

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira- Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des matériaux

Thème

**Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides :
Relation structure-propriétés**

Présenté par :

BOUDJEMIL Lyes & MOKRANI Lounis

Devant les jurys composé de :

Présidente	Nabila ROUBA	MCB
Examineur	Boubekeur seddik BOUAKAZ	MCB
Promoteur	Abderrahmane HABI	MCA
Co-promotrice	Badiaa BOUIDER	Doctorante

Année Universitaire : 2021-2022

REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promoteur, Monsieur le Professeur **HABI Abderrahmane**, qui nous a permis de bénéficier de la qualité de son encadrement, les conseils qu'il nous a prodigués, la patience et la confiance qu'il nous a témoignées.

Nous remercions également Madame **BOUIDER Badiia** la Doctorante du labo pour son aide précieuse et le temps qu'elle nous a consacré.

Nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps et d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir. Leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir-faire.

Nos remerciements vont vers tous les enseignants et les intervenants du Master Génie des procédés des matériaux de l'université Abderrahmane MIRA de Bejaia pour l'ensemble de leurs enseignements.

Un remerciement au centre de recherche physico chimique (CRPC) et au directeur du centre pour avoir accepté notre demande pour effectuer des analyses de caractérisation qui nous étaient précieuses.

Nos remerciements s'adressent aussi à toutes personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail en créant une certaine ambiance qui nous a fait oublier la fatigue et renouveler le souffle à chaque fois.

Merci

Dédicaces

C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

- ❖ A la mémoire d'Amina Taazibt, une sœur partie trop tôt, qu'elle repose en paix
- ❖ A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu et me poussent, jusqu'à ce jour, à donner le meilleur de moi-même, que santé, joie et prospérité les accompagne pour l'éternité.
- ❖ A mes deux grands frères, Foudil et Rachid, mes modèles, mes ancrages, mes repères.
- ❖ A mon oncle Noureddine, son épouse et nos deux anges tombés du ciel, Oualid et Dounia.
- ❖ A mon binôme et troisième frère, BOUDJEMIL Lyes qui a toujours été là pour moi et continue de l'être de par sa sagesse et ses conseils. Que cette amitié puisse durer pour l'éternité.
- ❖ A mon frérot MOKHNACHE Chawki, un gars en or, comme on en trouve très peu. Que ta folie et ta bonne humeur contagieuse continue de radier sur ma vie pour le restant de nos jours.
- ❖ A ma très chère princesse
- ❖ A tous mes amis (Kamel, Mouloud, Abd selam, halim, Djalal, fulla, laetitia, ... et j'en passe)

BOUDJEMIL Lyes

Dédicaces

C'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

- ❖ A mes chers parents, qui ont tout fait pour ma réussite, que dieu les garde.
- ❖ A mes deux chers frères.
- ❖ A mon binôme MOKRANI Lounis qui a toujours été là pour moi et a été d'un grand soutien de par ses compétences qui m'ont été d'une aide inestimable.
- ❖ A mon très cher ami MOKHNACHE Chawki qui a toujours été là pour moi, de par ses conseils de valeur inestimables.
- ❖ A tous mes amis (Kamel, Marmaro, Nadjim, Fella, Laetitia, Nassim, Khaled)

BOUDJEMIL Lyes

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les nanocomposites à base de polymères biodégradables	
I.1/ Polymères biodégradables	3
I.1.1/ Définitions.....	3
I.1.2/ Différentes classes de polymères biodégradables.....	3
I.1.3/ Acide Polylactique (PLA).....	4
I.1.3.1/ Propriétés du polyacide lactique (PLA).....	6
I.1.3.1.1/ Propriétés mécaniques.....	6
I.1.3.1.2/ Propriétés thermiques.....	6
I.1.3.1.3/ Propriétés rhéologiques.....	7
I.1.3.2/ Applications et marché.....	8
I.1.3.3/ Inconvénients du PLA	9
I.2/Les Nanocomposites.....	9
I.2.1/ détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites.....	9
I.2.2/ Méthodes de mise en œuvre des matériaux nanocomposites.....	9
I.2.2.1/ Préparation par polymérisation in situ.....	9
I.2.2.2/ Préparation en solution.....	10
I.2.2.3/ Préparation à l'état fondu.....	10
I.2.3/ Structure des nanocomposites.....	11
I.3/ Nanocomposites à matrice polymère biodégradable.....	12
I.3.1/ Nanocharge de type graphène.....	12
I.3.1.1/ Historique de la synthèse de l'oxyde de graphène.....	13
I.3.1.2/ Structure de l'oxyde de graphène.....	17
I.3.1.3/ Propriétés de l'oxyde de graphène.....	21
I.3.1.4/ Applications de l'oxyde de graphène.....	25
I.3.2/ Propriétés des nanocomposites à matrice biodégradable.....	29
I.3.2.1/ Nanocomposites polymère/Oxyde de graphène.....	29
Chapitre II : Protocole expérimental	
II.1 Matériaux utilisés.....	31
II.1.1 Synthèse de l'OG	31
II.2 Préparation en solution du nanocomposite PLA/OG	35
II.3 Techniques de caractérisation.....	36
II.3.1 Diffraction des rayons X	36
II.3.2 Spectroscopie Infra-Rouge mode ATR	38

II.3.3 Propriétés barrières des polymères nanocomposites	39
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Degré d'exfoliation de l'oxyde de graphène synthétisé.....	41
III.1.1 Analyse par rayonnement infrarouge mode ATR de l'OG.....	41
III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X de l'OG.....	42
III.2 Caractérisation du nanocomposite PLA/OG préparé par mélange direct du polymère et du renfort en solution.....	43
III.2.1 Analyse par rayonnement infrarouge mode ATR des compositions PLA/OG.....	43
III.2.2 Analyse par diffraction des rayons X des compositions PLA/OG.....	45
III.3 La perméabilité à la vapeur d'eau (propriétés barrières).....	46
Conclusion générale	48

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Classification des matériaux polymères biodégradables.

Figure I.2 : Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.

Figure I.3 : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par Polymérisation in-situ.

Figure I.4 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al.

Figure I.5 : Différentes structures de nanocomposites.

Figure I.6 : Structure de l'oxyde de graphène selon les modèles de Hofmann-Holst, de Ruess, de Scholz-Boehm et de Nakajima-Matsuo.

Figure I.7 : Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

Figure I.8 : schéma représentant un transistor FET.

Figure I.9 : schéma représentant un capteur biologique.

Chapitre II :

Figure II.1 : Principe de la diffraction des rayons X.

Figure II.2 : Diffractomètre de type panalytical EMPYREAN.

Figure II.3 : Appareil d'analyse par rayonnement infrarouge.

Figure II.4 : coupelle utilisée pour la mesure de la PVE

Chapitre III :

Figure III.1 : superposition des Spectres IR-ATR de l'oxyde de graphène et du graphite pure.

Figure III.2 : Superposition des diffractogrammes RX du graphite utilisé et de l'oxyde de graphène synthétisé.

Figure III.3 : Spectre IR du PLA vierge..

Figure III.4 : Spectre IR des compositions PLA/OG à différentes teneurs en OG

Figure III.5 : Spectres IR des compositions PLA/OG à différentes teneurs en OG dans le domaine des carbonyles

Figure III.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X du PLA et du mélange PLA/OG

Liste des tableaux

Tableau I.1 Propriétés de l'acide polylactique

Tableau II.1 Compositions des nanocomposites

Tableau III.1 : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/OG à différents taux d'oxyde de graphène.

Listes d'abréviations :

pH : Potentiel en hydrogène

PBS : Polybutylène succinate

PLA : Acide Polylactique

PCL : Polycaprolactone

PHA : Polyhydroxyalcanoates

PHB : Polyhydroxybutyrate

PHBV: Poly(hydroxybutyrate-co hydroxyvalérate)

PBS : Polybutylene succinate

PBSA: Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)

PBAT: Copolybutylene adipate terephthalate

Tg : Température de transition vitreuse

Tf : Température de fusion

DRX : Diffraction des rayons X

MET : Microscopie électronique à transmission

CEC : Capacité d'échange cationique

NTC : Nanotube de carbone

OG, GO : Oxyde de graphène

UV : Ultraviolets

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

AFM : Microscope à force atomique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

PAA : Poly-allylamine

FET : Transistors à effet de champ

FRET : Transfert d'Energie de Résonance de Forster

ATR : Réflectance totale atténuée

FTIR : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

HCL : Acide Chlorhydrique

PVE : Perméabilité à la vapeur d'eau

ISO 7783 : Organisation internationale de normalisation

DIN 54900-2 : Test de la compostabilité des plastiques

Introduction générale

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont montré que les propriétés des polymères biodégradables peuvent être modulées en ajoutant différents types de nanocharges telles que l'oxyde de graphène, le graphène et les nanotubes de carbone [1,2]. Quelques méthodes efficaces ont été développées pour la production des nanofeuillets d'oxyde de graphène en grande quantité. Grâce à ces méthodes, les nanofeuillets d'oxyde de graphène sont produits par une exfoliation directe du graphite naturel ou bien une exfoliation/réduction d'oxyde de graphite.

Le Poly (acide lactique) (PLA) est l'un des polymères biodégradables issu de ressources renouvelables; le plus disponible à l'heure actuelle sur le marché. Il est synthétisé à partir de l'acide lactique obtenu par fermentation de sucres ou d'amidon. Les applications de ce polymère ou de ses mélanges sont nombreuses puisqu'il est compostable et biocompatible ainsi qu'il présente des propriétés mécaniques assez voisines de celles des polymères d'origine pétrochimique comme le polystyrène et un faible coût.

Bien que la matrice biodégradable PLA présente un certain nombre d'avantages, elle montre encore des limitations concernant ses propriétés mécaniques et barrières. Des efforts considérables ont donc été consentis pour améliorer les propriétés du PLA en les combinant avec de l'oxyde de graphène pour produire des mélanges de nanocomposites biodégradables plus performants.

Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multi-phasé où au moins l'une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

Différents procédés de mise en œuvre ont été appliqués pour préparer ces nanocomposites et la préparation en solution a donné lieu à des structures très intéressantes conduisant à des matériaux attractifs du point de vue applications [1,3].

En effet, l'addition de petits pourcentages en masse d'oxyde de graphène modifiées aux matrices PLA leur confèrent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et un meilleur effet barrière aux molécules gazeuses qui sont étroitement liées au degré d'intercalation et/ou d'exfoliation de ces renforts dans les matrices biodégradables [2,4].

Dans le secteur de l'emballage, premier secteur demandeur en plastique, l'emballage alimentaire est celui qui présente la croissance la plus élevée. C'est de là que découle l'intérêt

Introduction générale

pour le développement d'un nouvel emballage alimentaire biodégradable [5]. On a choisi le nanocomposite PLA/OG vu leur biodégradabilité et surtout leurs propriétés complémentaires.

Le manuscrit comporte trois chapitres et est organisé comme suit:

L'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre de ce travail permet d'abord de définir et classer les différents types de polymères biodégradables. Après une présentation générale de polyacide lactique (PLA), sa synthèse, ses propriétés et ses applications. Quelques rappels bibliographiques sont donnés sur les nanocomposites, leurs caractéristiques structurales et leurs méthodes de mise en œuvre, et une partie de ce chapitre est consacré à la présentation de l'oxyde de graphène, son historique de synthèse, sa structure, ses propriétés et ses applications.

Le deuxième chapitre présente le protocole expérimental commençant par le mode opératoire qui montre la synthèse de l'OG puis la préparation en solution du nanocomposite PLA/OG. En suite les techniques de caractérisation (la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge mode ATR et les propriétés barrières) ont été présentées.

Le troisième chapitre développe tous les résultats de la caractérisation des nanocomposites ainsi que leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés et d'ouvrir de nouvelles perspectives de développement.

I.1 Polymères biodégradables

I.1.1 Définitions

Les polymères biodégradables sont des substances assimilables par des micro-organismes en causant la scission des chaînes macromoléculaires au sein du polymère, ce qui provoque leur minéralisation. Des conditions spécifiques sont obligatoires pour assurer leur biodégradation [5], notamment le potentiel en hydrogène (pH), le taux d'humidité, l'oxygénation ainsi que la présence de certaines molécules métalliques.

Les certifications EN13432, ASTM6400, AS 4736, GreenPla, et ISO 17088 spécifient qu'un matériau est biodégradable si et seulement s'il se biodégrade à 90% en six mois (conditions aérobiques) ou à 50% en deux mois (conditions anaérobiques).

Selon la norme DIN 54900-2 (1998), la biodégradabilité est définie comme une opération de désintégration et de métabolisation de molécules organiques dans des milieux aérobies ou anaérobies par l'intermédiaire de micro-organismes sous forme de dioxyde de carbone (CO₂)/méthane (CH₄), de l'eau (H₂O), de sels minéraux et de la biomasse.

I.1.2 Différentes classes de polymères biodégradables

Les polymères biodégradables constituent un domaine à part entière, en expansion [6], [1]. 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 [7].

Selon le processus de synthèse, différents groupes ou types de polymères biodégradables ont été classifiés ; la (figure I.1) montre une proposition de classification [8]. On y dénombre quatre catégories différentes dont seules les trois premières catégories (1 à 3) sont obtenues à partir de ressources renouvelables:

1. 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;
2. Les polymères obtenus par production microbienne ou fermentation (les poly hydroxycanoates par exemple);
3. Les polymères synthétisés par voie conventionnelle et dont les monomères sont obtenus à partir d'agro ressources et/ou par biotechnologie (le poly (acide lactique) parexemple) ;
4. Les polymères dont les monomères et les polymères sont obtenus de façon

classique, par synthèse chimique à partir de ressources fossiles (le polycaprolactone par exemple). La tendance au niveau industriel est toutefois de remplacer la source de ces polymères par des matériaux biosourcés. C'est le cas par exemple du polybutylène succinate (PBS) qui était majoritairement issu de ressources fossiles jusqu'à récemment.

Nous pouvons classer les différents polymères biodégradables et bio-sourcés en deux grandes familles: les agro-polymères (catégorie 1) et les polyesters biodégradables (catégories 2 et 3).

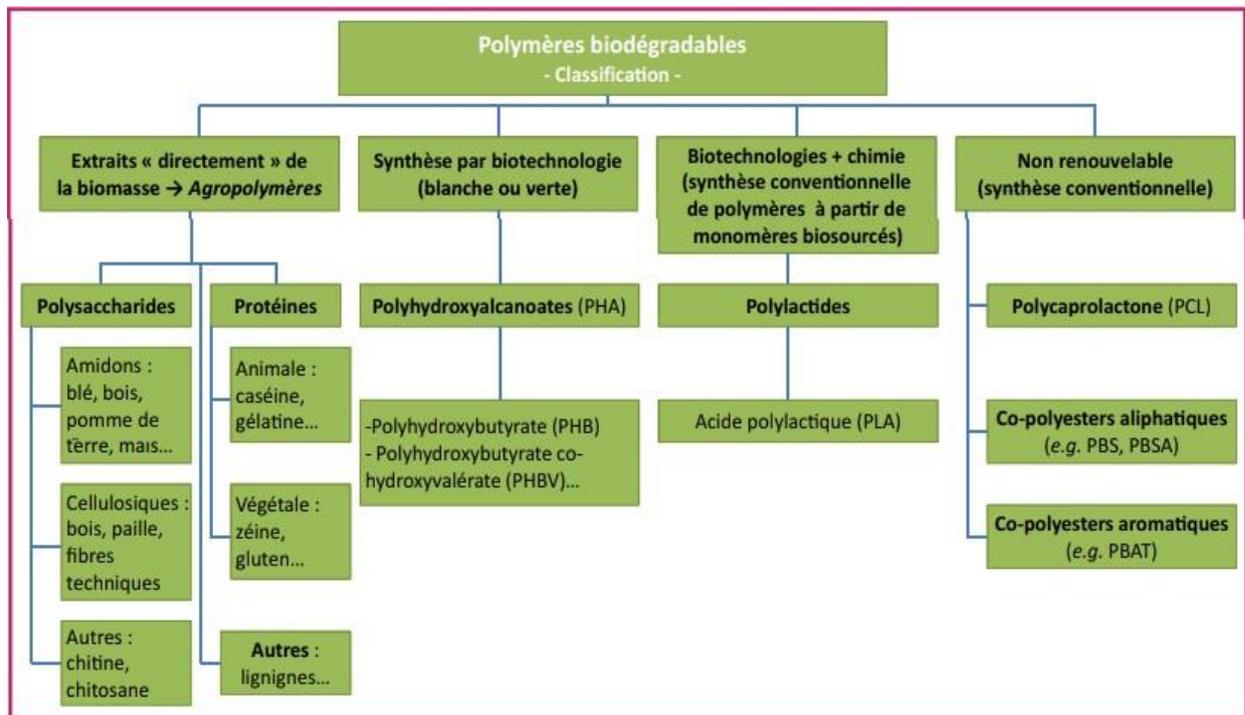


Figure I.1: Classification des matériaux polymères biodégradables [2].

I.1.3/ Acide Polylactique (PLA)

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels que les polyacide lactique (PLA); se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans les emballages alimentaires, l'industrie textile et l'industrie de l'habillement.

Le polyacide lactique (PLA) ou acide polylactide, est le plus prometteur de tous. C'est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, le blé, la betterave ou la pomme de terre [9,10]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [11]. Il s'agit d'une molécule chirale; il existe deux

stéréoisomères distincts de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I.2). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [12]. La voie pétrochimique conduit à un mélange 50-50 d'acide lactique L et D, alors que la voie utilisant les ressources naturelles aboutit à une forte proportion de L.

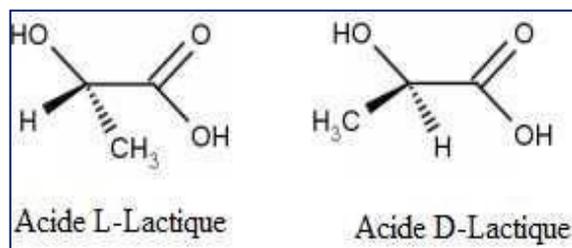


Figure I.2. Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [12].

La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845, l'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire. La synthèse de polyesters biodégradables (PLA) de hautes masses molaires pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [13]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de «ingeo fiber».

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcé et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères classiques dans de nombreuses applications. Cependant, de nombreux verrous scientifiques en termes de formulation et de mise en œuvre doivent encore être levés afin d'obtenir les propriétés nécessaires à l'élargissement de son domaine d'applications. Les études les plus optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits non-durables (films et emballages), des produits semi-durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie, ou biens de consommation courante) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, électronique...) [14].

I.1.3.1 Propriétés du polyacide lactique (PLA)

Le poly lactide est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité (principalement par hydrolyse) [13]. Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA.

I.1.3.1.1 Propriétés mécaniques

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Le PLA a un module de Young élevé et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [10]. Il possède un comportement plutôt fragile, le PLA de masse moléculaire élevée présente une résistance mécanique importante, par exemple, l'augmentation de la masse moléculaire de PLA de 23 à 67 KDa, la résistance à la flexion sera augmentée de 64 à 106 MPa, mais la résistance à l'étirement reste la même 59 MPa.

I.1.3.1.2 Propriétés thermiques

Comme de nombreux polymères thermoplastiques, le PLA semi-cristallin exhibe une température de transition vitreuse (T_g) et température de fusion (T_f). La T_g est relativement élevée ($\sim 58^\circ\text{C}$). À des températures supérieures à T_g , le PLA est caoutchouteux, en dessous de laquelle il se comporte comme un polymère cassant [15]. Le PLA présente une T_g élevée et T_f relativement faible par rapport à d'autres matières thermoplastiques [16].

La T_g du PLA dépend à la fois de la masse moléculaire et la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère. Les T_g augmentent avec la masse moléculaire. En effet, la T_g augmente avec la masse molaire ainsi que le taux d'isomère L-lactide. En outre, PLA avec une teneur plus élevée de L-lactide a des valeurs de T_g plus élevées que le même polymère avec la même quantité de D-lactide [17,18].

La température de fusion (T_f) de PLA est également fonction de la pureté optique du polymère. Pour un PLA stéréo-chimiquement pur (L), la T_f est pratiquement aux environs de 180°C , et une enthalpie de 40-50 J/g. La présence de méso-lactide dans la structure du PLA peut faire diminuer la T_f d'environ 50°C , cette baisse de T_f présente plusieurs implications,

comme la réduction de la dégradation thermique, hydrolytique et affaiblissement de la formation de lactide [16].

I.1.3.1.3 Propriétés rhéologiques

Pour un procédé de fabrication et une application donnés, la connaissance des propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu présente un intérêt particulier. Elles dictent la façon dont le polymère s'écoule pendant le processus de la transformation. Elles dépendent fortement de la température, de la masse molaire ainsi que du taux de cisaillement [16]. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe [19]. La température de transformation du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant [20]. La présence d'additifs (charges, agent de moussage, etc.) ainsi que le niveau de dégradation du PLA peuvent également influencer les propriétés rhéologiques. Donc, tous ces paramètres doivent être pris en compte lors de la conception d'un outillage, de l'optimisation d'un procédé ou d'une modélisation (simulation) [16].

Tableau I.1 Propriétés de l'acide polylactique [21,22,23,24].

Propriétés	PLA vierge
Masse volumique (g/cm³)	1,25
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Température de fusion (°C)	160-180
Température de cristallisation (°C)	100-120
Température de dégradation (°C)	240-250
Module de young (MPa)	3500
Résistance à la rupture (MPa)	50-70
Résistance au choc (KJ/m²)	25

I.1.3.2 Applications et marché

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables [25], à cause de son coût de production important. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité. La création d'une coentreprise entre Cargill Inc. Et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de NatureWorks au début des années 2000. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications.

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction [25]. Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [25].

En 2011, le PLA a représenté environ 16 % des capacités mondiales de production de bioplastiques, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an. Le marché du polylactide est dominé par NatureWorks, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux Etats-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque NatureWorks® et Ingeo™. La matière première utilisée par NatureWorks pour la fabrication du PLA est le maïs, en raison de sa grande disponibilité, de son faible coût et de sa haute teneur en amidon. D'autres sociétés conduisent actuellement des projets de développement d'unités pilotes, qui permettront à terme d'augmenter les capacités de production du PLA.

I.1.3.3 Inconvénients du PLA

Le PLA a aussi ses inconvénients car il peut être un peu sensible ou difficile à travailler avec certains aspects. Il a tendance à être très collant, ce qui signifie qu'il peut parfois coller à vos doigts ou à d'autres surfaces lorsque vous essayez de bouger ou de travailler avec un objet. Cela peut provoquer une rupture indésirable si la force devient trop importante et si un objet imprimé n'a pas eu le temps de refroidir complètement.

Le PLA peut aussi parfois être un peu difficile à travailler lorsqu'il s'agit de peindre des objets. Et il nécessite souvent d'utiliser d'abord une couche d'apprêt. Bien entendu, l'inconvénient évident est sa durabilité qui n'en fait pas un bon matériau pour tout type de dispositif. Il doit résister à une quantité significative de pression ou de force.

I.2 Nanocomposites

Le terme nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nanocomposites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) [26]. Les nanocomposites sont des complexes comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre du nanomètre, ils sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des charges, dans une matrice polymère [27].

I.2.1 Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux principales techniques utilisées pour déterminer les structures des nanocomposites [28].

I.2.2 Méthodes de mise en œuvre des matériaux nanocomposites:

I.2.2.1 Préparation par polymérisation in-situ :

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation

de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein.

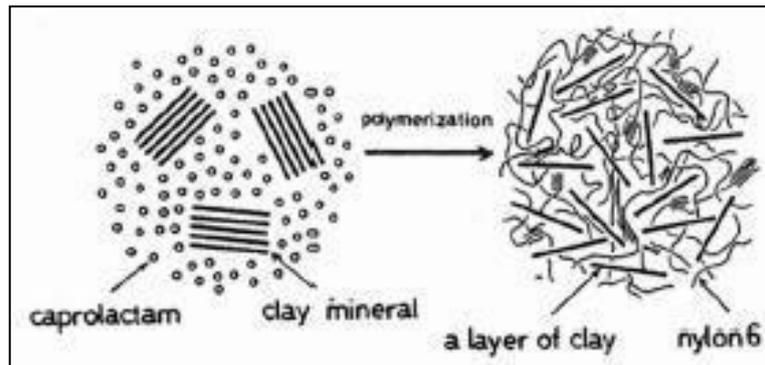


Figure I.3: Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par Polymérisation in-situ [26].

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (figure I.3). Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un amino-acide ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-$) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de n les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du ϵ -caprolactame [26].

I.2.2.2 Préparation en solution

Cette méthode est basée sur la dissolution du polymère et la dispersion de la nanocharge dans un solvant commun. Le renfort est dispersé dans un premier temps dans le solvant permettant son exfoliation puis mélangées avec la solution contenant la matrice polymère dans un second temps. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant, ce qui favorise la formation du nanocomposite [26].

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

I.2.2.3 Préparation à l'état fondu :

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue de Vaia et al est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré

(Figure I.4) qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle dans une fluoro-hectorite-organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser [26].

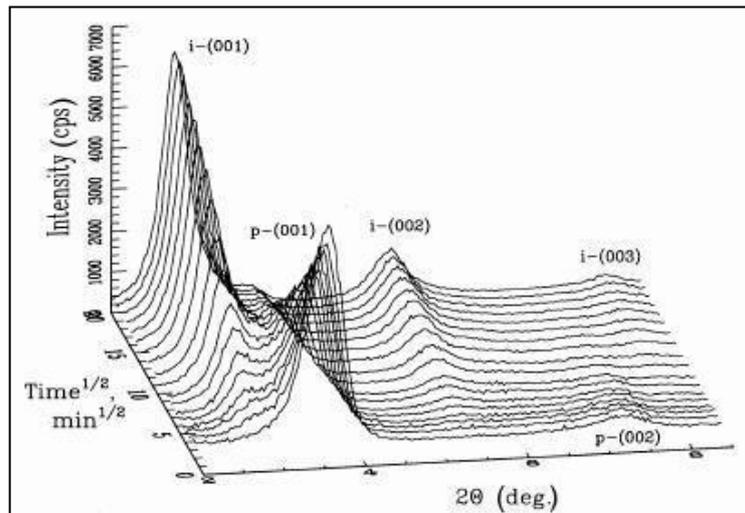


Figure I.4 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans un argile d'après Vaia et al [26].

I.2.3 Structure des nanocomposites

Suivant la méthode considérée pour l'élaboration des nanocomposites, il est possible d'obtenir principalement deux types de structures différentes (Figure. I.5) [29,30,31].

❖ **Les nanocomposites intercalés** : Dans ce cas la charge est dispersée sous forme des plaquettes interconnectées. Le composant organique pénètre entre les feuillets de la charge provoquant une extension de l'espace interfoliaire sans affecté la conformation spatiale de la charge, les feuillets sont toujours parallèles les unes aux autres. L'alignement des feuillets limite le transfert de contrainte donnant au matériau hybride un renforcement relativement faible [29,31,32].

❖ **Les nanocomposites exfoliés ou délaminés** : Les feuillets de la charge sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice de polymère. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets de la charge et la matrice polymère, ce qui facilite le transfert de contrainte à la phase renforçante permet d'obtenir un hybride de propriétés

mécaniques et physiques importantes [29,31,32].

Plusieurs travaux ont montré les facteurs qui régissent sur la structure de nanocomposites. Puisque ces derniers ont montré des améliorations considérables de plusieurs propriétés, il est important de comprendre les facteurs qui affectent la délamination de la charge. Ces facteurs incluent, la capacité d'échange cationique(CEC), la polarité du milieu réactionnel et la nature chimique des cations interfoliaires [29,31,32].

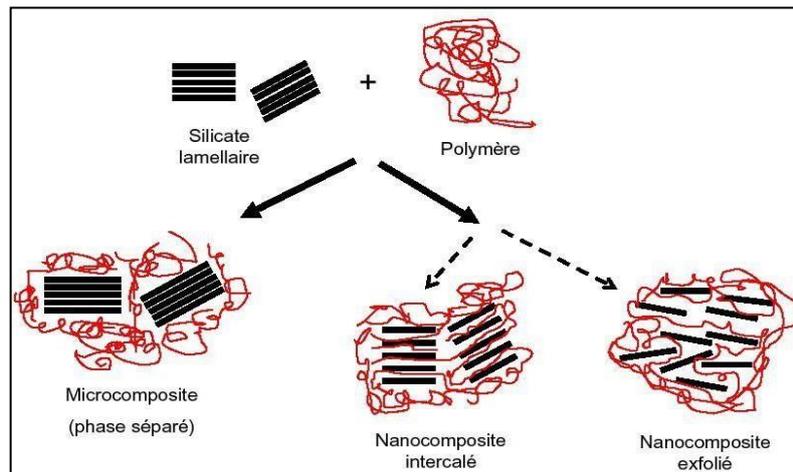


Figure I.5 : Différentes structures de nanocomposites [29].

I.3 Nanocomposites à matrice polymère biodégradable

Le mot nanocomposite décrit un matériau hétérogène composé d'au moins deux phases différentes où l'une d'entre elles présente au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La matrice peut être de nature céramique ou polymère [33]. Différentes charges nanométriques peuvent être introduites au sein des matrices précédentes à savoir, les montmorillonites, les nanotubes de carbone, le graphène, les zéolithes ...etc.

I.3.1 Nanocharge de type graphène [34,35]

Le graphène est un nanomatériau qui apparaît à l'échelle atomique sous forme d'une couche bidimensionnelle (2D) d'atomes de carbone hybridés en sp^2 . Les atomes du même feuillet sont disposés en une structure d'abeilles. Cette structure est l'unité de base de toutes les autres allotropies de carbone graphitique de différentes dimensionnalités [36]. Il est à rappeler que certains types sont connues depuis bien longtemps comme le graphite alors que d'autres ont été découverts plus récemment comme les nanotubes ou les fullerènes.

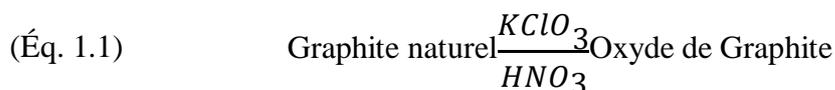
Au cours de l'année 1940, il a été établi théoriquement que le feuillet de graphène est

le bloc de construction par empilement du graphite [37]. Ce dernier est constitué de feuillets de graphène empilés les uns sur les autres et séparés par une distance de 3,4 Å. Le fullerène peut être obtenu en enveloppant une section de feuillet de graphène, tandis que les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène [34].

La première méthode indiquée pour la production de nanofeuillets de graphène fut réalisée en 1970 [38]. Ensuite, Geim et ses collaborateurs de l'Université de Manchester ont réussi, en 2004, à isoler et à identifier expérimentalement un seul feuillet de graphène à partir du graphite grâce au clivage micromécanique [58]. En effet, cette découverte a été récompensée par un prix Nobel de physique remis à André Geim et Konstantin Novoselov en 2010 [40].

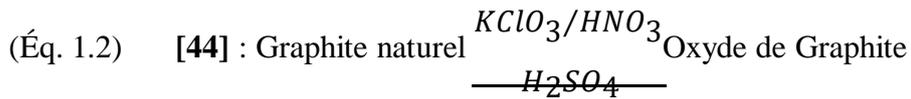
1.3.1.1 Historique de la synthèse de l'oxyde de graphène

La synthèse de l'oxyde de graphite remonte à 1859 quand Benjamin Brodie, un chimiste anglais, a effectué des recherches sur l'oxydation du graphite dans le but d'en élucider la structure. Dès lors, il a utilisé un mélange de chlorate de potassium ($KClO_3$) dans l'acide nitrique fumant (HNO_3) pour effectuer l'oxydation du graphite [41,42,43] (Éq. 1.1). Brodie a déterminé par analyse élémentaire que le produit était composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et que dans ces conditions, l'oxyde de graphite obtenu avait une formule moléculaire évaluée à $C_{2.19}H_{0.8}O_1$. Aussi, Brodie a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure ou basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son matériel.



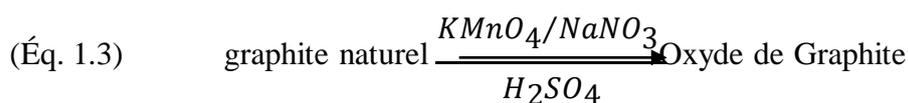
Près de 40 ans après la découverte de B. Brodie, L. Staudenmaier [44], un chimiste allemand, a amélioré la procédure de Brodie en modifiant la façon d'ajouter les réactifs pour rendre le processus moins dangereux. Contrairement à la procédure de Brodie, Staudenmaier a ajouté le chlorate de potassium par petites doses tout au long de la réaction pour éviter les dangers liés à l'exothermie de la réaction.

Aussi, il a additionné l'acide sulfurique pour garder le milieu très acide. Cette simple modification lui a permis d'obtenir de l'oxyde de graphite ayant des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de Brodie [43] (Éq. 1.2).



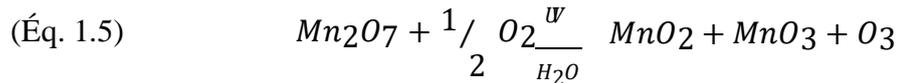
Les méthodes de Brodie et de Staudenmaier utilisent toutes deux le chlorate de potassium KClO_3 et l'acide nitrique fumant HNO_3 comme réactifs. L'acide nitrique est un agent oxydant commun et est connu pour réagir fortement avec les molécules aromatiques, incluant les nanotubes de carbone [45]. L'oxydation par HNO_3 résulte en la libération gazeuse de NO_2 et/ou de N_2O_4 (vapeurs jaunâtres). Le chlorate de potassium est aussi un agent oxydant puissant utilisé typiquement comme source in situ d'oxygène moléculaire qui réagit comme espèce active. Ces réactifs étaient parmi les agents oxydants connus les plus forts de l'époque, et ces conditions sont toujours utilisées pour synthétiser l'OG à l'échelle préparative [43].

La percée la plus marquée dans la chimie de l'oxydation du graphite a été réalisée en 1958, presque cent ans après la découverte initiale de Brodie, par les chimistes Hummers et Hoffmann [46] (Éq. 1.3). Ces derniers ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite naturel en utilisant un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique de façon in situ. De cette façon, les dégagements gazeux et toxiques du dioxyde d'azote (NO_2) et du dimère du monoxyde d'azote (N_2O_2) formés en réaction secondaire étaient évités. Les méthodes d'oxydation de Brodie, de Staudenmaier et de Hummers pour préparer l'oxyde de graphite demeurent aujourd'hui les procédures les plus sécuritaires et par conséquent, les plus utilisées pour effectuer l'oxydation du graphite.

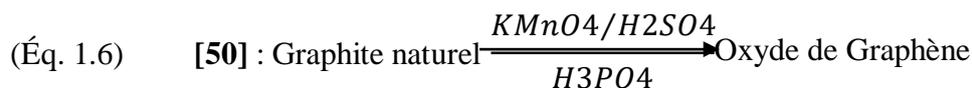


Malgré que le permanganate de potassium soit un agent oxydant commun, l'espèce chimique active est en fait l'heptoxyde de dimanganèse [50]. Cette huile foncée est formée au contact du KMnO_4 avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (Éq. 1.4) [47]. Le Mn_2O_7 formé est explosif et peut détoner s'il est chauffé à plus de 55°C ou mis en présence de molécules organiques. Aussi, lorsque le Mn_2O_7 entre en contact avec l'oxygène contenu dans l'air ambiant en présence d'humidité et de rayons ultraviolets (UV), il se décompose en oxyde de manganèse (MnO_2 et MnO_3) et libère de l'ozone (O_3) (Éq. 1.5) [48]. Pour cette raison, la neutralisation de la réaction de Hummers est souvent accompagnée par une forte odeur d'ozone qui se dégage du mélange réactionnel.

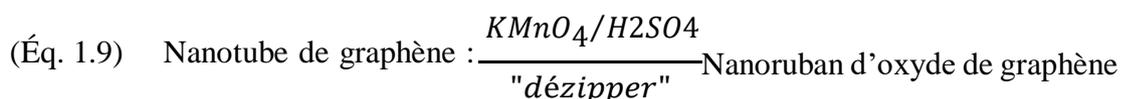
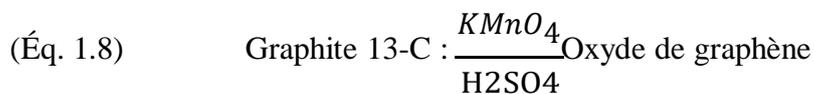
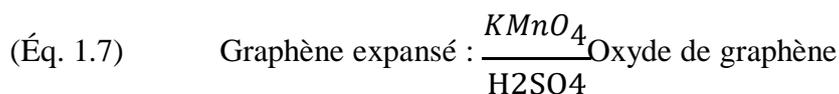




Les travaux de Tromel et Russ [49] ont démontré que cette substance pouvait oxyder sélectivement les doubles liaisons aliphatiques en présence de systèmes aromatiques. Cette caractéristique du Mn_2O_7 donne de l'information sur la nature des doubles liaisons retrouvées dans la structure de l'oxyde de graphène et sur le mécanisme d'oxydation impliqué dans la transformation. Depuis, les travaux de ces pionniers, les méthodes d'oxydation du graphite ont été très peu modifiées jusqu'aux travaux récents de Marcano [50] (Éq. 1.6). Ces chercheurs ont éliminé complètement le nitrate de sodium ou de potassium de la procédure. Pour effectuer la transformation, ils ont plutôt utilisé l'acide phosphorique, plus sécuritaire, qui, en présence d'un agent oxydant fort comme le permanganate de potassium dans un mélange d'acide sulfurique, permet de favoriser davantage l'exfoliation chimique oxydante du graphite. Cette méthode permet aussi de contrôler le niveau d'oxydation de l'OG en faisant varier l'excès de $KMnO_4$ et la durée de la réaction [51].



La méthode d'oxydation à base de permanganate de potassium et d'acide sulfurique est flexible et permet aussi d'utiliser le graphite expansé [52] (Éq. 1.7), le graphite marqué au carbone-13 [53] (Éq. 1.8) et les nanotubes de carbone comme source de carbone. Spectaculairement, Kosynkin et collaborateurs ont réussi à "dézipper" de façon longitudinale les nanotubes de carbone pour obtenir des nanorubans d'oxyde de graphène [54] (Éq. 1.9).

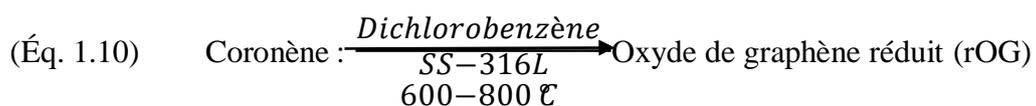


Il est possible de contrôler la taille des feuillets d'OG en contrôlant les paramètres cinétiques de l'oxydation du graphite [55]. L'oxyde de graphite obtenu par oxydation du graphite naturel est généralement constitué de plusieurs épaisseurs de feuillets qui doivent être séparés en monocouches par exfoliation en milieu aqueux à l'aide d'agitation mécanique ou de sonication. Encore, il est possible de faire varier la taille des feuillets d'OG en contrôlant la durée et l'intensité des périodes d'agitation ou de sonication [56] dans les étapes d'exfoliation. En effet, les feuillets d'OG ont tendance à se déchirer durant le processus physique et des

morceaux plus petits d'OG sont obtenus. Pour obtenir du matériel avec de plus grandes surfaces de feuillet, une stratégie pratique est d'utiliser, à la base, du graphite naturel avec des particules plus grandes que 100 µm. Parce que la taille des feuillets d'OG fait varier son poids, la technique de centrifugation différentielle à haute vitesse [57] est très utilisée pour séparer le matériel et obtenir un produit aux propriétés uniformes.

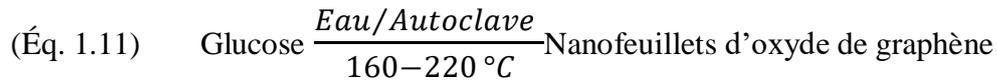
Presque 150 ans plus tard, la découverte du graphène [58] a suscité le renouvellement de l'enthousiasme de la communauté scientifique pour les structures à base de carbone et tout particulièrement pour l'oxyde de graphène qui est perçu comme la meilleure option pour fabriquer du graphène à grande échelle [43]. Le défi technologique est de produire des monocouches d'OG de haute pureté sans défaut de structure. Malgré l'accessibilité de l'oxyde de graphène, il n'en demeure pas moins qu'il est très difficile d'obtenir de l'OG de grande pureté via les méthodes d'oxydation présentées ci-haut. En effet, l'OG obtenu par les méthodes de Brodie, Staudenmaier, Hummers ou Marcano comportent des défauts structuraux importants : forme irrégulière des feuillets, présence de multicouches de type graphitique, trous dans la structure (carbone vacant) suite à la libération de CO et CO₂ et présence d'impuretés intercalées dans la structure provenant des réactifs (S, N, Cl). Pour considérer l'OG comme précurseur de base au graphène, beaucoup d'efforts sont encore à déployer pour garantir la qualité d'OG et obtenir du matériel aux mêmes propriétés que le graphène monocouche fabriqué par dépôt chimique en phase gazeuse ou par la technique d'exfoliation de Geimet Novoselov [58].

Très récemment, une technique de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) à partir d'un mélange volatile de coronène et de dichlorobenzène a été développée dans les laboratoires du Professeur Siaj [59] pour synthétiser de l'oxyde de graphène directement sur une surface catalytique d'acier inoxydable (SS-316L) (Éq. 1.10). Dans les conditions rapportées, les atomes d'oxygène incorporés à la matrice de l'oxyde de graphène proviendraient de l'humidité résiduelle contenue dans le mélange azote-hydrogène utilisé pour vaporiser le coronène.

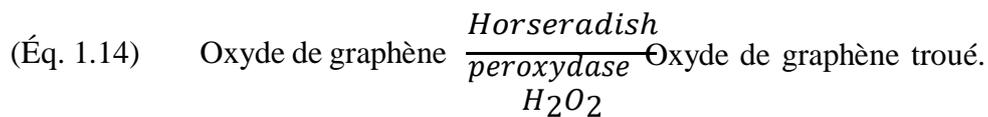
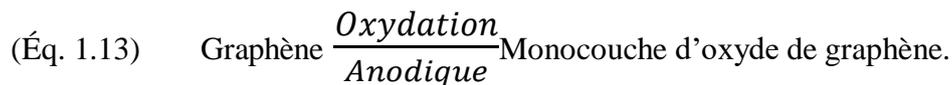
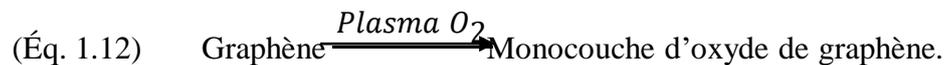


Aussi, une méthode hydrothermale complètement différente a été développée récemment par Tang et collaborateurs [60] pour fabriquer l'OG à partir d'une source de glucose en milieu aqueux. Dans un autoclave, les chercheurs ont observé la croissance de nanofeuillets d'OG en chauffant une solution de glucose de 160 à 220 °C. Cette méthode a l'avantage d'être environnementalement sécuritaire et de fournir de l'OG à faible coût (Éq.

1.11)



Encore, de nouvelles méthodes plus sophistiquées ont été élaborées pour fabriquer de l'OG avec un plus grand contrôle des atomes à l'échelle nanométrique. En effet, il est possible d'oxyder le graphène à l'aide de traitements au plasma d'oxygène [61] (Éq. 1.12) ou de créer des défauts avec précision sur le graphène via l'oxydation anodique [62] (Éq. 1.13) effectuée à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique (AFM), par exemple. Finalement, il est possible d'oxyder davantage l'oxyde de graphène avec des méthodes enzymatiques [63] (Éq. 1.14) pour créer des trous sur la surface de la matrice de carbone avec un haut degré de précision.



1.3.1.2 Structure de l'oxyde de graphène

Malgré les efforts considérables des pionniers B. Brodie, L. Staudenmaier et W.S. Hummers pour le développement de méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite, la nature exacte de la structure moléculaire de l'OG demeure toujours inconnue. Au cours des dernières décennies, plusieurs débats ont eu lieu pour tenter d'établir sa structure avec précision. Cependant, encore aujourd'hui, les scientifiques ne sont pas toujours parvenus à un consensus et aucun modèle proposé ne parvient à expliquer tous les aspects de l'OG sans ambiguïté [64,43].

Premièrement, la raison principale qui donne de la difficulté aux chercheurs à établir la structure avec précision est causée par la variabilité et la complexité du matériel. L'oxyde de graphène est de caractère amorphe et a une composition atomique non stoechiométrique. Le deuxième facteur limitant est le manque de précision dans les techniques d'analyse utilisées pour caractériser le produit. Troisièmement, le caractère fortement hygroscopique de l'oxyde de graphène déshydraté piège une fraction résiduelle d'eau dans sa structure et affecte la précision des analyses en surestimant la composition d'OG en hydrogène et oxygène. En dépit de ces difficultés, des efforts considérables ont été apportés pour élucider la structure avec un

certain succès [64,43]. Parmi les modèles structuraux développés pour expliquer la nature de l'OG, on retrouve principalement les modèles de Hofmann et Holst [65], de Ruess [66], de Scholz et Boehm [67], de Nakajima et Matsuo [68] (Fig. I.6) et plus récemment de Lerfet Klinowski [68,69,70] (Fig. I.7).

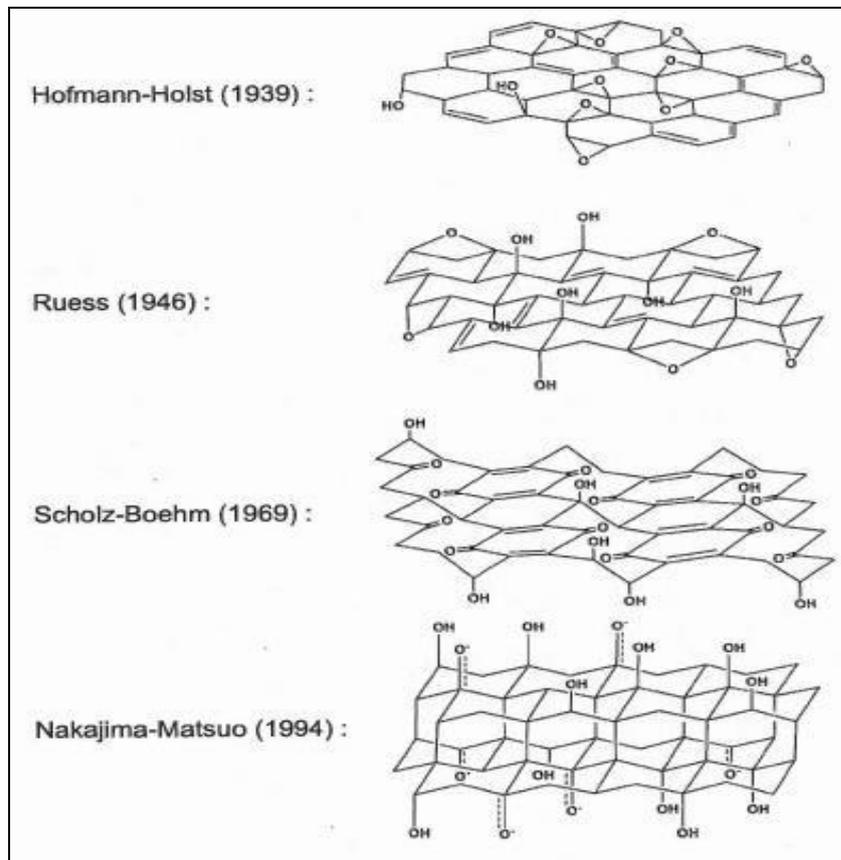


Figure I.6 Structure de l'oxyde de graphène selon les modèles de Hofmann-Holst, de Ruess, de Scholz-Boehm et de Nakajima-Matsuo.

En résumé, plusieurs des modèles datant du début des recherches sur la structure de l'OG proposaient que le réseau de carbone fût régulier et composé d'unités discrètes se répétant. Dans leur modèle initial, Hofmann et Holst [65] ont proposé que les groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (1,2-éther) étaient distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'OG. Dans ce modèle, le squelette de carbone est d'hybridation sp^2 . Plus tard, pour expliquer l'acidité de l'OG, le modèle incorporait la présence d'énols et de cétones dans la structure, ainsi que des éthers cycliques en position 1,3.

En 1946, Ruess[66] proposait que la structure de carbone était composée d'unités répétitives de type cyclohexane d'hybridation sp^3 . Le modèle incluait la présence d'éthers en position 1,3 uniquement sur le cyclohexane ainsi que des groupements hydroxyle en position 4 formant une structure régulière aux unités répétitives [64].

En 1969, Scholz et Boehm [67] ont suggéré un modèle différent dans lequel les groupements époxyde et les éthers étaient complètement absents de la structure de l'OG. Pour expliquer la nature des espèces oxygénées, ils ont proposé, plutôt, un système composé uniquement de fonctions cétone (C=O) et de groupements hydroxyle (-OH). En 1994, Nakajima et Matsuo ont proposé un modèle remarquable dans lequel deux (2) couches d'oxyde de graphène étaient liées ensemble par des liens covalents de type C-C d'hybridation sp^3 . Ces liens C-C étaientperpendiculaires à la surface de la bicouche de l'OG. Similaire au modèle de Scholzet Boehm, le modèle proposé par Nakajima et Matsuo a remplacé les groupementsépoxyde et les éthers de la structure par des cétones et des groupements hydroxyle sporadiquement distribués sur la surface de l'OG. Contrairement aux modèles développés par Hofrnann et Holst [65], de Ruess, de Scholz et Boehm [67] et de Nakajima et Matsuo [71] (Fig.I.6), les modèles plus récents développés par Lerf et Klinowski[68,69,70] (Fig.I.7) utilisent plutôt une alternative qui considère la nature amorphe et non stoechiométrique de l'OG. Ces derniers rejettent l'hypothèse que l'OG est constitué d'unités répétitives. Basé principalement sur les études de structure par résonance magnétique nucléaire de l'état solide (carbone-13 et hydrogène-1) [70] et de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, le modèle de Lerf et Klinowski est le plus utilisé et cité à ce jour pour expliquer la structure de l'OG [64] et principalement la nature des fonctions polaires retrouvées dans le matériel.

Le modèle a proposé au départ une structure de carbone d'hybridation sp^3 sur laquelle est distribué, de façon non uniforme, des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisé par des groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C), sur la surface et les bordures de l'OG. Par la suite, le modèle a été perfectionné et la présence d'une petite quantité d'acide carboxylique (O-C=O) et de cétone (C=O) a été considérée pour expliquer la structure au niveau des bordures de l'OG. Par ailleurs, les travaux de Cai et collaborateurs [53] ont permis, à l'aide de la RMN de corrélation 2D sur un échantillon d'OG enrichi au carbone-13, d'établir la proximité entre les groupements hydroxyle et époxyde sur la surface et entre les fonctions cétone et acide carboxylique sur les bordures de la structure. Malgré l'énorme popularité du

modèle, ce dernier ne parvient malheureusement pas à expliquer la nature des doubles liaisons C=C dans la structure de l'OG. En particulier, il ne parvient pas à identifier la présence d'alcènes isolés ou à différencier les zones aromatiques de celles conjuguées.

Pour expliquer davantage le modèle de Lerf et Klinowski, Szabo et collaborateurs [72,73] ont récemment proposé un modèle dans lequel se retrouvaient deux sortes de régions : des chaises de type cyclohexane fusionnées les unes sur les autres et des hexagones planaires renfermant des doubles liaisons C=C. Aussi, ces auteurs ont suggéré la présence de groupements hydroxyle (-OH), d'éthers, de cétones (C=O), de quinones et de phénols aromatiques pour expliquer la nature des groupements oxygénés sur la structure de l'OG. Aussi, Gao et collaborateurs [74] ont contribué plus récemment à identifier la présence de fonctions hydroxylactone à 5 et 6 membres sur la structure de l'OG.

En résumé, selon le modèle général proposé pour expliquer la structure du carbone de type sp^3 de l'OG, sa surface serait riche en doubles liaisons carbone-carbone (C=C) et en groupements polaires donneurs d'électrons de type hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C). La plupart des auteurs reconnaissent la présence mineure de fonctions cétone (C=O), acide carboxylique (O-C=O), hydroxy-lactone à cinq (5) et six (6) membres, phénol et quinone sur la périphérie de la structure, tandis que la présence de groupements hydroxyle et époxyde sur la bordure d'OG ne fait pas encore l'unanimité [64,43]. Malgré les énormes efforts des chercheurs pour établir la structure de l'OG avec précision, aucun modèle ne parvient à expliquer en détail tous les aspects de la structure dont principalement la nature des doubles liaisons (C=C) et la présence de défauts de type hydrogène et carbone vacant (C-H). La (Figure I.7) montre la structure de l'OG selon le modèle de Lerf-Klinowski mettant en relief les groupements époxyde (A), hydroxyle (B), alcène (C), acide carboxylique(D) et cétone (E). Le modèle inclue aussi les fonctions hydroxy-lactone à 5 et 6 membres (F et F'), phénol (G) et quinone (H).

graphène monocouche ou à très peu de couches, il est important de développer des processus d'oxydation et de réduction qui sont capables de séparer les couches carbonées individuelles et puissent les isoler sans modifier leur structure. Jusqu'à présent, bien que la réduction chimique du GO est actuellement considérée comme la méthode la plus appropriée de production de masse de graphène, il a été difficile pour les scientifiques d'accomplir la tâche de produire des feuilles de graphène de la même qualité que ceux obtenus par exfoliation mécanique mais à une échelle beaucoup plus grande. Une fois ce problème résolu, nous pouvons nous attendre à voir le graphène devenir beaucoup plus largement utilisé dans les applications commerciales et industrielles [75].

a) Dégradation thermique de l'oxyde de graphène

Dans les années 1850, Brodie décrit la décomposition vigoureuse du GO pendant le chauffage. Afin de mieux contrôler le processus, il a effectué les réactions de décomposition dans le naphta purifié. Dans la plage de température de 100-200°C, des quantités considérables d'eau et de CO₂ sont libérées. Le résidu noir obtenu après chauffage de GO dans ce fluide pendant quelques heures à 240°C contient de l'oxygène, et Brodie a déterminé sa composition en tant que C₂₂H₂O₄. En chauffant cet échantillon dans un courant d'azote, plus de CO₂ et de CO ont été libérés, mais même après l'avoir chauffé à feu rouge un peu d'oxygène et d'hydrogène sont restés dans l'échantillon [76].

Kohlschütter et Haenni [77] ainsi que d'autres chercheurs [78] ont confirmé les observations de Brodie et ont déclaré que la forme des produits de décomposition noirs est étroitement liée à la forme de l'acide graphitique et aux matériaux de graphite de départ. Les résidus de décomposition deviennent plus volumineux avec la répétition des cycles d'oxydation et de nettoyage.

Ils ont également constaté que plus les matériaux sont chauffés lentement plus la température de déflagration est basse. La décomposition sous pression a entraîné la formation d'un composé résiduel de type graphitique avec une densité plus élevée. Lorsque les échantillons sont chauffés en présence d'acide sulfurique concentré, ils se décomposent à nouveau en matériau semblable au graphite, sans déflagration. Hofmann [79] en 1928 trouva par analyse DRX (c'est la première application de la DRX dans les recherches sur le GO) que les produits de décomposition obtenus sous pression ou dans l'acide sulfurique sont plus cristallins que les produits de décomposition obtenus à pression normale.

Hofmann et. al. [80] ont souligné plus tard qu'aucun oxygène ne peut être détecté dans les produits de la décomposition gazeuse et a conclu que l'oxygène libéré avait réagi avec du carbone aux bords du cristal, formant du CO_2 et du CO . Plus tard, De Boer et al. [81] ont rapporté avoir découvert une quantité importante d'oxygène issue de la décomposition des peroxydes présents dans le GO. Ce résultat contradictoire n'a pas été confirmé par Boehm et ses collègues.

Boehm et Scholz [79] ont montré en plus que le point de déflagration du GO diminue dans l'ordre GOBrodie>GOStaudenmaier>GOHummers-Offeman. La basse température de décomposition des échantillons Hummers-Offeman pourraient être causés par la catalyse à partir d'ions manganèse résiduels. Cette conclusion est basée sur le fait qu'un échantillon GO trempé dans une solution aqueuse de FeCl_3 explose sous le feu. En général, toute impureté entraîne une diminution du point de déflagration [76].

b) Propriétés mécaniques de l'oxyde de graphène

Explorer les propriétés mécaniques du GO est d'une grande importance car ils sont étroitement liés à la fiabilité et à la durée de vie des nano dispositifs à base de GO. En raison des divers types et à la couverture différente des groupes fonctionnels, les propriétés mécaniques du GO sont ajustables. En 2007, Stankovich et. al. [82] ont mesuré les propriétés mécaniques des feuilles de GO, qui sont des films d'épaisseur micrométrique obtenus par évaporation lente de solution de GO ou par méthode de filtration. Après analyse de 31 échantillons, le module moyen des feuilles de GO était de 32 GPa, le plus élevé étant de 42 ± 2 GPa, et la résistance intrinsèque variait de 15 à 133 MPa. Les deux sont plus élevés que ceux rapportés pour la feuille de graphite souple et le buckypaper. Généralement, les valeurs du module d'Young et de la force intrinsèque des feuilles de GO exhibent une large distribution allant de 6 à 42 GPa et de 76 à 293 MPa, respectivement.

De plus, les propriétés mécaniques des feuilles de GO peuvent être réglées par dopage ou par mélangeage. En dopant une petite quantité (moins de 1% en poids) d'ions Mg^{2+} et de Ca^{2+} , Park et. al. [83] ont démontré une amélioration significative de la rigidité (10-200%) et la résistance à la rupture (~ 50%) de l'oxyde de graphène. Il est à noter qu'en traction, les ions métalliques liés aux bords peuvent résister aux déformations entre les feuilles qui sont sur le même plan. Parallèlement, les petites perturbations mécaniques peuvent amener les ions métalliques liés aux bords à adopter plus d'interactions chimiques favorables avec les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène les feuilles de GO, qui amélioreront également la rigidité et la solidité des feuilles de GO.

En plus des ions de métaux alcalino-terreux, ils ont suggéré que la rigidité et la résistance mécanique des feuilles de GO peuvent également être augmentées par le greffage de poly-allylamine (PAA). De plus, l'introduction de glutaraldéhyde ou de molécules d'eau dans les régions interfoliaires ajustera efficacement l'adhésion intercouche les ions de GO. Le module en traction et la résistance aux chocs montrent tous les deux des améliorations pour le GO traité au glutaraldéhyde, par contre les propriétés mécaniques du GO traité à l'eau baissent d'une manière significative [84].

c) Propriétés électroniques de l'oxyde de graphène

Les échantillons de GO fabriqués expérimentalement sont généralement isolants. Le GO a une résistance de feuille de $\sim 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$ ou plus en raison de la grande population de carbones hybridés sp^3 liés aux groupes contenant de l'oxygène. Cependant, la résistance de feuille peut être réduite par réduction du GO. Gilje et al. [84] ont rapporté que la résistance du film de GO mesurée est de $\sim 4 \times 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$ et la valeur de rGO de $\sim 4 \times 10^6 \Omega \text{ sq}^{-1}$. En utilisant la méthode de filtration sous vide, Eda et al. [79] ont pu fabriquer des films minces uniformes avec un nombre contrôlable de couches de GO sur de grandes surfaces.

Pour les films minces de GO traités à l'hydrazine, la résistance du feuillet est presque indépendante du volume de filtration, sauf à très hautes valeurs ($> 300 \text{ ml}$). Cependant, après recuit à 200°C sous azote (ou vide), celle-ci diminue considérablement (de $\sim 10^{11}$ à $\sim 10^5 \Omega \text{ sq}^{-1}$) avec le volume de filtration réduit. Becerril et al. [85] ont caractérisé la résistance du feuillet et la transparence optique des films minces de GO obtenus selon différents traitements de réduction. Comparé au GO non réduit, le produit chimique et les traitements de réduction thermique vont diminuer la résistance du feuillet, où une procédure de graphitisation thermique était la plus efficace, produisant des films avec des résistances de feuillets aussi faibles que 10^2 - $10^3 \Omega \text{ sq}^{-1}$ avec une transmittance de 80% pour 550 nm de lumière. De plus, la résistance des feuillets de rGO est étroitement liée à la température de recuit.

La conductivité électrique est un paramètre important pour caractériser les propriétés électroniques des feuillets de GO. Comme l'ont montré Becerril et al. [85], la conductivité du film de GO augmente pendant la réduction. Mattevi et al. [86] ont étudié le rôle de l'oxygène résiduel et de la fraction de liaison sp^2 sur la conductivité du GO. Au fur et à mesure que le GO est réduit, la concentration en oxygène diminue en raison de l'élimination des groupements fonctionnels, mais la fraction de carbone sp^2 augmente, ce qui conduit en outre à une conductivité améliorée. De plus, la conductivité électrique dépend aussi du temps et de la

température de réduction. Comme le temps de réduction et la température augmentent, la conductivité du GO augmente et atteint finalement une valeur maximale.

d) Propriétés optiques de l'oxyde de graphène

Généralement, la monocouche de GO est transparente avec une transmittance optique élevée dans la région du spectre visible due à sa nature atomiquement mince. Les films de GO fabriqués à partir de 0,5 mg/ml de suspensions ont une valeur de transmission optique de 96% à une longueur d'onde de 550 nm.

De plus, la transmittance optique des films de GO peut être réglée en continu en variant l'épaisseur du film ou l'étendue de la réduction. Il a été rapporté que les films minces de GO (avec une épaisseur inférieure à 30 nm) sont semi-transparents, tandis que le GO atomiquement mince peut être très transparent. Becerril et al. [95] ont étudié l'effet de l'épaisseur sur la transmittance. Lorsque l'épaisseur des films de GO diminue de 41 à 6 nm, la transmittance optique augmente nettement de ~ 20 à ~ 90%.

En outre, la réduction du GO diminuera la transmittance optique. Le GO non réduit de 9 nm d'épaisseur a une transmittance de ~ 98%, mais le rGO d'une épaisseur de 6 nm a une valeur inférieure à ~ 90%. Parallèlement, comme la résistance du feuillet de rGO augmente, sa transmittance à $\lambda = 550$ nm augmente d'une manière significative au début (avec la résistance du feuillet inférieure à $10^7 \Omega \text{ sq}^{-1}$) et puis atteindre progressivement une valeur maximale lorsque la résistance du feuillet augmente [77].

I.3.1.4.Applications de l'oxyde de graphène

1) Transistors à effet de champ

Le graphène a été suggéré comme un candidat idéal pour la fabrication de canaux dans la prochaine génération de transistors à effet de champ (FET), en raison de leur structure de bande particulière et de leurs propriétés électroniques, comme le fait que les porteurs (électrons et trous) peuvent être ajustés par un champ électrique de grille [79], et se comportent comme des particules pouvant effectuer des trajets libres jusqu'à 300 nm même à température ambiante.

De plus, en raison de ses deux caractéristiques dimensionnelles, les dispositifs à l'échelle nanométrique peuvent être configurés pour créer des transistors à électron unique ou à faible nombre d'électrons, ce qui rend le graphène adapté également pour les transistors à très haute fréquence.

En particulier, l'oxyde de graphène réduit (rGO) peut être utilisé pour ces dispositifs, en raison de la simplicité de dépôt et de traitement, à partir de techniques en solutions en utilisant des dispersions de GO et des traitements réducteurs subséquents [86].

En principe, en raison de la nature intrinsèque du graphène vierge, qui est essentiellement un conducteur électrique, les dispositifs FET fabriqués à partir de graphène vierge présentent généralement un faible rapport de courant marche/arrêt. L'introduction d'une ouverture de bande d'énergie dans le graphène peut être conçue par plusieurs routes afin d'obtenir un comportement semi-conducteur du matériau, ce qui le rend plus adapté à la fabrication de dispositifs électroniques tels que les transistors [86].

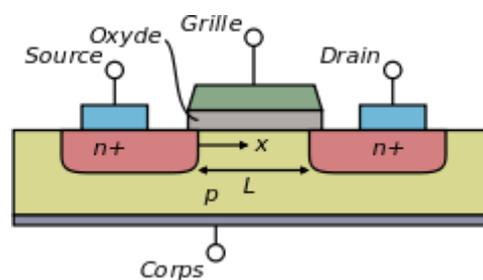


Figure I.8 : schéma représentant un transistor FET

2) Capteurs

Le graphène et les matériaux à base de GO ont exhibés une importance exceptionnelle dans la science actuelle des capteurs. Sur la base des données de SCOPUS, en 2016, plus de 1500 articles de recherche ont été publiés dans des revues internationales dans ce domaine en moins de 10 ans, positionnant le GO pas si loin du graphène lui-même [87].

L'une des raisons de cette explosion réside dans le fait que de nombreux capteurs sont en fait basés sur le rGO, qui pour certains aspects pourrait être considéré comme un analogue du graphène, et donc utilisé dans les capteurs pour sa conductivité électrique exceptionnelle et sa résistance mécanique supérieure. Néanmoins, le GO non réduit représente une importante alternative pour certaines applications en raison de son nombre élevé de groupes réactifs pouvant interagir facilement avec l'environnement. De plus, la capacité de traitement de la solution de GO répond aux exigences de la plupart des technologies à couches minces [87].

Ces types d'appareils trouvent leur application principalement dans trois domaines: gaz, humidité et détection biologique.

2.a) Capteurs de gaz

Le graphène est connu pour être sensible à la fois aux gaz accepteurs d'électrons (NO_2 , humidité, etc.) et donneurs d'électrons (CO, alcools, ammoniac, etc.). Depuis que les GO et rGO préparés en solution représentent une alternative relativement bon marché au graphène épitaxiale et CVD, ils sont largement utilisés comme matériaux à détection de gaz. Contrairement au graphène, le rGO possède des défauts d'oxygène qui, en interagissant avec les gaz, pourraient améliorer sa sensibilité envers de telles molécules.

Dès les premiers stades de la détection basée sur le graphène, beaucoup d'attention a été portée sur le niveau de réduction afin d'optimiser l'efficacité des dispositifs. Par exemple, le GO traité thermiquement peut présenter des caractéristiques semi-conductrices de type p, et donc l'interaction avec un oxydant fort tel que le NO_2 conduit à l'enrichissement de la concentration de cavités et donc à une augmentation de la conductance électrique [87].

Dans ce contexte, Ces appareils ont été fabriqués par réduction laser directe: en réglant l'exposition laser, les électrodes et le matériel de détection peuvent être confectionnés, contrôlant ainsi le niveau de réduction. Le comportement des semi-conducteurs peut être encore amélioré par le traitement à l'ozone sur du graphène cultivé par CVD pour ajuster l'oxydation de surface [87].

2.b) Capteurs d'humidité

Parmi les différents types de gaz pour lesquels le GO peut être utilisé comme capteur, l'humidité est certainement l'un des plus importants. Cette propriété est intrinsèquement liée à la chimie du GO : puisque le GO, différemment du graphène, est un matériau hydrophile, son interaction avec les molécules d'eau pourrait modifier ses propriétés de conduction et ainsi être un moyen pour fabriquer des capteurs d'humidité.

Il a été démontré que le rapport entre les fractions d'humidité réduites et oxydées est une question clé pour la réalisation de capteurs d'humidité. Une réduction sélective a été récemment effectuée via la réduction induite par laser. En utilisant cette technique, il est possible de fabriquer un capteur complet à partir d'un seul dépôt de GO: le GO non réduit est utilisé comme partie sensible et le rGO comme électrode. Par cette technique il est possible de produire un gradient de profil de réduction dans la couche induisant un comportement réactif à l'humidité liée à la différence d'hydrophobicité/hydrophilie le long de l'épaisseur du matériau [87].

2.c) Capteurs biologiques

Le GO est un matériau particulièrement intéressant pour le développement de biocapteurs car d'une part, il exhibe des propriétés électriques ajustables (isolant, semi-conducteur ou semi-métallique) selon le degré de réduction, et d'autre part, de nombreuses fractions chimiquement actives à la surface peuvent être exploitées pour l'ancrage de molécules réactives appropriées. De plus, il présente des propriétés optiques particulières en termes de photoluminescence, ce qui le rend très prometteur comme biocapteur [87].

Une technique très répandue pour le développement des biocapteurs est basée sur le phénomène de Transfert d'Énergie de Résonance de Forster 'FRET' (ou fluorescence), qui se produit lorsque la photo-excitation est transférée d'un fluorophore donneur à une molécule accepteuse. Le FRET est aujourd'hui appliqué à différents domaines tels que la surveillance in vivo dans la recherche cellulaire, l'élucidation structurale des molécules biologiques et de leurs interactions, l'analyse des acides nucléiques, la transduction du signal et la collecte de la lumière. L'efficacité de ce processus est six fois inversement proportionnelle à la distance des molécules donneur/accepteur et dépend aussi du chevauchement spectral d'excitation/émission et de l'orientation des colorants [78].

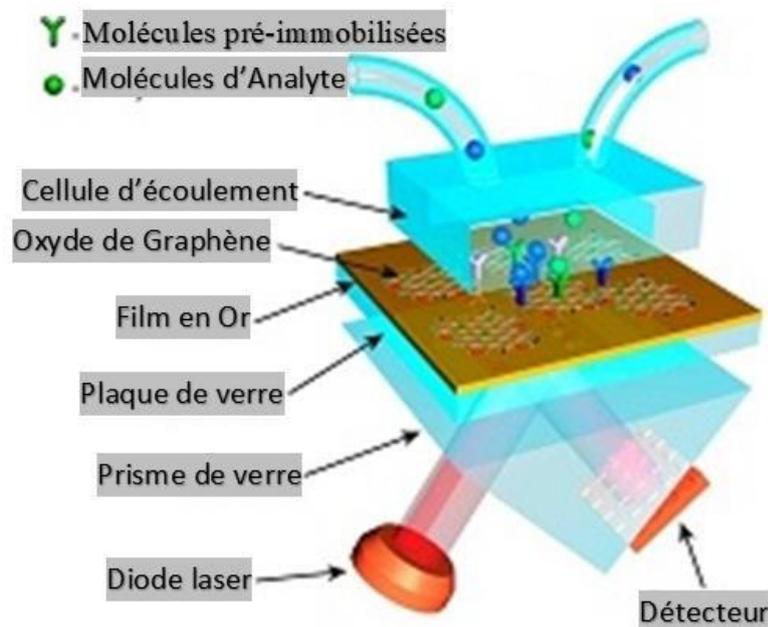


Figure I.9 schéma représentant un capteur biologique

I.3.2 Propriétés des nanocomposites à matrice biodégradable

L'association de polymères biodégradables avec du graphène et diverses nanocharges se traduit généralement par une amélioration des propriétés fonctionnelles des matrices. En

effet, les propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et barrières sont significativement influencées, indiquant que ces matériaux nanocomposites ont un fort potentiel industriel.

I.3.2.1 Nanocomposites polymère/Oxyde de graphène

La combinaison de l'OG avec une matrice polymère améliore généralement les propriétés mécaniques du polymère, la dissociation des charges et le transport des charges. Cependant, le graphène et ses dérivés (notamment l'OG) nécessitent un processus de fonctionnalisation afin d'être correctement mélangés aux chaînes polymères. Un large éventail d'options de fonctionnalisation pour améliorer l'interaction OG-polymère a été rapporté [88,89]. Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories : les stratégies non covalentes et covalentes (liaison covalente des chaînes polymères aux matériaux G).

Introduction :

Dans cette partie, nous présenterons d'abord les différents matériaux utilisés, à savoir le PLA, le graphite ainsi que le mode opératoire de la synthèse de l'oxyde de graphène, en suite, nous résumerons les différentes techniques d'analyse utilisées dans cette étude, à savoir la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier en mode ATR, la diffraction des rayons X et les tests de diffusion des vapeurs d'eau à travers les échantillons nanocomposites élaborés en solution.

II.1 Matériaux utilisés :

- Acide Polylactique PLA : polymère biodégradable dont la matrice va accueillir la nanocharge de type graphène (OG). Il est fourni en granulés et produit par Nature Works LLC sous l'appellation commerciale PLA7001D®. Le polymère possède une masse molaire moyenne en poids M_w égale à 113000 g/mol
- Graphite naturel (20 μ m) : utilisé comme produit de base qui, après oxydation, permet d'obtenir de l'oxyde de graphite, du graphène ou bien de l'oxyde de graphène (selon le procédé adopté).

II.1.1 Synthèse de l'OG :

Les produits utilisés pour cette synthèse sont :

- Permanganates de Potassium $KMnO_4$.
- Nitrates de sodium $NaNO_3$: ajouté à l'acide sulfurique et aux permanganates de potassium, il permet de générer, de façon in-situ, l'acide nitrique et ainsi éviter les dégagements gazeux toxiques formés par les réactions secondaires.
- Acide sulfurique H_2SO_4 à 98% de la marque SIGMA-ALDRICH : utilisé à fin de garder le milieu hautement acide et participe à la formation de l'acide nitrique de façon in-situ.
- Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 34% de la marque HONEYWELL : permet de convertir le permanganate de potassium résiduel et le MnO_2 formés par la réaction en espèce soluble en solution aqueuse ($MnSO_4$).

- Acide Chlorhydrique HCl dilué de 36% à 10 % de la marque HONEYWELL: tout comme l'eau, l'HCl sert à éliminer les impuretés métalliques contenues dans le matériel.
- Chloroforme à 99% de la marque HONEYWELL : utilisé comme solvant commun pour la dispersion de l'OG et la dissolution du PLA.
- Eau bi-distillée.

L'oxyde de graphène (OG) a été préparé selon la méthode Hummers modifiée [90], développée par Marcano et collaborateurs via l'exfoliation chimique oxydante du graphite en présence de permanganate de potassium (KMnO_4) et des nitrates de sodium (NaNO_3) dans de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 98%.

➤ Première partie

- La première étape consiste à mélanger le graphite (6 g) avec les nitrates de sodium (6 g) dans le H_2SO_4 98% (270 mL). Le mélange est fait dans un réacteur de 1 L, lui-même plongé dans un bain de glace (0 à 5°C). Une fois la température du bain stable on a mélangé nos trois composés et commencé immédiatement l'agitation à l'aide d'un agitateur mécanique et ce pendant 2 heures.



- A la fin des deux premières heures, la deuxième étape a commencé, Le KMnO_4 (36 g) a été additionné lentement sur une période de 2 heures dans le but de garder la température du bain sous la barre des 15 °C car la réaction est exothermique. À l'ajout de ce dernier, on constate un changement de couleur vers le violet (couleur du KMnO_4). Voici la réaction mise en eu durant cette étape :



- Pour la troisième étape, toujours sous agitation mécanique, un volume de 552 ml d'eau bi-distillée a été ajouté sur une période de 2 heures à quantités égales et à intervalle régulier. Après le premier ajout de l'eau bi-distillée, il y a eu un dégagement de vapeurs violettes (Mn_2O_7) assez intense. Plus on ajoute l'eau plus les vapeurs deviennent claires car plus le temps passe plus la réaction faiblie (la vitesse de réaction diminue). L'agitation aussi impacte fortement la vitesse de réaction.



- En fin, après l'ajout total du volume d' H_2O , le mélange a été mis dans un bain à $35\text{ }^\circ\text{C}$ et toujours agité pour deux autres heures. La durée totale de cette première partie est de 8h sans interruption.

➤ Deuxième partie

- On a commencé par mettre notre mélange à sécher dans l'étuve en trois fois, une première fois à $98\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min, puis à $30\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min et enfin, à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pendant deux heures.
- La deuxième étape consistait à traiter la solution obtenue avec un volume de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (120 ml) qu'on a ajouté d'un trait.



Remarque : A ce stade, nous avons obtenu une solution composée de 270 ml de H_2SO_4 , de 552 ml d'eau bi-distillée et de 120 ml de H_2O_2 , ce qui fait un total théorique de

942 ml, mais en réalité, il y avait quelques millilitres de moins, ces pertes sont dues aux dégagements gazeux des réactions principales et secondaires.

- En troisième étape, la solution a été séparée dans deux béchers à volumes égaux et 600 ml d'eau bi-distillée y ont été ajoutés dans chacun, puis mis sous agitation magnétique pendant une heure.



- En fin, ils ont été laissés décanter pendant au moins quatre heures puis le précipité a été récupéré par filtration à l'aide d'une pompe à vide à membrane avec un papier filtrant non dimensionné.



- Troisième partie :

- La première étape était le rinçage de notre matériau une première fois avec de l'HCl. Ceci a été effectué à l'aide d'une centrifugeuse de laboratoire à 6000 tr/min pendant 20 minutes.

- Puis, l'opération a été répétée à maintes reprises avec de l'eau bi-distillée en utilisant le même équipement. Cette opération, au-delà d'éliminer les impuretés de notre matériau, permet de ramener le pH à un état neutre en éliminant les fonctions acides qui sont extraites vers le surnageant.



Remarque : malheureusement, l'oxyde de graphène, qui a résulté de notre manipulation, a un pH égal à 4. La centrifugeuse, qu'on a utilisé n'était pas assez puissante car nous n'avions pas accès à mieux. Une centrifugation à, au moins, 12000 tr/min est nécessaire pour casser les liaisons chimiques des fonctions acides et les éliminer pour ainsi ramener le pH à 7.

- Après le rinçage, notre matériau, qui a pris la forme d'un hydrogel de couleur marron jaunâtre, a été mis à l'étuve sous une température de 60 °C dans une boîte de petri pour sécher. Après 48 heures, l'eau contenue dans le gel s'est évaporée et on a vu la formation d'un film très fin qui est notre oxyde de graphène.



- Par la suite, l'OG a été finement broyé à l'aide d'un mortier en porcelaine et a pris la forme d'une poudre noire.

II.2 Préparation en solution du nanocomposite PLA/OG :

La préparation des nanocomposites PLA/OG a été effectuée comme suit:

- Premièrement, quatre masses de PLA, préalablement séchées, ont été pesées (0,99g, 0,97g, 0,95g, 0,93g), puis ont été dissoutes dans 10ml de chloroforme séparément en maintenant une agitation à température ambiante pendant 48h.
- Les quantités souhaitées de l'oxyde de graphène (0,01g, 0,03g, 0,05g, 0,07g) ont été versés dans 10 ml de chloforme, à une concentration de 1,48 g/ml, séparément, puis mises sur une plaque d'agitation à température ambiante pendant 48h.
- Après les 48h d'agitation, les suspensions d'OG ont été mélangées avec les solutions PLA/Chloroforme, de sorte à obtenir 1g de matière par mélange, en poursuivant l'agitation du mélange pendant 24h.
- Enfin, les mélanges ont été versés dans des boîtes de Petri, qui ont été placées à l'abri pour le séchage pendant 4 jours.

Les compositions des nanocomposites sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 Compositions des nanocomposites

Matrice	Masse (g)	Renfort	Masse (g)	Masse totale(g)
PLA 99%	0,99	OG 1%	0,01	1
PLA 97%	0,97	OG 3%	0,03	1
PLA 95%	0,95	OG 5%	0,05	1
PLA 93%	0,93	OG 7%	0,07	1

II.3 Techniques de caractérisation :

II.3.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode permettant de distinguer les états d'ordre et de désordre de la matière dans les matériaux solides. On peut identifier la nature et la structure des produits cristallins, pouvant être considérés comme des assemblages de plans atomiques, séparés par une distance d appelée distance inter-réticulaire.

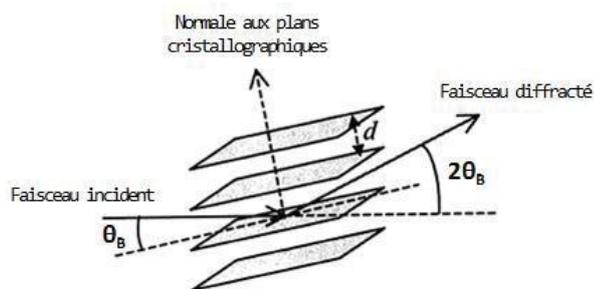


Figure II.1 : Principe de la diffraction des rayons X

Un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ fixe est dirigé sur l'échantillon et forme un angle d'inclinaison θ par rapport aux plans atomiques (Figure II.1). Si on étudie la répartition angulaire du signal diffracté, on obtient une série de pics dont la position est caractéristique d'un arrangement cristallin spécifique. La distance entre les plans cristallographiques peut être déterminée grâce à la loi de **Bragg** : $n\lambda=2d\sin\theta$

Avec:

n :Ordre de diffraction (sans unité)

λ :Longueur d'onde du rayonnement X (Å)

d :Distance interfoliaire (Å)

θ :Angle de diffraction(°)

Cette méthode a permis d'étudier la structure cristalline des différents matériaux polymères et nanocomposites, ainsi que celle des charges utilisées dans notre étude.

On a ainsi pu mettre en évidence les modifications de surface des charges lamellaires (changement de la distance interfoliaire).Les mélanges que nous avons préparés ont été étudiés par diffraction des rayons X afin de voir si l'introduction de charges induit un changement de morphologie des matériaux. Dans le cadre des charges lamellaires, cette technique permet également de voir si la distance interfoliaire a été modifiée après introduction dans la matrice. Les intensités sont été normalisées par rapport à l'épaisseur des films.

Pour la caractérisation de nos films à différents composition par la diffraction des rayons X nous avons utilisé un diffractomètre de type panalytical EMPYREAN (figure II.3.1.b). Selon les conditions suivantes :

- Une source de rayon X est produite par une anticathode cuivre Cu et avec une longueur d'onde $\lambda =1,5406\text{Å}$, qui est séparé à l'aide d'un monochromateur alimentée par un générateur de tension 45 KV et un courant 40mA.

- L'échantillon est placé sur porte échantillon de massif
- Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour des angles de diffraction compris entre 05° à 40° avec un pas $0,02626^{\circ}$.



Figure II.2 : diffractomètre de type panalytical EMPYREAN.

II.3.2 Spectroscopie Infra-Rouge mode ATR :

L'ATR est une méthode d'échantillonnage qui tire profit des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé. L'ATR est l'une des technologies d'échantillonnage les plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR. Cet usage généralisé s'explique par sa capacité à analyser des échantillons solides et liquides sans aucune préparation. Un avantage de poids qui simplifie la mesure de pratiquement toutes les substances.

Contrairement à l'analyse en transmission, l'autre grande méthode d'échantillonnage, le trajet optique de mesure est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. L'ATR est une méthode fondée sur le principe de la réflexion interne dans laquelle le trajet optique de mesure dépend de la profondeur de pénétration de l'énergie infrarouge dans l'échantillon. Le spectre infrarouge enregistré pour un échantillon solide d'une épaisseur de 100 microns ou de $100\ \mu\text{m}$ sera donc essentiellement le même. Si un fluide ou une pâte est en contact avec la surface ATR, le spectre infrarouge de la partie liquide est enregistré. C'est précisément ce phénomène qui fait de la réflectance totale atténuée (ATR) une technologie de choix pour le suivi des réactions chimiques.

Puisqu'elle permet de mesurer les spectres sans exiger de préparation ni de dilution d'échantillons, la technologie ATR est particulièrement indiquée pour l'analyse de matériaux solides et liquides. Elle fut notamment utilisée à ses débuts pour obtenir les spectres infrarouges de films et d'échantillons polymères. Il y a environ 25 ans de cela naissait la technologie ATR à diamant DiComp [91], élargissant ainsi son usage à de nombreuses nouvelles applications, telles que le suivi des réactions chimiques.

Les spectres IR-ATR de nos échantillons ont été enregistrés entre 4000 et 650 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} . Les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés en mode réflectance totale atténuée en utilisant l'appareil de type THERMO SCIENTIFIC.



Figure II.3 : Appareil d'analyse par rayonnement infrarouge

II.3.3 Propriétés barrières des polymères nanocomposites :

De plus en plus, les efforts se multiplient pour développer de nouvelles technologies afin d'améliorer les propriétés barrières des polymères. Il est reconnu que la stratégie la plus prometteuse jusqu'à présent consiste à utiliser des polymères nanocomposites. Il s'agit d'une classe de composites polymériques dans laquelle la matrice est chargée par des particules dont au moins l'une des dimensions est inférieure à 100 nm [92].

La préparation de matériaux nanocomposites réduit considérablement la perméabilité de la matrice aux différents gaz. Il est bien établi que l'état de dispersion des nanocharges est l'un des paramètres les plus importants qui joue un rôle clé dans l'augmentation de la tortuosité au sein des matrices polymériques [93,94]. La présence des différentes nanocharges au sein de la matrice affecte sa perméabilité et cela dépend de l'état de dispersion dans ces matériaux hybrides.

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau de nos films ont été réalisés à l'aide de coupelles, se référant à la norme ISO 7783. Le cadre expérimental consistait en un récipient cylindrique rempli d'une poudre déshydratante et scellé avec le film étudié. 10 g de chlorure de calcium (CaCl_2) ont été utilisés comme poudre déshydratante alors que la température était réglée sur 23 ± 1 °C avec une humidité relative de $41 \pm 2\%$. La prise de masse d'eau de la poudre CaCl_2 a été suivie dans le temps. La transmission de la vapeur d'eau a été calculée à partir de la pente du profil d'absorption de masse en fonction du temps dès que l'état d'équilibre a été atteint, en utilisant l'Equation :

$$PVE = \frac{\Delta m * e}{A * \Delta t * \Delta P}$$

Δm : gain de masse du CaCl_2 (g)

e : l'épaisseur du film (m)

A : la surface du film (m^2)

Δt : le temps de séjour (s)

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

Deux mesures ont été réalisées pour chaque film et les valeurs moyennes ont été prises comme résultats. La figure II.2 ci-dessous est une photo des cellules utilisées pour ces mesures.



Figure II.2 : coupelle utilisée pour la mesure de la PVE

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de Hummers modifiée pour synthétiser l'oxyde de graphène à partir d'une poudre de graphite d'une taille inférieure de 20 μm .

Puis, nous avons utilisé l'oxyde de graphène comme renfort dans le poly (acide lactique) par mélange direct en solution, en utilisant le chloroforme comme solvant commun pour la dispersion de l'OG et la dissolution du PLA.

III.1 Degré d'exfoliation de l'oxyde de graphène synthétisé :

III.1.1 Analyse par rayonnement infrarouge mode ATR de l'oxyde de graphène :

Afin d'étudier les différents types de groupements fonctionnels formés dans l'OG, la spectroscopie IR-ATR a été utilisée. Le spectre IR de l'échantillon est présenté à la Figure ci-dessous.

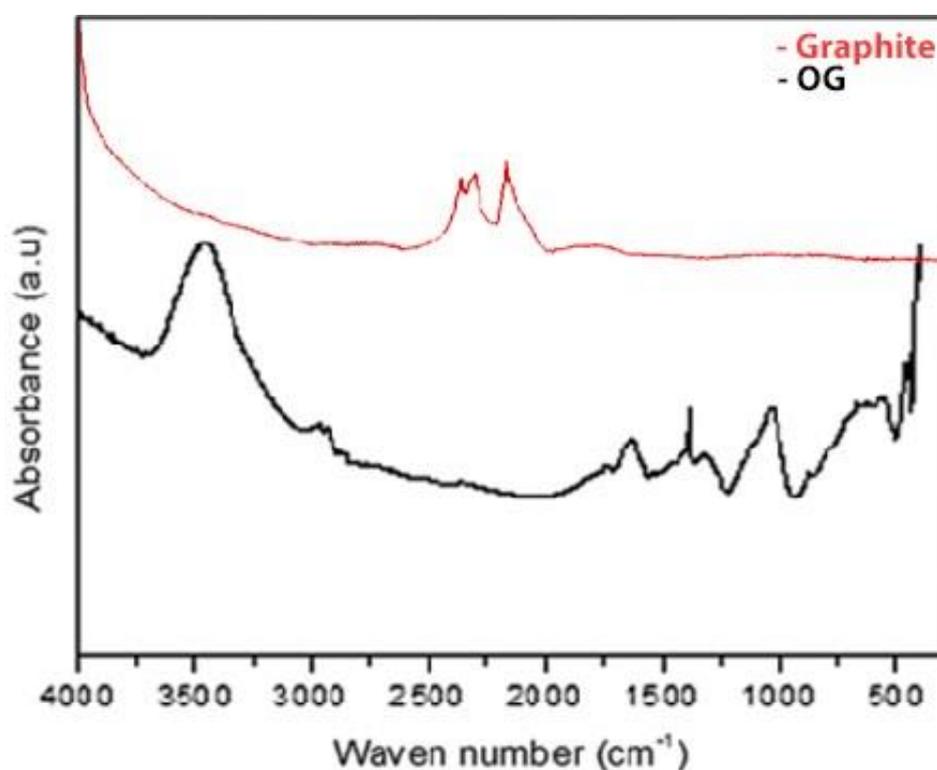


Figure III.1 : Spectre IR-ATR de l'oxyde de graphène

Le spectre IR du GO (**Fig. III.1**) montre un large pic entre 3000 et 3700 cm^{-1} dans la zone de haute fréquence, ainsi qu'un pic net à 1637 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement et de flexion des groupes -OH des acides carboxyliques et/ou des molécules d'eau adsorbées sur GO. On peut donc en conclure que l'échantillon est fortement hydrophile. Les pics à 2930 et 2847 cm^{-1} représentent les vibrations symétriques et

antisymétriques de $-CH_2$, tandis que la présence de deux pics observés dans la zone de moyenne fréquence, à 1634 et 1740 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'étirement de $-C=C$ et $-C=O$ de l'acide carboxylique et des groupes carbonyles présents sur les bords du GO [95,96]. Enfin, les pics à 1383 et 1132 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de $-C-O$ de l'acide carboxylique et de $C-OH$ de l'alcool, respectivement.

III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X de l'OG :

L'analyse DRX a été utilisée pour caractériser la nature cristalline et la pureté de phase de l'OG synthétisé. À titre de référence, le diagramme DRX du graphite vierge est présenté ci-dessous.

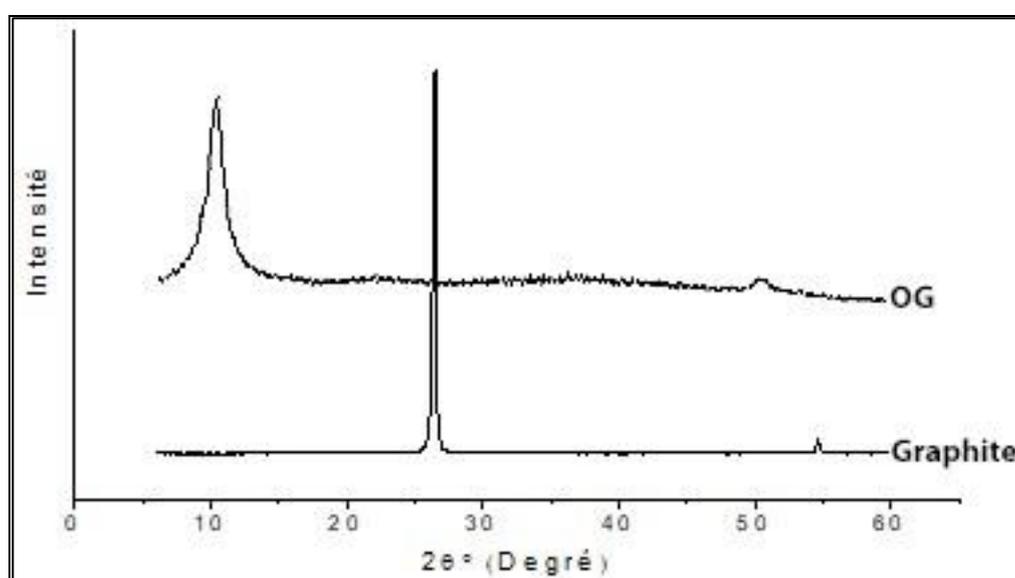


Figure III.2 : superposition des diffractogrammes RX du graphite utilisé et de l'oxyde de graphène synthétisé.

Le diagramme DRX du graphite montre un pic de diffraction à $2\theta = 26,48^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire d'environ $0,336\text{ nm}$.

Le diffractogramme DRX de l'oxyde de graphène montre clairement le rôle de l'agent oxydant ($KMnO_4$) et l'importance de la quantité ajoutée [97], le pic caractéristique du graphite à $2\theta=26,48^\circ$ a complètement disparu. Simultanément, nous pouvons également observer l'apparition d'un nouveau pic étroit et intense, à un angle de diffraction $2\theta = 9,72^\circ$ qui équivaut une distance interfoliaire d'environ $0,909\text{ nm}$ correspondant à la diffraction modèle de l'OG.

Le modèle DRX de l'échantillon synthétisé montre des changements significatifs dans la cristallinité de l'OG. En effet, le taux de cristallinité du graphite utilisé ($79,08\%$) est

nettement plus élevé que celui de l'OG synthétisé (10,23%). Ceci est dû à la forte distorsion du réseau (on pourrait même parler de destruction), qui se produit dans l'ordre d'empilement AB du réseau de graphite à cause d'une forte oxydation, ce qui signifie une bonne exfoliation. Le résultat obtenu est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Jeong et al. [98,99].

III.2 Caractérisation du nanocomposite PLA/OG préparé par mélange direct du polymère et du renfort en solution :

Nous présentons dans ce travail la synthèse et la caractérisation du nanocomposite formé à partir de l'incorporation en solution d'un renfort de type graphène dans un polymère biodégradable (PLA). La connaissance complète de ce nanocomposite passe donc par une combinaison des techniques d'analyse.

III.2.1 Analyse par rayonnement infrarouge mode ATR des compositions PLA/OG :

Les spectres IR du PLA et des nanocomposites PLA/OG à 1%, 3%, 5% et 7% sont donnés dans les figures ci-dessous.

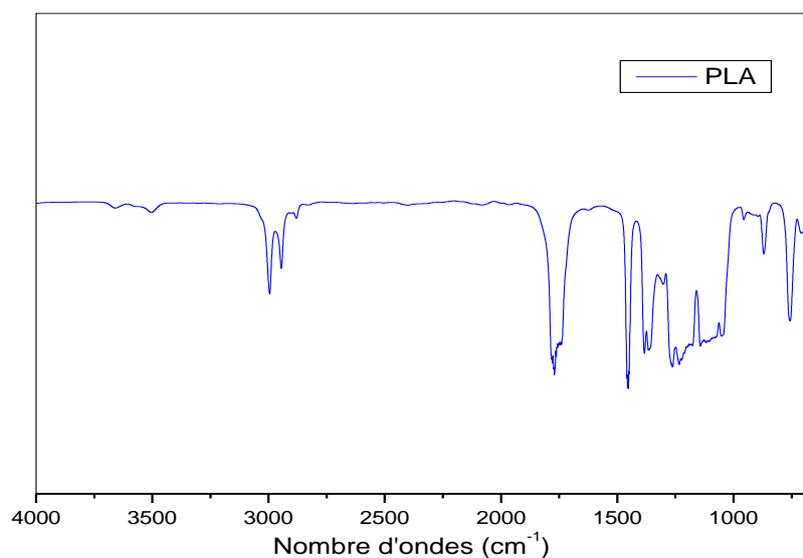


Figure III.3 : Spectres IR du PLA vierge.

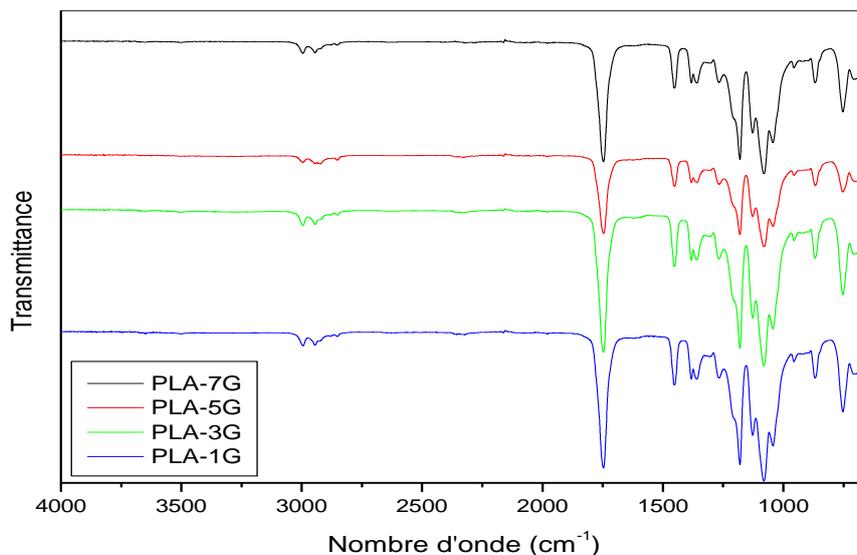


Figure III.4 : Spectres IR des compositions PLA/OG à différentes teneurs en OG.

Le spectre du PLA représenté en **Figure III.3** montre les principales bandes d'absorption suivantes :

- A $1090-1100\text{ cm}^{-1}$, on retrouve des bandes d'absorptions assez intenses qui s'épaissent et qui confirment la présence de la fonction ester $-C-O-$ qu'on retrouve également vers 1200 cm^{-1} .
- Les $-C-H$ présents sous forme d'un mélange de vibrations de déformations symétriques et asymétriques se matérialisent par l'apparition de bandes d'absorption prononcées dans la zone $1300-1452\text{ cm}^{-1}$.
- Le groupement carbonyle $-C=O$ peut être identifié grâce une bande d'absorption très intense située aux environs de 1757 cm^{-1} .
- Les bandes d'absorptions à 2997 et 2950 cm^{-1} sont attribuables aux $-CH-$ des groupements méthyles.

D'après les spectres IR de tous les nanocomposites (**Figure III.3**), nous constatons qu'il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics. Cependant, la bande d'absorption des groupements carbonyles est déplacée vers les nombres d'onde les plus bas, comme illustré sur la **Figure III.3**. En effet, cette dernière est localisée vers 1747 cm^{-1} traduisant l'existence d'interactions entre les carbonyles du PLA et les hydroxyles de l'oxyde de graphène. Ce résultat serait dû à la bonne compatibilité entre le PLA et l'oxyde de graphène. Par ailleurs, il est à noter que pour le mélange PLA/OG contenant 5% en OG, le déplacement du pic des carbonyles est plus important comparé aux autres compositions. Ce résultat pourrait traduire une meilleure dispersion de l'OG pour cette composition.

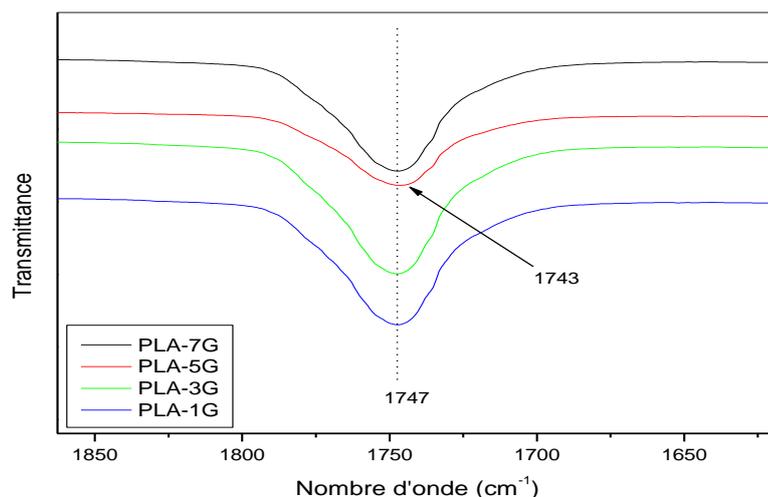


Figure III.5 : Spectres IR des compositions PLA/OG à différents teneurs en OG dans le domaine des carbonyles.

III.2.2 Analyse par diffraction des rayons X des compositions PLA/OG :

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du PLA dans l'espace interfoliaire des feuillets d'OG.

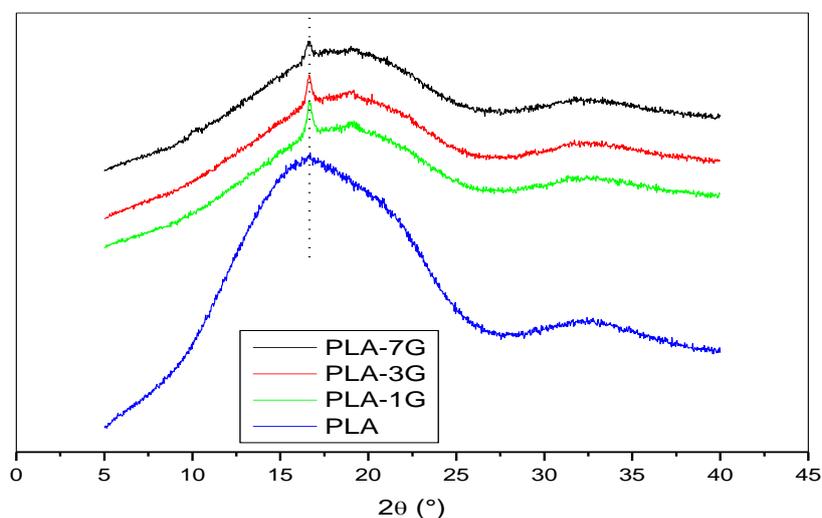


Figure III.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X du PLA et des mélanges PLA/OG.

Le diffractogramme DRX du PLA montre que ce dernier est majoritairement amorphe ; la forme de la bande indique qu'il peu cristallin.

Dans le cas des mélanges PLA/OG, on remarque que le pic de l'oxyde de graphène situé à $2\theta = 9,72^\circ$ a complètement disparu. Cette observation serait le résultat d'une possible exfoliation des feuillets d'oxyde de graphène dans la matrice PLA.

On observe par ailleurs l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 16,72^\circ$ qui serait due à une réaggrégation d'une partie de l'oxyde de graphène.

Ces observations suggèrent que les nanocomposites obtenus ont une morphologie mixte. Une étude par microscopie électronique à transmission (TEM) est dans ce cas nécessaire pour avoir une idée précise sur la morphologie de ces nanocomposites.

III.3 La perméabilité à la vapeur d'eau (propriétés barrières) :

Les propriétés barrières aux gaz sont l'un des principaux paramètres qui régissent l'application des nanocomposites, notamment dans le domaine des emballages alimentaires.

Tableau III.1 : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/OG à différents taux d'oxyde de graphène

Formulations	PVE *10 ⁻¹¹ (g/m.S.Pa)
PLA	2,74±0,02
PLA/1%OG	2,67±0,02
PLA/3%OG	2,61±0,02
PLA/5%OG	2,46±0,02
PLA/7%OG	2,54±0,02

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE), du PLA et des nanocomposites PLA/OG à 1%, 3%, 5% et 7% d'OG ont été étudiés. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau III.1**.

Le film de PLA vierge possède la valeur de perméabilité à la vapeur d'eau la plus élevée. L'addition des différents pourcentages en masse d'oxyde de graphène diminue cette perméabilité à la vapeur d'eau. En effet, celle-ci passe de $2,74 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ à des valeurs plus faibles, traduisant une bonne dispersion des feuillets d'OG dans la matrice PLA.

Cette amélioration est attribuée à plusieurs facteurs tels que la polarité, le facteur de forme des charges, la dispersion et le taux de renfort utilisé [100,101].

Par ailleurs, les meilleures propriétés barrières sont obtenues en présence de 5% d'OG. Ceci est peut être dû à une meilleure dispersion du renfort dans cette formulation par rapport aux autres compositions, impliquant un effet barrière plus fort à la diffusion de la vapeur d'eau. Ce résultat est en bon accord avec celui observé en ATR où l'on note un déplacement plus important du pic d'absorption vers les valeurs les plus faibles dans la région des carbonyles.

L'objectif de ce travail est la production de nouveaux matériaux (nanocomposites) (polymères/nanocharge) avec des propriétés élevées.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'un nanocomposites à base d'un polymère qui est l'acide Polylactique (PLA) et un renfort qui est l'oxyde de graphène à différents pourcentages en masse (PLA/7%OG PLA/5%OG PLA/3%OG PLA/1%OG).

Nous avons réalisé, en premier lieu, une recherche bibliographique, dans laquelle nous avons parlé en générale sur les polymères biodégradables, notamment le PLA et quelques rappels ont été donnés sur les nanocomposites et l'oxyde de graphène. En deuxième lieux nous avons fait la synthèse de l'oxyde de graphène et la préparation en solution du nanocomposites PLA/OG.

Différentes analyses ont été réalisé sur les différents échantillons pour l'évaluation des propriétés obtenues. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectroscopie infrarouge mode ATR et la diffraction des rayons X(DRX)

Au terme de cette étude, les résultats obtenus nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- ❖ La spectroscopie infrarouge mode ATR a été utilisée pour étudier les différents types de groupes fonctionnels formés dans l'OG.
- ❖ La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du PLA dans l'espace interfoliaire des particules d'OG. Les observations suggèrent que les nanocomposites obtenus ont une morphologie mixte, le résultat obtenu pourrait traduire une meilleure dispersion de l'OG pour la composition PLA/5%OG, ce qui signifie un effet barrière plus fort à la diffusion de la vapeur d'eau.

D'après les résultats obtenus de cette étude, on conclue que le nanocomposite PLA/OG mérite amplement sa place dans l'industrie de l'emballage, notamment alimentaire, mais qu'un procédé d'élaboration adéquat est nécessaire pour en tirer le meilleur profit.

Perspectives

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis : Il en sera indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisations comme :

- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG).
- ✓ La microscopie électronique à transmission (TEM).

- [1] Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616.
- [2] Bouakaz, B-S., Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77.
- [3] Luduena, L., Alvarez, V., Vazquez, A., 2007. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 460-461, 121-129.
- [4] Tasdelen, M., 2011. Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites via click chemistry. *Eur. Polym. J.* 47, 937-941.
- [5] Iwata, T., Doi, Y., 1999. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 2429-2442.
- [6] Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L-lactide)/poly(epsilon-caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(L-lactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946-950.
- [7] Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892-1898.
- [8] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [9] H. Tsuji, Y. Ikada. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(epsilon-caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer and Science*, 67, 405 – 415, 1998.
- [10] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton. Polylactic acid technology. *Advanced Materials*; 12, 1841-1846, 2000.
- [11] S. SolarSKI, M. Ferreira, E. Devaux. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer*, 46, 11187-11192, 2005.
- [12] A. P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43, 4053-4074, 2007.
- [13] G. Subhas, V. Nadarajah. Structure development of poly(L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *Journal of Applied Polymer and Science*, 101, 1210-1216, 2006.
- [14] W. J. Groot, T. Borén. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15, 970-984, 2010.
- [15] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 527-77, 2005.
- [16] L. T. Lim, R. Auras, M. Robino. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852, 2008.
- [17] J. R. Dorgan, J. Jansen, M. P. Clayton. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *Journal of Rheology*, 49, 607-619, 2005.
- [18] H. Tsuji, Y. Ikada. Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry Physics*, 197, 3483-3499, 1996.
- [19] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactide acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 145-152, 1998.
- [20] A. Schindler, D. Harper, Polylactide. II. Viscosity-molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions, *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*, 17, 2593- 2599, 1979.

- [21] S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer*, 46, 11187-11192, 2005.
- [22] M. Viljanmaa, A. Sodergard, P. Tormala-Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 22, 219-226, 2002.
- [23] P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, C. Panayiotou-Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 17-24, 2002.
- [24] T. Fujimaki. Processability and properties of aliphatic polyesters,"Bionolle", synthesized by polycondensation reaction, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 209- 214, 1998.
- [25] Thibaut G, (2013). Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), thèse de doctorat, 'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [26] S. Bourbigot, E. Devaux, and X. Flambard 2002. Flammability of polyamide6 /clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), pp. 397–402.
- [27] J-M, Gloaguen., J-M ,Lefebvre.Nanocomposites polymères/silicates en feuillets, *Techniques de l'ingénieur.*, 2007.
- [28] S. Chaoui . Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, *Mémoire de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif, SETIF*, 2008.
- [29] B.Sylvain, « Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédés de mise en œuvre dans le fondu », *Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France*, 2004.
- [30] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, *Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1*, 2014.
- [31] N.T.T.Van, « Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique », *Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France*, 2007.
- [32] L. LePluart, Nanocomposites époxyde /amine /montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux , *Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France*, 2002.
- [33] Youssef, A. M., 2013. Polymer Nanocomposites as a New Trend for Packaging Applications. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 52: 635-660.
- [34] Issaadi, K., *Thèse de doctorat, Université de Béjaia*, 2015.
- [35] Al Achaby, M., *Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL*, 2012.
- [36] Geim, A. K., Novoselov. K. S., 2007. The rise of graphene. *Nature. Mater.* 6, 183- 191.
- [37] Wallace. P. R., 1947. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71, 622-634.
- [38] Eizenberg, M., 1979. Carbon monolayer phase condensation on Ni (111). *Surf. Sci.* 82, 228-236.
- [39] Jeong HK, Navaneethaiyer U, Mohan R. Characteristics of graphite oxides. *J Phys D Appl Phys* 2009;42(065418):1–6.
- [40] Chen, G., 2004. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. *Carbon* 42, 753-759.
- [41] Brodie, B.C. (1859). On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249.
- [42] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Ports, J.R., Ruoff, R.S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(46), 3906-3924.
- [43] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. (2010). The chernistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.

- [44] Staudenmaier, L., (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsaure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31 (2), 1481-1487.
- [45] Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T. (2005). Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, 43(15), 3124-3131.
- [46] Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.
- [47] Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A, Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*, Sixth Edition. Wiley-VCH.4
- [48] Franke, B. (1887). Beitrage zur chemie des mangans. *Journal for Praktische Chemie*, 36, 31-43.
- [49] Tromel, M., Russ, M. (1987). Dimanganheptoxid zur selektiven oxidation organischer substrate. *Angewandte Chemie*, 9(10), 1037-1038.
- [50] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- [51] Zhang, L., Liang, J., Huang, Y., Ma, Y., Wang, Y., Chen, Y. (2009). Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, 47(14), 3365-3380.
- [52] Sun, L., Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210.
- [53] Cai, W., Piner, R.D., Stadermann, F.J., Park, S., Shaibat, M.A., Ishii, Y., Yang, D., Velamakanni, A., An, S.J., Stoller, M., An, J., Chen, D., Ruoff, R.S. (2008). Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science*, 321(5897), 1815-1817.
- [54] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Priebe, B.K., Tour, J.M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458 (7240), 872-876.
- [55] Pan, S., Aksay, I.A. (2011). Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano*, 5(5), 4073-4083 .
- [56] Qi, X., Zhou, T., Deng, S., Zong, G., Yao, X., Fu, Q. (2014). Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonic assisted preparation and characterization. *Journal of Materials Science*, 49(4), 1785-1793.
- [57] Khan, U., O'Neill, A., Porwal, H., May, P., Nawaz, K., Coleman, J.N. (2012). Size selection of dispersed exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, 50(2), 470-475.
- [58] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, V., Firsov, A.A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- [59] Cardenas, L., Macleod, J., Lipton-Duffin, J., Seifu, D.G., Popescu, F., Siaj, M., Mantovani, D., Rosei, F. (2014). Reduced graphene oxide growth on 316L stainless steel for medical applications. *Nanoscale*, 6(15), 8664-8670.
- [60] Tang, L., Li, X., Ji, R., Teng, K.S., Tai, G., Ye, J., Wei, C., Lau, S.P. (2012). Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (12), 5676-5683.
- [61] Nourbakhsh, A., Cantoro, M., Vosch, T., Pourtois, G., Clemente, F., van der Veen, M.H., Hofkens, J., Heyns, M.M., De Gendt, S., Sels, B.F. (2010). Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. *Nanotechnology*, 21(43), 435203-435212.
- [62] Weng, L., Zhang, L., Chen, Y.P., Rokhinson, L.P. (2008). Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Applied Physics Letters*, 93 (9), 093107-093110. Williams, G.,
- [63] Kotchey, G.P., Allen, B.L., Vedala, H., Yanamala, N., Kapralov, A.A., Tyurina, Y.Y., Klein-Seetharaman, J., Kagan, V.E., Star, A. (2011). The enzymatic oxidation of graphene oxide. *ACS Nano*, 5, 2098-2108.

- [64] Chen, D., Feng, H., Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027-6053.
- [65] Hofmann, U., Holst, R. (1939). Über die saurenatur und die methylierung von graphitoxyd. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 72(4), 754-771.
- [66] Ruess, G. (1946). Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie*, 76, 381-417.
- [67] Scholz, W., Boehm, H.P. (1969). Untersuchungen am graphitoxyd. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 369, 327-40.
- [68] (Lerf, 1998,) Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
- [69] He, 1998-1996) He, H., Klinowski, J., Forster, M., Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287, 53.
- [70] He, H., Riedl, T., Lerf, A., Klinowski, J. (1996). Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 19954-19958.
- [71] Nakajima, T., Matsuo, Y. (1994). Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*, 32(3), 469-475.
- [72] Szabo, T., Tombacz, E., Illes, E., Dekany, I. (2006). Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon*, 44(3), 537-545.
- [73] Szabo, T., Berkesi, O., Dekany, I. (2005). DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon*, 43 (15), 3186-3189.
- [74] Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1 (5), 403-408.
- [75] T. Enoki, Y. Kobayashi et K.-I. Fukui, «Electronic structures of graphene edges and nanographene», *Intern. Reviews in Phys. Chem.*, 26, 609–645, (2007).
- [76] S. Iijima et T. Ichihashi, «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter», *Nature*, 363, 603-605, (1993).
- [77] V. Kohlschütter et P. Haenni, «Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure», *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 105, 121-144, (1919).
- [78] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville et I.A. Aksay, «Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide», *J. Phys. Chem. B*, 110, 8535-8539, (2006).
- [79] U. Hofmann, «Über Graphitsäure und die bei ihrer Zersetzung entstehenden Kohlenstoffarten», *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 61, 435-441, (1928).
- [80] U. Hofmann et A. Frenzel, «Quellung von Graphit und die Bildung von Graphitsäure», *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 63, 1248-1262, (1930).
- [81] J.H. De Boer et A.B.C. Van Doorn, «Graphitic oxide III. The thermal decomposition of graphitic oxide», *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch. B*, 61, 17-21, (1958).
- [82] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen et R.S. Ruoff, «Synthesis of graphene based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide», *Carbon*, 45, 1558-1565, (2007).
- [83] C. Mattevi, H. Kim et M. Chhowalla, «A review of chemical vapour deposition of graphene on copper», *J. Mater. Chem.*, 21, 3324-3334, (2011).
- [84] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang et R.B. Kaner, «A chemical route to graphene for device applications», *Nano Lett.*, 7, 3394-3398, (2007).

- [85] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao et Y. Chen, «Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors», *ACS Nano*, 2, 463-470, (2008).
- [86] G. Eda et M. Chhowalla, «Chemically derived graphene oxide: towards large-area thinfilm electronics and optoelectronics», *Adv. Mater.*, 22, 2392-2415, (2010).
- [87] M.D. Ayrat et S. Eigler, «Graphene oxide: Fundamentals and applications», Wiley & Sons, Chichester (UK), (2017).
- [88]. Díez-Pascual, A.M.; Gomez-Fatou, M.A.; Ania, F.; Flores, A. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* 2015, 67, 1–94.
- [89]. Salavagione, H.J.; Díez-Pascual, A.M.; Lázaro, E.; Vera, S.; Gómez-Fatou, M.A. Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: The role of the polymer. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 14289–14328.
- [90] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. (20 1 0). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- [91] Milosevic, M. Sting, D., Rein, A., «Diamond Composite Sensor for ATR Spectroscopy», *Spectroscopy*, 1995, 10, 44-49
- [92] Valapa, Ravi Babu, Sravanthi Loganathan, G Pugazhenth, Sabu Thomas et TO Varghese. 2017. «An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites ». In *Clay-Polymer Nanocomposites*. p. 29-81. Elsevier.)
- [93] Kotal, Moumita, et Anil K Bhowmick. 2015. « Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges ». *Progress in Polymer Science*, vol. 51, p. 127-187.
- [94] Zhang, Chi, Xiandong Liu, Xiancai Lu, Mengjia He, Evert Jan Meijer et Rucheng Wang. 2017. « Surface complexation of heavy metal cations on clay edges: insights from first principles molecular dynamics simulation of Ni (II) ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 203, p. 54-68.)
- [95] Krishnamoorthy K, Navaneethaiyer U, Mohan R, Lee J, Kim S-J. Graphene oxide nanostructures modified multifunctional cotton fabrics. *Appl Nanosci* 2012;2:119–26.
- [96] Gunasekaran V, Krishnamoorthy K, Mohan R, Kim S-J. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Mater Chem Phys* 2012;132:29–33.
- [97] Krishnamoorthy, Karthikeyan, et al. "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation." *Carbon* 53 (2013): 38-49.
- [98] Jeong HK, Jin MH, So KP, Lim SC, Lee YH. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *J Phys D Appl Phys* 2009;42(065418):1–6.
- [99] Jeong H-K, Lee YP, Lahaye RJWE, Park M-H, An KH, Kim I-J, et al. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *J Am Chem Soc* 2008;130:1362–6.
- [100] Cruz FA, Cowley JM. Structure of graphitic oxide. *Nature* 1962;196:468–9.
- [101] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari AC. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photonics* 2010;4:611–22.

Résumé

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie du nanocomposite PLA/OG synthétisé. A cet effet, l'oxyde de graphène a été synthétisé par la méthode de Hummers modifiée à partir de graphite naturel et le mélange étudié a été formulé par la méthode de préparation en solution.

La morphologie du nanocomposite résultant a été examinée par spectroscopie infrarouge en mode réflectance totale atténuée et par diffraction des rayons X. L'objectif de l'étude de la morphologie est de comprendre le développement des propriétés barrière du nanocomposite, comparées à celle du PLA vierge.

De cette étude, nous avons conclu que le renfort oxyde de graphène apporte une amélioration non négligeable aux propriétés barrières du polymère et que son application dans les emballages alimentaires est légitime et hautement conseillée.

Summary

In this reaserch, we were interested in studying the morphology of the synthesized PLA/OG nanocomposite. For this purpose, graphene oxide was synthesized by the modified Hummers method from natural graphite and the studied mixture was formulated by the solution preparation method.

The morphology of the resulting nanocomposite was examined by infrared spectroscopy in attenuated total reflectance mode and by X-ray diffraction. The objective of the study of the morphology is to understand the development of the barrier properties of the nanocomposite, compared to that of pure PLA.

From this study, we concluded that the graphene oxide reinforcement brings a significant improvement to the barrier properties of the polymer and that its application in food packaging is legitimate and highly recommended.