la molécule pénétrant à l'intérieur de leur cavité. Cette propriété qui semble entrer en contradiction avec la robustesse nécessaire pour maintenir le vide à l'intérieur des cavités est caractéristique des MOFs. La flexibilité se manifeste sous diverses formes : extension, rotation, respiration (figure I.10) . Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liens, des rotations de liens, des glissements, etc. Ces transformations changent la structure du réseau mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières : transformations cristal à amorphe ou cristal à cristal. La flexibilité du réseau est habituellement due à une réponse à l'inclusion d'un invité dans les cavités. D'un invité à l'autre, le réseau adapte sa structure à celle de l'invité. Il va sans dire que cette particularité est très intéressante pour des applications comme les capteurs. Durant l'adsorption, il se produit aussi parfois un processus de barrière, où le MOF passe de non-poreux à poreux par un changement de configuration. Ce processus se produit habituellement à une pression précise, appelée pression «barrière» ou pression d'ouverture, et donne lieu à une hystérésis en désorption. Cela ouvre la porte à des matériaux qui pourraient adsorber un gaz à haute pression pour ensuite le stocker à plus basse pression, car il serait emprisonné à l'intérieur des cavités. Les changements de conformation face à un stimulus physique, comme la lumière, la chaleur et les champs électrique ou magnétique, ont été rarement observés mais sont anticipés dans un futur proche [26].

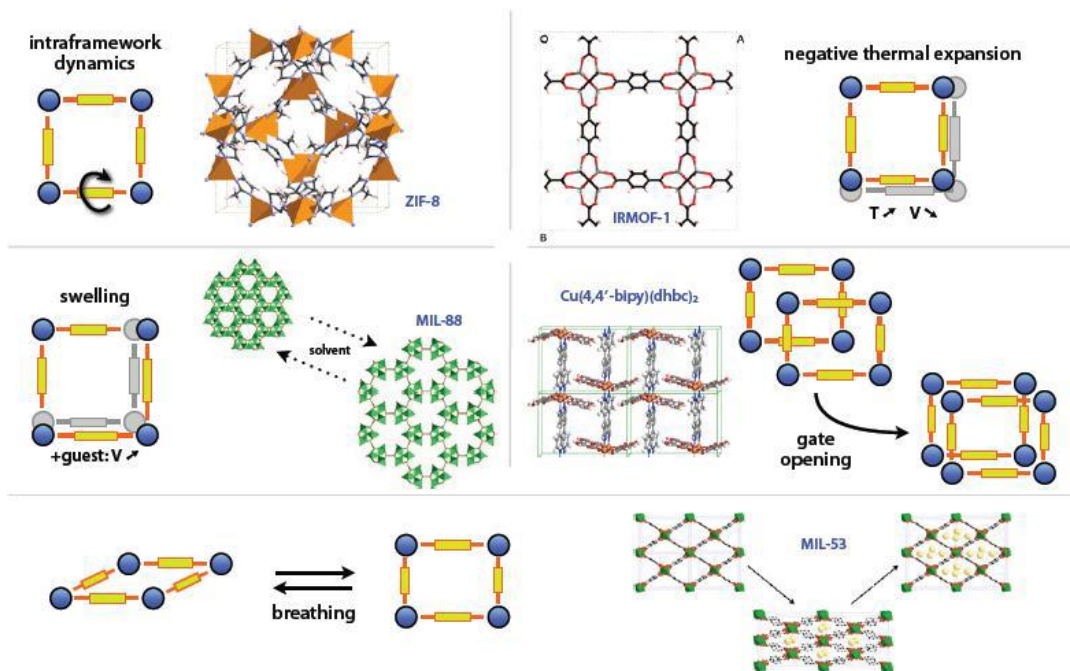


Figure I.10 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.[27]

d) Autres caractéristiques

Le design ciblé de structures ouvre la porte à plusieurs possibilités qui n'avaient pu être envisagées avec des matériaux plus conventionnels comme les charbons activés ou les zéolites. D'abord, il est possible de prévoir le positionnement de groupes fonctionnels spécifiques ou de sites insaturés sur les piliers des cavités. Les MOFs pourraient donc être synthétisés de façon à favoriser la catalyse de réactions industrielles ou à maximiser les interactions avec des molécules stockées. Par exemple, pour l'adsorption d'hydrogène, la présence à la fois de parties métalliques et organiques fait miroiter la possibilité de former des liens MOF-hydrogène plus forts que dans les charbons activés mais moins que dans les hydrures métalliques. Plusieurs MOFs chiraux ont été synthétisés afin de remplir des fonctions de séparation ou de catalyse énantio-sélective. Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers d'autres applications qui semblaient jusque-là hors de portée, comme le design d'«enzymes artificielles» ou la nano-ingénierie, où les cavités des MOFs serviraient de moules [28].

IV.4 Les applications de MOFs

Depuis les vingt dernières années le nombre de publications et de citations sur le sujet des polymères de coordination ou « metal-organicframeworks » est en constante augmentation et le sujet donne souvent lieu à des éditions spéciales de revues et d'ouvrages. Les applications dans lesquelles les polymères de coordination sont les plus étudiés sont le stockage de gaz (H₂, CO₂, CH₄ ...), la catalyse hétérogène et la séparation de molécules d'intérêt. Les propriétés optiques et de magnétisme de certains MOFs sont également étudiés. Certains groupes les ont aussi testées pour des applications biomédicales [29].

a) Séparation, purification et stockage gazeux

Les procédés de séparation et de purification des gaz occupent une place importante dans l'industrie chimique notamment pour la production de gaz de grande pureté utilisés dans les secteurs de la santé et d'électronique. Le développement de procédés optimisés de séparation et de stockage du CO₂ d'origine anthropique constitue également une préoccupation majeure de l'industrie chimique afin de répondre aux problématiques environnementales actuelles visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique. Il existe pour ce faire de nombreux procédés de séparation gazeuse basés sur la distillation (séparation cryogénique), l'absorption en phase liquide (amines notamment) ou l'adsorption. Si aujourd'hui, les matériaux poreux inorganiques tels que les charbons actifs, les gels de silice ou les zéolithes sont très largement utilisés comme adsorbants dans ces procédés industriels, les MOFs apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour leur succéder. En effet, les procédés de séparation par adsorption sont souvent basés sur la différence d'interaction entre les molécules d'adsorbat et le matériau poreux adsorbant, ce sont donc les propriétés physico-chimiques du matériau qui vont déterminer les performances du procédé. Ainsi, les propriétés uniques qu'offrent les MOFs (modulation de la taille et de la nature chimique des pores, flexibilité structurale) combinées à leur grande surface spécifique en font des candidates idéales pour la séparation, la purification et le stockage de gaz. Tout d'abord, les MOFs peuvent être utilisées pour purifier des mélanges gazeux. Dans ce cas, le gaz à purifier est en quantité majoritaire, le matériau adsorbant doit être sélectif et stable en présence des différentes impuretés présentes dans le mélange telles que l'eau ou les composés soufrés. Les matériaux de la famille des MILs (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) tels que MIL-53(Al) et MIL-47(V) se sont montrés être assez stables sous l'adsorption de sulfure d'hydrogène (H₂S), principal polluant présent dans le gaz naturel[30].

b) Catalyse

Les récents travaux portant sur l'utilisation des MOFs comme catalyseurs ont montré qu'elles possèdent une grande activité catalytique et une grande sélectivité pour de nombreuses réactions d'intérêt industriel. De plus, dans la plupart des cas les catalyseurs à base de MOF peuvent être régénérés sans entraîner ni la modification de son activité catalytique ni la détérioration de sa structure cristalline. La possibilité de moduler non seulement la nature des sites actifs mais aussi la taille et la chiralité des pores des MOFs ouvre des perspectives d'applications très prometteuses dans le domaine de la catalyse hétérogène[30].

c) Applications biomédicales

Le développement de nouveaux modes de vectorisation ou la photocatalyse basés sur les MOFs est un domaine de recherche qui a émergé ces dernières années. La grande variété structurale et chimique qu'offrent les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical. La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient. De plus, la possibilité de moduler les propriétés chimiques et le caractère hydrophile / hydrophobe du matériau, combinée à la grande capacité de chargement en principe actif, en font des vecteurs thérapeutiques très intéressants. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr, Fe) se sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène. Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque [30].

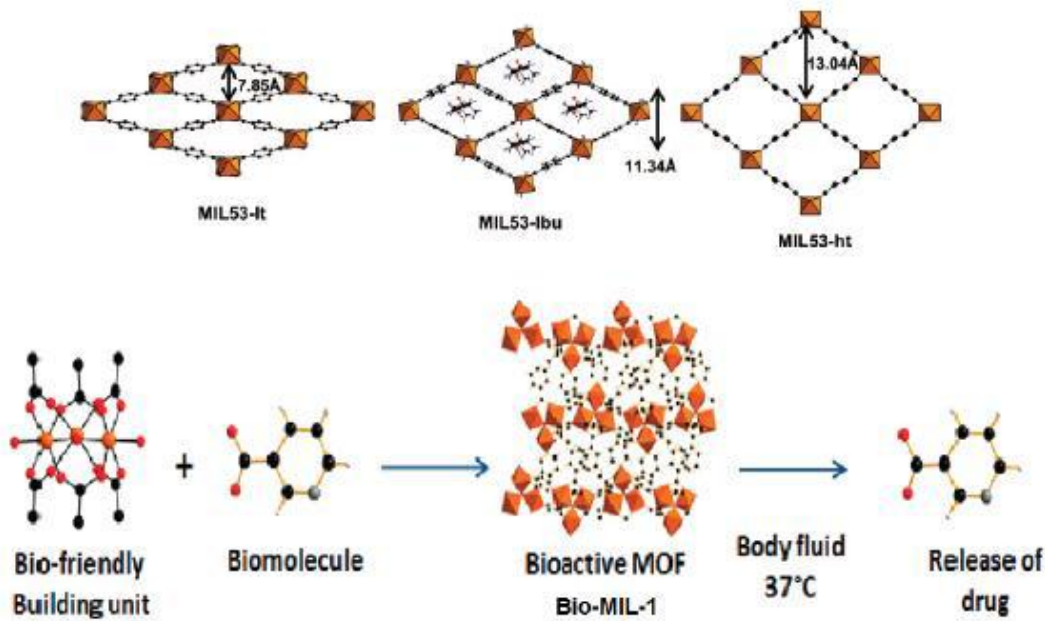


Figure I.11 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme [30].

V. Nanocomposites

V.1 Définition des nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau composé de deux phases appelées renfort et matrice. Le renfort représente des particules nanométriques dispersées dans une matrice, telles que l'argile, le graphène, l'oxyde de graphène, etc. Quant à la matrice, qui constitue la phase principale, elle peut être métallique, céramique ou polymérique [31].

V.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice

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

a. Composites 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.

b. Composites 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 metal-matrix composite se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

c. Composites 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.

V.3 Classification suivant Les différents types de renforts ou charges

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

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

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

c. Plaques/lamelles/feuilletés

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de

matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années.

V.4 Types des nanocomposites :

Les nanocomposites sont classés en trois types, principalement en fonction des propriétés du renfort utilisé voire de la matrice polymère.

- ❖ **Les nanocomposites conventionnels** : dans ce type de nanocomposites; les nanocharges se trouvent agglomérées sous forme d'agrégats de l'ordre du micro dans la matrice polymère.
- ❖ **Les nanocomposites intercalés** : dans ce cas là, les chaînes du polymère sont insérées entre les feuillets de la nanocharge, conduisant à une augmentation de la distance interfoliaire sans dépasser 30Å.
- ❖ **Les nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice.

V.5 Méthodes de préparation des nanocomposites

Il existe trois principales méthodes permettant la préparation des nanocomposites : La polymérisation in situ, l'intercalation en solution et intercalation à l'état fondu.

❖ la polymérisation in situ

Dans ce procédé, les nanocharges sont gonflées dans un monomère liquide ou une solution de monomère, permettant la formation de polymères entre les couches d'intercalation des nanocharges. La polymérisation peut être initiée par la chaleur ou le rayonnement, par des initiateurs organiques avant l'étape de gonflement des monomères ou par diffusion de catalyseurs immobilisés dans la couche intermédiaire par échange de cations.

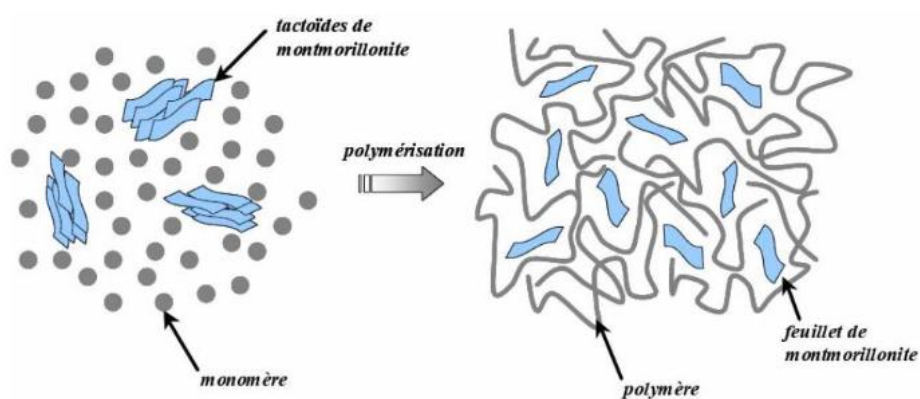


Figure .I.12: Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire

❖ Intercalation en solution

Cette méthode consiste à mélanger les polymères et la nanocharge dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer pour récupérer le nanocomposite.

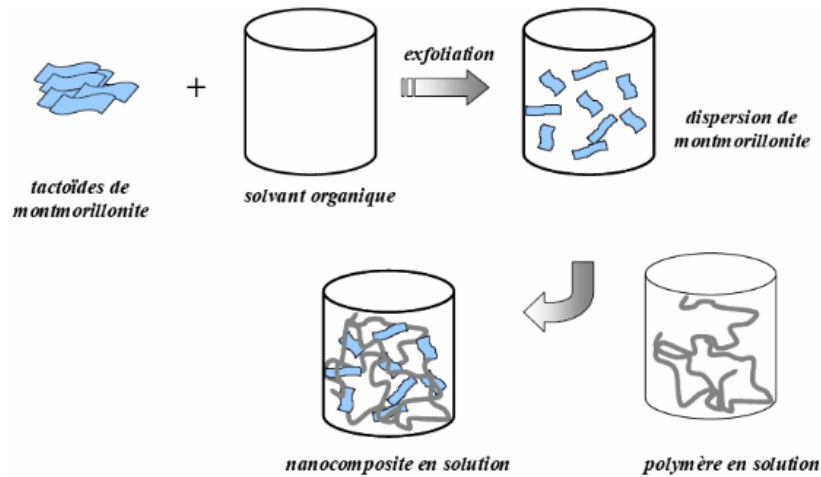


Figure I.13 : Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution

❖ Intercalation à l'état fondu

Ce procédé implique un moulage ou par cisaillement du mélange polymère/nanocharge à des températures supérieures au point de fusion du polymère. Cette méthode présente de grands avantages par rapport aux deux autres méthodes. Il contient aucun solvant organique, il est à la fois respectueux à l'environnement et compatible avec les procédés industriels actuels.

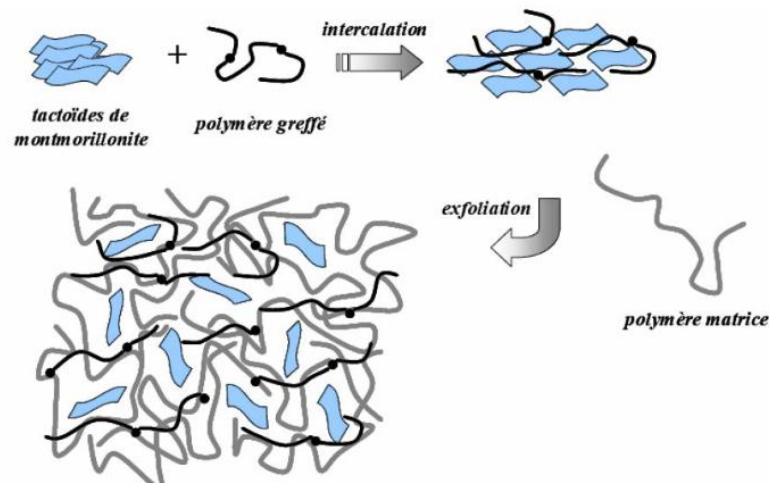


Figure I.14:Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse[31].

V.6 Propriétés des nanocomposites

a. Propriétés thermiques

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

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo-gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

b. Propriétés barrière

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

c. Propriétés mécaniques

De nombreux travaux mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction des nanocharges. Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforcante, et permet des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [32].

V.7 Applications des nanocomposites

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu.

La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés) [33].

Référence bibliographique

- [1] Ben Dhieb, F. (2014). Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane.
- [2] HILAIRE, B. (2006). Matériaux polymères biodégradables et applications. note de synthèse II, Ademe.
- [3] Averous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.
- [4] Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K. H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., ...& Schué, F. (2012). Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 377-410.
- [5] Ly, E. H. B. (2008). Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose (Doctoral dissertation, Grenoble INPG).
- [6] Jbilou, F. (2011). Élaboration de matériaux à base de farine de maïs: évaluation et compréhension des relations entre structure et cinétique de biodégradation (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [7] Bouzidi, L., Boukerrou, A., & Chanoune, S. (2017). Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira).
- [8] Hartmann, M. H. (1998). High molecular weight polylactic acid polymers. In *Biopolymers from renewable resources* (pp. 367-411). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [9] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- [10] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- [11] Gupta, A. P., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers—Polylactide: A critique. *European polymer journal*, 43(10), 4053-4074.
- [12] Ren, J. (Ed.). (2011). *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Springer Science & Business Media.
- [13] Hartmann, M. H. (1998). High molecular weight polylactic acid polymers. In *Biopolymers from renewable resources* (pp. 367-411). Springer, Berlin, Heidelberg.

- [14] Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. (2007). Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science*, 32(4), 455-482.
- [15] Witt, U., Müller, R. J., & Deckwer, W. D. (1997). Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. *Journal of environmental polymer degradation*, 5(2), 81-89.
- [16] ADRAR, S, *Etude des nanocomposites à matrice PBAT et PBAT/PLA: « relation structure-propriétés »* p.45 2018
- [17] Witt, U., Müller, R. J., & Deckwer, W. D. (1997). Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. *Journal of environmental polymer degradation*, 5(2), 81-89.
- [18] Witt, U., Müller, R. J., & Deckwer, W. D. (1997). Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. *Journal of environmental polymer degradation*, 5(2), 81-89.
- [19] Telfer, S. G. (2010). What are these things called MOFs?. *ChemInform*, 41(48), no-no.
- [20] Futak, E., Norton, J., O'Connell, J., & Vazquez, N. (2016). Effect of Metal Organic Framework Concentration on the Crystallization of PLA-Al-MOF Composites.
- [21] Zhu, L., Yu, H., Zhang, H., Shen, J., Xue, L., Gao, C., & van der Bruggen, B. (2015). Mixed matrix membranes containing MIL-53 (Al) for potential application in organic solvent nanofiltration. *RSC advances*, 5(89), 73068-73076.
- [22] Zhu, L., Yu, H., Zhang, H., Shen, J., Xue, L., Gao, C., & van der Bruggen, B. (2015). Mixed matrix membranes containing MIL-53 (Al) for potential application in organic solvent nanofiltration. *RSC advances*, 5(89), 73068-73076.
- [23] Cotton, F. A., Wilkinson, G., & Gaus, P. L. (1995). *Basic inorganic chemistry*. John Wiley & Sons.
- [24] Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. I. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.

- [25] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ...& Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- [26] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ...& Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- [27] Fletcher, A. J., Thomas, K. M., & Rosseinsky, M. J. (2005). Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(8), 2491-2510.
- [28] Rosseinsky, M. J. (2004). Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility: metal-organic open frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 15-30.
- [29] Horcajada, P., Serre, C., Vallet- Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., & Férey, G. (2006). Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte Chemie*, 118(36), 6120-6124.
- [30] Horcajada, P., Serre, C., Vallet- Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., & Férey, G. (2006). Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte Chemie*, 118(36), 6120-6124.
- [31] Siegenthaler, K. O., Künkel, A., Skupin, G., & Yamamoto, M. (2011). Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. *Synthetic biodegradable polymers*, 91-136.
- [32] Messersmith, P. B., & Giannelis, E. P. (1995). Synthesis and barrier properties of poly (ϵ - caprolactone)- layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33(7), 1047-1057.
- [33] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic - inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*. 15(35-36) 3559–3592.

Partie
expérimentale

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

I. Matériaux utilisés

1. Polymères

Deux polymères biodégradables ayant des propriétés complémentaires ont été choisis : le poly (acide lactique) (PLA), grade 7001D et le poly (butylène adipate-co-téréphtalate)(PBAT), type ecoflex® F Blend C1200.

Le PLA7001D est produit par Nature Works LLC et commercialisé sous le nom de d'Ingeo™ Biopolymer 7001D, sous forme de granulés. Le procédé de synthèse du PLA utilisé par cette société est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, dont le principe a été expliqué dans le Chapitre.1 [1].

Le PBAT dont le nom commercial est Ecoflex ® F Blend C1200 a été fourni par la Compagnie BASF. C'est un co-polyester aliphatique-aromatique à base de monomères 1,4-butanediol, l'acide adipique et l'acide téréphtalique [2].

Les principales propriétés de ces deux polymères sont regroupées dans le **tableau II. I** ci-dessous.

Tableau II.I : Principales propriétés des polymères PLA et PBAT.

Propriétés	PLA	PBAT
Densité	1.24	1.21
Indice de fluidité g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	-
Température de transition vitreuse (°C)	55-60	-30
Température de fusion (°C)	175	110-115
Clarté	Transparent	Blanc

2. Synthèse des MOFs

II.1 Synthèse MOF-2

Deux solutions ont été préparées, la 1^{ère} est composée d'un mélange de 6.8g de l'acide téréphtalique (H₂BDC) et 150 ml du DMF (N, N-diméthylformamide), la 2^{ème} est le mélange de 15.6g de zinc et 110.4g d'H₂O. Les deux solutions sont bien mélangées sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30min. Après l'agitation, les deux solutions seront mélangées et laissées sous agitation pendant 24h.

24h plus tard, la filtration du mélange sous vide a été réalisée afin de récupérer le précipité qui a été lavé avec du DMF puis séché pendant une nuit. Après le séchage, le

précipité va être évacué à 90C° pendant 30 min après sa la température a été augmenté à 190C° pendant 30 min, et la dernière étape consiste à broyer le précipité [3].



Figure.II.1 :MOF-2 avant et après broyage .

II.2Synthèse Fe-BDC

La synthèse de Fe-BDC a été réalisée selon le protocole suivant :

- Préparation de la solution (1) H_2BDC

1.4g de H_2BDC sont ajoutés dans 114mL de DMF et mis sous agitation pendant 15min.

- Préparation de la solution (2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

4g de NaOH sont dissous dans 100ml d'eau distillée.

33.3g de la solution $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 15ml d'eau distillé sous agitation pendant 15min.

Puis 49.5ml de la solution NaOH ont été mélangés avec 45ml de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir la 2^{ème} solution.

- Préparation de la solution finale

La 1^{ère} et la 2^{ème} solution ont été mélangées et laissées sous agitation pendant 1 nuit.

24h plus tard, la filtration du mélange sous vide a été réalisée afin de récupérer le précipité qui a été lavé avec du DMF puis séché pendant une nuit à 100C° . Après le séchage, le précipité a été broyé .



Figure II.2 : Fe-BDC avant et après broyage.

III. 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 (10ml du chloroforme) les charges (MOF-2 et Fe-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.

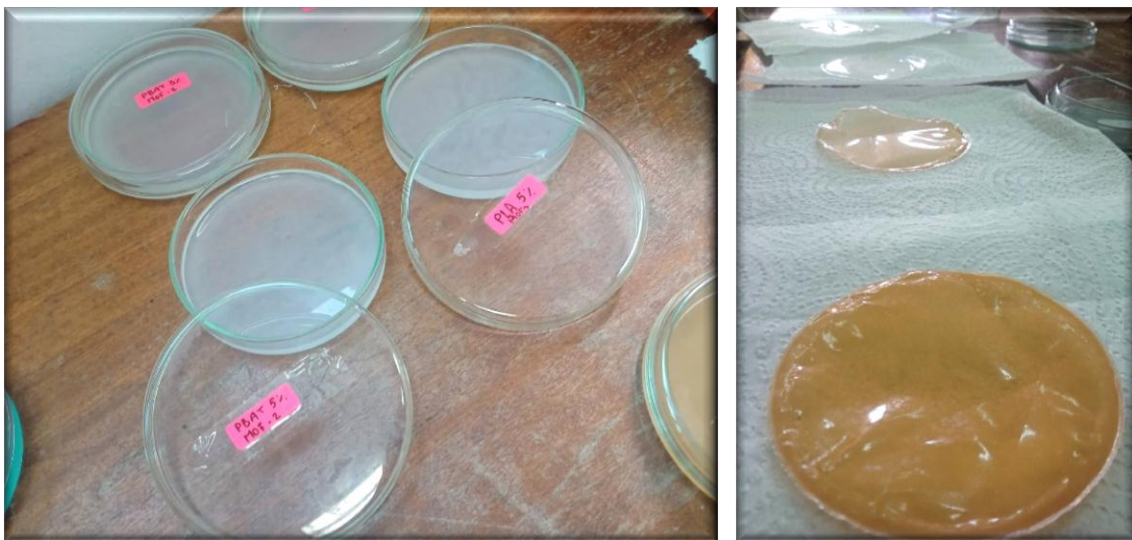


Figure II.3 : photos montrant les étapes de Préparation des nanocomposites.

IV.1. Techniques de caractérisations

IV.1.1. Propriétés morphologiques et structurales

IV.1.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux dans un échantillon.

Des diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles ont été enregistrés en mode gonion à température ambiante sur un diffractomètre PanaLytical muni d'un détecteur rapide à semi-conducteurs. Le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ a été employé. Les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de 2θ comprises entre 5 et 80 degrés [4].



Figure .II.4 : Photos du diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical.

IV.1.1.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)

Cette technique est utilisée pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques et donc c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. L'appareil utilisé est un spectromètre Thermo scientific de type iS50-FT-IR. Les spectres infrarouges des MOFs et des nanocomposites ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 500 et 4000 cm^{-1} par simple réflexion interne à partir de l'échantillon directement déposé et pressé sur la surface d'un cristal hémisphérique de silicium [5].



Figure .II.5 : Image d'un spectromètre Thermo scientifique.

IV.1.2. Propriétés thermiques

IV.1.2.1. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique.

L'appareillage utilisé est la SETARAM TG-DTA 92-16, se décompose en plusieurs parties distinctes : un ordinateur, un contrôleur CS32 et un boîtier de commande, une unité de commutation de gaz et l'unité de mesure.

Les essais ont été réalisés entre 20 et 600°C à la vitesse de 10°C/min sous azote sur les films des nanocomposites à base du PLA et PBAT [6].

IV.1.3. Propriétés barrières

IV.1.3.1. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

A une température donnée, la perméabilité d'un matériau est le transport d'une molécule de gaz (H₂O par exemple) au travers une membrane homogène (non poreuse).

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

- l'orientation relative
- l'état de dispersion
- la longueur
- la concentration.

L'effet barrière des nanocomposites repose sur le fait que les charges imperméables au diffusant, permettent d'augmenter les temps de diffusion de par un effet de tortuosité (**figure II.6**).

Les charges les plus utilisées pour les nanocomposites à effet barrière sont des phyllosilicates de la famille des micas. Ces charges sont de type lamellaire avec une dimension de l'ordre du nanomètre (épaisseur) et les deux autres d'une ou plusieurs centaines de nanomètres.

Dans notre étude, les essais de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés en utilisant la méthode appelée « cupmethod », référant à la norme standard ISO 7783. Le principe consiste à observer l'évolution de la masse du perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, humidité = $42 \pm 2\%$, HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium (CaCl_2)) et obturé par le film à tester.

Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'**équation (01)**, sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests [7].

Avec:

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

m: gain de masse en (g).

e: épaisseur du film en (m).

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

t: temps en (s).

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

(a)vapeur d'eau(b) vapeur d'eau

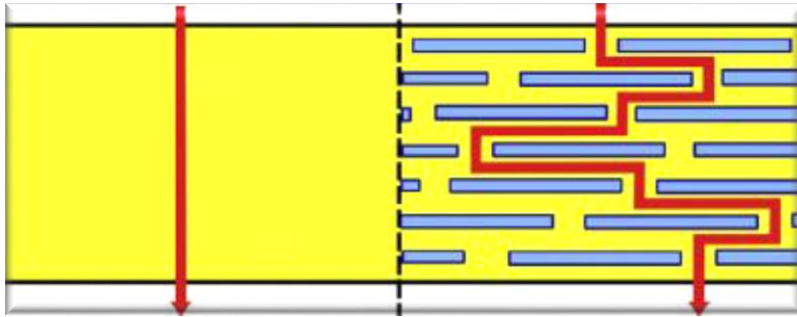


Figure .II.6 : Représentation du chemin tortueux du diffusant dans un polymère pur (a) et un polymère chargé (b) avec une Montmorillonite.

Référence bibliographique

- [1] Fiche technique du PLA 7001D établie selon le fournisseur de Nature Works.
- [2] Fiche technique de PBAT type Ecolfex®FBlend C1200 établie par le fournisseur BASF.
- [3] Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., & Yaghi, O. M. (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64(36), 8553-8557.
- [4] Issaadi, K. I. (2015). Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique: effet de la composition et de la nature de la nanocharge (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie)).
- [5] Cour PDF : Techniques spectrométriques Spectrométrie d'adsorption infrarouge.
- [6] Saaoui, D., & Habi, A. (2021). Impact des nanocharges plaquettaires sur la compatibilité et les propriétés structurales, rhéologiques, thermiques, et mécaniques des mélanges immiscibles PET/PCL (Doctoral dissertation, université Abderrahmane Mira-Bejaia).
- [7] Yourdkhani M. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide–organoclaynanocomposites. *Composites Science and Technology* 2013;82:47–53.

*Résultats et
discussion*

Resultats et discussions

Dans ce chapitre , nous présenterons les résultats d'analyse obtenus lors de notre travail.

Nous allons procéder à la caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharges dans la matrice polymère par spectroscopie Infra-Rouge FTIR et par diffractions des rayons X.

Nous présenterons par la suite les résultats de l'étude des propriétés thermiques en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) et des tests de la perméabilité aux vapeurs d'eau.

I. Spectroscopie infra-rouge FTIR

Les spectres FTIR du MOF-2 , du Fe-BDC , du PLA, du PBAT et des nanocomposites PLA/MOF-2 , PLA/Fe-BDC , PBAT/MOF-2 et PBAT/Fe-BDC contenant 3% et 5% en masse de MOF-2 et Fe-BDC ont été réalisés .

I.1. Caractérisation par FTIR du MOF-2, du PBAT et des nanocomposites PBAT/MOF-2

Le spectre du MOF-2 synthétisé (**fig. III. 1**) est quasi identique au spectre du MOF-2 trouvé dans la littérature [1-3]. Il montre :

- ✓ Une bande large située à 3159 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons OH des molécules d'eau et des composés organiques non volatiles (DMF) adsorbés.
- ✓ Une bande intense à 1374 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique des liaisons C-O du groupement carboxylate
- ✓ La bande située à 1545 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence asymétrique de O=C-O
- ✓ La bande située à 1016 cm^{-1} correspond aux liaisons de déformation C-O du groupement carboxylate.
- ✓ Un groupement C-N est observé aux environs de 1266 cm^{-1} dû à la présence du solvant DMF.

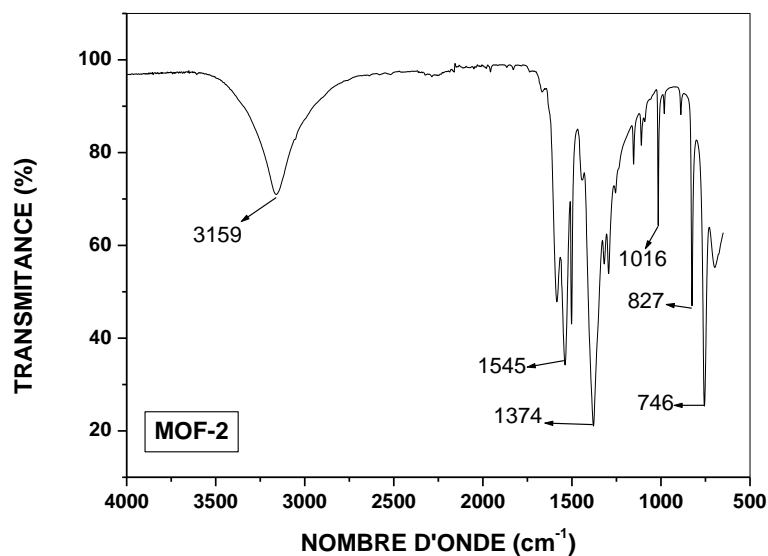


Figure III.1 : Spectre IRTF MOF-2.

Comme on peut le voir sur la Figure III.2, le spectre du PBAT montre des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions ester et aromatique. Les bandes situées entre 1070 et 1500 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation des C-O, celle apparue à 1748 cm^{-1} est liée à la vibration d'élongation des carbonyles (C=O), tandis que celle qui est située à 1178 cm^{-1} reflète la vibration de déformation des C-O-C. Les pics de déformation des groupements méthylène (CH_2) apparaissent à 755 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des unités aromatiques se situent, respectivement, entre 1400 et 1600 cm^{-1} (C=C) et 3509 cm^{-1} (C-H aromatiques)[5].

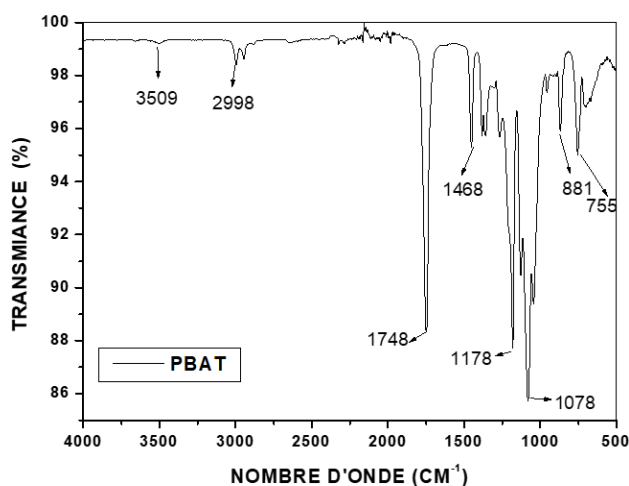


Figure III.2 : Spectre IRTF du PBAT vierge.

La figure III.3 représentant les spectres FTIR du PBAT et ses nanocomposites PBAT/MOF-2 contenant 3 et 5 % de MOF-2 met en évidence la bonne compatibilité entre le PBAT et le MOF-2. En effet, le pic caractéristique des groupements C=O du PBAT situé à 1748cm^{-1} est déplacé vers les nombres d'onde les plus faibles traduisant la présence d'interactions entre les deux constituants [7-9].

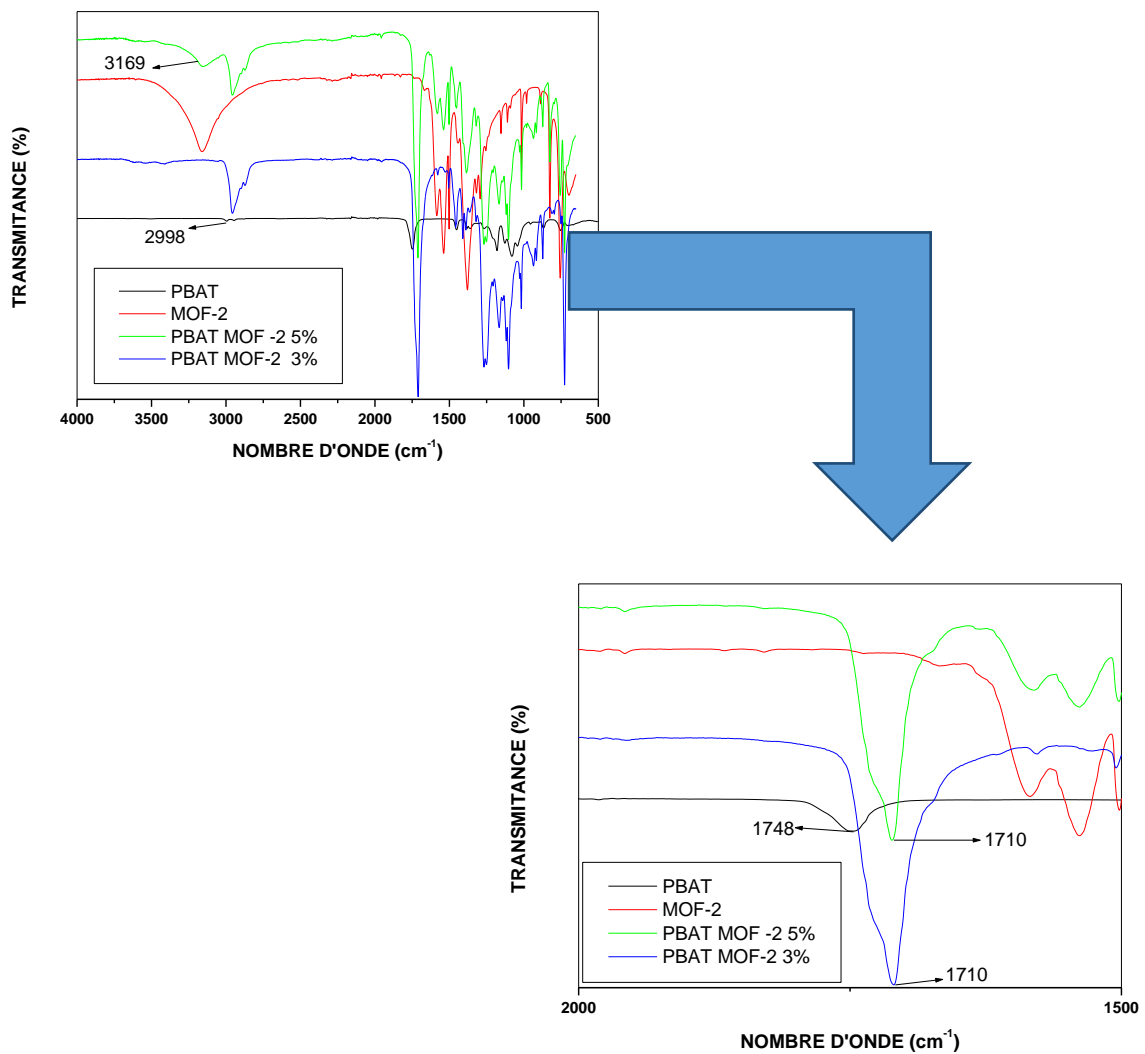


Figure III.3 : Spectres IRTF du PBAT, du MOF-2 et des nanocomposites PBAT/MOF-2.

I.2. Caractérisation par FTIR du Fe-BDC, du PBAT et des nanocomposites PBAT/Fe-BDC

La figure III.4 illustre le spectre FTIR du Fe-BDC synthétisé. Les pics caractéristiques de ce dernier sont clairement identifiés et sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [4]. En effet, le pic localisé à 3133cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques, le pic situé à 1581cm^{-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 1383cm^{-1} et 1096cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupe COO- et une autre bande située à 746cm^{-1} due à la du cycle aromatique du BDC hors du plan traduisant la coordination réussie des cations Fe^{2+} avec le BDC [4].

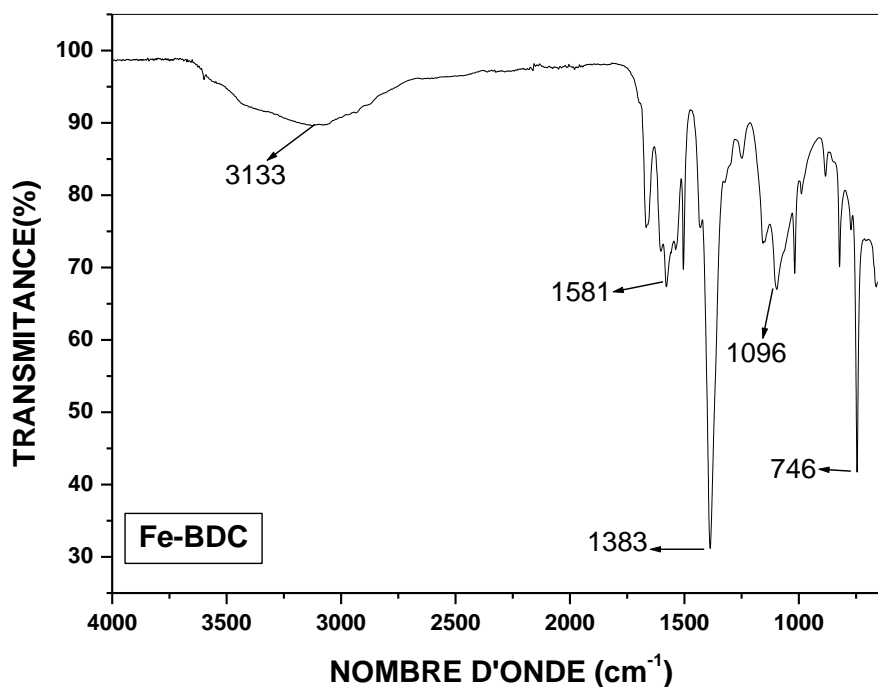


Figure III.4 : Spectre IRTF du Fe-BDC.

Dans le cas des nanocomposites PBAT/Fe-BDC contenant 3 et 5 % de Fe-BDC (Figure III.05), 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 [7-9] .

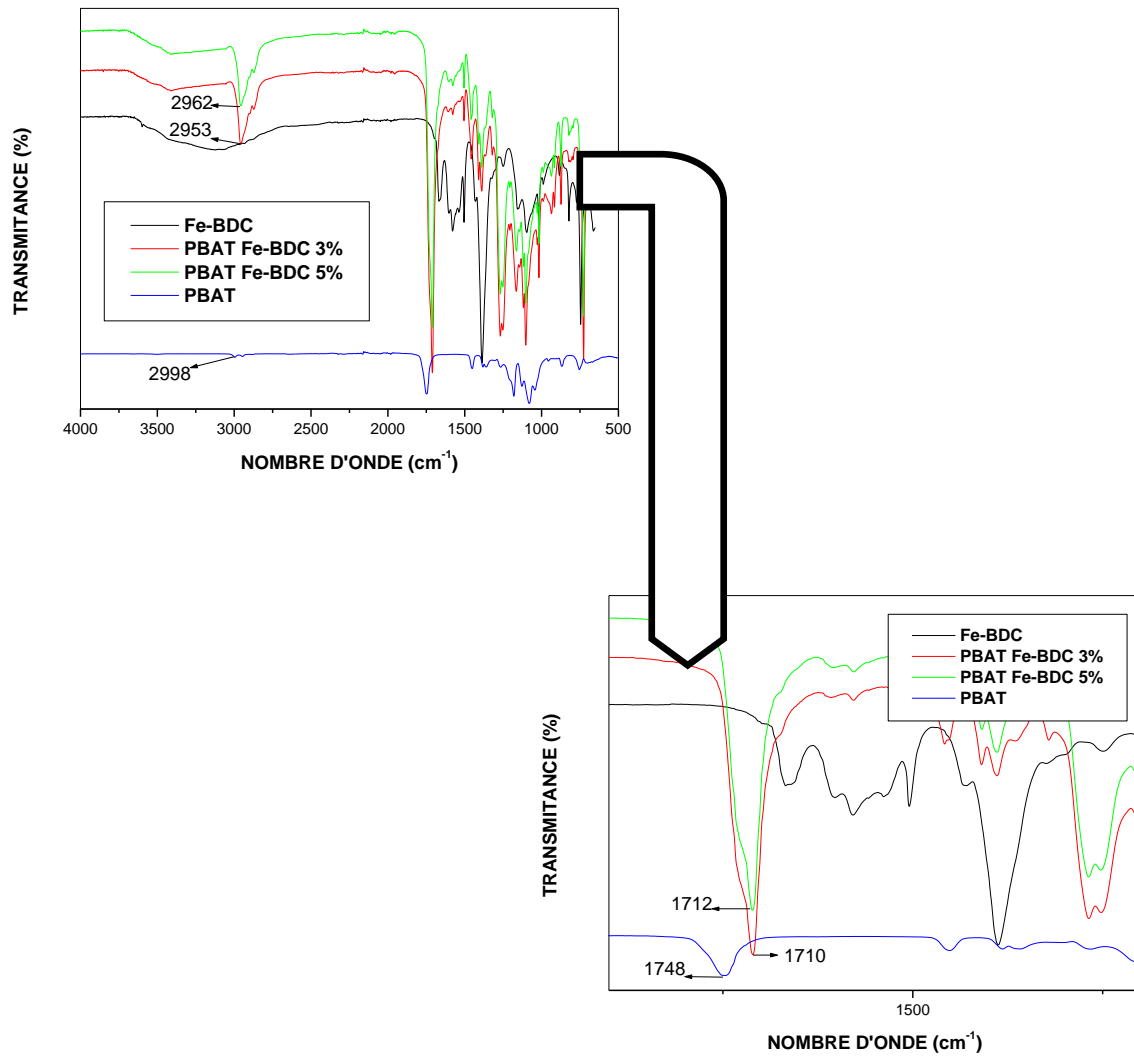


Figure III.05 : Spectre IRTF des nanocomposites PBAT/Fe-BDC.

I.3. Caractérisation par FTIR du Fe-BDC, du PLA et des nanocomposites PLA/Fe-BDC

L'analyse par spectroscopie IRTF du PLA (Figure. III. 06) montre la présence de :

- ✓ Une bande large vers 3662 cm^{-1} attribuée aux liaisons OH de l'acide carboxylique.
- ✓ Une bande large vers 2980 cm^{-1} caractéristique des vibrations symétriques des liaisons CH aliphatiques.
- ✓ Une bande vers 1754 cm^{-1} propre aux vibrations d'élongation des liaisons C=O de l'ester.
- ✓ Un pic intense vers 1276 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation des C-H.
- ✓ Deux pics intenses vers 1042 cm^{-1} et 890 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-O respectivement. [6]

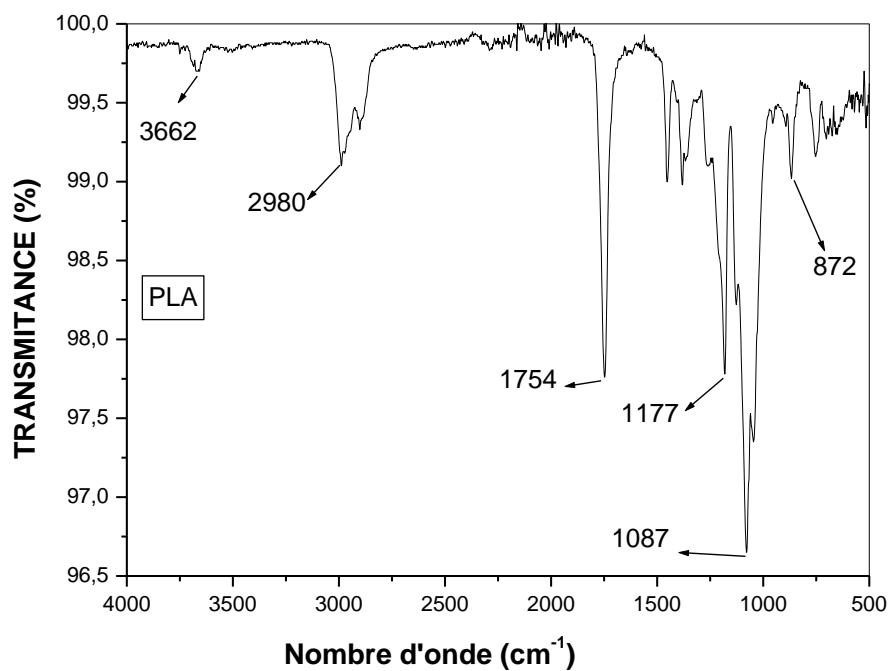
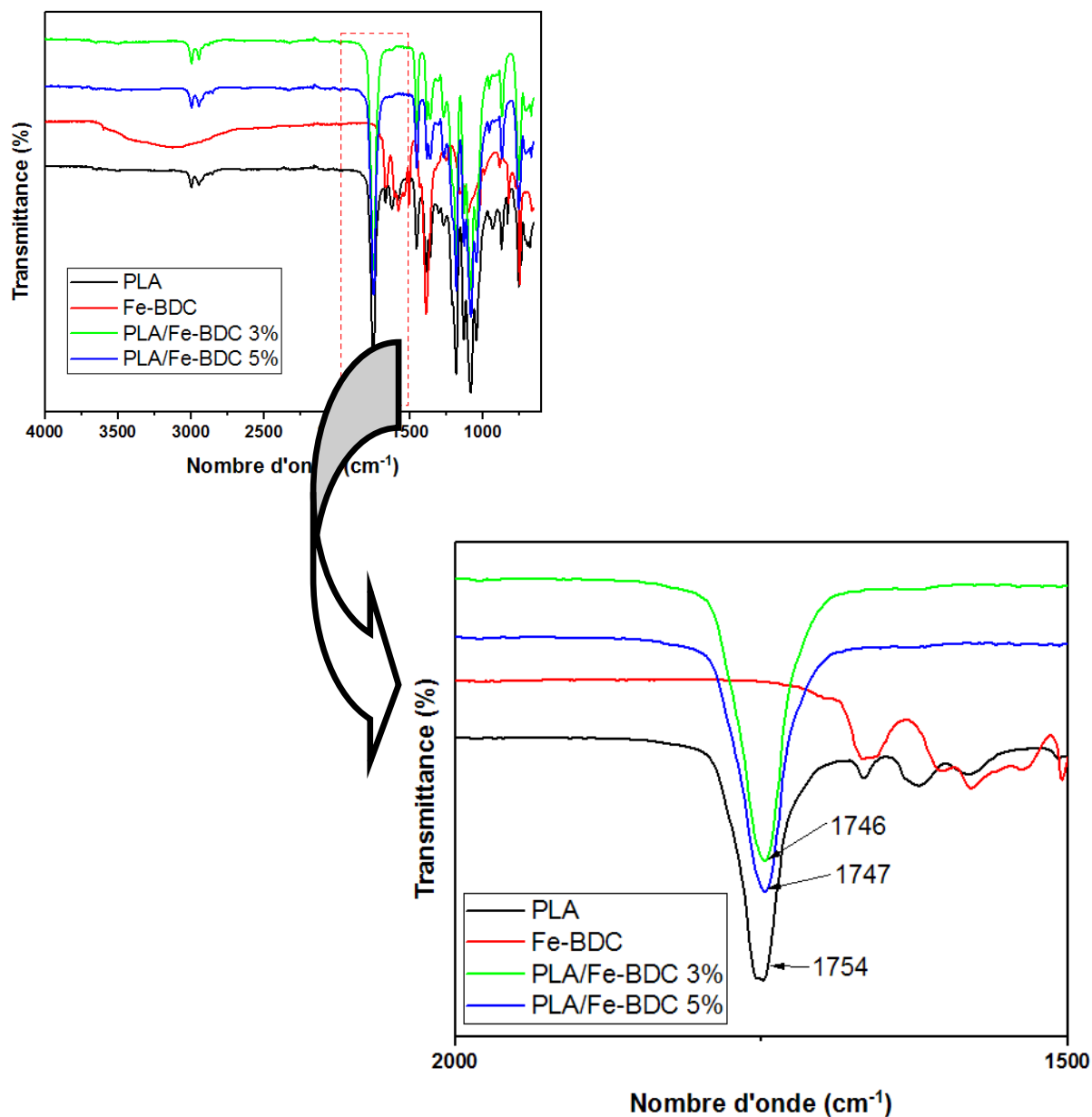


Figure III.06 : Spectre IRTF PLA vierge.

La figure III.07 illustre les spectres FT-IR du PLA et des nanocomposites PLA/Fe-BDC contenant 3 et 5% de Fe-BDC. Dans le cas des nanocomposites PLA/Fe-BDC, on remarque un déplacement du pic des carbonyles du PLA situé à 1754 cm^{-1} vers les nombres d'onde les plus faibles traduisant l'existence d'interactions entre ce dernier et le Fe-BDC. Ce résultat met en évidence la bonne compatibilité entre le PLA et le Fe-BDC



I.4. Caractérisation par FTIR du MOF-2, du PLA et des nanocomposites PLA/MOF-2

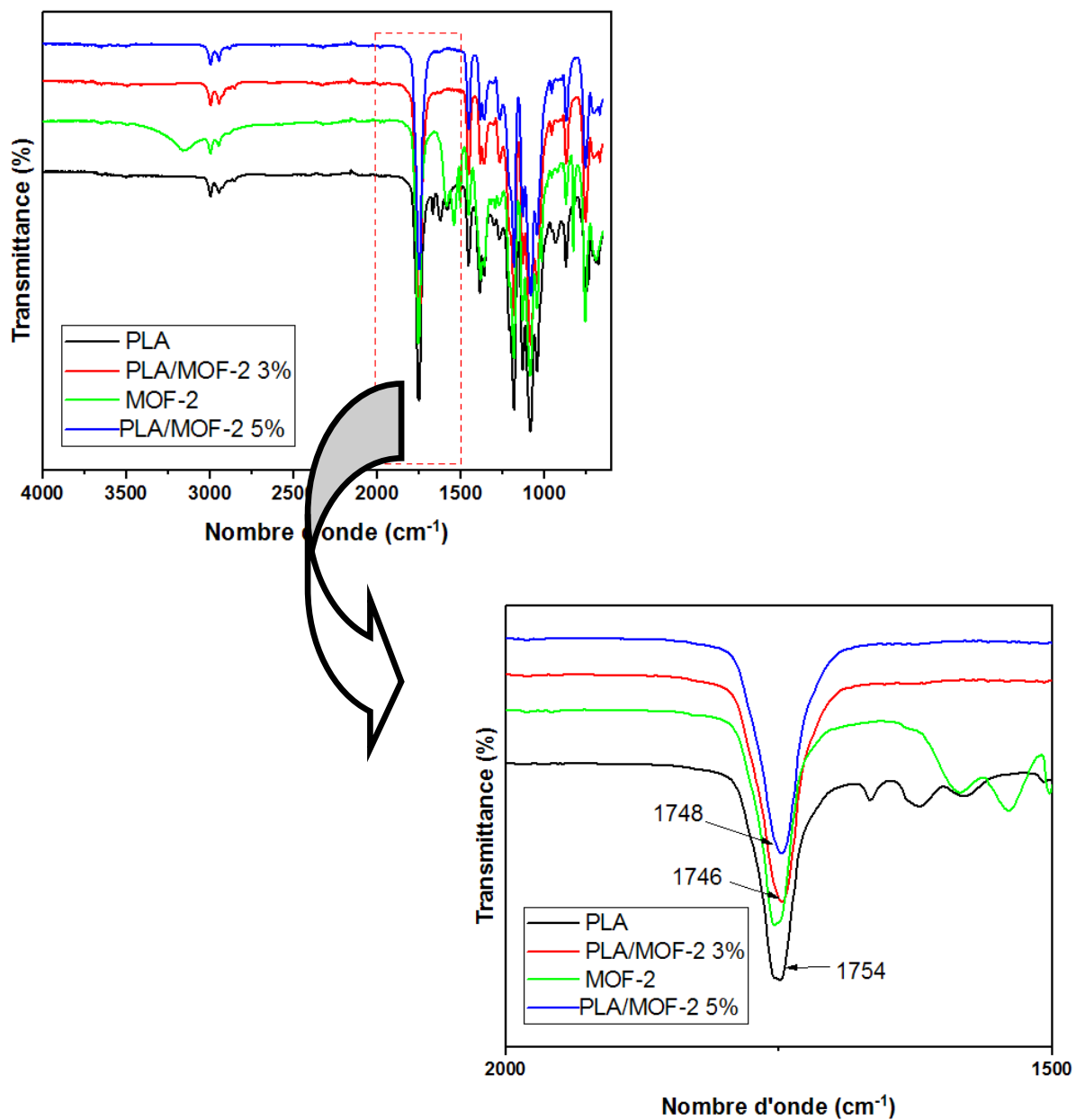


Figure III.08 : Spectre IRTF des nanocomposites PLA/MOF-2.

La figure III.08 illustre les spectres FT-IR du PLA et des nanocomposites PLA/MOF-2 contenant 3 et 5% de MOF-2. Le déplacement du pic des carbonyles du PLA situé à 1754 cm^{-1} vers les nombres d'onde les plus faibles met en évidence l'existence d'interactions entre ce dernier et le MOF-2. Ce résultat met en évidence la bonne compatibilité entre le PLA et le MOF-2. Par ailleurs, on note que le déplacement du pic est plus important dans le cas du nanocomposite contenant 3% de MOF-2 traduisant une meilleure dispersion du MOF-2 dans la matrice PLA.

Diffraction des rayons X

II.1. Caractérisation par DRX du Fe-BDC et MOF-2, du PLA et des nanocomposites PLA/Fe-BDC, PLA/MOF-2

Cette méthode est utilisée afin de déterminer la nature cristalline des matériaux synthétisés.

Les **Figure III.09** et **III.10** représentent les spectres DRX de Fe-BDC et du MOF-2 respectivement.

Le spectre DRX du Fe-BDC (Figure 9) présente plusieurs pics de diffraction à $2\theta = 10,31 ; 19,34 ; 27,22 ; 34,14$ et $39,34^\circ$. L'intensité des pics traduit une cristallinité élevée du Fe-BDC synthétisé. Les positions des pics du Fe-BDC sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [10].

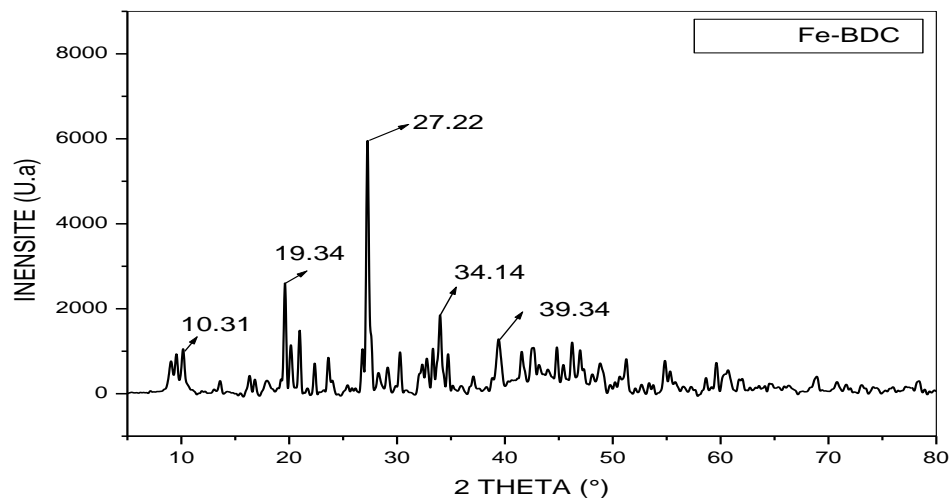


Figure III.09 : Spectre DRX Fe-BDC

Le spectre DRX du MOF-2 obtenu (Figure III.10) est identique au spectre de la littérature caractérisé par l'apparition de pics $2\theta = 9,73^\circ$; $19,15^\circ$; $24,15^\circ$; $26,65^\circ$; $40,30^\circ$ [11] ce qui confirme sa pureté. La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité élevée du produit synthétisé.

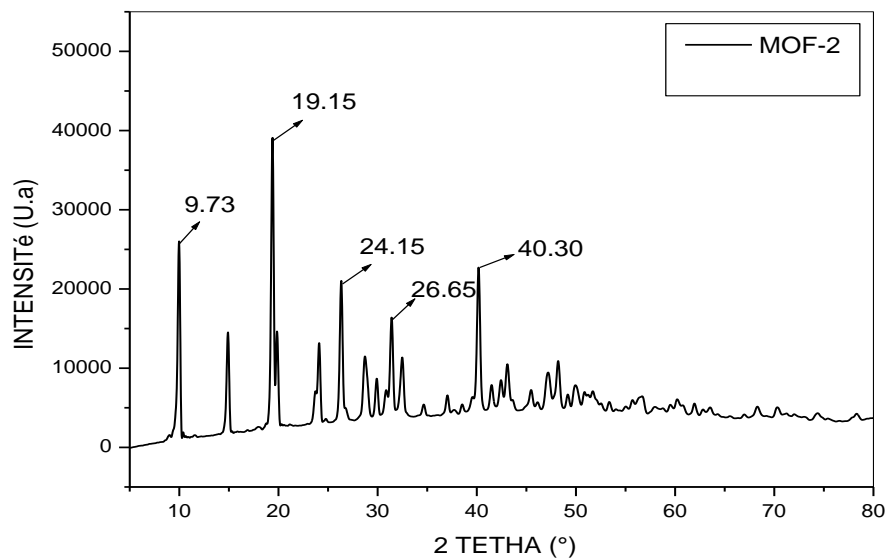


Figure III.10: Spectre DRX MOF-2.

La figure III.11 montre le diffractogramme DRX du PLA pur qui présente des pics caractéristiques à $2\theta = 16.6$ et 32.13° qui coïncident avec les données publiées précédemment trouvées dans la littérature. Le pic principal à $16,6^\circ$ correspond à un espacement inter planaire de $5,9 \text{ \AA}$ [12].

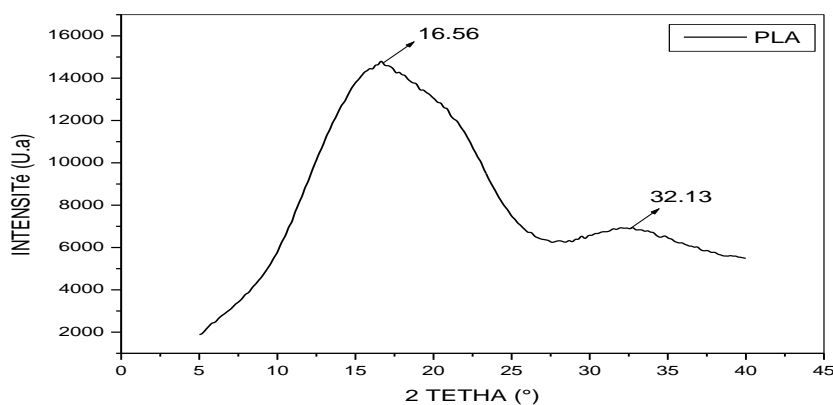


Figure III.11 : Spectre DRX PLA

Les mêmes pics de diffraction ont été observés dans le cas des mélanges PLA/MOF-2 (Figure III.12) indiquant que l'introduction du MOF-2 n'affecte pas la forme cristalline du PLA et vice versa. Des observations similaires sont à signaler dans le cas des nanocomposites PLA/Fe-BDC où les pics de diffraction des deux constituants n'ont pas été affectés. Ces résultats peuvent suggérer une bonne affinité entre les deux constituants [14].

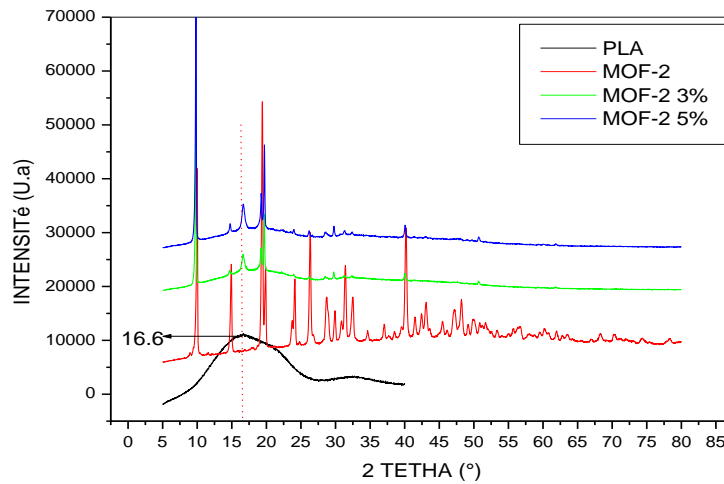


Figure III.12 : Diffractogramme des nanocomposites PLA/MOF-2

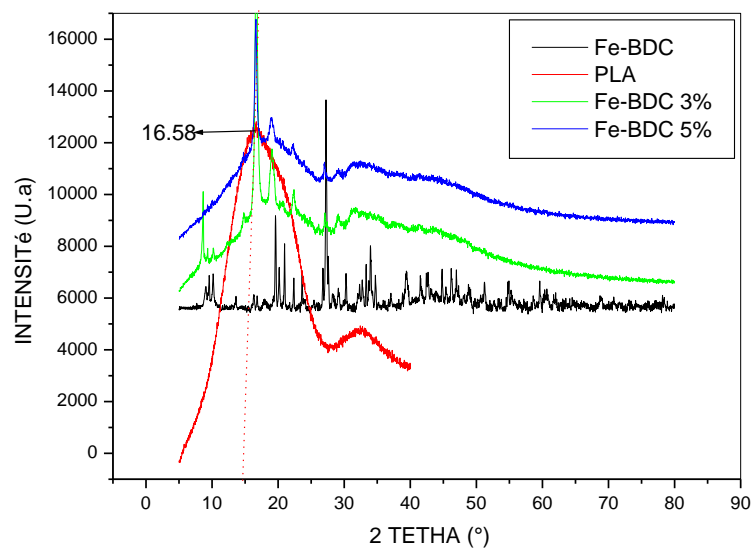


Figure III.13 : Diffractogramme des nanocomposites PLA/Fe-BDC

II.2. Caractérisation par DRX du Fe-BDC et MOF-2, du PBAT et des nanocomposites PBAT/Fe-BDC, PBAT/MOF-2

Le spectre de diffraction des rayons X du PBAT est présenté dans la figure III.12. Le PBAT pur présente cinq pics de diffraction à $2\Theta = 24,61^\circ; 22,90^\circ; 21,74^\circ; 18,78^\circ; 17,61^\circ$; qui correspond aux plans réticulaires (111); (100); (110); (011); (010) des phases cristallines [13].

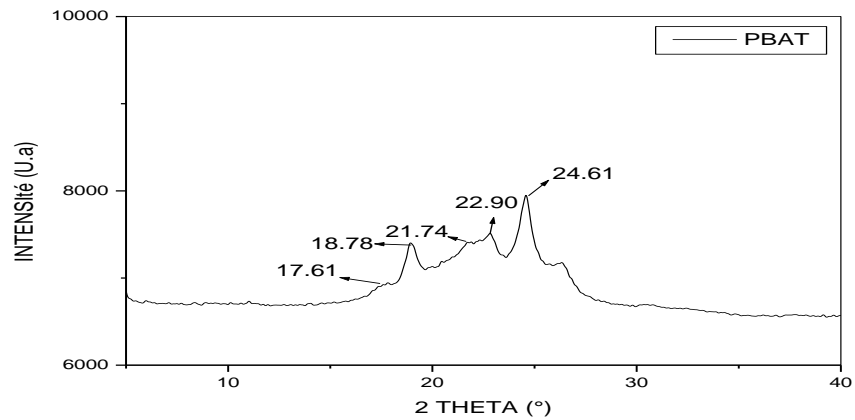


Figure III.14 : Spectre DRX du PBAT

Les spectres des nanocomposites PBAT/MOF-2 avec des proportions massiques de 3 et 5% (Figure III.15) montrent une allure similaire à celle du PBAT avec une augmentation de l'intensité des pics. Ce résultat confirme la présence de MOF-2 dans la matrice. Le mélange des deux constituants n'affecte pas leur cristallinité [14].

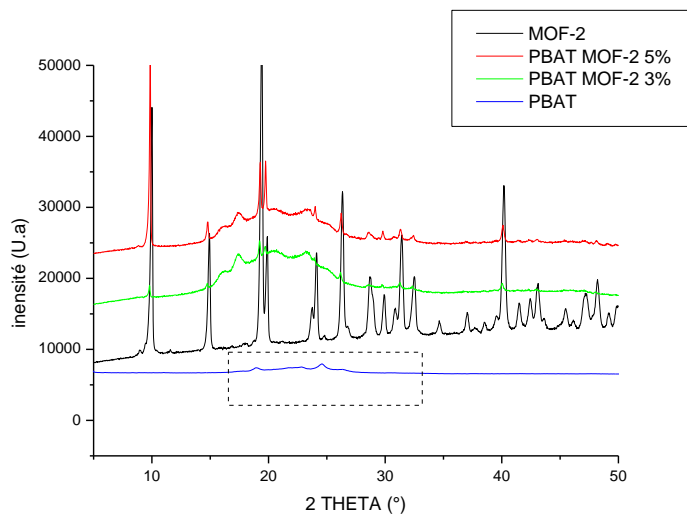


Figure III.15: Diffractogramme des nanocomposites PBAT/MOF-2

Dans le cas des nanocomposites PBAT/Fe-BDC 3 et 5% (Figure III.16), des observations similaires sont à signaler, avec cependant l'absence des pics caractéristiques de Fe-BDC dans le domaine de 2θ situé entre 17 et 25° qui pourrait être justifié par la présence des pics larges et intenses du PBAT [14].

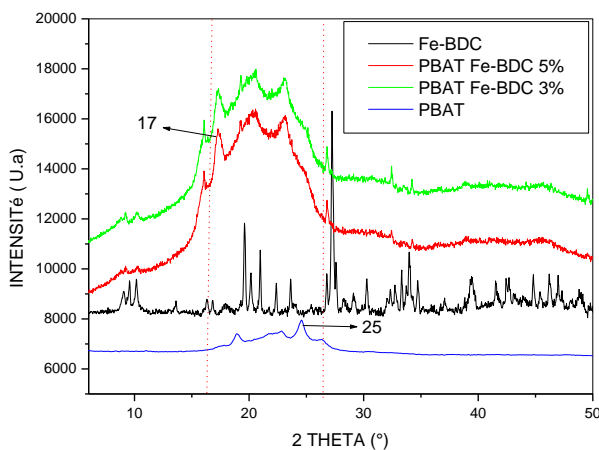


Figure III.16 : Diffractogramme des nanocomposites PBAT/Fe-BDC

III. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la perte de masse d'un matériau donné lors du chauffage dans une atmosphère donnée. La stabilité thermique d'un matériau dépend de sa structure chimique et des forces intra et intermoléculaires existantes.

III.1. ATG du PLA, du MOF-2 et des nanocomposites PLA/MOF-2

Comme illustré en figure 17, la courbe ATG du MOF-2 pur indique une décomposition en deux étapes, entraînant respectivement une perte de masse de **7** et **39%**. Le premier palier (entre **140 –168 °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 à l'intérieur du MOF-2 pendant la période de la cristallisation et de lavage. Le deuxième palier qui se produit entre 430 et **520 °C** est attribué à la décomposition de MOF-2. Ces résultats sont en accord avec ceux rapporté par GETACHEW, et al .[15]

Le PLA se décompose selon un processus à une seule étape, avec une température de décomposition située vers **395°C** [16].

Les températures de décomposition des nanocomposites PLA/MOF-2 ont été diminuées à **345 °C** et **338°C** pour les pourcentages de **3** et **5%** en MOF-2 respectivement.

Les nanocomposites PLA/MOF-2 montrent une décomposition en deux étapes. La température de décomposition de tous les nanocomposites est inférieure à celles des deux constituants, donc le MOF-2 peut être considéré comme un catalyseur de décomposition thermique pour le PLA.

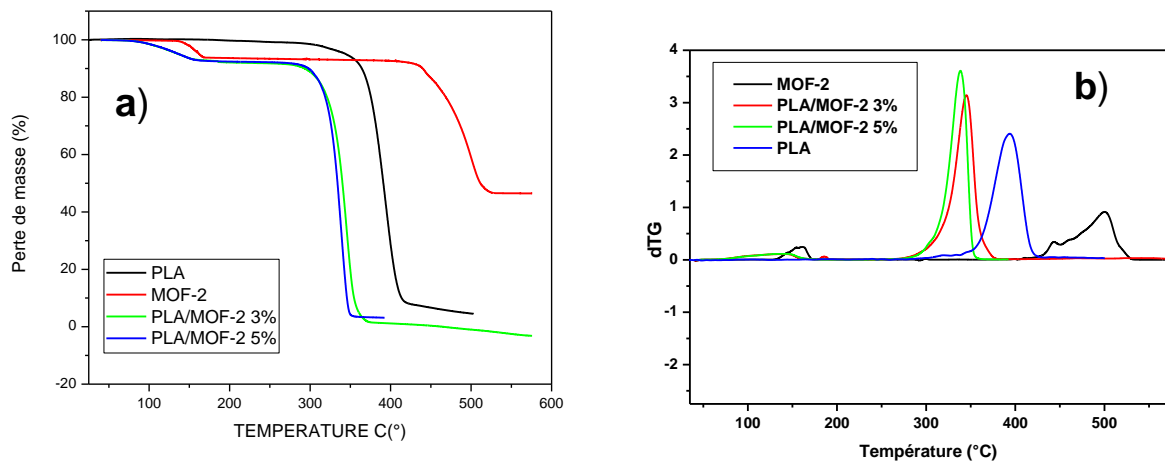


Figure 17: Thermogrammes a) ATG, b) dTG des nano-composites à base de PLA charger contenant 3 et 5% du MOF-2.

III.2. ATG du PBAT, du MOF-2 et des nanocomposites PBAT/MOF-2

Le PBAT se décompose selon un processus à une seule étape. Sa température de décomposition est à environ **405°C**.

Les températures de décomposition de PBAT/MOF-2 ont été diminuées à 345 °C et 338°C pour les pourcentages de 3 et 5% en MOF-2, respectivement

Les nanocomposites PBAT/MOF-2 montrent un profil de décomposition en une seule étape, différent celui des nanocomposites PLA/MOF-2. Cependant, la température de décomposition de tous les nanocomposites est inférieure à celles des deux constituants, traduisant le rôle de catalyseur thermique du MOF-2 pour le PBAT. Par ailleurs, la disparition de la première étape de décomposition du MOF-2 qui serait due au fait que les molécules piégées ne sont pas affectées dans ce domaine de température [15].

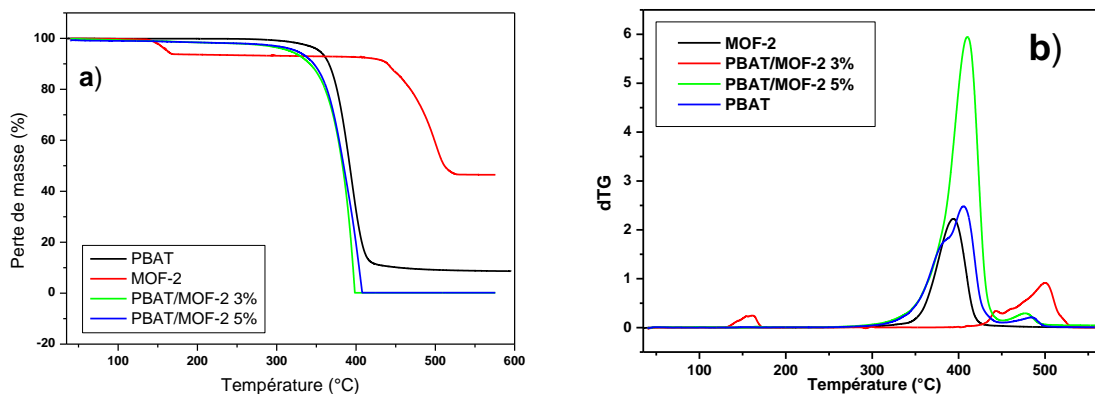


Figure 18: Thermogrammes a) ATG, b) dTG des nano-composites à base de PBAT charger MOF-2.

Tableau IV.1 : les températures de décompositions maximale de PLA et PBAT vierge , du MOF-2 et des nanocomposites de PBAT/MOF-2 et PLA/MOF-2 3 et 5%

Composites	T_d maximale °C
MOF-2	501
PLA	395
PLA/MOF-2 3%	345
PLA/MOF-2 5%	338
PBAT	405
PBAT/MOF-2 3%	345
PBAT/MOF-2 5%	338

IV. 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) des films nanocomposites PLA et PBAT, et des nanocomposites PLA/ Fe-BDC et PBAT/ Fe-BDC avec des taux de Fe-BDC de 3 et 5 % ont été étudiés et sont résumés dans le tableau IV.1 et IV.2.

Les résultats consignés dans les tableaux IV.1 et IV.2 montrent que l'ajout de 3 et 5% du MOF-2 ou de Fe-BDC conduit à une diminution des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice de PLA et PBAT. Par ailleurs, les nanocomposites contenant 3% de MOF-2 ou Fe-BDC donnent de meilleurs résultats que les nanocomposites chargés avec 5%

Ces résultats suggèrent que les films de ces nanocomposites peuvent être applicables dans le domaine de l'emballage alimentaire [16].

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

Polymère	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Epaisseur (cm)	Surface (A)	Delta (s)	Delta P	PVE 10 ⁽⁻⁸⁾
PBAT vierge	219.16	219.36	0.090	0.0019625	86400	1400.315	7.58
PBAT MOF2 3%	218,5	218,7	0,089	0,0019625	86400	1400,315	7.49
PBAT MOF2 5%	221,99	221,8	0,107	0,0019625	86400	1400,315	7,26
PBAT Fe-BDC 3%	218,3	218,4	0,137	0,0019625	86400	1400,315	5.77
PBAT Fe-BDC 5%	222.66	222,75	0,163	0,0019625	86400	1400,315	6.17

**Tableau IV.3 : Perméabilité aux vapeurs d'eau des nanocomposites PLA/MOF-2 et
PLA/Fe-BDC**

Polymère	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Epaisseur (cm)	Surface (A)	Delta t (s)	Delta P	PVE 10 ⁽⁻⁸⁾
Pla vierge	223.22	223.41	0.149	0.0019625	102600	1400.315	10.04
PLA MOF-2 3%	219.49	219.92	0.0907	0.0019625	102600	1400.315	8.35
PLA MOF-2 5%	215.53	215.68	0.104	0.0019625	102600	1400.315	5.53
PLA Fe-BDC 3%	214.82	214.97	0.158	0.0019625	102600	1400.315	8.40
PLA Fe-BDC 5%	226.53	226.56	0.92	0.0019625	102600	1400.315	9.78

Références

- [1] SCHWEIGHAUSER, Luca, HARANO, Koji, et NAKAMURA, Eiichi. Experimental study on interconversion between cubic MOF-5 and square MOF-2 arrays. *Inorganic Chemistry Communications*, 2017, vol. 84, p. 1-4.
- [2] SISI, Abdollah Jamal, KHATAEE, Alireza, FATHINIA, Mehrangiz, *et al.* Ultrasonic-assisted degradation of a triarylmethane dye using combined peroxydisulfate and MOF-2 catalyst: Synergistic effect and role of oxidative species. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 297, p. 111838.
- [3] GETACHEW, Negash, CHEBUDE, Yonas, DIAZ, Isabel, *et al.* Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *Journal of Porous Materials*, 2014, vol. 21, no 5, p. 769-773.
- [4] LOU, Xiaobing, HU, Huiping, LI, Chao, *etal.* Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no 89, p. 86126-86130.
- [5] 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.
- [6] 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)).
- [7] 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.
- [8] Dai 2016 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.
- [9] DAI, Xiu, CAO, Yu, SHI, Xiaowei, *etal.* 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.

- [10] Lou, X., Hu, H., Li, C., Hu, X., Li, T., Shen, M., ...& Hu, B. (2016). Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries. *RSC advances*, 6(89), 86126-86130.
- [11] NegashGetachew, YonasChebude, Isabel Diaz, et Manuel Sanchez-Sanchez, « Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2 », *J Porous Mater.*, 2014, 21, 769–773.
- [12] Ray, S.S., et al., Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. *Polymer*, 2004. 45(25): p. 8403–8413.
- [13] ADRAR, S. Etude des mélanges binaires de polymères biodégradables (PLA/PBAT) et de leurs nanocomposites ternaires (PLA/PBAT/nanocharges): relation structure-propriétés» (Doctoral dissertation, Université de Béjaia-Abderrahmane Mira).
- [14] KATHURIA, Ajay, AL-GHAMDI, Saleh, ABIAD, Mohamad G., *et al.* The influence of Cu₃ (BTC) 2 metal organic framework on the permeability and perm-selectivity of PLLA-MOF mixed matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no 46.
- [15]Negash, CHEBUDE, Yonas, DIAZ, Isabel, *et al.* Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *Journal of Porous Materials*, 2014, vol. 21, no 5, p. 769-773.
- [16] Bouakaz, B. S., Habi, A., Grohens, Y., & Pillin, I. (2017). Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend. *Applied Clay Science*, 139, 81-91

Conclusion

Conclusion

Ce travail a permis l'élaboration des nanocomposites binaires PBAT/ nanocharge et PLA/nanochagre (Fe-BDC et MOF-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 les systèmes (binaires) à base des (Fe-BDC et MOF-2) ont une bonne dispersion dans les polymères PLA et PBAT. Les résultats obtenus par l'analyse IR-FT ont montré la présence d'interactions entre les polymères et les charges traduisant leur bonne compatibilité.

L'analyse thermogravimétrique des nanocomposites PLA/ MOF-2 et PBAT/MOF-2 montre qu'il y a une diminution de la température de décomposition des nanocomposites PLA/ MOF-2 et PBAT/ MOF-2 par rapport à celles des matrices polymères vierges et pour la perméabilité à la vapeur d'eau.

Au vu des résultats obtenus, on conclut que les films à base de PLA et/ou PBAT chargés avec les MOF's synthétisés (MOF-2 et Fe-BDC) peuvent être utilisés dans l'emballage alimentaire.

Perspectives

On peut enrichir notre travail par d'autres caractérisations telles que le MEB pour étudier la morphologie, la DSC pour étudier les propriétés thermiques et d'autres analyses pour améliorer les propriétés mécaniques et rhéologiques.

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 MOF-2 et Fe-BDC ont été utilisés 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 le test de perméabilité à la vapeur d'eau. La diffraction des rayons X a montré que les systèmes (binaires) à base des (Fe-BDC et MOF-2) à une bonne dispersion dans les polymères PLA et PBAT. Les résultats obtenus par l'analyse IR-FT ont montré la présence d'interactions entre les polymères et les charges traduisant leur bonne compatibilité.

L'analyse thermogravimétrique des nanocomposites PLA/ MOF-2 et PBAT/MOF-2 montre une légère amélioration des résultats pour les nanocomposites PLA/ MOF-2 et PBAT/ MOF-2 et pour la perméabilité à la vapeur d'eau.

Au vu des résultats obtenus, on conclut que les films à base de PLA et/ou PBAT chargés avec les MOFs synthétisés (MOF-2 et Fe-BDC) peuvent être utilisés dans l'emballage alimentaire.

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 MOF-2 and Fe-BDC 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. The thermogravimetric analysis of PLA/ MOF-2 and PBAT/MOF-2 nanocomposites shows a slight improvement in the results for PLA/ MOF-2 and PBAT/ MOF-2 nanocomposites and for water vapour permeability.

Based on the obtained results, it is concluded that PLA and/or PBAT based films filled with the synthesized MOFs (MOF-2 and Fe-BDC) can be used in food packaging.