

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



Faculté De Technologie

Département de génie des procédés

Laboratoire des Matériaux Organiques

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine: Sciences et Technologies **Filière :** Génie des Procédés

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Présentée par

Dalila SAAOUI

Thème

Impact des nanocharges plaquettaires sur la compatibilité et les propriétés structurales, rhéologiques, thermiques, et mécaniques des mélanges immiscibles PET/PCL

Soutenue le : 8/03/2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

BELHAMEL	Kamel	Professeur	Université de Béjaia	Président
HABI	Abderrahmane	Professeur	Université de Béjaia	Rapporteur
RAQUEZ	Jean-Marie	Professeur	Université de Mons	Co-Rapporteur
HADJ HAMOU	Assia Sihem	Professeure	USTHB-Alger	Examinatrice
REZGUI	Farouk	Professeur	Université de Béjaia	Examineur
BENALI	Samira	Docteur	Université de Mons	Invitée
MINCHEVA	Rosica	Docteur	Université de Mons	Invitée

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Cette thèse de doctorat est un travail de recherche réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'Université de Bejaia (Algérie) et le Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC) de l'Université de MONS (Belgique).

Miséricorde et louanges à **ALLAH** qui m'a donné la force, la santé et surtout la foi de mener mon humble travail à terme sans perdre courage malgré les difficultés.

Mes premiers remerciements sont adressés au Prof. **HABI Abderrahmane**, mon directeur de thèse à l'Université de Bejaia, Merci de m'avoir accepté comme doctorante au sein de votre laboratoire. Merci pour votre confiance, d'avoir cru en mes capacités et de m'avoir autorisé à réaliser les travaux de cette thèse à l'étranger, Merci pour votre soutien vos encouragements et surtout vos conseils, Merci tout simplement pour tout ce que vous avez fait pour la réussite de ce travail.

S'il y a bien une personne sur laquelle je ne peux pas faire l'impasse, c'est le Prof **Jean-Marie Raquez**, mon directeur de thèse à l'université de MONS. Merci de m'avoir accepté, au sein de votre service, pour la réalisation de mes travaux de thèse. Merci pour la confiance, vos multiples conseils, votre écoute, votre humanité et votre disponibilité. Merci pour les nombreuses discussions, remarques et suggestions qui m'ont permis d'améliorer constamment la qualité de ce travail, et ce tout au long de ces 3 années passées au SMPC. Merci de m'avoir montré le positif de chaque situation. Merci pour votre humeur et cette phrase que vous me répétiez toujours '*Souris ! la vie est belle...*'.

J'adresse mes profonds remerciements aux Dr **Samira BENALI** et Dr **Rosica MINCHEVA**, mes deux encadrantes durant ces 3 années passées au SMPC et qui ont contribué à mes recherches. Merci pour la patience que vous m'avez accordée. Merci pour le temps que vous avez consacré à me transmettre vos connaissances et la qualité de vos formations. Je vous remercie pour les échanges souvent riches que nous avons eu au cours des réunions ou des discussions, c'est toujours un plaisir et un honneur pour moi de travailler avec vous. Je n'oublierai jamais vos gentillesse dont vous avez fait preuve au quotidien.

J'aimerais également remercier le Recteur de l'Université de MONS, le Prof **Philippe DUBOIS**. Merci de m'avoir permis de réaliser cette thèse au SMPC et d'avoir signé mes conventions d'accueils durant cette période.

J'adresse également mes remerciements au Prof Valerie GAUCHER de l'Université de Lille pour m'avoir accueillie plusieurs fois pour réaliser les mesures de rhéologie.

Je tiens à remercier également Yoann Paint pour ces nombreuses réponses par mails et la réalisation des analyses DRX, MEB et MET.

Merci à Damien Cossement du service Materia Nova pour la formation sur la spectroscopie Raman et de m'avoir autorisée à réaliser des analyses au sein de son laboratoire.

Je remercie Monsieur **Kamel BELHAMEL**, professeur à l'Université de Bejaia d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Je remercie chaleureusement Madame **Assia Siham HADJ-HAMOU**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, Monsieur **Farouk REZGUE** professeure à l'Université de Bejaia d'avoir accepté d'examiner ce travail et participer au jury.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du SMPC pour tous les excellents moments passé ensemble, Meriam, Sébastien, Chiara, Rana, Alexandre, Mounch, Noémie, Florence, Xavier, Carolane, Jean-Emil, Nicola, Jonathan, Bertrand, Serena, Antonia, Oltea. Sans oublier les personnes avec qui j'ai passé des moments inoubliables au laboratoire LMO, Salima, Hynde, Kahina, Wassila. Je pense en particulier à Madame Braday, une personne exceptionnelle qui m'a vraiment soutenue de loin ou de près.

Mes pensées vont finalement à l'ensemble de mes proches. Je voudrais témoigner toute mon affection à mes chers parents pour leur amour, leur confiance et leur soutien durant toutes les années d'études à l'Université. Je ne serais pas là sans vous. À ma petite sœurlette Dahia, qui s'est toujours intéressée à l'évolution de mon travail. Je remercie également mon cher frère Rafik et mes chères sœurs Djaouida et Ines et mon neveu "Ayane", merci d'être à mes côtés dans les moments difficiles. Je dédie ce travail à toute ma famille et mes proches.

Merci à mon cher LOULOU que J'aime beaucoup.

Dalila

« Toute passion et toute action s'accompagnent logiquement de plaisir ou de peine. »

Aristote

Table des matières

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre 1: État de l'art

1.1	Présentation des polymères utilisés.....	7
1.1.1	Le polyéthylène téréphtalate.....	7
A.	Synthèse du PET	7
B.	Propriétés physiques, thermiques et mécaniques du PET.....	10
C.	Domaines d'application du PET	11
1.1.2	Poly(ϵ -caprolactone) (PCL).....	11
A.	Synthèse de la poly(ϵ -caprolactone) (PCL)	12
B.	Propriétés physiques, thermiques et mécaniques de la PCL.....	13
C.	Domaines d'application de la PCL.....	13
1.1.3	Argiles de types montmorillonites(MMTs)	14
A.	Microstructure.....	15
B.	Caractéristiques physiques des MMTS.....	16
1.1.4	Graphène	17
A.	Structure.....	17
B.	Méthode de préparation du graphène	19
C.	Obtention du graphène à partir de graphite oxyde	20
D.	Propriétés du graphène.....	23
1.2	Mélanges de polymères	26
1.2.1	Morphologie.....	27
A.	Développement de la morphologie en fonction de la proportion des phases	28

B. Mécanisme de développement de la morphologie des polymères dans le fondu..	29
1.2.2 Cas particulier des mélanges PET/PCL	30
1.3 Utilisation des nanocharges dans les polymères	31
1.3.1 Méthodes de préparation des nanocomposites	32
1.3.2 Ajout de charges plaquettaires dans le PET.....	32
1.3.3 Utilisation des nanocharges plaquettaires comme agent de comptabilisation des mélanges de polymères immiscibles	34
A. Concepts fondamentaux	34
B Types de comptabilisation.....	35
C. Comptabilisation par ajout des argiles organo-modifiée.....	35
D. Comptabilisation par ajout du graphene	36
1.3.4 Influence des nanocharges sur la morphologie.....	39
A. Localisation	39
B. Structure et dispersion des nanocharges	41
C. Comportement rhéologique.....	42
1.3.5 Propriétés des nanocomposites basés sur des mélanges de polymères	43
A. Effet nucleant	43
B. Stabilité thermique	44
C. Propriétés mécaniques	44
D. Propriétés barrières.....	45
E. Conductivité électrique et thermique	46
1.4 Conclusions sur l'état de l'art	46

Chapitre 2: Partie Expérimentale

2.1 Matériaux utilisés	62
------------------------------	----

2.1.1	poly (éthylène téréphtalate)	62
2.1.2	La polycaprolactone (PCL)	62
2.1.3	Argiles organophiles (OMMT)	63
2.1.4	Graphite expansé	64
A.	Synthese de l'oxyde de graphene	64
B.	Synthese des liquides ioniques	65
C.	Reduction chimique/ fonctionnalisation de GO	67
2.2	Mise en œuvre des nanocomposites	68
2.3	Techniques de caractérisations	71
2.3.1	Propriétés morphologiques et structurales	71
A.	Resonance magnetique nucleaire du proton: RMN ¹ H	71
B.	Spectroscopie infra-rouge: FTIR	71
C.	La spectroscopie RAMAN	72
D.	Mesures rheologiques	72
E.	Microscopie electronique a balayage MEB	73
F.	Microscopie electronique a transmission TEM	73
G.	Diffraction de rayons x aux grands angles WAXS	74
2.3.2	Propriétés des matériaux	74
A.	Calorimetrie differentielle a balayage: DSC	74
B.	Analyse thermogravimetrique (TGA)	75
C.	Test de traction: proprietes mecaniques	76
D.	Analyse dynamique mecanique (DMA)	76
E.	Électrometre : mesure de la resistivite electrique	76
F.	Test de permeabilite aux gaz CO ₂	77

Chapitre 3:

Impact des argiles organiques sur la morphologie des phases et leurs efficacités à compatibiliser le mélange immiscible PET/PCL

3.1	Étude des mélanges binaires	81
3.1.1	Morphologie et comportement rhéologique des mélanges PET/PCL à différentes compositions.....	81
3.1.2	Comportement de fusion et de cristallisation des mélanges en DSC.....	83
3.2	Étude des mélanges ternaires PET/PCL/MMT.....	86
3.2.1	Comportement rhéologique des nanocomposites à base de PET/PCL à 70/30....	86
3.2.2	Morphologie et la miscibilité des mélanges PET/PCL en présence de C30B et C15A	93
3.2.3	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	101
3.2.4	Les propriétés mécaniques obtenues par traction	103
3.2.5	Propriétés barrières au CO ₂	106
3.3	Conclusions du chapitre	108

Chapitre 4:

Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphtalate)

4.1	Caractérisation de l'oxyde de graphite, graphène et du graphène fonctionnalisé	115
4.1.1	Oxydation du graphite en oxyde de graphite	115
4.1.2	Réduction et fonctionnalisation du GO	116
4.2	Caractérisation des nanocomposites à base de PET et de CRGO et CRGO-fonctionnalisé	119
4.2.1	Propriétés rhéologiques dynamiques.....	119
4.2.2	Propriétés diélectriques.....	126
4.2.3	La structure des nanocomposites.....	128
4.2.4	Analyse mécanique en mode dynamique (DMA)	129

4.2.5	Paramètre de fusion et de cristallisation.....	133
4.2.6	Stabilité thermique	137
4.3	Conclusion	140

Chapitre 5:

Nanocomposites PET/PCL: une comptabilisation par un graphène réduit et fonctionnalisé avec un liquide ionique

5.1	Optimisations des paramètres	147
5.1.1	Détermination de seuil de percolation de CRGO dans le Mélange PET/PCL.....	147
5.1.2	Méthode d'addition de CRGO dans le mélange PET/PCL	150
5.1.3	Choix de liquides ioniques pour fonctionnaliser le GO.....	153
5.2	Caractérisation des mélanges PET/PCL chargé avec le CRGO et CRGO-fonctionnalisé	156
5.2.1	Mesures rhéologiques	156
5.2.2	Morphologie des mélanges et nanocomposites.....	162
5.2.3	Analyse calorimétrique différentielle à balayage(DSC)	167
5.2.4	Propriétés mécaniques obtenues par traction	169
Conclusion Générale.....		176

Liste des Figures

Figure 1: Domaines d'applications des matières plastiques ¹	1
Figure 2: Exemple de pourcentage d'utilisation des polymères dans le secteur de l'emballage (source: Européen bioplastique, nava-institute, 2017) ²	2
Figure 3: Formule développée du polyéthylène téréphtalate.	7
Figure 4: Synthèse du polyéthylène téréphtalate par le procédé d'échange d'ester ¹	8
Figure 5: Synthèse de PET par estérification directe ⁵	9
Figure 6: Polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone en polycaprolactone (PCL).	12
Figure 7: Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone en présence de SnOct ₂ ¹⁷	13
Figure 8: Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite ³⁷	15
Figure 9: Structure multi-échelle de la montmorillonite ^{38,39}	15
Figure 10: Modification chimique d'une argile ⁴²	17
Figure 11: Les différentes nanostructures carbonées ⁴⁴	18
Figure 12: Le graphène l'entité de base de toutes les formes graphitiques peut être enveloppé pour former les fullerènes (0 D), roulé pour former les nanotubes (1D), et empilé pour former le graphite (3D) ⁴⁴	18
Figure 13: Structure d'un feuillet de graphène oxydé selon le modèle Gao et al ⁵³	21
Figure 14: Dispersion du graphite oxide dans différents solvants organiques par sonication (1h) et cela juste après sonication et 3 semaines après la sonication ⁵⁴	21
Figure 15: Le mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine ⁶⁶	23
Figure 16: Illustration schématique des chaînes de Polyisocyanurate greffées sur la surface de GO ⁷¹	25
Figure 17: Illustration schématique de graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique et sa dispersion dans une matrice polyuréthane ⁷²	26
Figure 18: Le changement de la forme des phases dans un mélange de polymères non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre.	28

Figure 19: Mécanisme de formation de la morphologie dans les mélanges de polymères, proposé par Scott et Macosko ⁹² , ce qui est en noire est la phase minoritaire et la phase majoritaire en blanc.	29
Figure 20: Les différents types des liquides ioniques ¹³⁵	37
Figure 21: Schéma général de réaction de substitution nucléophile d'halogénures d'alkyle par les imidazoles ¹³⁵	38
Figure 22: Schéma général de réaction d'échange d'anion ¹³⁵	38
Figure 23: Schéma de principe de l'effet Pickering empêchant la coalescence des gouttes de PA dans un mélange PA/EA 10/90 ¹⁴¹	40
Figure 24: Diminution de la taille moyenne de nodule de PP ou PET en présence de la C30B (a, b), (a', b') SEM, des mélange PP/PET (90/10) et (10/90) respectivement (c, c') TEM des mélanges PP/PET (90/10) et (10/90) respectivement ¹²⁶	40
Figure 25: Structures des nanocomposites polymère/argile (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée et exfoliée (d) exfoliée ¹⁴²	41
Figure 26: Le module élastique (G') de PLA/graphène ¹⁵¹	43
Figure 27: Structure de l'ion modifiant de la Cloisite® 30B (a) et de la Cloisite® 15A (b).	63
Figure 28: synthèse de liquide ionique bromure de 3-(11hydroxyundecyl)-1-méthyl-1Himidazol-3-ium (ImzOH Br ⁻)	65
Figure 29: Synthèse de 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride [BMIm][Cl ⁻].	66
Figure 30: RMN ¹ H ([BMIm][Cl ⁻]) dans D ₂ O.	66
Figure 31: échange du contre ion du Cl ⁻ avec TFSi ⁻	67
Figure 32: Schéma de l'oxydation, réduction et la fonctionnalisation du GO avec.	68
Figure 33: Extrudeuse verticale DSM.	69
Figure 34: Mini-injecteuse DSM.	70
Figure 35: Presse manuelle CARVER.	71
Figure 36: Images MEB de la surface fracturée des mélanges à (a) 90/10, (b) 80/20 et (c) 70/30 de PET/PCL.	81
Figure 37: Evolution du module élastique G' du PET et des mélanges PET/PCL à 90//10, 80/20 et 70/30 à T=260°C.	82
Figure 38: Les courbes exothermiques de fusion (a) et de cristallisation (b) de PET, PCL et des mélanges PET/PCL à 90/10,80/20 et 70/30((a), 2 ^{ème} chauffe et (b) cycle de refroidissement, à 10°C/min).	84

Figure 39: Module de stockage (G') de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1-3% en poids de C30B (a) et C15A (b).	87
Figure 40: Effet de 3% en poids d'argile (C30B et C15A) sur le facteur de renforcement des nanocomposites.....	88
Figure 41: Représentation de Cole-Cole(G' en fonction de G'') pour les mélanges PET/PCL chargés avec C30B(a) et C15A(b) à 1, 2 et 3% poids d'inorganique.	89
Figure 42: Evolution de la viscosité complexe de PET/PCL, des nanocomposites chargé avec C30B(a) et C15A(b).....	90
Figure 43: Cole-Cole plote de mélange PET/PCL, de ses nanocomposites chargés avec C30B (a) et C15A (b).	92
Figure 44: Phase angulaire (δ) en fonction de la valeur absolue du module complexe $ G^* $ pour le mélange PET/PCL, les nanocomposites à base de C30B(a) et C15A(b).....	93
Figure 45: Clichés MEB de mélanges PET/PCL (a), des nanocomposites PET/PCL/3C30B (b) et PET/PCL/3C15A (c).	94
Figure 46: Clichés MET du PET/PCL (a, a'), PET/PCL/3C30B (b, b') et PET/PCL/3C15A (c, c') à différents grossissements ($\times 6300$ (a-c) et $\times 10200$ (a'-c')).	96
Figure 47: Diagrammes de diffraction des rayons X, de C30B, PET/PCL/C30B (a) et C15A, PET/PCL/C15A (b).....	100
Figure 48: Courbes DSC du PET/PCL, des nanocomposites PET/PCL/C30B (a), PET/PCL/C15A (b) (2 ^{ème} chauffe, 10°C/min).....	102
Figure 49: Courbes des tests de traction "contraintes en fonction de l'allongement" de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1-3% en poids d'argile.	104
Figure 50: Perméabilité relative au CO ₂ de PCL, PET, PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1-3% d'argile.	106
Figure 51: Spectre FTIR du TIMREX (graphite expansé) et de l'oxyde de graphène (GO).	116
Figure 52: Analyse TGA du sel d'imidazolium et des différents échantillons de GO réduit chimiquement (sous N ₂ , à 10°/min).....	117
Figure 53: Spectre WAXS du graphite (a), d'oxyde de graphite (GO) (b), CRGO (c) et CRGO-Imz OH TFSi ⁻ (d).	118
Figure 54: Spectres Raman de GO (a), CRGO (b) et CRGO-Imz OH TFSi ⁻ (c).....	119

Figure 55: Variation du module élastique (G') en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PET/CRGO et (b) PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ avec les différents taux de CRGO (0,1, 2, 2,5, 3 % en poids).	120
Figure 56: Variation du G' et G'' en fonction de la teneur de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi ⁻ à une fréquence de 1 Hz.	122
Figure 57: Variation de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PET/CRGO et (b) PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ avec les différents taux de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi ⁻ (0, 1, 2, 2,5, 3 % en poids).	123
Figure 58: G' en fonction de G'' pour le PET, PET à base de 1 et 2 % en poids en CRGO sans et avec le liquide ionique.	125
Figure 59: Résistivité des échantillons à différents taux de charge.	126
Figure 60: Diagrammes de diffraction des rayons X , du PET, et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ à différentes compositions de charges.	128
Figure 61: Évolution du module de stockage en fonction de la température, du PET, PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ à (1; 2 et 2,5 % en poids de charge).	131
Figure 62: Évolution de la ($\tan\delta$) en fonction de la température du PET, PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ à (1; 2 et 2,5 % en poids de charge).	132
Figure 63: Courbes DSC de cristallisation du PET et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ (cycle de refroidissement de 300 à 20 °C avec 5 °/min).	135
Figure 64: Courbes DSC de fusion du PET et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻ (deuxième cycle de chauffe de 20 à 300°C avec 5 °/min).	136
Figure 65: Courbe du taux de cristallinité (χ_c) en fonction du taux de nanocharges pour les mélanges PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi ⁻	137
Figure 66: Courbes TGA de PET et des nanocomposites à base de CRGO (a) et CRGO-Imz OH TFSi ⁻ (b) à (1, 2 et 2,5 % en poids de charge).	139
Figure 67: Mesures rhéologiques des nanocomposites chargés avec 1; 2; 2,5 et 3% en poids de CRGO).	148
Figure 68: Courbes G' et G'' du nanocomposite chargé avec 2,5% en poids de CRGO.	149
Figure 69: Clichés MET des nanocomposites PET/PCL/2,5CRGO(a), PET/(PCL/2,5CRGO) (b), (PET/2,5CRGO)/PCL(c).	151
Figure 70: Courbes TGA (a) et DTG (b) des nanocomposites préparés selon trois méthodes d'addition (sous N ₂ , 10°/min).	152

Figure 71: Clichés MET du mélange PET/PCL/2,5 CRGO-Imz OH TFSi ⁻ , (x6300) (a) et (x43000) (b).	154
Figure 72: Spectres RAMAN de CRGO (a) et CRGO-[BMIm][TFSi ⁻](b).	155
Figure 73: Analyse TGA du sel d'imidazolium et des différents échantillons de GO réduit chimiquement (sous N ₂ , à 10°/min).....	156
Figure 74: Module de stockage (G') de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi ⁻].....	157
Figure 75: Évolution du module de perte G'' en fonction de la fréquence pour le mélange PET/PCL et les nanocomposites.	158
Figure 76: Représentation Cole-Cole pour le mélange PET/PCL et nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm] [TFSi ⁻].	159
Figure 77: Évolution de la viscosité complexe du mélange PET/PCL et les nanocomposites à base de CRGO et CRGO-[BMIm] [TFSi ⁻].....	160
Figure 78: Variation de la tangente-delta (Tan-δ) en fonction de la fréquence pour le mélange et les nanocomposites à base de CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi ⁻].....	161
Figure 79: Images MEB des mélanges PET/PCL et des nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi ⁻].....	163
Figure 80: Clichés MET du mélange PET/PCL et des nanocomposites PET/PCL chargés avec CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi ⁻].	164
Figure 81: Distribution du CRGO (a) et CRGO-[BMIm][TFSi ⁻] (b) dans le mélange PET/PCL..	165
Figure 82: Images des échantillons cryo-fracturées après l'extraction de la PCL dans le chloroforme pendant 30 minutes des mélanges à base de CRGO (a) et CRGO-[BMIm] [TFSi ⁻] (b).	166
Figure 83: Courbes DSC du PET/PCL, des nanocomposites PET/PCL/CRGO et PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi ⁻] (le 2 ^{ème} chauffe, 10°/min).	167

Liste des tableaux

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques du poly (éthylène téréphtalate).....	62
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques de la polycaprolactone	63
Tableau 3: Caractéristiques physico-chimiques de Cloisite® 30B et de la Cloisite® 15A.....	64
Tableau 4: Résultats des propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PCL à 10, 20 et 30% en poids de PCL	85
Tableau 5: Tension de surface du PET, de la PCL et et des nanocharges	97
Tableau 6: Tensions interfaciales et les paramètres de mouillabilité évalués à 260°C.....	98
Tableau7: Paramètres thermiques obtenus à partir de DSC de PET/PCL et les nanocomposites à base de PET/PCL (les valeurs ont été rapportés à leurs fractions massiques réelles au sein des mélanges).....	103
Tableau 8: Résultats des propriétés mécaniques en traction pour le PET/PCL et les nanocomposites chargés avec 1-3% en poids d'argile	105
Tableau 9: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PCL/CRGO.....	149
Tableau 10: Pparamètres thermique obtenus à partir de DSC de PET/PCL et les nanocomposites à base de PET/PCL calculer sur base de la fraction réelle en PET	168
Tableau 11: Propriétés mécaniques en traction du mélange PET/PCL et des nanocomposites	170

Introduction Générale

Introduction Générale

A l'heure où la performance et l'innovation restent les maîtres mots dans le domaine des matériaux polymères, une attention toute particulière est portée à l'élaboration de matériaux présentant des propriétés de plus en plus spécifiques. On parle alors de matériaux multifonctionnels. Par exemple, la thermoplasticité que l'on va retrouver dans la plupart des polymères leur confère une facilité de mise en œuvre particulièrement intéressante en fonction de l'application visée (emballage, automobile, agriculture, électrique et électronique, etc) (voir Figure 1).

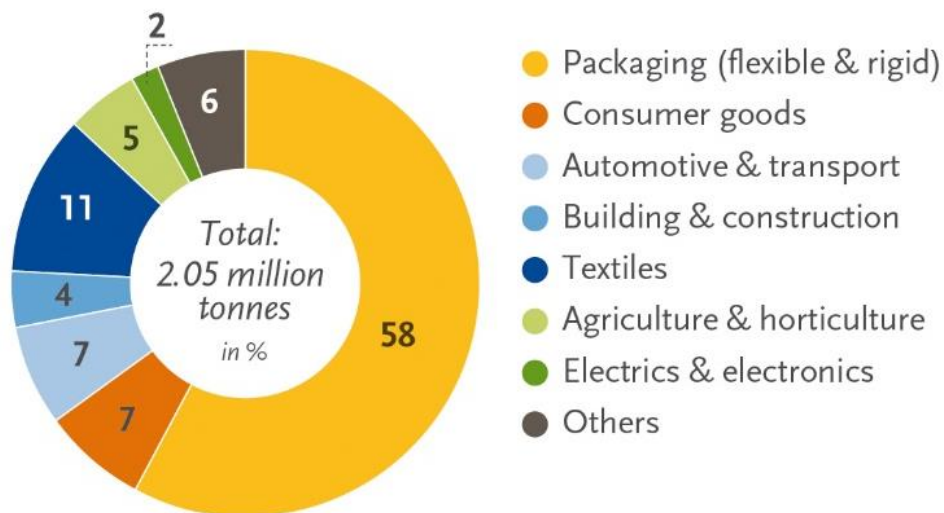


Figure 1: Domaines d'applications des matières plastiques¹.

On note que l'utilisation des matières plastiques dans le secteur de l'emballage occupe une grande place (58%). Avec le textile (11%), ce sont les secteurs qui présentent les plus gros marchés du plastique à l'heure actuelle.

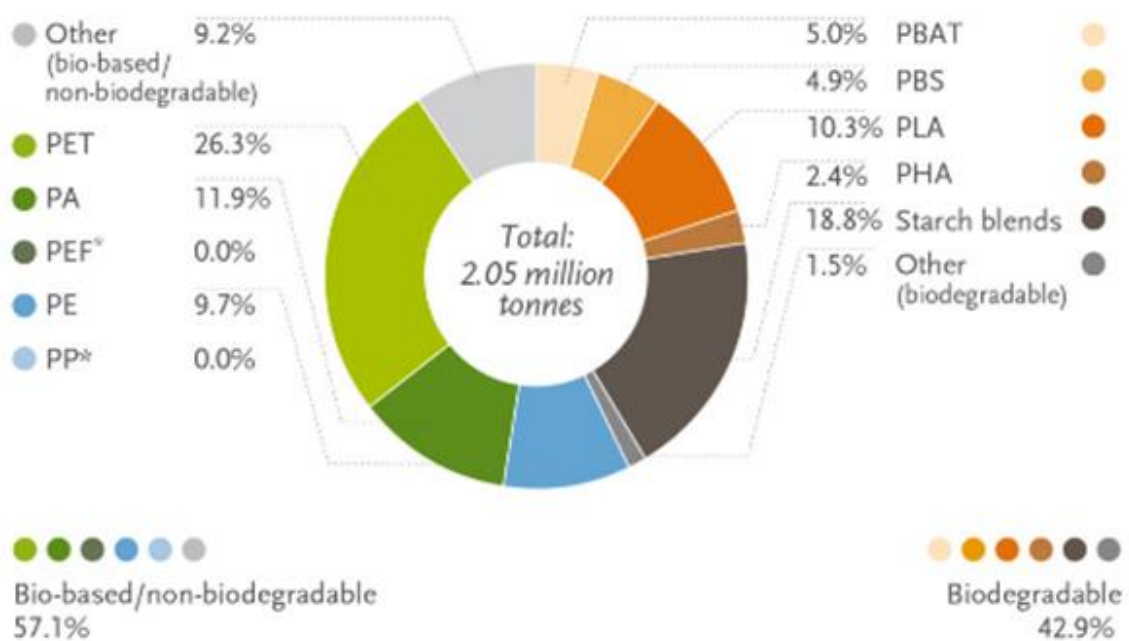


Figure 2: Exemple de pourcentage d'utilisation des polymères dans le secteur de l'emballage (source: Européen bioplastique, nava-institute, 2017) ².

Lorsqu'on se focalise sur le type de polymères utilisés dans le secteur de l'emballage (Figure 2), on peut noter que le polyéthylène téréphtalate (PET) potentiellement biosourcé non biodégradable, est, à l'heure actuelle, le polymère le plus recyclé³. Le PET est un polyester thermoplastique linéaire semi-cristallin qui est devenu un polymère commercial important en raison de sa croissance rapide sur le marché et sa demande d'utilisation élevée par rapport à d'autres polymères. La diversité dans les applications du PET est due à ses qualités souhaitables telles que la résistance à la traction élevée, la stabilité dimensionnelle à haute température et sa haute température de fusion (250°C), il est largement utilisé dans les industries de l'emballage rigide, et du textile¹. Le PET recyclé (rPET) est par ailleurs le seul polymère recyclé agréé pour l'emballage alimentaire (Food contact)⁴. Cependant, malgré une bonne transparence et une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante, le PET reste encore trop fragile et possède un allongement à la rupture très faible⁵, pour certaines applications en emballage. Il est donc nécessaire, soit de le modifier chimiquement, soit de le mélanger avec d'autres matériaux polymères afin de permettre d'élargir les champs d'applications du PET mais également du PET recyclé (rPET) dans l'emballage, y compris dans l'emballage alimentaire⁶. Il a été mélangé avec plusieurs polymères, nanoparticules pour modifier ses propriétés physiques^{7,8-11}, y compris les polymères ductiles tels que la poly(ε-

caprolactone)¹² ou le PBAT poly (butylène adipate-co-téréphtalate)¹³. Plus spécifiquement, la PCL qui est un polyester semi-cristallin, aux propriétés thermiques (températures de transition vitreuse et de fusion nettement inférieures à celles du PET), est un candidat idéal pour rendre le PET moins rigide pour certaines applications. Cependant, le nombre insuffisant d'interactions favorables entre le PET et la PCL (liaisons hydrogène entre les groupes PET-C (O) O et les groupes PCL-OH) dans le cas des mélanges contenant la PCL avec une masse molaire élevée, conduit à un mélange immiscible¹⁴ avec des propriétés mécaniques insuffisantes pour de nombreuses applications telles que l'emballage.

Les polymères immiscibles présentent une séparation de phase entre les deux constituants, ce qui rend donc leurs utilisations très limitées. L'importance de l'interface dans les systèmes multiphasiques est depuis longtemps reconnue. Dans la plupart des cas, l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes est basée sur la réduction de la tension interfaciale, ce qui conduit à une forte adhérence entre les phases. L'usage de techniques de comptabilisation s'avère nécessaire, et il existe plusieurs voies afin de compatibiliser un mélange immiscible^{15,16}. Dans le cas de mélange PET/PCL, il y a eu plusieurs tentatives pour préparer ce mélange^{17,13,14,15}. Cependant, toutes ces tentatives entraînent une diminution des performances du matériau (résistance mécanique, chimique et thermique)¹⁵ et ses applications restent restreintes.

Une approche très largement étudiée repose sur l'utilisation de divers nano-renforts, telles que l'argile de silicate en couches ou les nanotubes de carbone sont en cours de développement et largement étudiées dans diverses matrices de polymères^{17,18} pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances, mais également comme agents de compatibilisation interfaciale. La découverte du graphène avec sa combinaison de propriétés physiques extraordinaires et sa capacité à être dispersé dans diverses matrices polymères a créé une nouvelle classe de nanocomposites polymères. Le graphène est très prometteur pour des applications dans de nombreux domaines de la science et de la technologie en raison de ses propriétés remarquables qui dépassent souvent celles des autres matériaux.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en avant de nouveaux procédés de compatibilisation de mélanges PET/PCL en utilisant deux types de nanocharges plaquettaires. Ce manuscrit a donc été pensé et organisé afin d'étudier l'impact de ces deux nanocharges sur la compatibilité et l'effet de surface de mélange de polymère. Parallèlement, nos

différentes études nous ont également permis de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation d'un graphène fonctionnalisé dans la matrice seul du PET et qui permet d'envisager de nouvelles propriétés électriques de ce polymère et nous avons choisi d'intégrer ce résultat remarquable à ce travail de recherche dans le cadre d'une étude plus large du PET. Ce manuscrit comporte cinq chapitres et est organisé comme suite:

Le premier chapitre (1) de cette thèse rapporte l'état de l'art autour des deux polymères ainsi que sur les charges utilisées lors de cette étude. La deuxième partie de cette bibliographie se focalisera plus précisément sur les mélanges de polymères, allant de développement de la morphologie d'un mélange aux stratégies de compatibilisation et jusqu'aux propriétés des mélanges ternaires.

Le deuxième chapitre (2) a pour objectif de décrire en détail les matériaux initialement utilisés, leurs caractéristiques principales ainsi que leurs critères de choix. Il décrit aussi la synthèse, la réduction et la fonctionnalisation du graphène utilisé dans cette étude ainsi les différentes techniques de préparation et de caractérisation de tous les échantillons étudiés dans cette thèse.

Le troisième chapitre (3) sera consacré, dans un premier temps, à des mélanges PET/PCL mis en œuvre dans le fondu à plusieurs compositions en poids des deux polymères. Le choix de la composition idéal pour notre étude sera basé sur les propriétés et la morphologie de la meilleure composition. Dans un second temps, une étude sur l'impact des deux argiles organo-modifiées commerciales sur les propriétés de mélange sera présentée. Les propriétés rhéologiques, morphologique, mécanique, thermique et barrières seront caractérisées et conduiront à une discussion sur le réel effet de ces deux argiles sur la compatibilité du mélange étudié.

Le quatrième chapitre (4) sera dédié, tout d'abord, aux résultats obtenus en termes de caractérisation de nanocharges carbonées étudiées, i.e., l'oxyde de graphite, le graphène réduit chimiquement et le graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique. Avant de passer à l'étude de l'intérêt de ces charges sur les mélanges PET/PCL, et parce que cela n'a pas été fait dans la littérature, nous avons choisi d'étudier l'effet de ces différentes nanocharges préparées au laboratoire sur les propriétés fonctionnelles du PET seul. Des nanocomposites à matrice PET contenant plusieurs teneurs en graphène réduit et fonctionnalisé ont également

été préparés à l'état fondu. Les résultats obtenus en termes de mesures rhéologiques, électriques, thermiques et mécaniques seront présentés et discutés.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit avec le chapitre (5) qui a été dédié à une étude préliminaire visant à déterminer le seuil de percolation de graphène réduit chimiquement dans le mélange PET/PCL. Ainsi, trois voies d'incorporation du graphène aux mélanges PET/PCL seront traitées. Le but de cette partie est d'optimiser les conditions opératoires des mélanges PET/PCL/graphène en fonction du type et du taux de graphène en prenant en compte la très bonne affinité du graphène pour le PET. Pour terminer ce chapitre, nous nous focaliserons sur les résultats des caractérisations des mélanges PET/PCL chargés à 2,5% en poids de CRGO et CRGO fonctionnalisé en termes de propriétés rhéologiques, morphologiques, mécaniques et thermiques.

Sur base de l'ensemble de ces résultats, nous pourrons alors rendre une conclusion sur nos travaux et proposer quelques perspectives de recherche.

Références:

- (1) <http://www.formule-verte.com/marche-european-bioplastics-meilleur-sur-les-previsions-de-croissance-que-de-volumes/>, 12/02/2020 .
- (2) <http://natureplast.eu/marche-des-bioplastiques-20172022/>, 12/02/2020 .
- (3) <https://fr.wikihow.com/recycler-du-plastique->, 12/02/2020 .
- (4) Le plastique recyclé fait son trou dans l'alimentaire
<https://www.usinenouvelle.com/article/le-plastique-recycle-fait-son-trou-dans-l-alimentaire.N63990>, 12/02/2020 .
- (5) Wu, M.; Shaw, L. L. On the Improved Properties of Injection-Molded, Carbon Nanotube-Filled PET/PVDF Blends. *J. Power Sources* **2004**, 136 (1), 37–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.04.016>.
- (6) Triantafyllou, V. I.; Karamani, A. G.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P. G. Studies on the Usability of Recycled PET for Food Packaging Applications. *Eur. Food Res. Technol.* **2002**,

- 215 (3), 243–248. <https://doi.org/10.1007/s00217-002-0559-1>.
- (7) Canetti, M.; Bertini, F. Supramolecular Structure and Thermal Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Lignin Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (15–16), 3151–3157. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.013>.
- (8) de Mello, D.; Pezzin, S. H.; Amico, S. C. The Effect of Post-Consumer PET Particles on the Performance of Flexible Polyurethane Foams. *Polym. Test.* **2009**, *28* (7), 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.05.014>.
- (9) Fuchs, C.; Bhattacharyya, D.; Fakirov, S. Microfibril Reinforced Polymer–Polymer Composites: Application of Tsai-Hill Equation to PP/PET Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66* (16), 3161–3171. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.02.023>.
- (10) Fridrich, K.; Evstatiev, M.; Fakirov, S.; Evstatiev, O.; Ishii, M.; Harrass, M. Microfibrillar Reinforced Composites from PET/PP Blends: Processing, Morphology and Mechanical Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65* (1), 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.06.008>.
- (11) Srithep, Y.; Javadi, A.; Pilla, S.; Turng, L.; Gong, S.; Clemons, C.; Peng, J. Processing and Characterization of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Blends with Chain Extenders, Thermoplastic Elastomer, and/or Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51* (6), 1023–1032. <https://doi.org/10.1002/pen.21916>.
- (12) Lim, Kyung Yul, Kim Byoung Chul, Yoon, K. J. The Effect of Molecular Weight of Polycaprolactone on the Ester Interchange Reactions during Melt Blending with Poly (Ethylene Terephthalate). *Polym. J.* **2002**, *34* (5), 313–319.
- (13) Srithep, Y.; Javadi, A.; Pilla, S.; Turng, L.-S.; Gong, S.; Clemons, C.; Peng, J. Processing and Characterization of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Blends with Chain Extenders, Thermoplastic Elastomer, and/or Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate). *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51* (6), 1023–1032. <https://doi.org/10.1002/pen.21916>.
- (14) Di Lorenzo, M. L.; Pietra, P. La; Errico, M. E.; Righetti, M. C.; Angiuli, M. Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends: Miscibility and Thermal and Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47* (3), 323–329. <https://doi.org/10.1002/pen.20711>.

- (15) M. XANTHOS. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances. *Polym. Eng. Sci.* **1988**, 28 (21), 1392–1400.
- (16) Xanthos, M.; Dagli, S. S. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, 31 (13), 929–935. <https://doi.org/10.1002/pen.760311302>.
- (17) Lim, K. Y.; Kim, B. C.; Yoon, K. J. Structural and Physical Properties of Biodegradable Copolyesters from Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycaprolactone Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88 (1), 131–138. <https://doi.org/10.1002/app.11597>.

Chapitre 1 : État de l'art

Chapitre 1: État de l'art

Ce premier chapitre du manuscrit sera dédié à une bibliographie générale permettant d'introduire les différents aspects abordés durant l'étude. Dans la première partie, nous nous concentrerons sur les deux polymères, c'est-à-dire, le poly(éthylène téréphtalate) et la poly(ϵ -caprolactone) et sur les deux types de charge, c'est-à-dire, les nanoargiles et le graphène, que nous avons utilisés dans notre travail. La seconde partie nous permettra de nous concentrer sur l'étude des mélanges de polymères et nous terminerons cet état de l'art sur l'intérêt de l'utilisation, en termes d'applications, de nos nanocharges inorganiques dans des matrices de polymères ou dans des mélanges de polymères.

1.1 Présentation des polymères utilisés

La première partie de ce paragraphe vise à présenter les moyens de synthèses, les structures et propriétés chimiques ainsi que les propriétés mécaniques obtenus dans la littérature sur les deux polymères utilisés dans cette étude.

1.1.1 Le polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polycondensat de la famille des polyesters aromatiques. Sa formule chimique développée se présente sous la forme décrite sur la Figure 3.

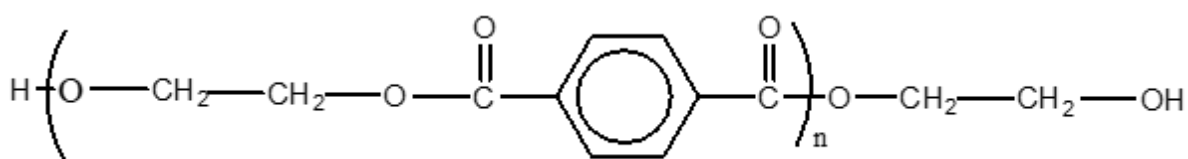


Figure 3: Formule développée du polyéthylène téréphtalate.

A. Synthèse du PET

a. Procédé d'échange d'ester

Le polyéthylène téréphtalate est synthétisé en trois étapes :

Polyestérification directe de l'acide téréphtalique (TPA) : La première étape de cette synthèse (voir étape (a) de la Figure 1) consiste en une polyestérification directe de l'acide

téréphtalique (TPA) avec de l'éthylène glycol. Cette réaction s'effectue à des températures voisines de 250°C sous pression atmosphérique pour former alors le bis hydroxyléthyl téréphtalate (BHET). Cette voie est la voie de synthèse la plus utilisée. D'autres voies de synthèse du BHET existent. Ainsi, une voie plus ancienne consiste en la transestérification du téréphtalate de diméthyle (DMT) sur l'éthylène glycol. Le catalyseur de la réaction est alors dans la plupart des cas l'acétate de manganèse^{1,2}.

Polycondensation des extrémités de chaînes du BHET : Lors de la deuxième étape (voir étape (b) de la Figure 1) , qui vont réagir entre elles pour former les chaînes en PET³, est réalisée. Cette réaction se déroule à des températures de l'ordre de 280°C en présence de catalyseurs tel que des systèmes à base d'Antimoine (Sb₂O₃) ou de Titane-Manganèse⁴). Comme le montre la Figure 4, la polycondensation amène à la formation d'éthylène glycol qu'il faudra donc retirer en continu.

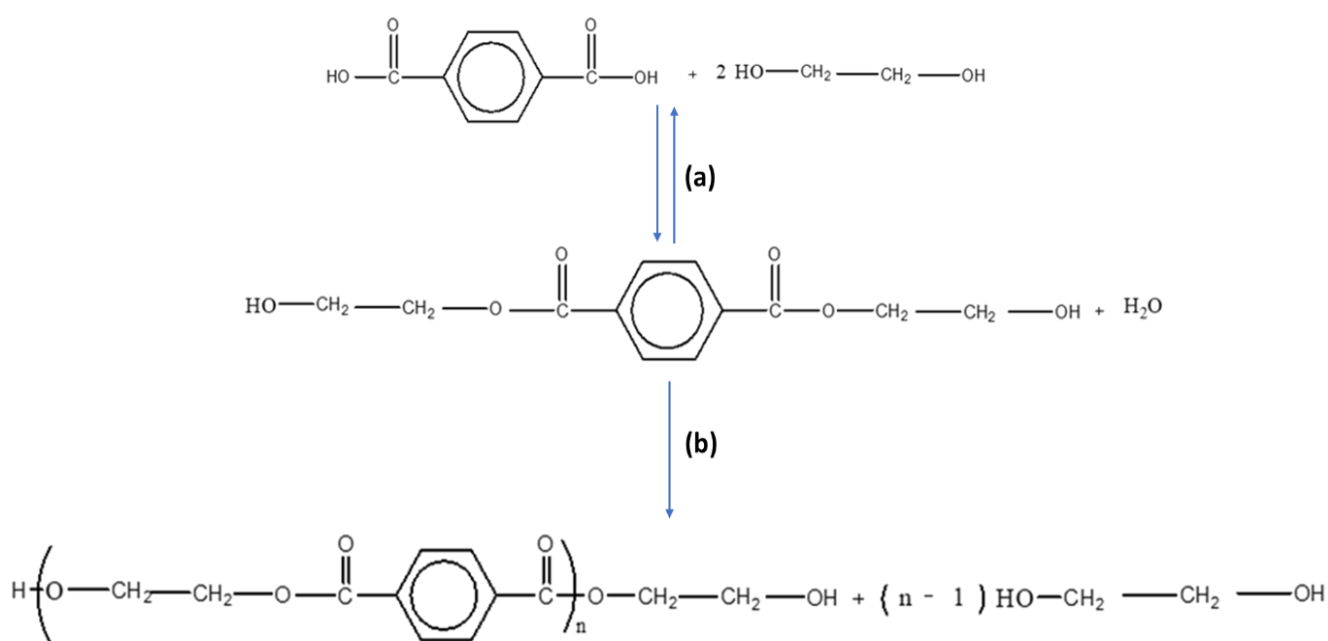


Figure 4: Synthèse du polyéthylène téréphtalate par le procédé d'échange d'ester¹.

Le PET ainsi produit durant cette synthèse possède une masse molaire, relativement faible, autour de 20 000 g.mol⁻¹ en nombre avec une viscosité intrinsèque de 0,6-0,65 dl.g⁻¹. Il est récupéré sous sa forme amorphe. Afin d'obtenir une masse molaire plus élevée, il faut réaliser une post-polymérisation en phase solide.

La **post-polymérisation en phase solide** a pour but de cristalliser le PET. Celle-ci va permettre de maintenir les granulés pendant une vingtaine d'heures à des températures de l'ordre de 210-220°C sous vide (température de post-condensation). La masse molaire du PET augmente et s'organise pour atteindre des taux de cristallinité de l'ordre de 50 à 60%. La viscosité intrinsèque est alors de 0,7–0,8 dl.g⁻¹. Le PET est alors prêt à être transformé par injection ou extrusion¹.

b. Procédé d'estérification

Une autre voie peut être utilisée pour la synthèse du PET. Ce procédé est basé sur l'estérification directe de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol, selon les schémas décrits par les équations représentées sur la (

Figure 5).

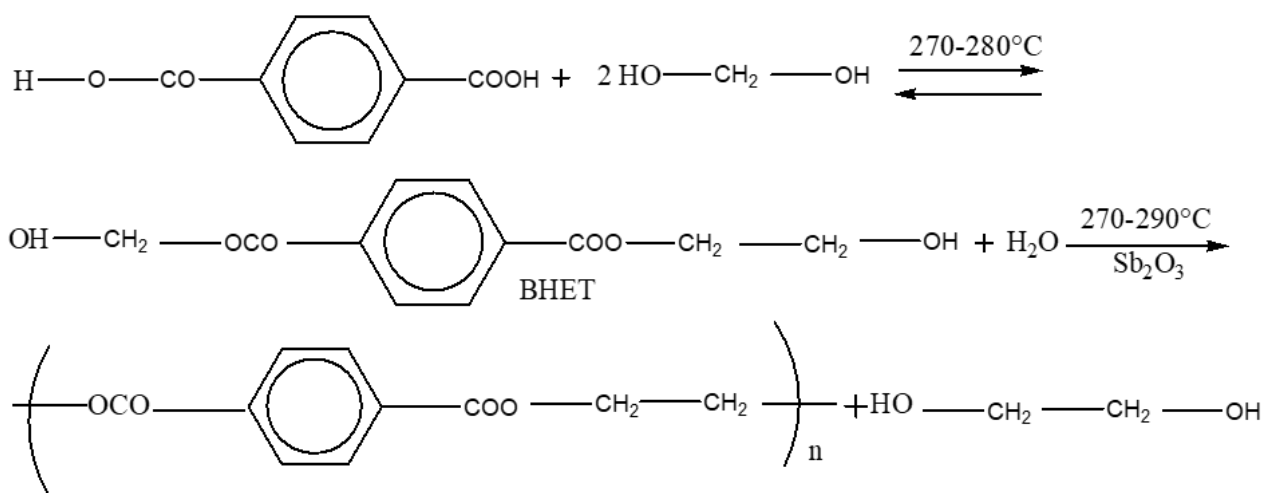


Figure 5: Synthèse de PET par estérification directe⁵.

La structure de PET peut être obtenue sous deux formes selon la façon dont il est refroidi. La première est une structure complètement amorphe lorsqu'il subit un refroidissement brutal pour obtenir un solide. Et la seconde, une structure semi-cristalline lorsque le PET est refroidi lentement, avec un taux de cristallinité maximum entre 50% et 60%¹. Il est connu que la cristallinité influence directement les propriétés physiques et thermiques de la plupart des polymères et bien évidemment le PET. Pour la suite de ce travail, nous ne considérerons que les PET semi-cristallins.

B. Propriétés physiques, thermiques et mécaniques du PET

Les propriétés du PET varient fortement en fonction de leurs modes de synthèse. La transition vitreuse du PET peut être comprise entre 81 et 125°C qui dépend fortement du degré de cristallinité. Le PET possède une masse volumique entre 1,455 et 1,515 g/cm³ et un indice de réfraction de 1,64 à 23°C. Sa température de fusion à l'équilibre thermodynamique est de 280°C¹.

La structure du matériau amorphe ou semi-cristallin, ainsi que ces propriétés vont dépendre du traitement thermique appliqué au PET. Ce traitement thermique affecte le taux de cristallinité ainsi que les propriétés finales du matériau. *Allison and Ward*⁶ ont établi les premières relations entre les propriétés mécaniques (performance en traction) et le taux de cristallinité du PET. Le PET semi-cristallin présente de moins bonnes propriétés à la rupture que son homologue amorphe. Plusieurs paramètres rentrent en jeux dans la résistance du PET parmi eux, le degré de cristallinité⁷ et la masse molaire⁸, l'augmentation de celles-ci provoque l'augmentation de la résistance du PET. *Fredrique et al*⁸ ont montré que les matériaux qui ont un faible taux de cristallinité associé à des masses molaires élevées conduisent à un allongement à la rupture important mais un module faible. Ces matériaux ont donc une faible résistance à la déformation. *Stearne et al*⁹, après la réalisation des expériences sur plusieurs échantillons à différentes masses molaires et différents taux de cristallinité, ont conclu que le comportement du matériau semi-cristallin dépendra fortement de la masse molaire du PET. À l'opposé, un haut degré de cristallinité conduit à de hauts modules et contrainte suivi d'un faible allongement à la rupture (~ 2,2%)¹⁰. Ces caractéristiques limitent son utilisation dans certaines applications qui demandent beaucoup de souplesse. Pour surmonter ces inconvénients, différentes approches physiques et chimiques ont été tentées. Par exemple, le PET a été mélangé avec plusieurs polymères comme le polyuréthane, où les résultats ont montré une amélioration de l'allongement à la rupture suivi d'une augmentation du module d'Young¹¹. Les travaux de *Papadopoulou et al*¹² ont également montré que l'ajout de 30% en poids de PP dans le PET n'a pas amélioré la souplesse de PET à cause des défauts à l'interface des deux polymères. Cependant, l'ajout de 15% en poids de PP-g-MA dans le mélange PET/PP ont augmenté l'allongement à la rupture du mélange de 5% à 547%. Dans certains cas, la souplesse du PET peut être améliorée en provoquant parfois une diminution de sa résistance mécanique. Dans ce cas-là, cette détérioration est due au défaut à l'interface provoqué par

l'incompatibilité entre les constituants du mélange. C'est le même cas d'une étude rapportée par *Dimitrova et al*¹³, qui ont étudié l'influence du Polyéthylène haute densité sur les propriétés du PET. Les auteurs ont constaté une augmentation remarquable de l'allongement à la rupture suivie d'une diminution du module d'Young qui est due aux défauts à l'interface. Les propriétés mécaniques dans le cas des mélanges avec le PET dépendront fortement de la compatibilité des composants. La compatibilité des mélanges à base de PET sera détaillée dans les chapitres (3 et 5).

C. Domaines d'application du PET

On retrouve le PET, principalement, sous deux formes différentes: fibres et films (obtenus par extrusion soufflage). Les principales applications du PET sont essentiellement la fabrication de fibres courtes destinées au rembourrage de vêtements ou à l'isolation thermique. D'autres applications sont très dominantes dans les industries comme:

- ✓ L'emballage alimentaire,
- ✓ Les bouteilles multicouches pour des applications alimentaires,
- ✓ Les fibres longues destinées au textile,
- ✓ Des feuilles et des plaques destinées au thermoformage,
- ✓ Des pièces destinées au secteur de l'électronique et de l'électroménager¹.

1.1.2 Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)

La polycaprolactone est un polymère aliphatique biodégradable produit par l'ouverture de cycle du monomère ϵ -caprolactone illustré en Figure 6, en utilisant un catalyseur et un alcool à faible masse molaire pour contrôler le poids moléculaire du polymère¹⁴. Il a une basse température de fusion d'environ 60°C et une transition vitreuse de -60°C, ce qui en fait un matériau caoutchouteux. C'est un polymère linéaire avec une cristallinité comprise entre 40 et 50%¹⁵.

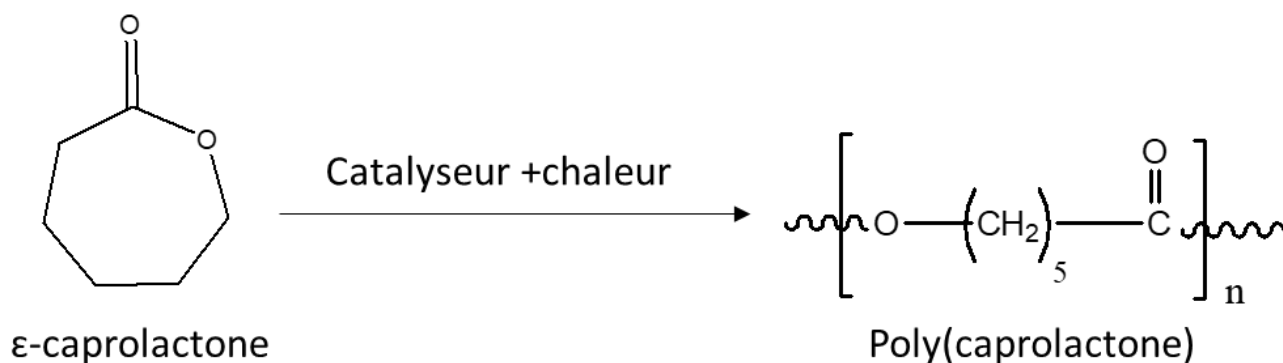


Figure 6: Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone en polycaprolactone (PCL).

A. Synthèse de la Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)

Il existe deux méthodes principales de polymérisation des polyesters, notamment pour le poly(ϵ -caprolactone), la première est la polymérisation par polycondensation et la seconde est la polymérisation par ouverture de cycle. La polycondensation a été rapportée dès les années 1930 par le procédé d'estérification de diols et d'acides dicarboxyliques¹⁶. Il est possible de produire ainsi des polymères avec un poids moléculaire qui peut aller jusqu'à 30 000 g.mol⁻¹. Cette technique nécessite une température élevée et un temps de réaction élevé. De plus, les produits engendrés lors de la polycondensation, tel que l'eau, doivent être retirés pendant la réaction¹⁶. Pour produire de la PCL dans des temps de réaction plus courts et mieux contrôler la polymérisation, le procédé de polymérisation par ouverture de cycle (POC) sera préféré. La POC implique principalement l'ouverture du cycle de lactone. l'octanoate d'étain (Sn(Oct)₂) a également été abondamment utilisé car il est toléré par la FDA (Food Drug Administration). Ce catalyseur est très efficace, facile à manipuler, soluble dans les solvants organiques classiques ou dans les lactones et beaucoup moins sensible à l'hydrolyse que les alcoolates d'aluminium. La polymérisation est réalisée en solution à des température (inférieure à 120°C) et avec de faible quantité de SnOct₂¹⁷. La réaction est représentée sur la Figure 7.

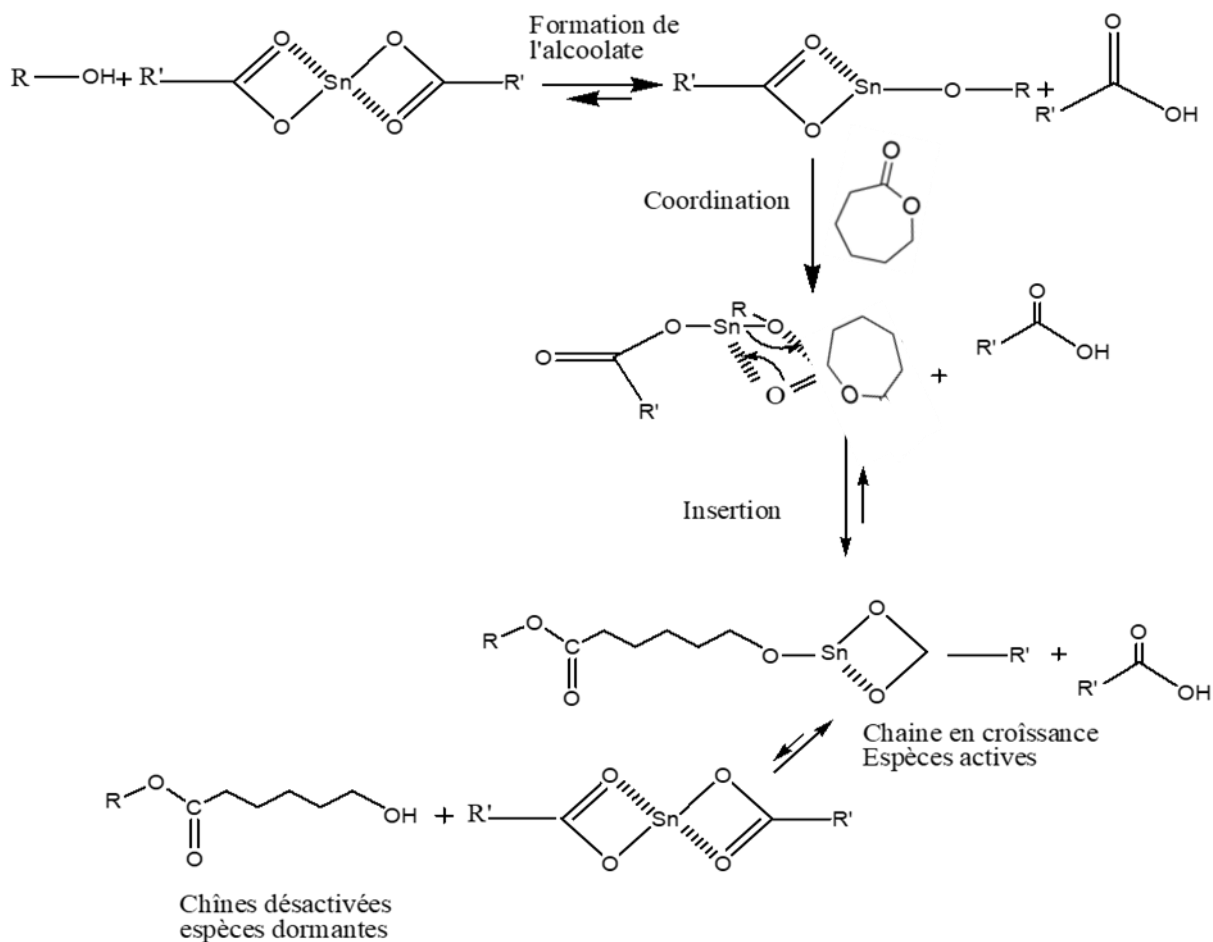


Figure 7: Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone en présence de SnOct_2 ¹⁷.

B. Propriétés physiques, thermiques et mécaniques de la PCL

La poly(ϵ -caprolactone) (PCL) est un polymère flexible, qui est compatible avec des polymères naturels comme l'amidon¹⁸ et le chitosan et des polymères synthétiques comme polyéthylène glycol (PEG), polyalcool vinylique (PVA)¹⁹. La PCL est très demandée dans les applications biomédicales grâce à sa souplesse^{20,21} et son élongation à la rupture comprise entre 1000 et 1900% et un module d'Young d'environ 200 MPa^{20,22}. Elle a une densité comprise entre 1,071 et 1,200 g.cm⁻³ et une température de décomposition aux alentours de 350°C²².

C. Domaines d'application de la PCL

La poly (ϵ -caprolactone) est souvent utilisée pour la synthèse des polyuréthanes, elle joue un rôle comme segment mou dans les polyuréthanes et ils sont biocompatibles²³. La poly (ϵ -caprolactone) est miscible avec de nombreux polymères et est également un excellent

plastifiant pour plusieurs polymères ayant de faibles résistances à la traction. À ce jour, de nombreux travaux de mélanges de la PCL avec le poly(chlorure de vinyle)^{24,25}, poly(méthacrylate de méthyle)²⁶, polycarbonate²⁷, polypropylène²⁸, poly (acide lactique)²⁹ ou encore le poly (chlorostyrène)³⁰ permettent d'avoir un aperçu relativement large de l'intérêt de ce polymère en mélange. Dans le cas du PET, les études montrent que les mélanges PET/PCL sont immiscibles à cause d'un manque d'interactions favorables entre le PET et la PCL^{31,32}, plus précisément entre les liaisons hydrogène des groupements hydroxyle (-OH) de la PCL et le groupement carboxylique (-C(O)O) du PET) ce qui conduit à une séparation de phase entre les deux polymères³³.

1.1.3 Argiles de types montmorillonites (MMTs)

Les montmorillonites (MMTs) organophiles sont des argiles naturelles, leur structure cristallographique est représentée en

Figure 8. Elles possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel (L/e généralement compris entre 300 et 1500)³⁴, les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux. Ces argiles font partie de la famille des phyllosilicates $[(\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2)]^{35}$ qui sont des minéraux alumino-silicatés, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions (Mg^{2+} ou Fe^{2+})³⁴. Les substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est contre balancé par la présence de cations dans l'espace entre les feuillets. Cet espace est appelé distance interfeuillet d^{36} .

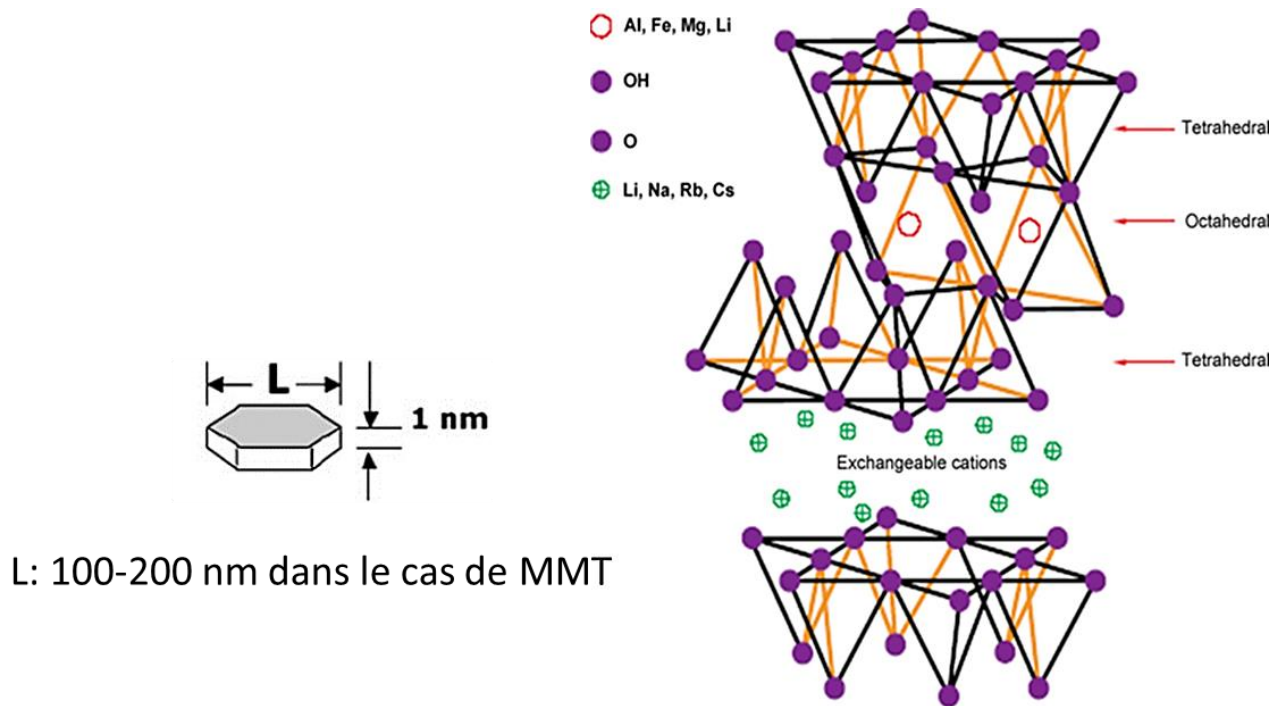


Figure 8: Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite³⁷.

A. Microstructure

Les MMTs non-modifiées ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation³⁸. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement en Figure 9.

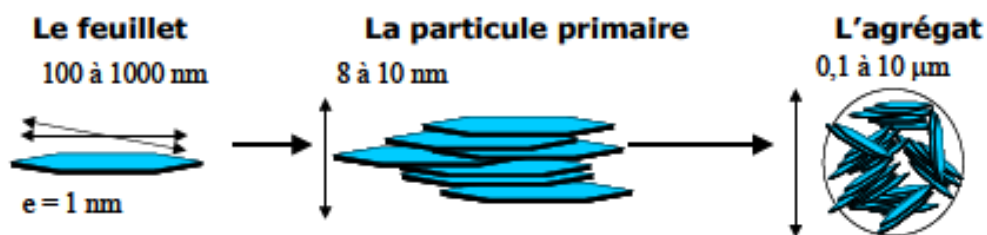


Figure 9: Structure multi-échelle de la montmorillonite^{38,39}.

a. Le (nano)feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il ressemble à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre des microns et environ un nanomètre d'épaisseur.

b. La (nano)particule primaire

Elle se présente sous forme de plusieurs feuillets (environ cinq à 10 feuillets) empilés et maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et chaque feuillet. Généralement, la taille des (nano)particules est constante, elle a moins de feuillets lorsqu'elle est gonflée⁴⁰. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type d'octaédrique, ce qui empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. Donc, les feuillets de la montmorillonite présentent un désordre dans le plan (x; y) mais sont toujours stables et perpendiculaire selon la position z⁴¹.

c. L'agrégat

C'est un rassemblement de plusieurs particules primaires dirigées dans toutes les directions. La taille des agrégats est entre 0.1 et 10 microns.

B. Caractéristiques physiques des MMTs

a. Capacité d'échange cationique

La montmorillonite est une argile extrêmement pure et très riche en minéraux. Elle dispose d'une capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile sèche. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g)³⁴. Les cations inorganiques (Na^+ ou Ca^{2+}) dans l'espace interfeuilles sont échangés par des tensioactifs (appelés organomodifiants) qui sont des cations porteurs de chaînes alkyles, généralement de type alkylammonium ou alkylphosphonium (Figure 10).

La structure de l'ion modificateur des deux Cloisites utilisées dans cette thèse sera représentée dans la partie expérimentale (Chapitre 2).

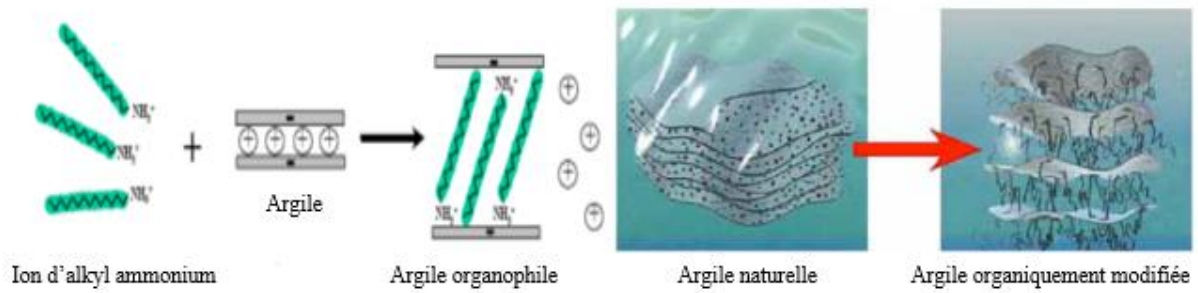


Figure 10: Modification chimique d'une argile⁴².

b. Surface spécifique

La surface spécifique des MMTs est très importante. Elle est de l'ordre de 600 à 800 m²/g couplée à une grande anisotropie, ce qui rend son utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante.

L'utilisation des argiles organo-modifiées dans les polymères a fait l'objet de nombreux travaux qui ont été largement résumés dans de nombreuses publications^{35,43}. Nous décrirons plus précisément, dans le paragraphe 3.2, leur intérêt pour les mélanges de polymères qui représente la principale stratégie développée dans le cadre de ce travail.

1.1.4 Graphène

A. Structure

Le graphène est l'entité de base du graphite. Il se définit comme un nanomatériau de carbone hybridé sp^2 disposé sous forme de feuillets bidimensionnels (2D). Il est considéré comme la composante de base des différentes nanostructures carbonées d'autres dimensions telles que les fullerènes (0 D), les nanotubes de carbone (1 D) et le graphite (3 D) (Figure 11).

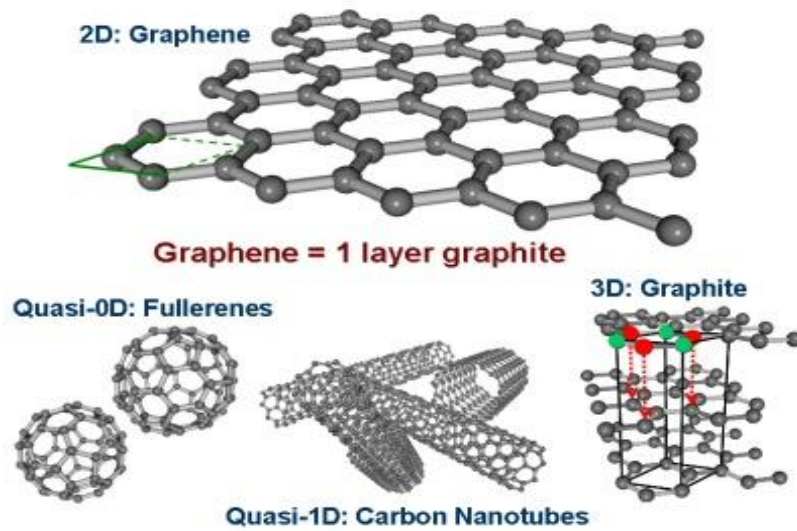


Figure 11: Les différentes nanostructures carbonées⁴⁴.

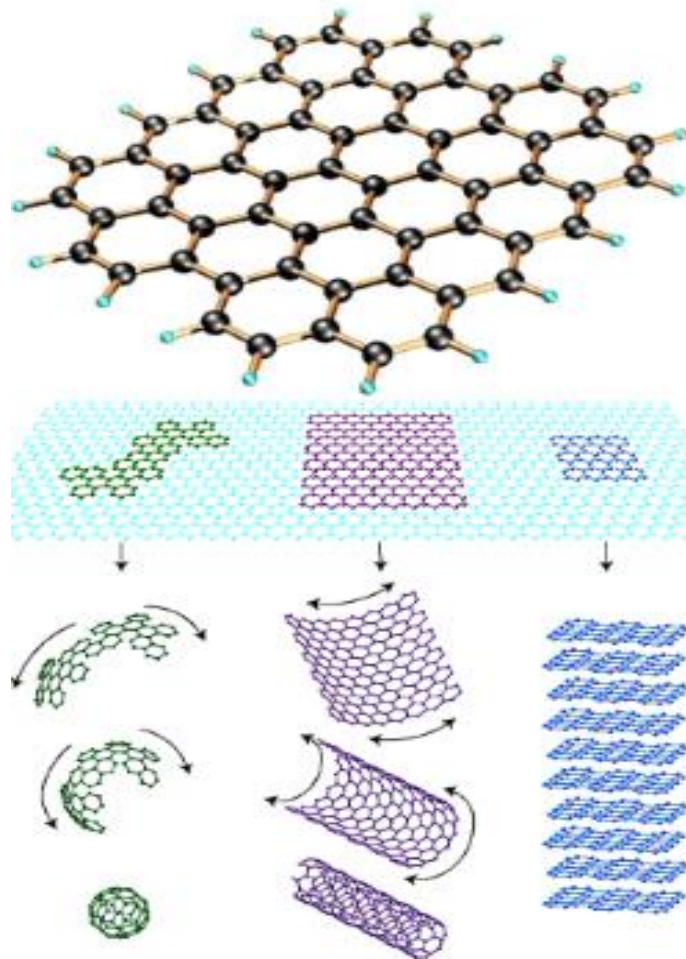


Figure 12: Le graphène l'entité de base de toutes les formes graphitiques peut être enveloppé pour former les fullerènes (0 D), roulé pour former les nanotubes (1D), et empilé pour former le graphite (3D)⁴⁴.

Le graphite est constitué de feuillets de graphène empilés les uns sur les autres et séparés par une distance de 3,37 Å. Le fullerène peut être obtenu en enveloppant une section de feuillet de graphène. Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène comme présenté en Figure 12.

Fondamentalement, le graphène est obtenu à partir d'une couche de graphite. Il a été isolé pour la première fois en 2004⁴⁵ par *Andre Geim et Konstantin Novoselov*, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique⁴⁶. Bien que l'existence du graphène avait été prédit dès les années 30, il n'avait jamais été isolé en monofeuillets malgré de nombreuses tentatives jusqu'en 2004. Cette découverte a apporté un réel avancement pour la compréhension et l'étude de la structure et propriétés du graphène.

B. Méthode de préparation du graphène

L'importance des propriétés du graphène a stimulé un grand nombre d'études ces dernières années. Plusieurs méthodes ont été développées afin d'obtenir du graphène. Le défi est de développer une méthode de production à l'échelle industrielle tout en préservant ses propriétés intrinsèques. Dans la littérature, on distingue les méthodes dites "bottom-up" qui permettent de préparer le graphène par différentes techniques expérimentales telle que: Techniques de dépôt de vapeur chimique (CVD)⁴⁷, avec l'utilisation de précurseurs carbonés pour faire croître des couches de graphène à très haute température. D'autres méthodes de type "top-down" permettent d'obtenir le graphène à partir du graphite. Les différents processus de cette méthode dans lesquelles le graphite est utilisé comme matériau de départ sont les suivants:

1. Arc électrique
2. Exfoliation mécanique
3. Sonication directe
4. Oxydation du graphite

L'incorporation de molécules ou de macromolécules entre les feuillets de graphite peut réduire l'empilement des feuilles de graphène au sein d'une structure graphitique.

L'exfoliation de graphite chimiquement (par la réduction chimique ou fonctionnalisation) est l'une des méthodes les plus prometteuses pour atteindre un certain degré d'exfoliation.

C. Obtention du graphène à partir de graphite oxydé

a. Synthèse de l'oxyde de graphite (GO)

La synthèse de l'oxyde de graphite (GO) remonte au 19^{ème} siècle. Le GO peut-être obtenu par la méthode de *Brodie*⁴⁸, *Hummers*⁴⁹ et de *Staudenmaier*⁵⁰. Toutes ces méthodes utilisent des acides forts et des oxydants (H_2SO_4 , $KMnO_4$) pour la méthode de *hummers*, $KClO_3$ (Ou $NaClO_3$) et HNO_3 pour la méthode de *Staudenmaier* ou de *Brodie*. Le degré d'oxydation dépend de la méthode utilisée, des conditions opératoires et du type de graphite utilisé. La méthode de *Hummers* modifiée est la plus utilisée pour la production du graphène.

b. Structure et la stabilité du GO

L'étape d'oxydation du graphite en GO est l'une des étapes principales de la modification chimique du graphite. L'oxyde de graphite est constitué d'empilements de feuillets d'oxyde de graphène avec un espacement provoqué par l'insertion de groupes hydroxyles (OH), carbonyles (C=O) à la surface des feuillets et de groupes acides carboxyliques (-COOH) sur les bords des feuillets⁵¹. La structure précise de l'oxyde du graphène reste encore un sujet de débat ayant fait l'objet d'études théoriques et expérimentales. Le modèle de *Lerf Klinowski*⁵² est la meilleure description de la structure de l'oxyde de graphite qui le décrit comme des «îles» aromatiques primitives séparées par des chaînes aliphatiques contenant des groupements hydroxyles et époxydes et des doubles liaisons carbone-carbone. Récemment, *Gao et al*⁵³ ont étudié la structure de l'oxyde de graphite en utilisant la résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN C^{13}). Les auteurs ont montré qu'en plus des groupements époxydes et hydroxyles présents dans l'oxyde de graphène, ce dernier contient des cétones, des cycles lactol à 6 chaînons et des groupements alcools tertiaires (Figure 13).

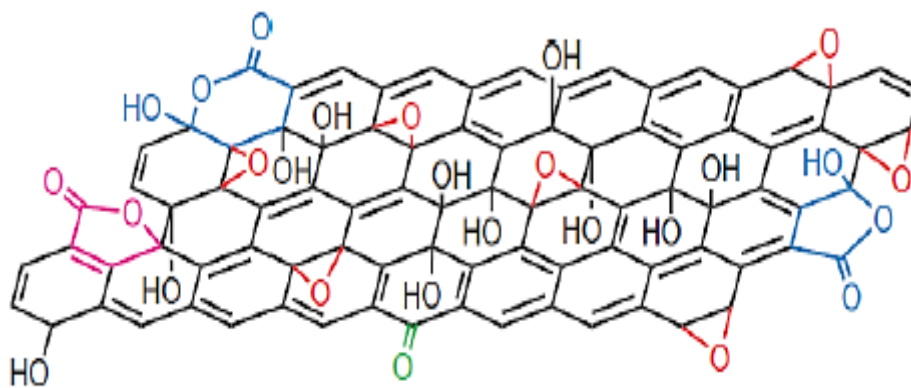


Figure 13: Structure d'un feuillet de graphène oxydé selon le modèle Gao et al⁵³.

La production des feuillets individualisés de l'oxyde de graphène peut être obtenue par simple sonication dans un solvant ou par agitation magnétique pendant un temps suffisamment long.

À priori, étant donné sa nature hydrophile, le GO n'est pas soluble dans des solvants organiques ce qui le rend incompatible avec la plupart des polymères. Paredes et al⁵⁴ ont étudié la stabilité de la suspension d'oxyde de graphite sous ultra-sonication à 0,5mg/ml dans l'eau et dans différents solvants organiques (Figure 14).

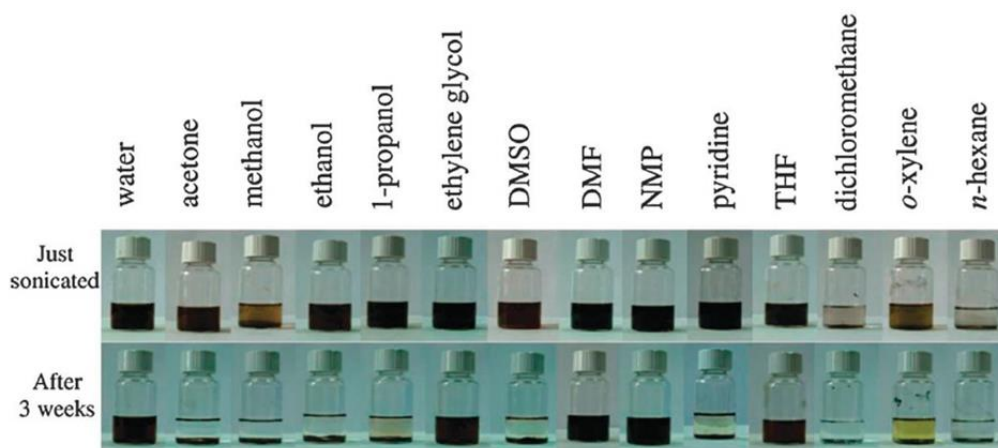


Figure 14: Dispersion du graphène oxydé dans différents solvants organiques par sonication (1h) et cela juste après sonication et 3 semaines après la sonication⁵⁴.

Après trois semaines de décantation des suspensions obtenues par sonication, les chercheurs ont montré par UV-visible que l'oxyde de graphite a été exfolié en formant une dispersion dans les solvants polaires aprotiques tels que l'eau, le N,N-diméthylformamide (DMF), Le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) et l'éthylène-glycol (EG), comme le montre la Figure 14 ci-dessus.

Le GO est électriquement isolant, donc il ne peut pas être utilisé en tant que conducteur sans traitement supplémentaire. De plus, due à la présence de fonctions oxygènes dans sa structure chimique, le GO est thermiquement instable car ces dernières provoquent une pyrolyse à des températures élevées, autour de 200°C⁵⁵. Dans ce cas, une réduction est nécessaire afin de restaurer des liaisons sp^2 du réseau carboné et donc de la structure π -conjuguée du graphène et rétablir la conductivité électrique et la stabilité thermique du matériau finale. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été développées pour réduire l'oxyde de graphène, afin de préparer des nanofeuillets de graphène avec haute qualité structurale et une grande stabilité thermique.

c. Réduction de L'oxyde de graphène

La réduction des groupements chimiques qui se trouvent sur les feuillets de l'oxyde de graphène, utilisant la méthode de réduction de l'oxyde de graphite, a été rapportée par Schniepp et al⁵⁶. Cependant, des nanofeuillets de graphène réduits peuvent être obtenus par:

✓ **Réduction thermique**

C'est une pyrolyse de GO à 1000°C. Le choc thermique provoque la décomposition des groupements hydroxyles et époxydes présents à la surface des feuillets, libérant une quantité importante de gaz (CO_2) et de l'eau⁵⁷. Ce type de traitement permet ainsi de réduire le GO significativement et de mieux l'exfolier donnant lieu à une poudre noire de très faible densité apparente. Il a été utilisé dans l'élaboration de nanocomposites à matrice polymère^{58,59,60}. L'avantage de cette technique s'explique par le fait que l'exfoliation et la réduction se font en une seule étape, permettant d'obtenir du graphène sans passer par l'étape de dispersion d'OG dans l'eau.

✓ **Réduction chimique**

Dans les méthodes de réduction chimique, une dispersion stable de graphène exfolié peut être obtenue en utilisant l'eau ou des solvants organiques (Figure 14) à l'aide d'une agitation mécanique et traitement de sonication. La réduction chimique consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène. Cette réduction peut être envisagée en utilisant des réducteurs tels que la vitamine C⁶¹, l'hydrazine^{62,63} et ses dérivés^{64,65}. Ces derniers sont bien acceptés comme agents réducteurs pour leurs efficacités de réduction de l'oxyde de graphène. L'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il

n'interagit pas avec l'eau. Par exemple, afin de dégager la fonction époxyde de l'oxyde de graphène, on utilise l'hydrazine comme agent réducteur sous vide, l'hydrazine (N_2H_4) attaque le carbone de l'époxyde, puis la bande C-C tourne pour rompre le groupe ($-H_2NNH_2$) d'hydrazine attachée au côté opposé de l'oxygène. Le transfert d'un atome d'hydrogène du groupe hydrazine à l'oxygène de l'époxyde forme une hydrazine alcool. Enfin un autre hydrogène se transfère à partir du groupe hydrazine ($-HNNH_2$) au groupe hydroxyle ($-OH$). Ceci donne une molécule d'eau (H_2O), un diazène cis (N_2H_2 cis) et un produit désoxygéné⁵⁷, comme le montre le mécanisme décrit dans la Figure 15 proposé par Stankovich et al⁶⁶.

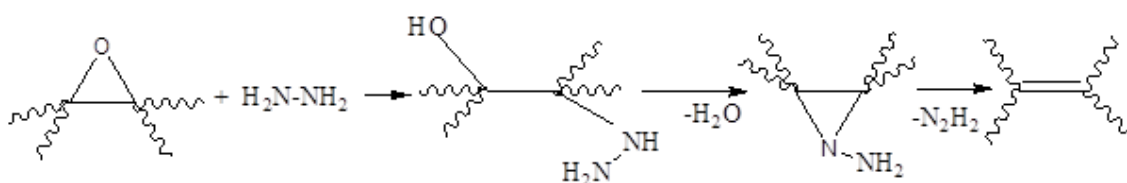


Figure 15: Le mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine⁶⁶.

D. Propriétés du graphène

✓ Propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques du graphène

Le graphène est très prometteur pour des applications dans de nombreux domaines de la science et de la technologie en raison de ses propriétés remarquables qui dépassent souvent celles des autres matériaux. Il se présente sous une structure cristalline bidimensionnelle simple de type de "nid d'abeille". Le réseau cristallin du graphène est décrit comme une forme hexagonale où chaque atome de carbone est lié à trois atomes adjacents avec un angle de 120° , et présente une orbitale perpendiculaire au plan du feuillet. Des vibrations autour de ces orbitales provoquent des chevauchements et créent les bandes π (bande de valence) et π^* (bande de conduction) du graphène⁶⁷.

Cette structure unique laisse le graphène comme un promoteur de propriétés physiques exceptionnelles. Le réseau sp^2 joue un rôle primordial dans la conduction des électrons et la chaleur. Il est transparent quand il est exfolié en monofeuillets et possède des propriétés différentes d'un bi-feuillet qui lui-même diffère d'un multi-feuillet.

Des études ont démontré que le graphène est un matériau très conducteur grâce à sa mobilité électronique importante⁶⁸. Le matériau présente de bonnes propriétés optiques grâce à une

transmittance de 97,7% dans le domaine spectral du visible⁶⁷. Le graphène possède un module d'Young élevé, une résistance intrinsèque qui est 200 fois supérieure à celle de l'acier dans le cas d'une monocouche de graphène. C'est le seul matériau aussi fin qui possède une très haute résistance de tous les matériaux connus, ce qui fait de lui l'élément le plus recherché pour la fabrication des composites résistants. Les propriétés thermiques du graphène ont un intérêt particulier dans les utilisations électroniques ou optoélectroniques avancées. L'utilisation de graphène dans les matériaux composites permet d'améliorer la conductivité thermique car c'est un excellent matériau pour la gestion thermique.

✓ **Fonctionnalisation du graphène**

Le graphène est un matériau de renforcement multifonctionnel qui peut améliorer les propriétés physico-chimiques des matrices polymères (mécaniques, thermiques, électriques et barrières) à faible taux de chargement. Le graphène, comme un renfort, présente plusieurs avantages que les silicates lamellaires et les autres dérivés de carbone (les nanotubes et les nanofibres de carbone) n'arrivent pas à atteindre⁶⁹. Comme il a déjà été discuté un peu plus haut dans ce manuscrit, les nanofeuillets de graphène peuvent être obtenus par les méthodes (Top-Down) et (Bottom-Up). Dans les deux cas le graphite a été utilisé comme matériau de base et cela permet de produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité. Les chercheurs ont démontré que l'exfoliation et/réduction chimique est la meilleure méthode pour produire et exfolier le graphène et préparer un nanocomposite polymères de hautes performances. En comparaison à la réduction thermique, la réduction chimique ouvre la voie à la fonctionnalisation de graphène. Cette méthode permet de préparer le graphène sans défauts structuraux.

Dans le but de faciliter la fabrication industrielle et les applications, il est préférable d'introduire directement le graphène réduit (chimiquement ou thermiquement) dans la matrice polymère à l'état fondu afin d'augmenter sa dispersion et de réduire son seuil de percolation dans une matrice polymère. Actuellement, il existe plusieurs méthodes dans la littérature pour modifier la surface du graphène. On distingue donc la fonctionnalisation covalente et non-covalente via des interactions supramoléculaires.

✓ Fonctionnalisation covalente

Elle consiste à réaliser une réaction entre les fonctions complémentaires à celles oxygénées du graphène comme la montre la Figure 16. L'inconvénient de cette méthode est la restauration partielle du réseau sp^2 et cela perturbe fortement la conductivité intrinsèque du graphène. Cette méthode, même si elle conduit à de bons résultats, reste limitée en raison des utilisations de solvants toxiques: c'est une synthèse lente et difficile^{70,71}.

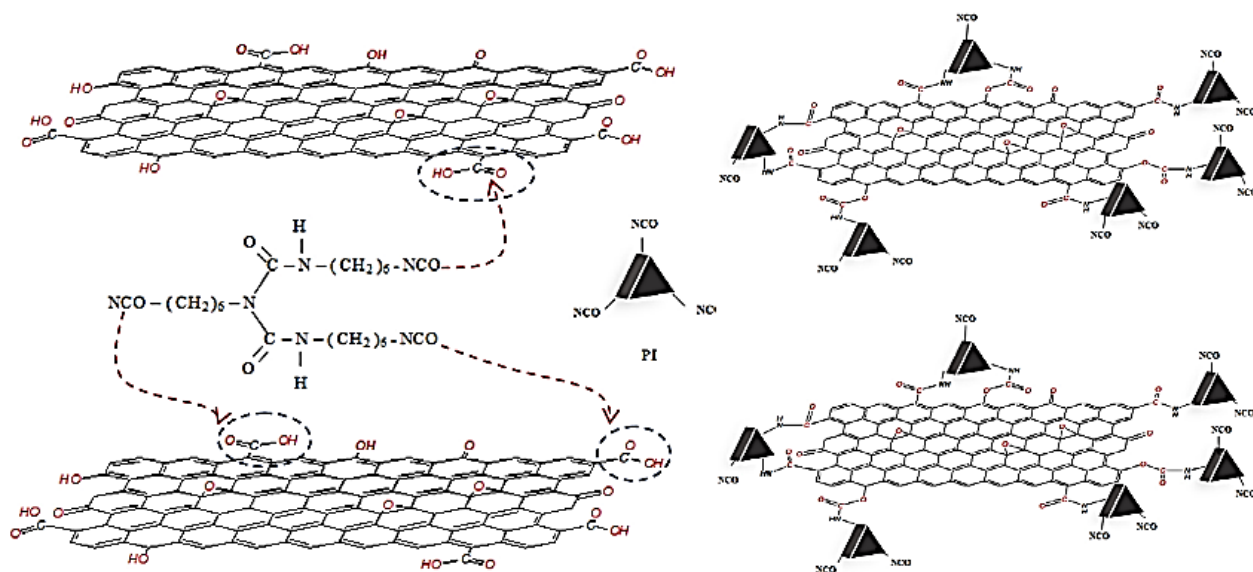


Figure 16: Illustration schématique des chaînes de Polyisocyanurate greffées sur la surface de GO⁷¹.

✓ Fonctionnalisation non-covalente

C'est une méthode attractive qui offre la possibilité de fixer des groupes fonctionnels sur le graphène, sans perturber son réseau électronique. On peut classer les interactions π du graphène avec les autres molécules en plusieurs types : π -H, π - π ; π -anion et π -cation. Les interactions π - π ont été largement utilisées pour modifier la surface du graphène, parce que les liens formés sont forts et ne perturbent pas la délocalisation π . La Figure 17 montre la fonctionnalisation non-covalente du graphène avec un liquide ionique (Chlorure de 1-allylméthylimidazolium) et sa dispersion dans le polyuréthane⁷².

*Lotya et al*⁷³ ont préparé le graphène stabilisé et dispersé dans l'eau avec des surfactants à une concentration de 0,3 mg/ml. *Smith et al*⁷⁴ ont dispersé le graphène dans l'eau stabilisé

par une plage de 12 tensioactifs ionique et non-ionique. Ils ont constaté que le graphène peut être facilement dispersé à l'aide d'une gamme de tensioactif à faible concentration.

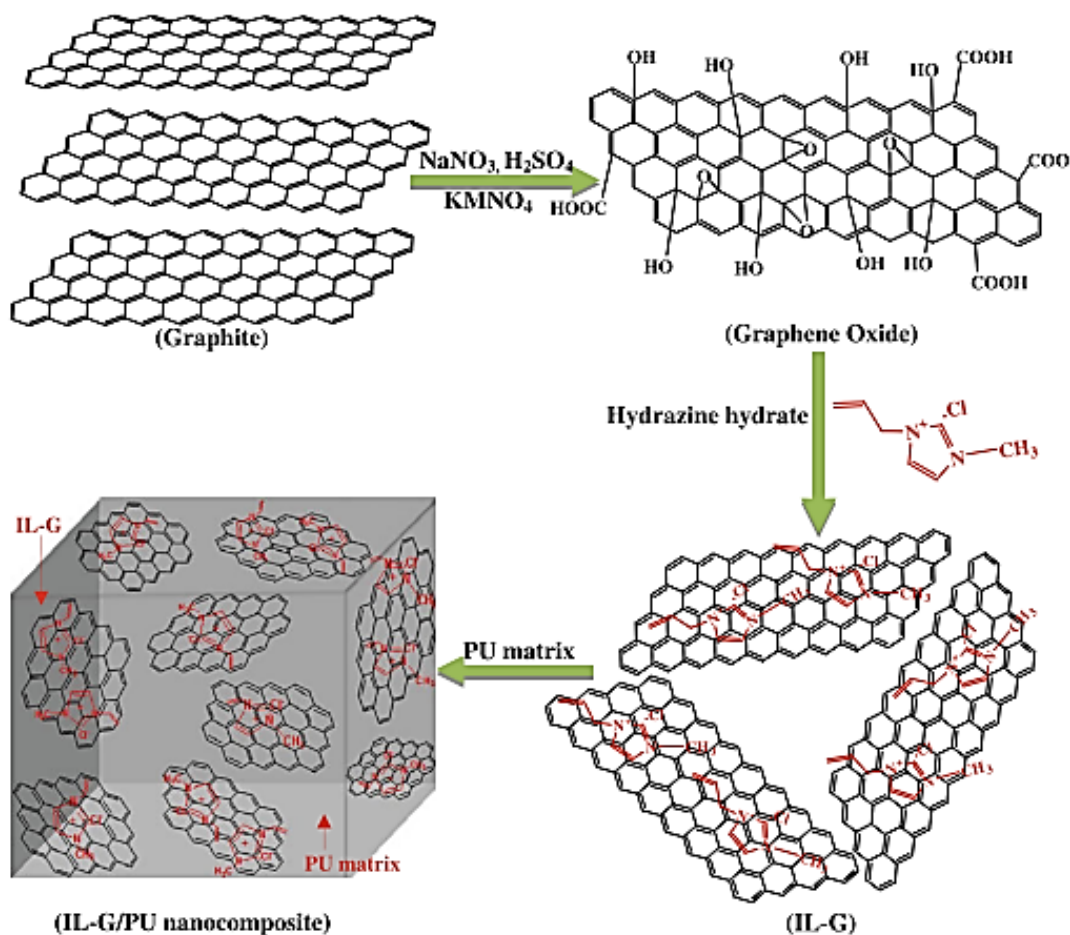


Figure 17: Illustration schématique de graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique et sa dispersion dans une matrice polyuréthane⁷².

Après avoir passé en revue, les différents éléments que nous utiliserons dans notre étude, nous allons pouvoir nous focaliser plus spécifiquement sur les deux stratégies que nous développerons pour obtenir un matériau multifonctionnel à base de PET, i.e., les mélanges de polymères et la préparation de nanocomposites.

1.2 Mélanges de polymères

Les polymères sont devenus des éléments incontournables de notre vie, grâce à leur légèreté, leurs propriétés mécaniques variées et leur prix très bas pour les matières de commodité. Afin de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés nouvelles ou

améliorées, le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et très utile. Les difficultés rencontrées souvent pour l'obtention des propriétés avec un homopolymère ou un copolymère peuvent être dépassées grâce aux mélanges de polymères en créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés.

Cette synergie peut être atteinte si les deux polymères associés sont compatibles entre eux. Mais en règle générale, la plupart des polymères sont thermodynamiquement immiscibles à l'échelle moléculaire, conduisant à une séparation de phase lors de l'étape de mélange ; il est donc important de mettre en place de nouvelles stratégies afin d'améliorer les propriétés de ces matériaux. Certaines de ces stratégies doivent surmonter des défis de préparation liés au contrôle de la composition, la comptabilisation avec de nombreuses nanocharges de type MMTs organophiles⁷⁵⁻⁷⁷, le graphène⁷⁹, les nanotubes de carbone^{78,80} et aussi l'ordre d'addition de ces nanocharges au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celles-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau⁸¹. Ces nanofeuillets génèrent des modifications de la morphologie et la comptabilisation des mélanges de polymères^{60,82-86}. L'avantage que présente ces matériaux nanocomposites par rapport aux matériaux conventionnels est l'obtention d'excellentes propriétés telles que, la ductilité, la résistance à la rupture, la stabilité thermique, meilleure recyclabilité et une légèreté exceptionnelle, toutes obtenues avec un faible taux de charges; ils sont considérés comme les matériaux du 21^{ème} siècle.

1.2.1 Morphologie

Deux polymères de nature chimique différente sont généralement immiscibles. Un mélange de polymères est un système un peu compliqué, qui présente plusieurs phases qui se répartissant sous différentes formes à l'échelle microscopique. Les propriétés finales d'un matériau sont fortement liées et dépendantes de cette morphologie finale. Les facteurs expérimentaux -i.e. la nature du procédé de mise en œuvre, température, la vitesse de cisaillement, l'ordre d'adition^{87,88}, mais également les caractéristiques de chacun des constituants du mélange-i.e. proportion⁸⁹, viscosité⁹⁰, tension interfaciale⁹¹, élasticité sont autant de paramètres pouvant influencer la morphologie finale du mélange. Parmi ces éléments, la tension interfaciale a une influence prépondérante sur la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange. En effet, ce paramètre représente l'affinité ou l'adhésion des phases en présence.

Comme nous l'avons cité brièvement, de nombreux paramètres rentrent en jeu lors du procédé de mise en œuvre qui détermineront la forme, la taille et la distribution spatiale de la phase dispersée. L'un des premiers défis est de pouvoir comprendre l'influence de ces paramètres sur la morphologie en fonction des proportions de chacun des polymères constituants.

A. Développement de la morphologie en fonction de la proportion des phases

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on distingue deux grands types de morphologies, en fonction de la proportion respective de chacun des polymères dans le mélange, (voir Figure 18.)

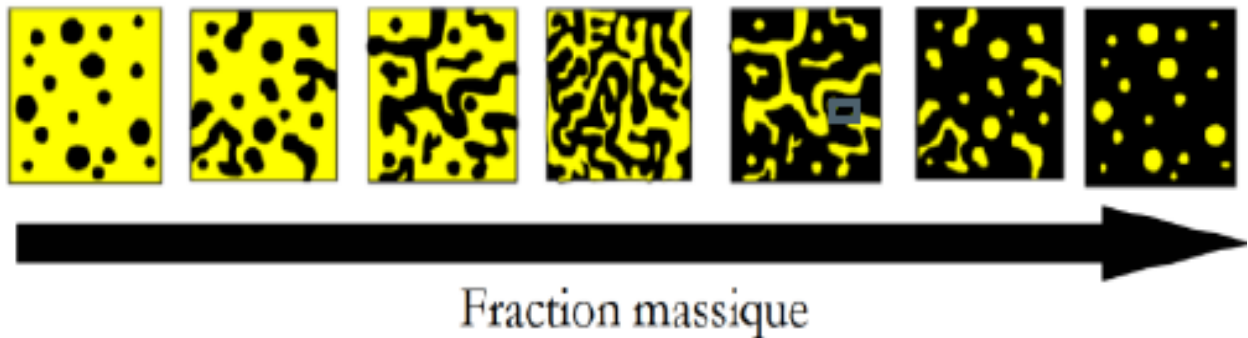


Figure 18: Le changement de la forme des phases dans un mélange de polymères non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre.

- 1) **La morphologie nodulaire:** Lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. La phase minoritaire est généralement sous la forme sphérique mais peut aussi prendre l'une des formes représentées sur la Figure 18. Cette forme pourra être obtenue dans le cas de la dispersion de la phase A dans B ou inversement.
- 2) **La morphologie co-continue:** Lorsque la quantité de polymère minoritaire augmente jusqu'à percolation des deux phases, une continuité de phase va se former. Celle-ci peut être totale dans le cas où la totalité des nodules ont fusionné avec la phase continue ou partielle dans le cas où quelques nodules subsistent.

Au cours de la phase de mise en œuvre des polymères dans le fondu, la morphologie des mélanges peut être soumise à plusieurs évolutions tout au long de la durée du mélange.

B. Mécanisme de développement de la morphologie des polymères dans le fondu

Durant la mise en œuvre des mélanges de polymères immiscibles, les polymères sont introduits à l'état solide dans un mélangeur ou une extrudeuse. L'effet de température, de cisaillement vont les déformer dans l'état fondu. Un mécanisme proposé par *Scott et Macosko* en 1991⁹² est représenté en Figure 19, qui explique comment la phase dispersée peut se développer d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire et à des gouttes lors de la fusion. Si ce processus s'arrête à une étape, l'une des morphologies présentées à la Figure 18 peut être créée.

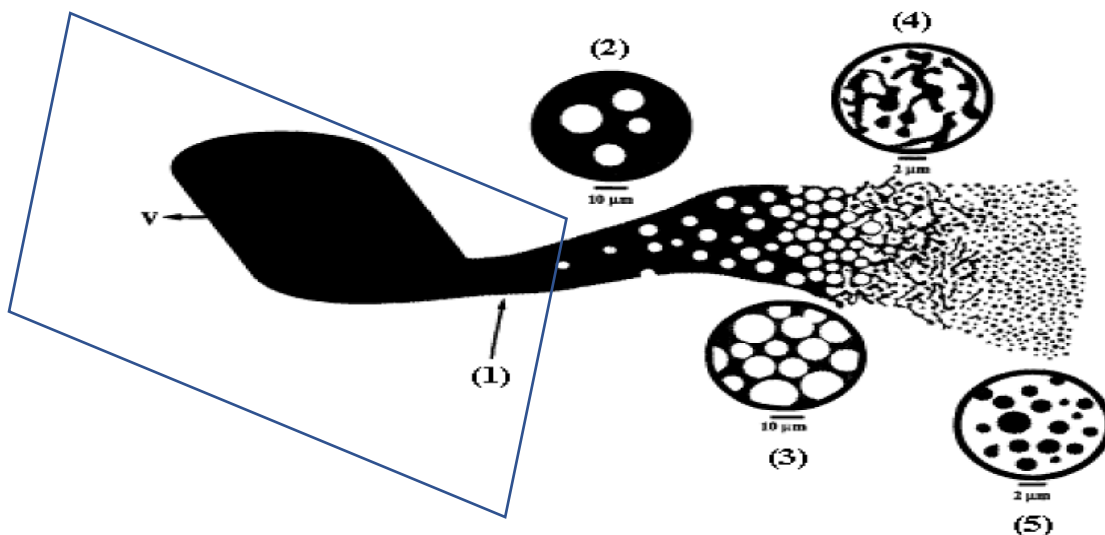


Figure 19: Mécanisme de formation de la morphologie dans les mélanges de polymères, proposé par Scott et Macosko⁹², ce qui est en noire est la phase minoritaire et la phase majoritaire en blanc.

Ce mécanisme peut être décomposé en 5 étapes:

- (1) La future phase dispersée en noire sur le schéma se divise en feuilles ou en rubans au sein de la matrice majoritaire en blanc.
- (2) Sous l'effet de cisaillement et la tension interfaciale, ces feuilles deviennent instables, ce qui entraîne la formation de trous remplis de la phase majoritaire

- (3) La taille et la concentration de ces trous augmentent, ce qui affaiblit encore plus la phase dispersée jusqu'à ce qu'une structure de type dentelle apparaisse.
- (4) Au seuil maximal, cette structure devient plus fragile et se sépare sous une forme irrégulière.
- (5) Au fur et à mesure de mélange, ces fractions sont toujours cisailées et elles se présentent sous la forme de gouttes de la phase dispersée (minoritaire) pour atteindre leur taille définitive. Elles se présentent généralement sous forme sphérique.

Il a été démontré que durant l'étape de mélange de polymères fondus dans un mélangeur interne, la morphologie des mélanges binaires de polymères immiscibles dépend de nombreux facteurs, ce qui rend son étude très complexe. Cependant, cette caractérisation est essentielle car, comme nous l'avons expliqué, la morphologie du mélange joue un rôle très important sur les propriétés finales du matériau.

1.2.2 Cas particulier des mélanges PET/PCL

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) est un thermoplastique semi-cristallin à haute température de fusion (250°C), nous avons pu le voir dans la première partie de cet état de l'art, il est largement utilisé dans les industries de l'emballage, du secteur biomédical⁹³ et du textile⁹⁴. Il peut être recyclé dans les industries de l'emballage⁹³ et du textile⁹⁴. Ce polymère a déjà fait l'étude de nombreuses recherches. Malgré une bonne transparence et une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante, le PET est fragile et possède un allongement à la rupture très faible^{95,96} ce qui rend ses utilisations limitées. Pour surmonter ces inconvénients, différentes approches physiques et chimiques ont été tentées, par exemple, le PET qui a été mélangé avec plusieurs polymères pour modifier ses propriétés physiques^{11,12,13} (voir paragraphe 1.1.1.B).

Afin de réduire la fragilité du PET, il est possible de l'associer à un polymère ductile tel que le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) qui possède un allongement à la rupture aux alentours de (1900 %) ²⁰ supérieurs à celui du PET (2.2%)¹⁰. La PCL est un polyester semi-cristallin, dont les propriétés thermiques (la transition vitreuse et la température de fusion) sont nettement très différentes du PET mais qui possède une stabilité thermique très proche du PET. Le mélange PET/PCL est un mélange immiscible ce qui traduit une séparation de phase et conduit à des propriétés mécaniques réduites pour certaines applications. L'amélioration de la miscibilité de ce mélange incompatible peut être obtenue en utilisant différentes approches comme la

formation de copolymère par exemple^{31,32}, un procédé basé sur des réactions de transestérification en présence d'un catalyseur de polymérisation. Ceci a été validé avec succès par *Jun et al*³¹ suivi de *Lim et al*³² pour un mélange d'homopolymères de PET et PCL. En effet, au début, les deux homopolymères se sont progressivement transformés en un copolymère traversant une structure en bloc. Cependant, en fonction de l'ampleur des réactions de transfert, différentes conclusions peuvent être tirées sur la miscibilité des composants, et qu'elle peut être établie en fonction des caractéristiques moléculaires des composants et que le degré d'interaction dépend de la masse moléculaire de PCL^{33,31}. En outre, malgré tous les avantages, le processus entraîne une diminution des performances du matériau (résistance mécanique, chimique et thermique)⁹⁷ et ses applications restent restreintes. Une alternative est proposée par *Hirotsu et al*⁹⁸ qui ont préparé le mélange PET/PCL par voie fondue et ont ensuite exposé le mélange final au traitement plasma. Tout en préservant les propriétés des différents polyesters, cette méthode a généré des microstructures à la surface mais n'a pu affecter la taille de la phase dispersé (PCL) sur toute la surface du PET.

Une autre possibilité qui a été étudiée largement dans la littérature pour compatibiliser les mélanges immiscibles est l'utilisation de nanocharges. Ces méthodes génèrent des modifications de la morphologie et les propriétés interfaciales de mélanges de polymères^{60,82-86}. Il n'y a pas eu de travaux à ce jour sur l'utilisation de nanocharges pour compatibiliser le mélange PET/PCL et c'est ce qui fait l'objet de cette thèse.

1.3 Utilisation des nanocharges dans les polymères

Dans la mesure où l'un de nos chapitres étudiera la préparation de nanocomposites à base de PET et de graphène, il nous a semblé utile que le lecteur puisse trouver ici les principaux éléments pour comprendre l'intérêt et les stratégies développées pour la préparation d'un polymère nanocomposite à base de PET et de nanocharges lamellaires. Toutefois, de nombreuses thèses ou publications^{35,99,100} ont pu détailler cet aspect de la recherche, nous avons choisi de décrire de manière succincte cette partie, avant de nous concentrer sur l'utilisation des nanocharges dans les mélanges de polymères qui reste la partie la plus importante de notre travail.

1.3.1 Méthodes de préparation des nanocomposites

La préparation des nanocomposites est d'une importance considérable pour les propriétés visées. La littérature met en avant trois méthodes permettant d'obtenir des nanocomposites à structure intercalée/exfoliée. **(i) L'intercalation par voie solvant** qui consiste à mélanger les polymères et la nanocharge dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer pour récupérer le nanocomposite¹⁰¹. **(ii) L'intercalation par polymérisation in-situ** qui consiste à mélanger la nanocharge au monomère en présence d'un amorceur avant la polymérisation. Cette méthode a suscité de nombreux intérêts académiques et industriels après les résultats obtenus par le groupe de recherche Toyota qui ont synthétisé le nanocomposite polyamide-6/montmorillonite¹⁰². **(iii) L'intercalation par voie fondue** qui présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Elle consiste à mélanger simplement la nanocharge et le polymère à l'état fondu. Plusieurs recherches ont montré que les chaînes de polymère peuvent diffuser à l'état fondu entre les feuillets de la nanocharge et former un nanocomposite intercalé^{82,85,86}. L'obtention d'un polymère nanocomposite à faible taux de charge (classiquement <10% en poids), aux propriétés améliorées dépend principalement de la capacité à disperser finement et uniformément les nanocharges, à l'échelle du feuillet dans le cas de charges lamellaires, dans la matrice polymère⁴³. Toutes les stratégies développées consisteront donc à augmenter l'affinité polymère-charge.

1.3.2 Ajout de charges plaquettaires dans le PET

Dans ce paragraphe, nous citerons quelques travaux déjà réalisés sur la matrice PET chargée avec les Montmorillonites et graphène. Il a été déjà démontré que l'incorporation de nanoparticule dans une matrice PET a amélioré les propriétés barrière du PET¹⁰³⁻¹⁰⁵. *Scaffaro et coworkers*¹⁰⁶ ont préparé des nanocomposites à base de PET dans une extrudeuse baxis. Ils ont constaté que la viscosité intrinsèque du PET vierge et du PET extrudé était respectivement de 0,83 et 0,82 dL/g, tandis que les nanocomposites de PET contenant 10% en poids d'une argile commerciale organo-modifiée par un ammonium quaternaire fonctionnalisé par des fonctions hydroxyles, i.e. la Cloisite®30B, présentent une viscosité intrinsèque de 0,63 dL/g. Cette réduction importante de la viscosité intrinsèque a été attribuée à la dépolymérisation du PET induite par la dégradation du modificateur organique de la Cloisite®30B à la température de mise en œuvre du PET (280°C)^{107,108}. Les mêmes observations ont été

apportées par *Hwang et al*¹⁰⁹, la viscosité intrinsèque des nanocomposites PET préparés avec 5% en poids d'une autre argile organo-modifiée mais non-fonctionnalisée, i.e. la Cloisite®10A, est passée de 0,76 à 0,7 dl/g. *Chung and coworkers*¹¹⁰ ont proposé une nouvelle méthode pour la préparation de nanocomposites PET en absence de modificateurs organiques afin d'éviter la décomposition thermique des modificateurs d'alkylammonium dans les couches d'argile. Pour remplacer les modificateurs d'argile, un acide fort a été utilisé. Par la suite, d'autres méthodes visant à stabiliser thermiquement les argiles organo-modifiées durant la mise en œuvre ont été utilisées. *Kim et al*¹¹¹ ont utilisé un modificateur organique thermiquement stable à base de bromure de diméthylimidazolium pour mettre en œuvre dans le fondu à 280°C des nanocomposites PET à base de 3% en poids de cette argile. À des fins comparatifs, des nanocomposites PET contenant 3% en poids d'argiles commerciales organo-modifiées par des ammoniums quaternaires fonctionnalisées ou non, i.e. la Cloisite®30B et la Cloisite®15A, respectivement, ont également été préparés. Des mesures TGA ont montré l'augmentation de la température de début de décomposition pour le nanocomposite chargé avec la Montmorillonite modifiée avec le liquide ionique par rapport à ceux chargés avec les argiles commerciales. Les mêmes observations ont été rapportées par Ghasemi et al¹¹² avec le nanocomposite PET/Cloisite®30B-liquide ionique.

Parallèlement aux argiles plaquettaires, plusieurs travaux^{113–117} se sont focalisés sur l'incorporation du graphène principalement pour sa stabilité thermique et ses propriétés mécaniques élevées. Comme nous l'avons expliqué, les propriétés finales d'un matériau nanocomposite chargé à base de graphène vont être intimement reliées à l'état de dispersion et d'exfoliation du graphène au sein de la matrice polymère. Il peut être introduit dans une matrice polymères par plusieurs méthodes. *Paszkievicz et al*¹¹⁸ ont étudié l'influence du graphite expansé (EG) et d'oxyde de graphite sur les propriétés du PET, les mélanges ont été préparés par polymérisation in-situ. Les chercheurs ont constaté une diminution de la viscosité intrinsèque du PET en présence des deux types de charge qui est dû à l'influence des charges sur la deuxième étape de la polymérisation in-situ. Une autre étude est rapportée sur le PET/GO⁵⁹ mais cette fois-ci le GO a été dispersé dans un premier temps dans le PET en présence d'un solvant, pour être ensuite mélangé dans un mélangeur interne à l'état fondu. Néanmoins cette dernière technique peut mener à une réaggrégation des feuillets suite à l'évaporation du solvant, ce qui peut avoir des conséquences dramatiques sur les propriétés

finales du matériau composite formé et cela produit un matériau complètement isolant. Donc par la suite, les chercheurs se sont intéressés à utiliser le GO par voie fondue dans les matrices polymères, cette dernière présente dans ce sens la voie la plus économique. L'instabilité du GO à haute température reste un problème dans le cas des nanocomposites à base de GO, les méthodes de réduction chimique ou thermique ont donc fait l'objet de plusieurs recherches afin de conserver les propriétés électriques du graphène. *Zhang et al*¹¹⁴ ont préparé un nanocomposite PET/TRGO (graphène réduit thermiquement), les résultats ont montré une amélioration significative des propriétés électriques par rapport au mélange à base de GO. *Mikhaylov et al*¹¹⁹ ont essayé de synthétiser le PET à partir du monomère du départ par la méthode de polycondensation in situ, mais en présence de graphène qui a été réduit durant la synthèse, les résultats ont montré de forte interaction entre le PET et le RGO. De plus, la viscosité du mélange PET-RGO est nettement supérieure au PET non chargé.

1.3.3 Utilisation des nanocharges plaquettaires comme agent de comptabilisation des mélanges de polymères immiscibles

A. Concepts fondamentaux

Comme nous l'avons déjà dit, les polymères immiscibles présentent une séparation de phase entre les deux constituants, ce qui rend leur utilisation très limitée. L'importance de l'interface dans les systèmes multiphasiques est depuis longtemps reconnue. Dans la plupart des cas, l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes est basée sur la réduction de la tension interfaciale, ce qui conduit à une forte adhérence entre les phases. L'usage de techniques de comptabilisation s'avère nécessaire. Xanthos et al^{120,121} ont clairement résumé les différentes voies utilisées afin de compatibiliser un mélange immiscible. Il existe généralement deux voies pour améliorer la compatibilité. (i) La première consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés appropriés capables de créer des interactions et/ou des réactions chimiques spécifiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion. (ii) La seconde voie, se fait d'une part grâce à l'ajout d'un compatibilisant qui doit créer des interactions ou capable de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. C'est le cas des copolymères greffés. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère bloc comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. Mais c'est également le cas de l'ajout de nanoparticules minérales, organiques ou inorganiques comme agents compatibilisant. Cela peut conduire à

des gouttes de forme plus allongée, décalant le domaine de co-continuité. Ainsi, il est observé dans la littérature un élargissement du domaine de co-continuité d'un mélange de polymères par ajout de charges.

B. Types de comptabilisation

La comptabilisation du mélange PET/PCL est fortement motivée par l'augmentation de ses propriétés mécaniques comme l'augmentation du module d'Young. Dans la littérature actuelle, il n'existe pas de travaux qui ont été apportés sur l'incorporation des nanocharges dans le mélange PET/PCL. Au cours des dernières années, l'ajout de nanoparticules en couches, telles que les argiles modifiées et le graphène dans les mélanges de polymères non miscibles a suscité beaucoup d'intérêt en raison de la possibilité de combiner l'avantage des mélanges avec "l'effet nano" de la nanoparticule. Il peut encore améliorer les performances du mélange et conférer aux nanocomposites des caractéristiques fonctionnelles^{122,123}.

C. Comptabilisation par ajout des argiles organo-modifiée

Les charges les plus étudiées dans les mélanges sont les montmorillonites. Ils produisent toujours des nanocomposites qui présentent des améliorations remarquables des propriétés par rapport au mélange non chargé. La Montmorillonite a été déjà utilisée comme nanocharge pour compatibiliser le mélange PCL/Poly(éthylène oxide) (PEO)^{121,124}. Les auteurs ont noté une amélioration remarquable de la compatibilité du mélange, suivie d'une diminution de la taille des nodules de PEO dans la phase PCL observée par MEB. Les argiles modifiées ont été utilisées aussi comme inhibiteur de la Transréaction dans le mélange PET/poly(naphthalate d'éthylène) (PEN) et la compatibilité a été confirmée¹²⁵. Une étude a été réalisée sur le mélange Poly (propylène) (PP)/PET chargé de Cloisite® 30B ; les images TEM ont montré que la charge est localisée dans la phase PET dans les deux cas de mélange où (PP ou PET) est la phase majoritaire. Cette localisation a entraîné un changement du comportement rhéologique du nanocomposite qui est dû à la morphologie co-continue produite par la présence de cette nanocharge¹²⁶. Des observations similaires ont été rapportées par *Khatua et al*¹²⁷ qui ont étudié l'influence d'une argile organique sur les propriétés du mélange polyamide-6 (PA6)/poly (éthylène-ran-propylène) (EPR). L'étude a montré que l'argile était localisée dans la phase PA6 et les études morphologiques ont montré que la taille de la phase dispersée

diminuait avec l'ajout de la nanocharge. Cette diminution a été attribuée à l'élimination de la coalescence due à l'effet physique et la barrière des nanoparticules.

*Hong et al*¹²⁸ ont étudié l'effet des argiles sur les propriétés du mélange polyéthylène (PE)/poly(butylène téréphtalate) (PBT). Ils ont signalé une diminution significative de la taille des domaines minoritaires. L'étude a montré que l'argile se trouve à l'interface, tandis qu'une migration vers les deux phases est observée lorsque le taux de la nanocharge augmente dans le mélange. De plus, une étude théorique a permis de conclure que la tension interfaciale des mélanges diminue lorsque les nanoparticules se trouvent à l'interface. L'élimination de la coalescence et le changement du rapport de viscosité ont affecté la taille finale des gouttelettes dispersées.

Cette recherche bibliographique monte l'intérêt de l'ajout des argiles organo-modifiées dans les mélanges grâce à la possibilité d'agir sur la microstructure et la miscibilité des mélanges de polymères, mais cette amélioration dépend aussi de la localisation de ces nanocharges dans le mélange. Il est important de citer également l'importance des paramètres thermodynamiques et cinétiques sur l'amélioration de la compatibilité^{129,130}.

D. Comptabilisation par ajout du graphène

a. Par ajout du graphène seul

La séparation de phase dans les mélanges de polymère immiscibles engendre de grands problèmes dans les propriétés du matériau final et rend son utilisation industrielle très limitée. Au cours des dernières années, de nombreux scientifiques ont étudié l'intérêt d'utilisation du graphène en tant que renfort et nouveau compatibilisant pour les mélanges immiscibles, grâce à ces propriétés uniques¹³¹. Il a été utilisé comme compatibilisant dans le mélange poly(lactide) (PLA)/PCL sous la forme de graphène oxydé; sa localisation dans la phase minoritaire et à l'interface en ont fait un renforcement efficace dans le mélange. De plus, les caractérisations des composites ont confirmé l'amélioration de la stabilité et de la conductivité thermique ainsi que la ductilité du matériau¹³². Comme il a été aussi réduit thermiquement (TRGO) pour enfin être mélangé à l'état fondu avec le mélange PP/PET, le nanocomposite chargé avec du graphène réduit a montré une morphologie co-continue et que TRGO se trouve dans la phase PET conduisant ainsi à une structure à double percolation¹³³. Un autre mélange poly[(r-méthyl styrène)-co-(acrylonitrile)]/PMMA a été compatibilisé avec le même type de graphène. La séparation de phase a été significativement

influencée par la présence de TRGO dans le mélange et l'amélioration d'autres propriétés du matériau ont été constatées¹³⁴.

b. Par ajout du graphène fonctionnalisé avec des liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels, souvent liquides à température ambiante et capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques. Les propriétés physico-chimiques des LI telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec une bonne dispersion de la chaleur¹³⁵. Les différents dérivés des liquides ioniques sont représentés sur (Figure 20).

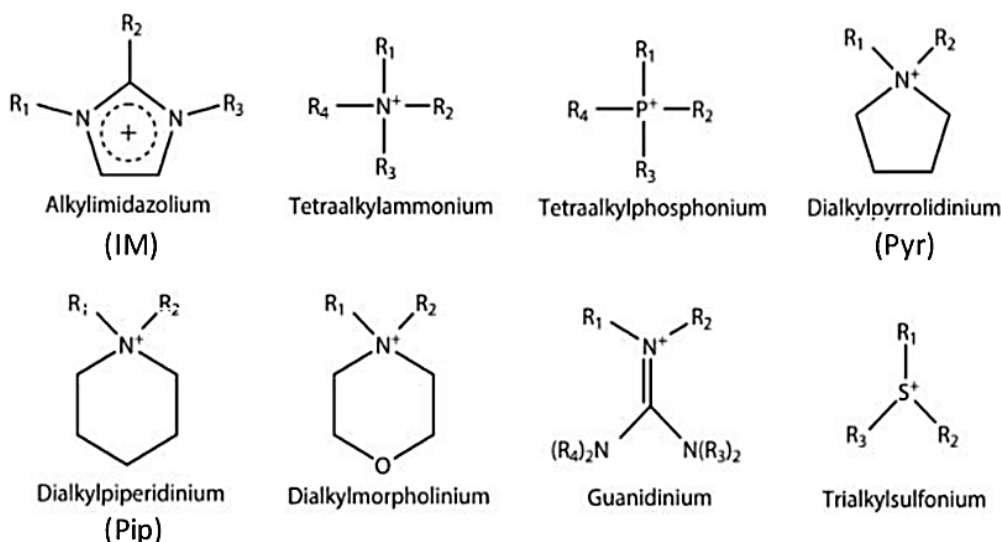


Figure 20: Les différents types des liquides ioniques¹³⁵.

Dans cette étude, nous nous limiterons à la préparation de liquides ioniques dérivés d'imidazolium.

La synthèse des liquides ioniques se fait en deux étapes. Tout d'abord, la formation de liquides ioniques d'halogénures d'imidazolium se réalise par quaternisation du noyau imidazole, Par exemple par une réaction de substitution nucléophile d'halogénures d'alkyle par imidazoles (Figure 21).

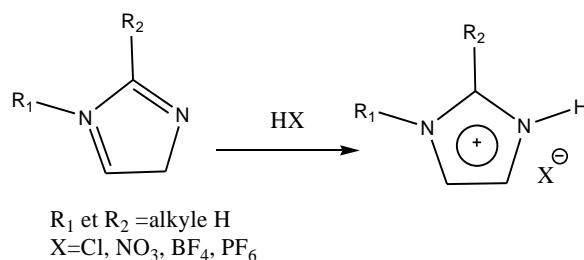


Figure 21: Schéma général de réaction de substitution nucléophile d'halogénures d'alkyle par les imidazoles¹³⁵.

Ensuite l'étape de l'échange d'anion qui aura lieu par une réaction avec un acide de Lewis ou par métathèse anionique. Cette réaction d'échange entre le liquide ionique et un sel d'ion alcalin ou alcalino-terreux les ions s'associent selon leur affinité et leur solubilité (Figure 22).

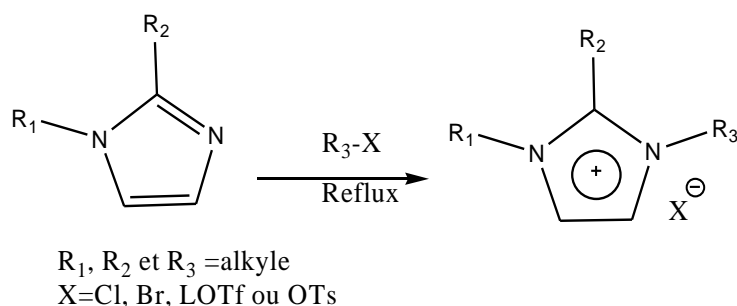


Figure 22: Schéma général de réaction d'échange d'anion¹³⁵.

▪ Graphène fonctionnalisé liquide ionique comme charge dans les mélanges de polymères

Dans la littérature actuelle, il existe peu de travaux qui ont été publiés sur l'incorporation du graphène fonctionnalisé liquide ionique dans les mélanges de polymères et aucun travail publié sur le PET/graphène-liquide ionique. *Kui et al*¹³⁶ ont montré que les feuillets de graphène fonctionnalisés imidazolium sont intégrés de manière homogène dans la matrice PMMA et conduisant ainsi à une meilleure conductivité électrique, une réduction du seuil de percolation et une augmentation importante du module de stockage par rapport au PMMA/graphène. *Wang et al*¹³⁷ ont fabriqué l'oxyde de graphène modifié avec la fonctionnalisation non-covalente en présence de méthacryloxy éthyl triméthyle chlorure d'ammonium (DMC), et l'ont incorporé dans le poly(alcool vinylique) (PVA). Les résultats ont montré une augmentation considérable des propriétés mécaniques et de la stabilité thermique à faible taux de GO-fonctionnalisé. Une autre étude a été rapportée par *Wen-Shi et al*⁷², les chercheurs ont fonctionnalisé le GO de manière non covalente avec le chlorure de 1-

allyl-méthylimidazolium (AMICl) qu'ils ont ensuite dispersé dans du DMF (diméthylformamide) avant de le mélanger avec le polyuréthane. Les chercheurs ont constaté une augmentation de 68,5% et 81% de résistance à la traction et le module de Young respectivement.

1.3.4 Influence des nanocharges sur la morphologie

La morphologie d'un mélange de polymères non miscible, résultant de la dispersion de la phase minoritaire de polymère dans une phase majoritaire qui joue le rôle de matrice, est généralement le fruit de la rupture et de la coalescence de gouttes de la phase dispersée. Ces phénomènes sont gouvernés par un certain nombre de facteurs propres à la mise en œuvre et aux propriétés des polymères mélangés.

A. Localisation

Tout comme le rôle des copolymères, il a été observé que la localisation de charge à l'interface des phases entraîne un effet compatibilisant et engendre une diminution effective de la tension interfaciale. Dans le cas où les nanoparticules sont situées à la surface des domaines dispersés, elles peuvent créer une interface solide et apporter un changement au niveau de la morphologie des systèmes immiscibles. Ce système ressemble au mécanisme d'émulsion de Pickering, dans lequel des mélanges phase aqueuse/phase organique sont renforcés par des particules solides placées à l'interface des gouttes^{138,139}. La Figure 23 schématise l'action des nanotubes de carbone qui agissent comme inhibiteurs de coalescence dans un mélange PA/EA 10/90 massique. Une autre étude sur la localisation des nanotubes de carbone a été publiée par Anne-Christine et al¹⁴⁰ sur le même mélange. Ils ont constaté que les nanotubes de carbone se retrouvent toujours à l'interface¹⁴⁰.

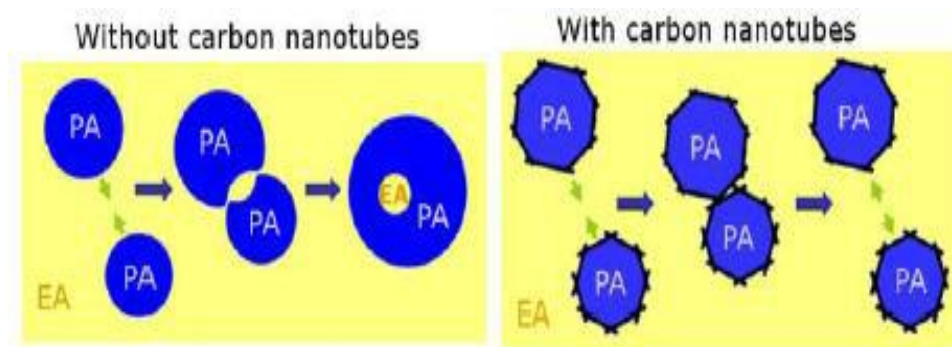


Figure 23: Schéma de principe de l'effet Pickering empêchant la coalescence des gouttes de PA dans un mélange PA/EA 10/90¹⁴¹.

Outre la diffusion de la nanocharge vers l'une des deux phases constituant le mélange, les nanoparticules peuvent agir comme émulsifiant, provoquant une diminution de la taille des nodules de la phase dispersée. Par exemple, Mehdi et al¹²⁶ ont constaté une diminution de la taille de la phase dispersée dans les mélanges PET/PP de compositions variées et chargés avec des nanoparticules (Cloisite®30B). Ils ont remarqué que la Cloisite 30B se retrouve dispersée dans la phase PET, peu importe que ce soit sous la forme de la phase minoritaire (phase dispersée) ou majoritaire (matrice) comme le montre la Figure 24. Une diminution remarquable de la taille des nodules est observée alors que la nanocharge se retrouve dans la phase PET et non pas à l'interface. Les auteurs attribuent cela à l'affinité entre le PET et la Cloisite®30B due à la présence de groupements hydroxyles du surfactant. Les mêmes résultats ont été obtenus avec l'ajout du graphène réduit thermiquement au mélange de poly(α -méthyle styrène)-co-(acrylonitrile)/poly(méthyle-méthacrylate) où il a été remarqué que le graphène se disperse uniquement dans poly(α -méthyle styrène)-co-(acrylonitrile)¹³⁴.

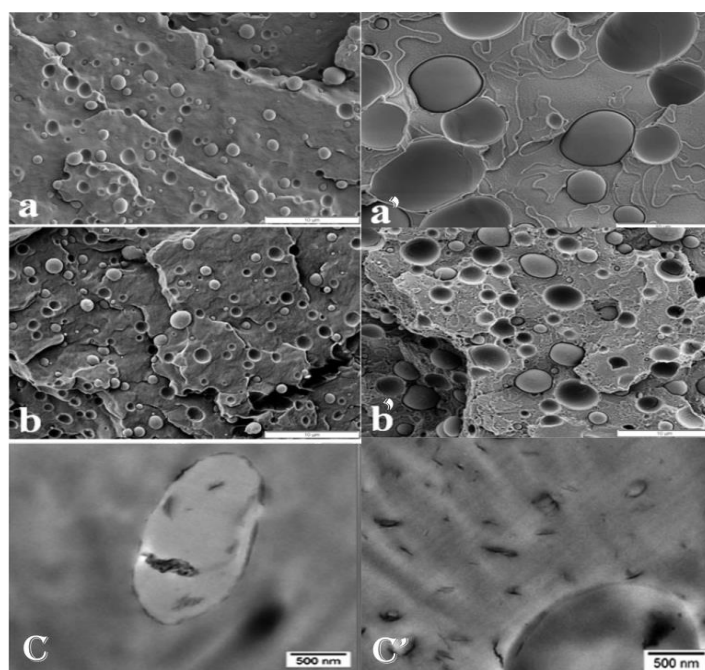


Figure 24: Diminution de la taille moyenne de nodule de PP ou PET en présence de la C30B (a, b), (a', b') SEM, des mélange PP/PET (90/10) et (10/90) respectivement (c, c') TEM des mélanges PP/PET (90/10) et (10/90) respectivement¹²⁶.

B. Structure et dispersion des nanocharges

L'incorporation des charges influence la taille des nodules dispersée et conduit à une variation de la morphologie obtenue mais d'autres paramètres influencent la morphologie des mélanges. Pour les nanocomposites à base de graphène ou de Montmorillonite, les améliorations des propriétés sont fortement corrélées avec l'état de dispersion des nanofeuillets et la microstructure formée au sein du nanocomposite. La caractérisation de la morphologie est importante pour établir la relation structure-propriétés pour le nouveau matériau. À l'aide de microscope électronique à transmission (TEM) et la diffraction des rayons X (voir partie expérimentale), on peut identifier trois types de nanocomposites lors de l'incorporation d'une nanocharge lamellaire dans une matrice polymère ou mélange de polymères (Figure 25)

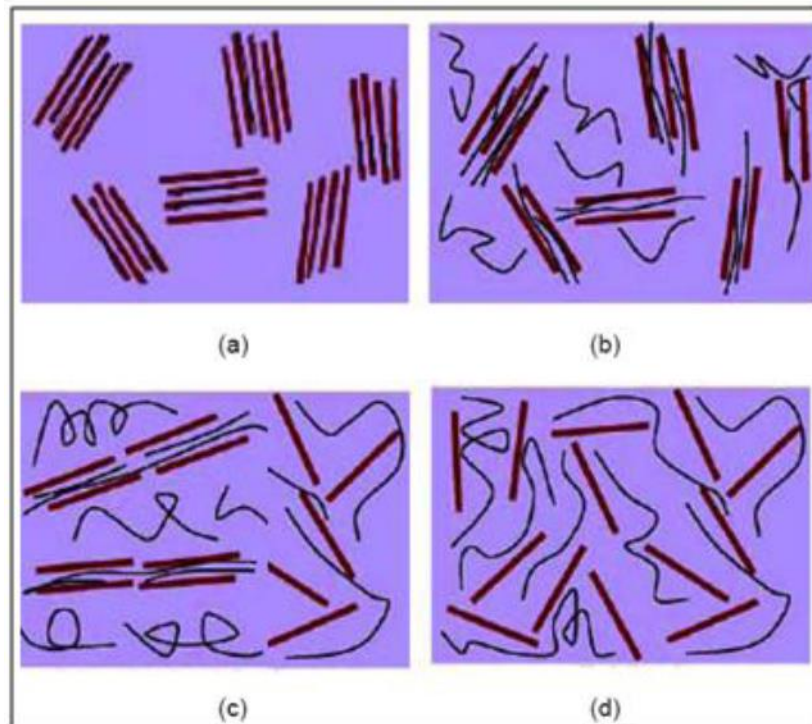


Figure 25: Structures des nanocomposites polymère/argile (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée et exfoliée (d) exfoliée¹⁴².

- ✓ **Formation des agglomérats (Figure 25a):** la mauvaise compatibilité entre les constituants de mélange et la charge empêche les chaînes de polymères à pénétrer dans l'espace interfeuille et les feuilles de la nanocharge restent empi-lées. Dans ce cas-là, des comportements indésirables pourront caractériser le matériau final.

- ✓ **Structure intercalée (Figure 25b) :** Quand les chaînes de polymères s'intercalent entre les feuillets de la nanocharge, ils conduisent à une structure intercalée. Cette structure est meilleure que la première mais ce n'est pas suffisant pour une amélioration intéressante des propriétés des matériaux polymères. Ce fut les conclusions des études menées par Hassan *et al* dans le cas de mélanges de PP/PLA chargé avec la Cloisite®15A et la Cloisite®30B à une composition de 75/25/3 de PP/PLA/Cloisite¹⁴³ et dans le cas de l'étude de Labaume *et al* avec un mélange PA/PE/C30B où la charge était présente sous forme intercalée à l'interface de la matrice (polyéthylène) et la phase dispersée (polyamide) d'une composition 80/20¹⁴⁴.

Structure mixte ou exfoliée (Figure 25(c et d)). Il s'agit de la structure la plus recherchée, elle est souvent obtenue quand les feuillets de la nanocharge sont complètement délaminés les uns des autres et dispersés de manière homogène dans l'une ou les deux phases de mélange de polymères. On parle de cette structure dans le cas où on observe des feuillets individualisés à partir des images TEM et la DRX qui donne une information sur l'augmentation de la surface spécifique ou l'espace interfoliaire. Cette structure mène à l'amélioration des propriétés du matériau. Notons que la structure (exfoliée et intercalée) peut coexister au sein d'un même mélange^{144,145}.

C. Comportement rhéologique

Les mesures rhéologiques dynamiques peuvent être un outil efficace pour quantifier la dispersion du graphène ou les nanocharges organiques dans les systèmes nanocomposites. L'étude de l'écoulement de la matière, en particulier les relations entre la déformation de la matière et les contraintes qu'elle subit. En rhéologie, la viscosité d'un mélange de polymères pourra ainsi être supérieure ou inférieure à la somme des viscosités propres à chaque polymère pondéré par sa fraction volumique, calculée par la loi d'additivité. Une valeur supérieure s'explique généralement par une miscibilité à l'état fondu, résultat d'interactions favorables non répulsives, sinon attractives entre les phases, alors qu'une valeur inférieure s'explique plutôt par une absence d'adhésion, pouvant occasionner un glissement à l'interface, ou de faibles interactions entre les phases. L'évolution de la morphologie du mélange durant l'écoulement à l'état fondu jouera également un rôle déterminant sur l'évolution des propriétés

rhéologiques¹⁴⁶. Dans les comportements viscoélastiques linéaires, le module élastique de conservation (G') aux basses fréquences peut donner des informations très importantes sur la qualité de dispersions des nanofeuillets du graphène ou d'autre nanocharges à l'intérieur de la matrice polymère ou mélange de polymères; cependant l'apparition d'un plateau linéaire aux basses fréquences est une indication d'une meilleure dispersion de la nanocharge et peut aussi être une indication sur le seuil de percolation rhéologique à cette composition^{147,148,149}. Un exemple est illustré dans la Figure 26. Les mêmes observations peuvent être fournies par les mesures de la viscosité complexe des systèmes nanocomposites polymères. Dans un mélange de polymères, une nanoparticule pourra ainsi modifier la viscosité ainsi que l'élasticité de la phase dans laquelle elle se trouve, et donc conduire à une modification plus ou moins significative des propriétés rhéologiques du mélange¹⁵⁰.

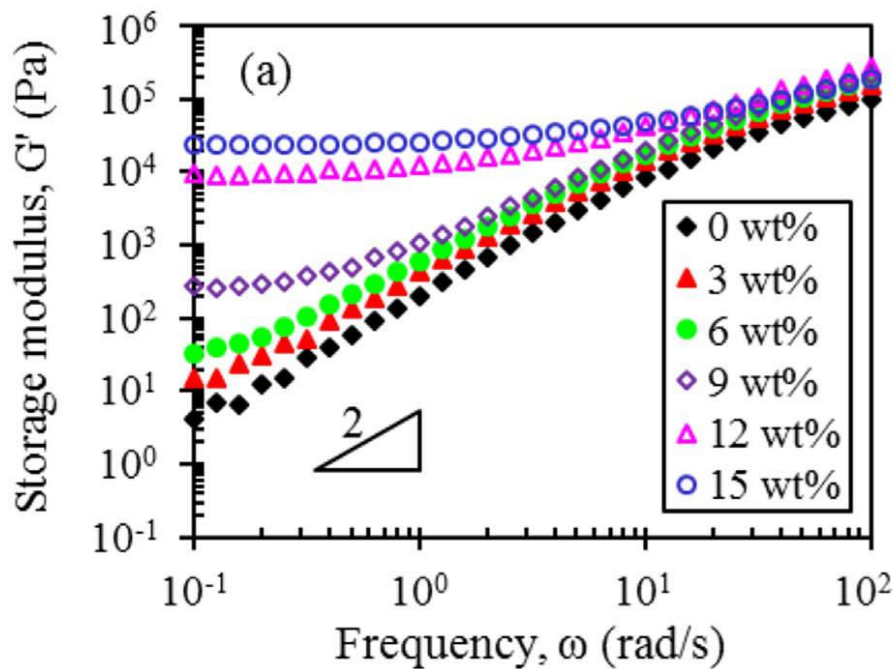


Figure 26: Le module élastique (G') de PLA/graphène¹⁵¹.

1.3.5 Propriétés des nanocomposites basés sur des mélanges de polymères

A. Effet nucléant

Certains auteurs se sont intéressés à la cristallisation des polymères dans les nanocomposites, en utilisant le graphène¹⁵² ou d'autres nanocharges lamellaires comme agents de nucléation pour certains polymères semi-cristallins. La cristallisation se fait durant le refroidissement, la présence d'une nanocharge dans le polymère entraîne une diminution de la taille des sphérolites. Les auteurs ont interprété ce phénomène par la présence de fortes

interactions entre le polymère semi-cristallin et la surface du graphène^{153,154}. D'autres travaux ont montré que l'addition d'oxyde de graphène réduit chimiquement, à la matrice semi-cristallin PVA, rendait ce dernier totalement amorphe¹⁵⁵.

B. Stabilité thermique

Parmi les avantages de l'incorporation des renforts dans les matériaux polymères, l'amélioration de la stabilité thermique du matériau est également une propriété recherchée. Des recherches ont montré que l'ajout des nanocharges inorganiques peut augmenter la stabilité thermique des polymères^{118,157,158,159}.

Des études récentes ont montré que la stabilité thermique des systèmes nanocomposites a été largement augmentée avec l'ajout du graphène et ses dérivés. La décomposition des nanocomposites contenant le graphène est sensiblement plus lente que les polymères non chargés^{155,160,161}, ce qui est attribué à la restriction de la mobilité des chaînes polymères à la proximité de la surface de graphène, comme il a été expliqué par *Liu et al*¹⁶¹. De plus, la présence du graphène empêche l'évaporation des produits volatiles qui résultent de la dégradation des éléments du polymère, entraînant l'augmentation de la stabilité vers les fortes températures. *Ramanathan et al*¹⁶² ont montré que le graphène a une plus forte efficacité à augmenter la stabilité thermique de polymères que les nanotubes de carbone ou le graphite expansé.

C. Propriétés mécaniques

Plusieurs travaux se sont orientés sur l'utilisation des nanocharges lamellaires, en particulier les MMTs organomodifiées dans les polymères, afin d'améliorer les propriétés mécaniques comme la rigidité de ces derniers. Grâce à l'espace interfoliaire des MMTs, les chaînes de polymères peuvent s'insérer entre les feuillets et assurer un transfert optimal des contraintes de la matrice vers les charges. Dans un mélange de polymères, une nanoparticule pourra apporter potentiellement une amélioration des propriétés mécaniques du mélange en fonction de la phase dans laquelle elle se trouve. *Filippone et al*¹⁶³ ont noté que l'ajout de 20% en masse de Cloisite® 15A dans le PA11 conduit à une augmentation de son module de 50% , en introduisant ce PA11/MMTs, dans du PE, les nanocomposites finaux sont 20 à 30% plus élevés que le mélange non chargé. Les auteurs expliquent que la localisation de la nanocharge dans les mélanges joue un rôle très important sur la coalescence des phases

dispersées. Différentes études se sont intéressées aux mélanges de polymères chargés avec des MMTs et sont rapportés par plusieurs auteurs^{100,164,165}. Sans analyser chacun de ces travaux, il est important de noter que l'amélioration des propriétés mécaniques dépend étroitement de chacun des paramètres que nous avons énumérés dans ce paragraphe, i.e. la localisation, les propriétés d'interface, la structure et la dispersion.

Concernant le graphène, ce matériau est plus rigide mécaniquement¹⁶⁶; et l'utilisation du graphène dans la matrice polymère peut donner des améliorations très significatives des propriétés mécaniques de systèmes nanocomposites^{167,168,132}. Des chercheurs, *Kim et al*¹⁶⁷, *Kuila et al*¹⁶⁹ ont publiés des revues sur le graphène et son intérêt dans les nanocomposites polymères. Ils ont cité les résultats en termes de propriétés mécaniques ainsi que d'autre propriétés. En effet, les mélanges de polymères ou les nanocomposites obtenus à base de graphène ont marqué des résultats intéressants dans l'amélioration du module de Young et de la résistance à la traction et cela avec un très faible taux de graphène réduit^{170–172}. Le graphène présente donc un intérêt exceptionnel quand il est utilisé comme renfort dans les matériaux polymères.

D. Propriétés barrières

Le facteur de forme influe aussi directement sur les propriétés barrière aux gaz des nanocomposites. Cette propriété, très importante dans le domaine des emballages peut être améliorée en utilisant des nanocharges de type argile. L'une des conditions exigeantes dans ce domaine est la bonne dispersion des nanocharges dans les matrices polymères. Plusieurs recherches se sont intéressées à l'amélioration des propriétés barrières en ajoutant des nanocharges organomodifiées et ont montré une amélioration des propriétés barrières au gaz^{173–176}.

À la vue des propriétés extraordinaires du graphène mises en évidence en 2004 lorsqu'un feuillet fut isolé pour la première fois, il a été utilisé pour de nombreuses applications dont les polymères nanocomposites. Les recherches ont montré que le graphène est un matériau imperméable à tous les gaz¹⁷⁷. En effet, son incorporation dans des matrices polymères permet de modifier la perméabilité aux gaz grâce à un effet de tortuosité: Les feuilles de graphène font obstacle à la diffusion des molécules de gaz qui sont obligées de les contourner,

le trajet de diffusion est alors allongé. De nombreuses recherches ont développé les perméabilités au gaz des matériaux à base de graphène^{178–180}.

E. Conductivité électrique et thermique

L'un des principaux avantages du graphène plaquettaire, par rapport aux autres charges plaquettaires, est sa capacité à conduire l'électricité. Le graphène étant plaquettaire et conducteur de l'électricité, il peut être le trait d'union entre les argiles plaquettaires et les nanotubes de carbone. Dans les nanocomposites à base du graphène, le seuil de percolation peut être obtenu à de très faibles taux de charge grâce à sa structure 2D, son système sp^2 conjugué et son grand facteur de forme comme il a été montré dans plusieurs références^{103,145,146}. Ces qualités permettent aussi d'améliorer la conductivité thermique de plusieurs polymères^{168,182,72}.

1.4 Conclusions sur l'état de l'art

Cette étude bibliographique a mis en évidence toute la complexité résidant dans la maîtrise de la morphologie et des propriétés des mélanges de polymères et des nanocomposites.

La morphologie d'un mélange de polymères non miscibles est souvent présentée par deux phases. Cette morphologie est le fruit de la rupture et de la coalescence de gouttes de la phase dispersée. Ces phénomènes sont gouvernés par un certain nombre de facteurs propres à la mise en œuvre et à l'affinité des nanocharges avec les constituants du mélange de polymères. Les techniques de comptabilisations, dont nous avons rappelées les grands principes, permettent d'améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques de ces mélanges. Après avoir présenté les caractéristiques des MMTs et du graphène, nous avons résumé l'intérêt d'utiliser ces nanocharges comme compatibilisant dans le mélange de polymères. Un état de l'art préalable relatif aux mélanges PET/PCL nous a permis de constater l'originalité de ce travail.

Nous avons aussi pu donner un aperçu de l'étude de l'effet des nanocharges de types organomodifiées (MMT) et carbonés (graphène) sur la morphologie des mélanges de polymères, mais également sur leurs propriétés rhéologiques, mécaniques, barrières aux gaz

ou électriques, et d'en connaître les paramètres d'influence. Toutes ces propriétés sont conditionnées par la distribution et la dispersion des nanoparticules au sein du mélange de polymères nanocomposite mis en œuvre, selon les interactions polymères/nanoparticules. La qualité de dispersion du graphène peut s'améliorer en le fonctionnalisant avec des liquides ioniques de manière non-covalente. Ce chapitre recueille les résultats publiés et les problématiques qui en sont liées et qui nous semblent les plus intéressantes pour comprendre le travail présenté dans ce manuscrit.

Références:

- (1) Chaffraix, V.; Robin, J.; Cassagnau, P.; Verney, V.; Caudron, J.; Haudin, J.; Robin, J. Étude de l'Extrusion Du Polyéthylène Téréphtalate et de Ses Mélanges Non-Compatibilisés Avec Le Polyéthylène Haute Densité To Cite This Version : HAL Id : Tel-00443716, **2010**.
- (2) Stéphane, J. Stratégies de Modifications Physico-Chimiques Des Polyesters Semi-Cristallins . Application à La Fabrication de Bouteilles En Poly (Éthylène Téréphtalate), **2006**.
- (3) Bianchi, R.; Chiavacci, P.; Vosa, R.; Cuerra, C. Effect of Moisture on the Crystallization Behavior of PET from the Quenched Amorphous Phase. *J. Appl. Polym. Sci*, **1991**,43. 1087–1089. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070430608>.
- (4) Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. Solid State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate): Kinetic and Property Parameters. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32 (6), 5315–5335. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320607>.
- (5) Systeme, D. U.; Pet, P. C. Contribution a l'étude Des Effets Des Reactions de Transesterification En Presence d'un Titanate Sur Les Proprietes Du Systeme Pc/Pet. **2007**.
- (6) Allison, S. W.; Pinnock, P. R.; Ward, I. M. The Cold Drawing of Polyethylene

- Terephthalate. *Polymer (Guildf)*. **1966**, 7 (1), 66–69. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(66\)80018-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(66)80018-6).
- (7) Dixon, E. R.; Jackson, J. B. The Inter-Relation of Some Mechanical Properties with Molecular Weight and Crystallinity in Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Mater. Sci.* **1968**, 3 (5), 464–470. <https://doi.org/10.1007/BF00549729>.
 - (8) Friedrich, K.; Fakirov, S. Effect of Thermal Treatments on the Fracture Behaviour of Notched Polyethylene Terephthalate Ribbons. *J. Mater. Sci.* **1985**, 20 (8), 2807–2822. <https://doi.org/10.1007/BF00553043>.
 - (9) Stearne, J. M.; Ward, I. M. The Tensile Behaviour of Polyethylene Terephthalate. *J. Mater. Sci.* **1969**, 4 (12), 1088–1096. <https://doi.org/10.1007/BF00549849>.
 - (10) Wu, M.; Shaw, L. L. On the Improved Properties of Injection-Molded, Carbon Nanotube-Filled PET/PVDF Blends. *J. Power Sources* **2004**, 136 (1), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.04.016>.
 - (11) de Mello, D.; Pezzin, S. H.; Amico, S. C. The Effect of Post-Consumer PET Particles on the Performance of Flexible Polyurethane Foams. *Polym. Test.* **2009**, 28 (7), 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.05.014>.
 - (12) Papadopoulou, C. P.; Kalfoglou, N. K. Comparison of Compatibilizer Effectiveness for PET/PP Blends: Their Mechanical, Thermal and Morphology Characterization. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41 (7), 2543–2555. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00442-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00442-5).
 - (13) Dimitrova, T. L.; La Mantia, F. P.; Pilati, F.; Toselli, M.; Valenza, A.; Visco, A. On the Compatibilization of PET/HDPE Blends through a New Class of Copolyesters. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41 (13), 4817–4824. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00709-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00709-0).
 - (14) Taylor, P.; Storey, R. F.; Taylor, A. E. Journal of Macromolecular Science , Part A : Pure and Applied Chemistry Effect of Stannous Octoate on the Composition , Molecular Weight , and Molecular Weight Distribution of Ethylene Glycol-Initiated Poly (ε - Caprolactone). *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1998**, 35 (May 2013), 723–750.
 - (15) Juikham, S. Design and Characterisation of Novel Blends of Poly (Lactic Acid), ASTON

- UNIVERSITY, **2011**, 220.
- (16) Okada, M. Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27 (1), 87–133. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00039-9).
 - (17) Maurer, K. ELABORATION DE COPOLYMERES BIORESORBABLES POUR ENDOPROTHESE, université de Nancy, **2011**, 230.
 - (18) Wu, C. S. Physical Properties and Biodegradability of Maleated-Polycaprolactone/Starch Composite. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 80 (1), 127–134. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00393-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00393-2).
 - (19) C, W.; Odermatt E. A-Part Gel - An Efficient Adhesion Prevention Barrier. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* **2007**, 82 (1), 174–182. <https://doi.org/10.1002/jbmb>.
 - (20) Ludue, L. N. Effect of the Type of Clay Organo-Modifier on the Morphology , Thermal / Mechanical / Impact / Barrier Properties and Biodegradation in Soil of Polycaprolactone / Clay Nanocomposites. **2012**, 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.38425>.
 - (21) Peng, H.; Han, Y.; Liu, T.; Tjiu, W. C.; He, C. Morphology and Thermal Degradation Behavior of Highly Exfoliated CoAl-Layered Double Hydroxide/Polycaprolactone Nanocomposites Prepared by Simple Solution Intercalation. *Thermochim. Acta* **2010**, 502 (1–2), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.009>.
 - (22) Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (12), 3484–3504. <https://doi.org/10.1039/b820162p>.
 - (23) Calck, V.; Tienen, V.; Groot, D.; Ralf, G. J. C.; Van, T. G.; Heijkants, R. G. J. C.; Calck, R. V. Van; Tienen, T. G. Van. Uncatalyzed Synthesis , Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes Based on Poly (-Caprolactone) and 1 , 4-Butane Diisocyanate with Uniform Hard Segment. **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.11.005>.
 - (24) Lundberg, R. D.; Koleske, J. V. Glass Transition Temperature of Poly-ε-Caprolactone by Means of Compatible Polymer Mixtures. **1969**, 7, 795–807.
 - (25) Hadj-Hamou, A. S.; Yahiaoui, F. Performances of PCL/PVC/Organoclay Nanobioblends Films for Packaging Applications. *Macromol. Symp.* **2019**, 386 (1), 1800239. <https://doi.org/10.1002/masy.201800239>.

- (26) Abdelrazek, E. M.; Hezma, A. M.; El-khodary, A.; Elzayat, A. M. Spectroscopic Studies and Thermal Properties of PCL/PMMA Biopolymer Blend. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **2016**, 3 (1), 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>.
- (27) Cheung, Y. W.; Stein, R. S. Critical Analysis of the Phase Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL)/Polycarbonate (PC) Blends. *Macromolecules* **1994**, 27 (9), 2512–2519. <https://doi.org/10.1021/ma00087a020>.
- (28) Lee, S. H.; Teramoto, Y.; Endo, T. Cellulose Nanofiber-Reinforced Polycaprolactone/Polypropylene Hybrid Nanocomposite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, 42 (2), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.014>.
- (29) Patrício, T.; Domingos, M.; Gloria, A.; Bártolo, P. Characterisation of PCL and PCL/PLA Scaffolds for Tissue Engineering. *Procedia CIRP* **2013**, 5, 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.022>.
- (30) Allard, D.; Prud'homme, R. E. Miscibility of Poly(Caprolactone)/Chlorinated Polypropylene and Poly(Caprolactone)/Poly(Chlorostyrene) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27 (2), 559–568. <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270219>.
- (31) Jun, H. S.; Kim, B. O.; Kim, C.; Woo, S. Synthesis of Copolyesters Containing Poly (Ethylene Terephthalate) and Poly (ϵ -Caprolactone) Units and Their Susceptibility to Pseudomonas Sp . Lipase. **1994**, 2 (1).
- (32) Lim, Kyung Yul, Kim Byoung Chul , Yoon, K. J. The Effect of Molecular Weight of Polycaprolactone on the Ester Interchange Reactions during Melt Blending with Poly (Ethylene Terephthalate). *Polym. J.* **2002**, 34 (5), 313–319.
- (33) Di Lorenzo, M. L.; Pietra, P. La; Errico, M. E.; Righetti, M. C.; Angiuli, M. Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends: Miscibility and Thermal and Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47 (3), 323–329. <https://doi.org/10.1002/pen.20711>.
- (34) Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Imran, M.; Wahit, M. U. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2012**, 51 (2), 175–192. <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.618329>.
- (35) Sylvain, B. Développement de Formulations Polyoléfines / Silicates Lamellaires :

- Contrôle de La Nanostructuration Par La Gestion Des Interactions Physico-Chimiques et Le Procédé de Mise En Œuvre Dans Le fondu, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, **2004**.
- (36) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28 (11), 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.
- (37) Nguyen, Q. T.; Baird, D. G. Preparation of Polymer – Clay Nanocomposites and Their Properties, *Adv. Polym. Technol.* **2012**, 32 (2013), 474–485. <https://doi.org/10.1002/adv>.
- (38) Mering, J. On the Hydration of Montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42, B205. <https://doi.org/10.1039/tf946420b205>.
- (39) Loïc, L. E. P. Nanocomposites Epoxyde / amine / montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation , et les propriétés mécaniques des réseaux. **2002**, 254.
- (40) Le Pluart, L. Nanocomposites Epoxyde/Amine/Montmorillonite: Rôle Des Interactions Sur La Formation, La Morphologie Aux Différents Niveaux d'échelle et Les Propriétés Mécaniques Des Réseaux. *Matériaux Polymères Compos. École Dr. matériaux Lyon* **2002**, 252.
- (41) Didier, G. Etude Du Gonflement Cristallin Des Montmorillonites. *Bull. du Groupe français des argiles* **1972**, 24 (1), 99–110. <https://doi.org/10.3406/argil.1972.1163>.
- (42) Fischer, H. Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, 23 (6–8), 763–772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.148>.
- (43) Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites : Preparation , Properties and Uses of a New Class of Materials. **2000**, 28 (March), 1–63.
- (44) Zheng, Q.; Han, B.; Cui, X.; Yu, X.; Ou, J. Graphene-Engineered Cementitious Composites : Small Makes a Big Impact. **2017**, 7, 1–18. <https://doi.org/10.1177/1847980417742304>.
- (45) Ganguly, S.; Ghosh, J. J. Steroid Hormone Induced Alterations in Endometrium: I. Changes in Lipid Content, Swelling Pattern & Lipid Peroxidation of Mitochondria. *Indian*

- J. Biochem. Biophys.* **1979**, 16 (2), 61–65.
- (46) Gerstner, E. Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. *Nat. Phys.* **2010**, 6 (11), 836–836. <https://doi.org/10.1038/nphys1836>.
- (47) Li, X.; Magnuson, C. W.; Venugopal, A.; Tromp, R. M.; Hannon, J. B.; Vogel, E. M.; Colombo, L.; Ruo, R. S. Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure. **2011**, 3–6.
- (48) The Royal Society Is Collaborating with JSTOR to Digitize, Preserve, and Extend Access to Philosophical Transactions of the Royal Society of London. ® www.jstor.org.
- (49) *Preparation of Graphitic Oxide*; 1957; Vol. 208. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (50) Salze, D.; Doppel-, D.; Reaction, D.; Staudenmaier, L.; Substanz, D.; Zeit, I. D a r s t e l l u n g Der Graphitslure. (Eiogegangeii. **1898**.
- (51) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. 4 (8).
- (52) He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. A New Structural Model for Graphite Oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287 (1–2), 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).
- (53) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. Graphite Oxide. *Nat. Chem.* **2009**, No. July, 1–6. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- (54) Paredes, J. I.; Martí, A.; Tasco, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **2008**, No. 18, 10560–10564.
- (55) Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon N. Y.* **2013**, 64 (1), 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- (56) Schniepp, H. C.; Li, J.; Mcallister, M. J.; Sai, H.; Herrera-alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. **2006**, 2, 8535–8539.
- (57) Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide:

- Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (2), 832–842. <https://doi.org/10.1021/jp909284g>.
- (58) Chem, J. M.; Liu, K.; Chen, L.; Chen, Y.; Wu, J.; Zhang, W.; Chen, F.; Fu, Q. Preparation of Polyester / Reduced Graphene Oxide Composites via in Situ Melt Polycondensation and Simultaneous Thermo-Reduction of Graphene Oxide. **2011**, 8612–8617. <https://doi.org/10.1039/c1jm10717h>.
- (59) Feng, R.; Guan, G.; Zhou, W.; Li, C.; Xiao, Y. In Situ Synthesis of Poly (Ethylene Terephthalate)/ Graphene Composites Using. **2011**, 3931–3939. <https://doi.org/10.1039/c0jm03600e>.
- (60) Sadeghi, A.; Moeini, R.; Yeganeh, J. K. Highly Conductive PP/PET Polymer Blends with High Electromagnetic Interference Shielding Performances in the Presence of Thermally Reduced Graphene Nanosheets Prepared through Melt Compounding. *Polym. Compos.* **2019**, 40 (S2), E1461–E1469. <https://doi.org/10.1002/pc.25051>.
- (61) Ding, H.; Zhang, S.; Chen, J. T.; Hu, X. P.; Du, Z. F.; Qiu, Y. X.; Zhao, D. L. Reduction of Graphene Oxide at Room Temperature with Vitamin C for RGO-TiO₂ Photoanodes in Dye-Sensitized Solar Cell. *Thin Solid Films* **2015**, 584, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.038>.
- (62) Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52 (18), 4001–4010. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.045>.
- (63) Park, S.; An, J.; Potts, J. R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R. S. Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide. *Carbon N. Y.* **2011**, 49 (9), 3019–3023. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>.
- (64) Hu, F.; Chen, S.; Wang, C.; Yuan, R.; Yuan, D.; Wang, C. Study on the Application of Reduced Graphene Oxide and Multiwall Carbon Nanotubes Hybrid Materials for Simultaneous Determination of Catechol, Hydroquinone, p-Cresol and Nitrite. *Anal. Chim. Acta* **2012**, 724 (2), 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.02.037>.
- (65) Kim, M.; Hwang, Y.; Min, K.; Kim, J. Concentration Dependence of Graphene Oxide-

- Nanoneedle Manganese Oxide Composites Reduced by Hydrazine Hydrate for an Electrochemical Supercapacitor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (37), 15602–15611. <https://doi.org/10.1039/c3cp52126e>.
- (66) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. **2007**, *45*, 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- (67) Bares, H. Fonctionnalisation Chimique Du Graphène , : Vers Des Matériaux Bidimensionnels Photo Actifs Pour La Reconnaissance et L ' Électronique Moléculaire Hugo Bares To Cite This Version : HAL Id : Tel-01325244 L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, 2016.
- (68) Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. Moldt_Casiraghi_ACS Nano_2011_high Yield Production and Transfer of Graphene by Anodic Bonding.Pdf. **2011**, No. 10, 7700–7706.
- (69) Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K. Progress in Polymer Science A Review on the Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (5), 638–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003>.
- (70) Dermani, A. K.; Kowsari, E.; Ramezanzadeh, B.; Amini, R. Screening the Effect of Graphene Oxide Nanosheets Functionalization with Ionic Liquid on the Mechanical Properties of an Epoxy Coating. *Prog. Org. Coatings* **2018**, *122* (December 2017), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.003>.
- (71) Ramezanzadeh, B.; Ghasemi, E.; Mahdavian, M.; Changizi, E.; Mohamadzadeh Moghadam, M. H. Covalently-Grafted Graphene Oxide Nanosheets to Improve Barrier and Corrosion Protection Properties of Polyurethane Coatings. *Carbon N. Y.* **2015**, *93*, 555–573. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.094>.
- (72) Ma, W. S.; Wu, L.; Yang, F.; Wang, S. F. Non-Covalently Modified Reduced Graphene Oxide/Polyurethane Nanocomposites with Good Mechanical and Thermal Properties. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49* (2), 562–571. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7736-4>.
- (73) Lotya, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3155–3162.

<https://doi.org/10.1021/nn1005304>.

- (74) Smith, R. J.; Lotya, M.; Coleman, J. N. The Importance of Repulsive Potential Barriers for the Dispersion of Graphene Using Surfactants. *New J. Phys.* **2010**, *12*. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/12/125008>.
- (75) Ray, S. S.; Bousmina, M. Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend. **2005**, 1639–1646. <https://doi.org/10.1002/marc.200500447>.
- (76) Taguet, A.; Cassagnau, P.; Lopez-Cuesta, J. M. Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano)Fillers in Polymer Blends. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (8), 1526–1563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>.
- (77) Sinha Ray, S.; Bousmina, M. Compatibilization Efficiency of Organoclay in an Immiscible Polycarbonate/Poly(Methyl Methacrylate) Blend. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (6), 450–455. <https://doi.org/10.1002/marc.200400586>.
- (78) Nanocomposites, N. E. M. A. Electrical Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Multiwalled Carbon. **2012**. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- (79) Chen, C.; Li, X.; Wen, Y.; Liu, J.; Li, X.; Zeng, H.; Xue, Z. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surface by Imidazolium Ionic Liquids : A Promising Strategy for Enhancing Thermal Conductivity of Epoxy Composites. *Compos. Part A* **2019**, *125* (July), 105517. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105517>.
- (80) Thankappan Nair, S.; Vijayan, P. P.; Xavier, P.; Bose, S.; George, S. C.; Thomas, S. Selective Localisation of Multi Walled Carbon Nanotubes in Polypropylene/Natural Rubber Blends to Reduce the Percolation Threshold. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *116*, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.04.021>.
- (81) Persenaire, O.; Raquez, J. M.; Bonnaud, L.; Dubois, P. Tailoring of Co-Continuous Polymer Blend Morphology: Joint Action of Nanoclays and Compatibilizers. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (13), 1433–1440. <https://doi.org/10.1002/macp.200900704>.
- (82) Mishra, R. K.; Mishra, P.; Verma, K.; Joseph, K. Manipulation of Thermo-Mechanical, Morphological and Electrical Properties of PP/PET Polymer Blend Using MWCNT as

- Nano Compatibilizer: A Comprehensive Study of Hybrid Nanocomposites. *Vacuum* **2018**, 157 (September), 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.061>.
- (83) Tanaka, F. H.; Cruz, S. A.; Canto, L. B. Morphological, Thermal and Mechanical Behavior of Sepiolite-Based Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyamide 66 Blend Nanocomposites. *Polym. Test.* **2018**, 72 (September), 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.027>.
- (84) Rigail-Cedeño, A. F.; Diaz-Barrios, A.; Gallardo-Bastidas, J.; Ullaguari-Loor, S.; Morales-Fuentes, N. Recycled HDPE/PET Clay Nanocomposites. *Key Eng. Mater.* **2019**, 821 (September), 67–73. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.821.67>.
- (85) Ellingham, T.; Yilmaz, G.; Turng, L. S. Non-Linear Rheological Response as a Tool for Assessing Dispersion in Nanocomposites and Blends. *Annu. Tech. Conf. - ANTEC, Conf. Proc.* **2019**, 2019-March, 1–6. <https://doi.org/10.1002/pen.25258>.
- (86) Botlhoko, O. J.; Ramontja, J.; Ray, S. S. Morphological Development and Enhancement of Thermal, Mechanical, and Electronic Properties of Thermally Exfoliated Graphene Oxide-Filled Biodegradable Polylactide/Poly(ε-Caprolactone) Blend Composites. *Polymer (Guildf)*. **2018**, 139, 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.005>.
- (87) Codou, A.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Effect of Process Engineering on the Morphology and Crystallization of Biobased Poly(Trimethylene Terephthalate) – PTT and Nylon 6 Blends. *Proc. PPS-33 33rd Int. Conf. Polym. Process. Soc. – Conf. Pap.* **2019**, 2139, 080001. <https://doi.org/10.1063/1.5121670>.
- (88) de Macedo, T. C. P.; da Silva Reinaldo, J.; Pereira, L. M.; do Rêgo, J. K. M. A.; Ueki, M. M.; Damasceno, I. Z.; Ito, E. N. Effect of Processing Conditions on the Mechanical and Morphological Properties of Elastomeric Poly (Methyl Methacrylate)/Polycarbonate Blends. *Macromol. Symp.* **2019**, 383 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/masy.201800049>.
- (89) Quimica, C. De. Polymer Bulletin Effects of Composition and Dynamic Vulcanization on the Rheological Properties of PP / NBR Blends. **2003**, 212, 205–212.
- (90) Favis, B. D.; Chalifoux, J. P. Polypropylene/Polycarbonate. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27 (20), 1591–1600.

- (91) Pan, D.; He, H.; Ren, H.; Xu, H.; Wang, S.; Chen, L.; Qin, Z. Study on the Interfacial Tension of Immiscible Polystyrene/Polypropylene Blend with Deformed Drop Retraction Method. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, 32 (2), 205–215. <https://doi.org/10.1177/0892705717751018>.
- (92) Scott, C. E.; Macosko, C. W. Model Experiments Concerning Morphology Development during the Initial Stages of Polymer Blending. *Polym. Bull.* **1991**, 26 (3), 341–348. <https://doi.org/10.1007/BF00587979>.
- (93) La Mantia, F. P.; Vinci, M. Recycling Poly(Ethyleneterephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, 45 (1), 121–125. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90187-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90187-2).
- (94) Drahansky, M.; Paridah, M. .; Moradbak, A.; Mohamed, A. .; Owolabi, F. abdulwahab taiwo; Asniza, M.; Abdul Khalid, S. H. . We Are IntechOpen , the World ' s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 %. *Intech* **2016**, i (tourism), 13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- (95) Mascia, L.; Ophir, A. Toughness Enhancement of Poly(Ethylene Terephthalate) with Functionalized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81 (12), 2972–2986. <https://doi.org/10.1002/app.1747>.
- (96) Farhoodi, M.; Mousavi, S. M. A.; Sotudeh-Gharebagh, R.; Emam-Djomeh, Z.; Oromiehie, A. Effect of Spherical and Platelet-like Nanoparticles on Physical and Mechanical Properties of Polyethylene Terephthalate. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2014**, 27 (8), 1127–1138. <https://doi.org/10.1177/0892705712475007>.
- (97) Ma, D.; Zhang, G.; Huang, Z.; Luo, X. Synthesis and Chain Structure of Ethylene Terephthalate– ϵ -caprolactone Copolyesters. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, 36 (16), 2961–2969. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19981130\)36:16<2961::aid-pola14>3.3.co;2-k](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19981130)36:16<2961::aid-pola14>3.3.co;2-k).
- (98) Hirotsu, T.; Qi, K.; Nakayama, K. Plasma Treatments of Melt-Extruded Blend Sheets of Recycled PET/Poly(ϵ -Caprolactone), 2004, Vol. 12. <https://doi.org/10.1177/096739110401200804>.
- (99) Soares da Silva, J. P.; Soares, B. G.; Silva, A. A.; Livi, S. Double Percolation of Melt-Mixed PS/PBAT Blends Loaded With Carbon Nanotube: Effect of Molding Temperature and the

- Non-Covalent Functionalization of the Filler by Ionic Liquid. *Front. Mater.* **2019**, 6 (August), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00191>.
- (100) Yousfi, M.; Soulestin, J.; Vergnes, B.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. Morphology and Mechanical Properties of PET/PE Blends Compatibilized by Nanoclays: Effect of Thermal Stability of Nanofiller Organic Modifier. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128 (5), 2766–2778. <https://doi.org/10.1002/app.38450>.
- (101) Martino, L.; Niknam, V.; Guigo, N.; Gabriël Van Berkel, J.; Sbirrazzuoli, N. Morphology and Thermal Properties of Novel Clay-Based Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate) (PEF) Nanocomposites. *RSC Adv.* **2016**, 6 (64), 59800–59807. <https://doi.org/10.1039/c6ra09114h>.
- (102) Tjong, S. C.; Bao, S. P. Preparation and Nonisothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6 / Montmorillonite Nanocomposites. **2004**, No. May, 2878–2891. <https://doi.org/10.1002/polb.20161>.
- (103) Frounchi, M.; Dourbash, A. Oxygen Barrier Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Nanocomposite Films. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294 (1), 68–74. <https://doi.org/10.1002/mame.200800238>.
- (104) Ghasemi, H.; Carreau, P. J.; Kamal, M. R.; Chapleau, N. Effect of Processing Conditions on Properties of PET/Clay Nanocomposite Films. *Int. Polym. Process.* **2011**, 26 (2), 219–228. <https://doi.org/10.3139/217.2446>.
- (105) Xu, X. F.; Ghanbari, A.; Leelapornpisit, W.; Heuzey, M. C.; Carreau, P. Effect of Ionomer on Barrier and Mechanical Properties of PET/Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Int. Polym. Process.* **2011**, 26 (4), 444–455. <https://doi.org/10.3139/217.2477>.
- (106) Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116 (5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (107) Benali, S.; Peeterbroeck, S.; Nova, M. Study of Interlayer Spacing Collapse During Polymer / Clay Nanocomposite Melt Intercalation. **2008**, No. May. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.020>.

- (108) Filippi, S.; Paci, M.; Polacco, G.; Tzankova, N.; Magagnini, P. On the Interlayer Spacing Collapse of Cloisite ® 30B Organoclay. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (5), 823–832. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.008>.
- (109) Hwang, S. Y.; Lee, W. D.; Lim, J. S.; Park, K. H.; Im, S. S. Dispersibility of Clay and Crystallization Kinetics Forin Situ Polymerized PET/Pristine and Modified Montmorillonite Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46* (11), 1022–1035. <https://doi.org/10.1002/polb.21435>.
- (110) Chung, J. W.; Son, S. B.; Chun, S. W.; Kang, T. J.; Kwak, S. Y. Thermally Stable Exfoliated Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Nanocomposites as Prepared by Selective Removal of Organic Modifiers of Layered Silicate. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (1), 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.09.009>.
- (111) Kim, K. H.; Kim, K. H.; Huh, J.; Jo, W. H. Synthesis of Thermally Stable Organosilicate for Exfoliated Poly(Ethylene Terephthalate) Nanocomposite with Superior Tensile Properties. *Macromol. Res.* **2007**, *15* (2), 178–184. <https://doi.org/10.1007/BF03218771>.
- (112) Diani, J.; Gall, K. Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model. *Society* **2006**. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- (113) Awad, S. A.; Khalaf, E. M. Improvement of the Chemical, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate–Graphene Particle Composites. *Bull. Mater. Sci.* **2018**, *41* (3), 67. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.
- (114) Zhang, H. Bin; Zheng, W. G.; Yan, Q.; Yang, Y.; Wang, J. W.; Lu, Z. H.; Ji, G. Y.; Yu, Z. Z. Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51* (5), 1191–1196. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.027>.
- (115) Li, Y.; Zhu, J.; Wei, S.; Ryu, J.; Sun, L.; Guo, Z. Poly(Propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (18), 1951–1959. <https://doi.org/10.1002/macp.201100263>.

- (116) Li, M.; Jeong, Y. G. Poly(Ethylene Terephthalate)/Exfoliated Graphite Nanocomposites with Improved Thermal Stability, Mechanical and Electrical Properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (5), 560–566.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.015>.
- (117) Kuila, T.; Bose, S.; Khanra, P.; Hoon, N.; Yop, K.; Hee, J. Composites : Part A Characterization and Properties of in Situ Emulsion Polymerized Poly (Methyl Methacrylate)/ Graphene Nanocomposites. *Compos. Part A* **2011**, *42* (11), 1856–1861.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.08.014>.
- (118) Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A.; Špitalský, Z.; Mosná, J.; Ros, Z. In Fl Uence of Expanded Graphite (EG) and Graphene Oxide (GO) on Physical Properties of PET Based Nanocomposites. **2014**, *16* (4), 45–50.
- (119) Mikhaylov, P. A.; Vinogradov, M. I.; Levin, I. S.; Shandryuk, G. A.; Lubenchenko, A. V; Kulichikhin, V. G. Synthesis and Characterization of Polyethylene Terephthalate-Reduced Graphene Oxide Composites. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *693*, 012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/693/1/012036>.
- (120) M. XANTHOS. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances. *Polym. Eng. Sci.* **1988**, *28* (21), 1392–1400.
- (121) Xanthos, M.; Dagli, S. S. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31* (13), 929–935. <https://doi.org/10.1002/pen.760311302>.
- (122) Gendre, L.; Njuguna, J.; Abhyankar, H.; Ermini, V. Mechanical and Impact Performance of Three-Phase Polyamide 6 Nanocomposites. *Mater. Des.* **2015**, *66*, 486–491.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.005>.
- (123) Manuscript, A.; Society, R.; Manuscripts, A.; Manuscript, T. A.; Manuscripts, A.; Society, R.; Manuscript, A. RSC Advances.
- (124) Fang, Z.; Harrats, C.; Moussaif, N.; Groeninckx, G. Location of a Nanoclay at the Interface in an Immiscible Poly(ε-Caprolactone)/Poly(Ethylene Oxide) Blend and Its Effect on the Compatibility of the Components. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106* (5), 3125–3135.
<https://doi.org/10.1002/app.26331>.

- (125) Khonakdar, H. A.; Jafari, S. H.; Asadinezhad, A.; Zolali, A.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. On the Interrelationship of Transreaction with Viscoelastic Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Ethylene Naphthalate) Blends in the Presence of Nanoclay. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, 53 (12), 2556–2567. <https://doi.org/10.1002/pen.23518>.
- (126) Entezam, M.; Khonakdar, H. A.; Yousefi, A. A.; Jafari, S. H.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Dynamic and Transient Shear Start-Up Flow Experiments for Analyzing Nanoclay Localization in PP / PET Blends : Correlation with Microstructure. **2013**, 113–126. <https://doi.org/10.1002/mame.201100435>.
- (127) Linares, E. M.; Rippel, M. M.; Galembeck, F. Clay Platelet Partition within Polymer Blend Nanocomposite Films by EFTEM. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (12), 3648–3653. <https://doi.org/10.1021/am100812m>.
- (128) Hong, J. S.; Namkung, H.; Ahn, K. H.; Lee, S. J.; Kim, C. The Role of Organically Modified Layered Silicate in the Breakup and Coalescence of Droplets in PBT/PE Blends. *Polymer (Guildf)*. **2006**, 47 (11), 3967–3975. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.077>.
- (129) As'habi, L.; Jafari, S. H.; Baghaei, B.; Khonakdar, H. A.; Pötschke, P.; Böhme, F. Structural Analysis of Multicomponent Nanoclay-Containing Polymer Blends through Simple Model Systems. *Polymer (Guildf)*. **2008**, 49 (8), 2119–2126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.049>.
- (130) Zhang, Q.; Yang, H.; Fu, Q. Kinetics-Controlled Compatibilization of Immiscible Polypropylene/ Polystyrene Blends Using Nano-SiO₂ Particles. *Polymer (Guildf)*. **2004**, 45 (6), 1913–1922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.037>.
- (131) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Composite Materials. *Nature* **2006**, 442 (7100), 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>.
- (132) Botlhoko, O. J.; Ramontja, J.; Ray, S. S. Morphological Development and Enhancement of Thermal, Mechanical, and Electronic Properties of Thermally Exfoliated Graphene Oxide-Filled Biodegradable Polylactide/Poly(ε-Caprolactone) Blend Composites. *Polymer (Guildf)*. **2018**, 139, 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.005>.
- (133) Sadeghi, A.; Moeini, R.; Yeganeh, J. K. Highly Conductive PP/PET Polymer Blends with

- High Electromagnetic Interference Shielding Performances in the Presence of Thermally Reduced Graphene Nanosheets Prepared through Melt Compounding. *Polym. Compos.* **2019**, 40 (S2), E1461–E1469. <https://doi.org/10.1002/pc.25051>.
- (134) Vleminckx, G.; Bose, S.; Leys, J.; Vermant, J.; Wübbenhorst, M.; Abdala, A. A.; MacOsco, C.; Moldenaers, P. Effect of Thermally Reduced Graphene Sheets on the Phase Behavior, Morphology, and Electrical Conductivity in Poly[(Amethyl Styrene)-Co-(Acrylonitrile)]/Poly(Methyl-Methacrylate) Blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3 (8), 3172–3180. <https://doi.org/10.1021/am200669w>.
- (135) Gutel, T. Les Liquides Ioniques, Leur Utilisation et Leur Rôle Comme Solvants de Réaction Catalytique. **2007**, 174.
- (136) Chem, J. M.; Yang, Y.; He, C.; Peng, R.; Baji, A.; Du, X.; Huang, Y. Non-Covalently Modified Graphene Sheets by Imidazolium Ionic Liquids for Multifunctional Polymer Nanocomposites. **2012**, 5666–5675. <https://doi.org/10.1039/c2jm16006d>.
- (137) Wang, L.; Xu, H.; Zhai, W.; Huang, B.; Rong, W. Design and Characterization of Magnetically Actuated Helical Swimmers at Submillimeter-Scale. *J. Bionic Eng.* **2017**, 14 (1), 26–33. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(16\)60375-X](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(16)60375-X).
- (138) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. Emulsions Stabilised Solely by Colloidal Particles. **2003**, 102, 503–546.
- (139) Binks, Bernard P. Particles as Surfactants-Similarities and Differences. *J. Current Opinion in Colloid & Interface Science.* **2002**, 21-41, [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0).
- (140) Baudouin, A.; Devaux, J.; Bailly, C. Localization of Carbon Nanotubes at the Interface in Blends of Polyamide and Ethylene – Acrylate Copolymer. *Polymer (Guildf).* **2010**, 51 (6), 1341–1354. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.050>.
- (141) Baudouin, A.; Auhl, D.; Tao, F.; Devaux, J.; Bailly, C. Polymer Blend Emulsion Stabilization Using Carbon Nanotubes Interfacial Con Fi Nement. *Polymer (Guildf).* **2011**, 52 (1), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.004>.
- (142) Issaadi, K. Étude Des Propriétés Thermiques et de La Morphologie Des

Nanobiopolymères à Base de Poly Acide Lactique : Effet de La Composition et de La Nature de La Nanocharge Kahina Issaadi To Cite This Version : HAL Id : Tel-01325534 THÈSE. **2016**.

- (143) Ebadi-dehaghani, H.; Ali, H.; Barikani, M.; Hassan, S. Composites : Part B Experimental and Theoretical Analyses of Mechanical Properties of PP / PLA / Clay Nanocomposites. *Compos. PART B* **2015**, *69*, 133–144.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.09.006>.
- (144) Labaume, I.; Huitric, J.; Médéric, P.; Aubry, T. Structural and Rheological Properties of Different Polyamide / Polyethylene Blends Filled with Clay Nanoparticles : A Comparative Study. **2013**, *54*, 3671–3679.
- (145) Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. Progress in Polymer Science A Review on Polymer – Layered Silicate Nanocomposites. **2008**, *33*, 1119–1198.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>.
- (146) Chimie, E. THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D'IMT MINES ALÈS Étude de Nanocomposites Basés Sur Des Alliages PLA / PA11 Présentée Par Damien RASSELET. **2019**.
- (147) Jae, M.; Mónica, K.; Liangliang, C.; Macosko, C. W. Strategies for Interfacial Localization of Graphene / Polyethylene-Based Cocontinuous Blends for Electrical Percolation. **2019**, No. January. <https://doi.org/10.1002/aic.16579>.
- (148) Mun, S. C.; Kim, M. J.; Gu, L.; Macosko, C. W. Strategies for Interfacial Localization of Graphene / Polyethylene-Based Cocontinuous Blends for Electrical Percolation. **2019**.
<https://doi.org/10.1002/aic.16579>.
- (149) Monfared, A.; Jalali-arani, A. Applied Clay Science Morphology and Rheology of (Styrene-Butadiene Rubber / Acrylonitrile-Butadiene Rubber) Blends Filled with Organoclay : The Effect of Nanoparticle Localization. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *108*, 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.012>.
- (150) Hao, X.; Kaschta, J.; Pan, Y.; Liu, X.; Schubert, D. W. Intermolecular Cooperativity and Entanglement Network in a Miscible PLA / PMMA Blend in the Presence of Nanosilica. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *82*, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.029>.

- (151) Kashi, S.; Gupta, R. K.; Baum, T.; Kao, N.; Bhattacharya, S. N. Phase Transition and Anomalous Rheological Behaviour of Polylactide / Graphene Nanocomposites. *Compos. Part B* **2018**, *135* (October 2017), 25–34.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.002>.
- (152) Xing, L.; Wang, Y.; Wang, S.; Zhang, Y.; Mao, S.; Wang, G.; Liu, J.; Huang, L.; Li, H.; Belfiore, L. A.; et al. Effects of Modified Graphene Oxide on Thermal and Crystallization Properties of PET. **2018**. <https://doi.org/10.3390/polym10060613>.
- (153) Kai, W.; Hirota, Y.; Hua, L.; Inoue, Y. Thermal and Mechanical Properties of a Poly (ε - Caprolactone)/ Graphite Oxide Composite. **2007**. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (154) Jin, J.; Rafiq, R.; Gill, Y. Q.; Song, M. Preparation and Characterization of High Performance of Graphene / Nylon Nanocomposites. **2013**, *49*, 2617–2626.
- (155) Salavagione, H. J.; G, A. Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly (Vinyl Alcohol). **2009**, 6331–6334.
<https://doi.org/10.1021/ma900845w>.
- (156) Ray, S. S.; Bousmina, M. Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate)/Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Organic Modifier Miscibility on Structure, Properties, and Viscoelasticity. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (26), 12430–12439.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.102>.
- (157) Mofokeng, J. P.; Luyt, A. S. SC , Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ε-caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler. *Polym. Test*. **2015**, *45*, 93-100.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.05.007>.
- (158) Ray, S. S.; Bousmina, M. Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend. *Macromol. Rapid Commun*. **2005**, *26* (20), 1639–1646. <https://doi.org/10.1002/marc.200500447>.
- (159) Bouakaz, B. S.; Habi, A.; Grohens, Y.; Pillin, I. Organomontmorillonite/Graphene-PLA/PCL Nanofilled Blends: New Strategy to Enhance the Functional Properties of PLA/PCL Blend. *Appl. Clay Sci*. **2017**, *139*, 81–91.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.014>.

- (160) Xu, Y.; Hong, W.; Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Strong and Ductile Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (15), 3538–3543. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.022>.
- (161) Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J. One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (10), 1518–1525. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700797>.
- (162) Ramanathan, T.; Abdala, A. A.; Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Herrera-Alonso, M.; Piner, R. D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Chen, X.; Ruoff, R. S.; et al. Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (6), 327–331. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.96>.
- (163) Filippone, G.; Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P.; Acierno, D. Selective Localization of Organoclay and Effects on the Morphology and Mechanical Properties of LDPE/PA11 Blends with Distributed and Co-Continuous Morphology. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48* (5), 600–609. <https://doi.org/10.1002/polb.21928>.
- (164) Bhatia, A.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S. N.; Choi, H. J. Compatibility of Biodegradable Poly (Lactic Acid) (PLA) and Poly (Butylene Succinate) (PBS) Blends for Packaging Application. *Korea Aust. Rheol. J.* **2007**, *19* (3), 125–131.
- (165) Davis, C. H.; Mathias, L. J.; Gilman, J. W.; Schiraldi, D. A.; Shields, J. R.; Trulove, P.; Sutto, T. E.; Delong, H. C. Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(Ethylene Terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40* (23), 2661–2666. <https://doi.org/10.1002/polb.10331>.
- (166) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80-.).* **2008**, *321* (5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- (167) Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. Graphene / Polymer Nanocomposites Graphene / Polymer Nanocomposites. *Macromol. Perspect.* **2010**, *43* (August), 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>.
- (168) Chatterjee, S.; Chu, B. T. T. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Graphene Sci.*

- Handb. Appl. Ind.* **2016**, 52 (1), 145–160.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>.
- (169) Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35 (11), 1350–1375.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>.
- (170) Aram, E.; Ehsani, M.; Khonakdar, H. A.; Abdollahi, S. Improvement of Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(Methyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Oxide) Blend Using Graphene Nanosheets. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, 32 (9), 1176–1189.
<https://doi.org/10.1177/0892705718794776>.
- (171) Awad, S. A.; Khalaf, E. M. Improvement of the Chemical, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate–Graphene Particle Composites. *Bull. Mater. Sci.* **2018**, 41 (3), 1–6. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.
- (172) Tang, L. C.; Wan, Y. J.; Yan, D.; Pei, Y. B.; Zhao, L.; Li, Y. B.; Wu, L. Bin; Jiang, J. X.; Lai, G. Q. The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Composites. *Carbon N. Y.* **2013**, 60, 16–27.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.050>.
- (173) Yeun, J. H.; Bang, G. S.; Park, B. J.; Ham, S. K.; Chang, J. H. Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films: Thermo-optical Properties, Morphology, and Gas Permeability. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101 (1), 591–596. <https://doi.org/10.1002/app.23372>.
- (174) Bitinis, N.; Verdejo, R.; Maya, E. M.; Espuche, E.; Cassagnau, P.; Lopez-Manchado, M. A. Physicochemical Properties of Organoclay Filled Polylactic Acid/Natural Rubber Blend Bionanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72 (2), 305–313.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.018>.
- (175) Zulhairun, A. K.; Ismail, A. F. The Role of Layered Silicate Loadings and Their Dispersion States on the Gas Separation Performance of Mixed Matrix Membrane. *J. Memb. Sci.* **2014**, 468, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.038>.
- (176) Gain, O.; Espuche, E.; Pollet, E.; Alexandre, M.; Dubois, P. Gas Barrier Properties of Poly(ε-Caprolactone)/Clay Nanocomposites: Influence of the Morphology and

- Polymer/Clay Interactions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43* (2), 205–214. <https://doi.org/10.1002/polb.20316>.
- (177) Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; Zande, A. M. Van Der; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; Mceuen, P. L. Impermeable Atomic Membranes. *Nano Lett.* **2008**, 3–7.
- (178) Heo, J.; Choi, M.; Hong, J. Facile Surface Modification of Polyethylene Film via Spray-Assisted Layer-by-Layer Self-Assembly of Graphene Oxide for Oxygen Barrier Properties. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39285-0>.
- (179) Kim, H.; Macosko, C. W. Processing-Property Relationships of Polycarbonate/Graphene Composites. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50* (15), 3797–3809. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.038>.
- (180) Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Multifunctional Polypropylene Composites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (7), 1446–1452. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.029>.
- (181) Gao, C.; Zhang, S.; Wang, F.; Wen, B.; Han, C.; Ding, Y.; Yang, M. Graphene Networks with Low Percolation Threshold in Abs Nanocomposites: Selective Localization and Electrical and Rheological Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (15), 12252–12260. <https://doi.org/10.1021/am501843s>.
- (182) Huang, J.; Zhu, Y.; Xu, L.; Chen, J.; Jiang, W.; Nie, X. Massive Enhancement in the Thermal Conductivity of Polymer Composites by Trapping Graphene at the Interface of a Polymer Blend. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *129*, 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.029>.

Chapitre 2:

Partie expérimentale

Chapitre 2: Partie Expérimentale

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

2.1 Matériaux utilisés

2.1.1 poly (éthylène téréphtalate)

Le PET choisi pour notre étude est commercialisé par Kenplast Industry (Nairobi, Kenya) du grade (**TexPET Grade-IV 0.62**). Le même lot de granulés a été utilisé tout au long de notre étude. Le Tableau 1 regroupe les caractéristiques du grade utilisé.

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques du poly (éthylène téréphtalate)

Propriétés	Valeurs
Forme physique	Grains d'environ 2 mm de diamètre
$[\eta]$ (dl/gr)	$0,80 \pm 0,02$
Température de fusion (°C)	$247 \pm 2,0$
Densité (g/m ³)	$1,39 \pm 0,01$
Tg	70°C
Acétaldéhyde (mg/Kg)	< 1
Humidité (%)	<0,4
Température de début de dégradation (°C)	400

2.1.2 La polycaprolactone (PCL)

La matrice poly (ϵ -caprolactone) est obtenue par polymérisation de la ϵ -caprolactone. la société Solvay Interlox sous le nom de **CAPA 6800**. Ses principales caractéristiques physiques sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques de la polycaprolactone

Propriétés	Valeurs
Forme physique	Grains d'environ 3 mm de diamètre
Masse moléculaire moyenne (g/mol)	80000
Point de fusion (°C)	58-60
Teneur en eau (%)	<0.35
Indice de fluidité (g/10min)	4.03-2.01
Déformation à la rupture	800%
Température de début de dégradation (°C)	360

2.1.3 Argiles organophiles (OMMT)

Durant la réalisation de cette thèse, nous avons utilisé dans un premier temps des argiles de type Montmorillonite (argiles plaquettaires) organo-modifiées par des ammoniums quaternaires et commercialisées par la société Southern Clay Product (Texas, USA) sous le nom de **Cloisite®30B (C30B)** et **Cloisite®15A (C15A)**. La différence entre ces deux argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Les structures chimiques des deux alkylammoniums localisés dans les espaces interfoliaires des deux OMMT sont données en Figure 27.



Figure 27: Structure de l'ion modifiant de la Cloisite®30B (a) et de la Cloisite®15A (b).

Où T représente une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C₁₈H₃₇, 30% C₁₆H₃₃, 5% C₁₄H₂₉).

Les propriétés des argiles utilisées sont illustrées dans le Tableau 3.

Tableau 3: Caractéristiques physico-chimiques de Cloisite®30B et de la Cloisite®15A

Nom commercial	Cloisite®30B	Cloisite®15A
Fournisseur	Southern Clay Products	Southern Clay Products
d_{001} (Å)	18,5	31,5
C.E.C (meq/100g)	90	125
Facteur de forme	600-1000	-
Densité (g/cm ³)	1,66-1,98	1,66
Taux d'humidité (% enpoids)	<2%	<2%
Surface spécifique (m ² /g)	750	-
Nom d'agent modifiant	Suif de méthyle, bis-2-Hydroxyéthylammonium	Diméthyle dihydrogéné Suif Ammonium

2.1.4 Graphite expansé

Un autre type de charge lamellaire produit à partir du grade commercial de graphite expansé (TIMREX ® BNB90) fournit par la société suisse TIMCAL a été utilisé. Ce graphite a subi une oxydation suivie d'une réduction chimique pour restaurer son réseau sp^2 et ensuite une fonctionnalisation non-covalente a eu lieu afin de mieux disperser le graphène réduit chimiquement au sein de la matrice et des mélanges de polymères étudiés.

A. Synthèse de l'oxyde de graphène

La synthèse de l'oxyde de graphite a été réalisée dans un milieu acide selon la méthode de Hammer's modifiée^{1,2}. Tout d'abord, le H_2SO_4 (69 ml) est additionné au mélange de 3g du graphite expansé et 1,5g de $NaNO_3$. Le mélange est refroidi jusqu'à 0°C, ensuite, sous agitation, le $KMnO_4$ (9g) est ajouté lentement. Après 40 minutes d'agitation, l'eau déionisée (189ml) est additionnée goutte à goutte, tout en veillant à ce que la température du milieu ne dépasse pas 98°C. La réaction est terminée par l'addition d' H_2O_2 à 30% (3ml) et d'une quantité d'eau (420ml). Le changement de couleur du noir au brun indique l'oxydation du graphite en oxyde de graphite(GO). Après une décantation toute la nuit, le précipité est lavé deux fois avec une solution de HCL à 10% (2x1l). Pour finir, le GO est lavé plusieurs fois avec de l'eau d'éionisée (jusqu'à pH=7) et lyophilisé pendant 48h. Finalement, le tout est séché 24 h à l'étuve sous vide à 80°C.

B. Synthèse des liquides ioniques

a. Synthèse de l'imidazolium alcool (ImzOH Br⁻)

Les réactifs utilisés sont : 11-bromo-1-undecanol (>99%,Fluka®) et le 1-méthylimidazol (99% Alfa Asar®),

19g (75.6mmol) de 11-bromo-1-undecanol et 5,9g (72mmol) de 1-méthylimidazole sont dissous dans 150ml de chloroforme. La solution obtenue est chauffée à reflux pendant 24h à 60°C. Le produit est enfin récupéré et purifié via une précipitation dans l'éther. Le produit résultant sous forme de poudre blanche est récupéré par filtration sur buchner et ensuite séché sous vide durant une nuit à 70°C Figure 28.

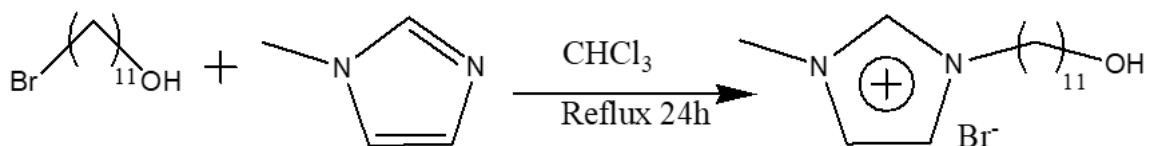


Figure 28: synthèse de liquide ionique bromure de 3-(11hydroxyundecyl)-1-méthyl-1Himidazol-3-ium (ImzOH Br⁻)

b. Échange du contre-ion [Br⁻] par bis(trifluoroéthylsulfon)imide lithium

5 g (15 mmol) de 1-(11hydroxy-undecyl)-3-methylimidazolium bromide ont été dissous dans 50 ml d'eau déionisée. 4,3g (15mmol) de l'ion d'échange LiTFSi ont, ensuite, été ajoutés au mélange puis laisser sous agitation pendant une nuit. Après 3 extractions avec le dichlorométhane, le composé est séché sur le sulfate de magnésium afin d'évaporer le dichlorométhane sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif pour avoir un liquide ionique pure.

c. Synthèse de 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [BMIm][Cl⁻]

Dans un ballon Bicol (500ml), des quantités équimolaires de méthyl imidazole et de 1-chlorobutane sont mélangés. Le mélange a été maintenu sous agitation à une température de 70°C pendant 48h sous atmosphère inerte (N₂). La solution est devenue jaune (très visqueuse et homogène). Le mélange a été récupéré et précipité dans l'éthyle acétate, cette étape a été répétée 3 fois pour récupérer le précipité sous forme d'un liquide très visqueux, il a été chauffé à 70°C et séché sur paillasse sous vide pour évaporer le reste de l'éthyle acétate³. La réaction est la suivante Figure 29:

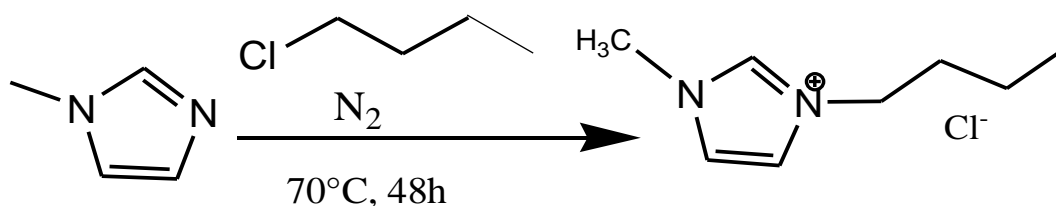


Figure 29: Synthèse de 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride [BMIm][Cl⁻].

Le liquide récupéré de la synthèse a été analysé par la Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) Figure 30.

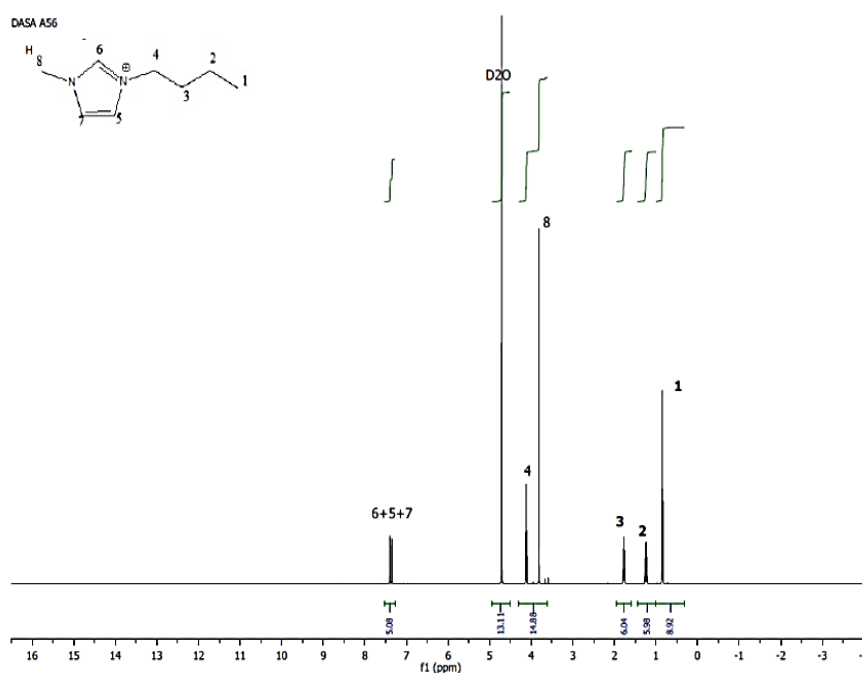


Figure 30: RMN¹H ([BMIm][Cl⁻]) dans D₂O.

Sur ce spectre RMN ¹H dans D₂O, on peut observer tous les signaux correspondant au produit désiré δ (ppm) 7,47; 7,38; 7,3; 4,309; 3,839 ; 1,804 ; 1,348 ; 0,867.

d. Échange du contre ion [Cl⁻] par bis(trifluoroéthylsulfonyl)imide lithium

Des quantités de [BMIm][Cl] (15g) 1,1:1 molaires et de Li(Tf₂N) (10,02g) dissous dans 7,05 ml d'eau déionisée ont été mélangées dans un ballon. Le mélange a été mis sous agitation pendant une nuit. Après une décantation de ce mélange, deux phases sont formées, la phase organique a été récupérée, lavée 4 fois à l'eau déionisée pour ensuite être séchée sous vide pendant 3 jours afin d'enlever les traces d'eau dans le liquide (la Figure 31 représente la réaction de l'échange du contre ion) .

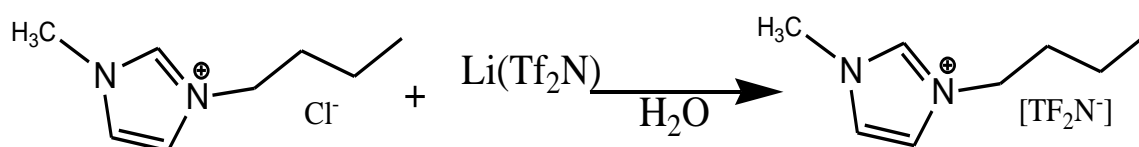


Figure 31: échange du cote ion du Cl⁻ avec TFSi⁻.

C. Réduction chimique/ fonctionnalisation de GO

Premièrement, 1 g de graphite oxydé était dispersé dans 1L d'eau déionisée à raison de 1mg/ml, après 2 h d'agitation magnétique et 2 h dans le bain à ultra-sons. Le mélange est introduit dans un ballon mono-col de 2L équipé d'un réfrigérant. L'agent de fonctionnalisation est ensuite ajouté pour avoir un graphène fonctionnalisé et le tout est laissé sous agitation pendant 20 min. Puis, l'hydrazine monohydrate (10 ml) est ajoutée au mélange (1ml pour 100ml d'eau) et la température est portée à 100°C. Après 24 h, la réaction est arrêtée, le CRGO ou CRGO-fonctionnalisé est ensuite récupéré par filtration, lavé 3 fois et lyophilisé 48h, le tout est séché sous vide pendant 24 h. Le produit résultant est nommé l'oxyde de graphène réduit chimiquement (CRGO) ou l'oxyde de graphène réduit chimiquement fonctionnalisé avec le liquide ionique (CRGO-IMZ). Le schéma représenté sur la Figure 32 montre l'oxydation, l'exfoliation, la réduction et la fonctionnalisation du graphite avec un liquide ionique [BMIm][TFSi⁻].

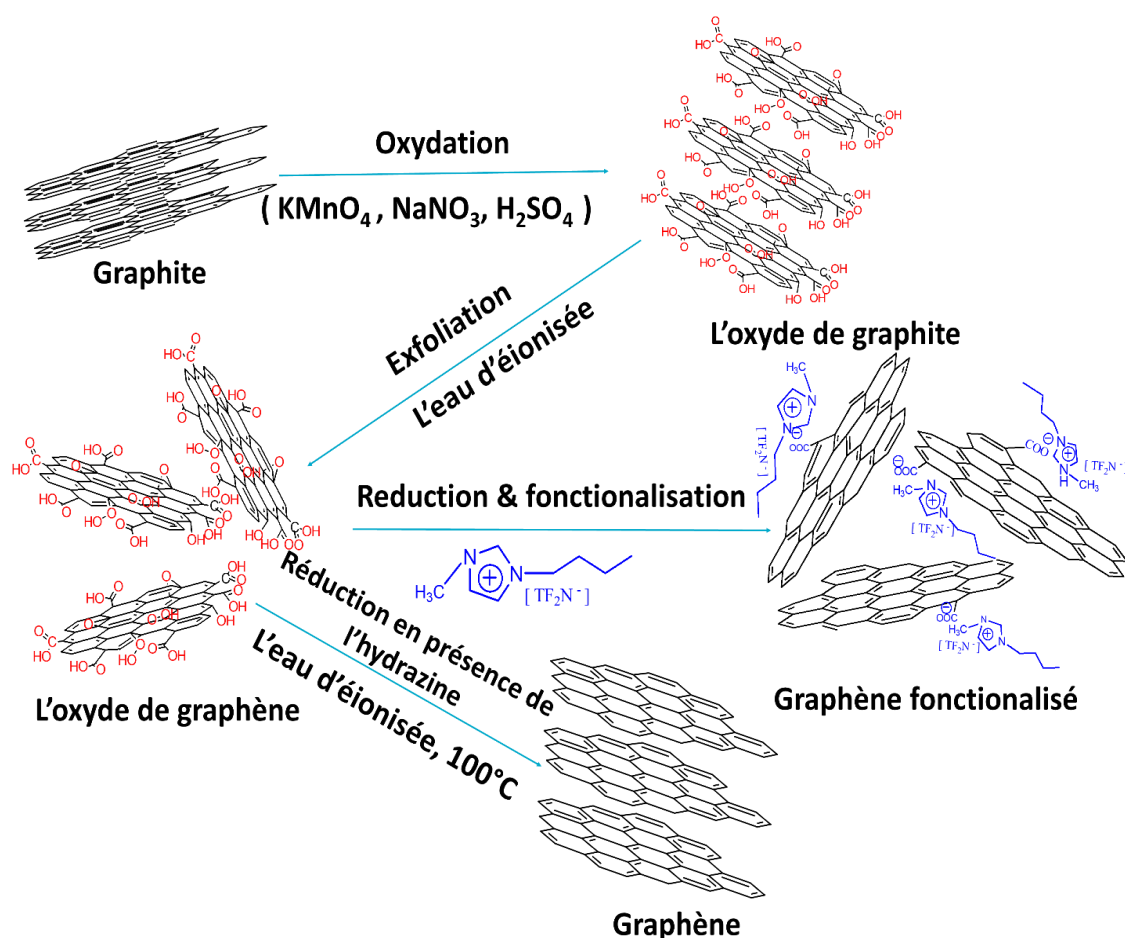


Figure 32: Schéma de l'oxydation, réduction et la fonctionnalisation du GO avec $[\text{BMIm}][\text{TFSi}]$.

2.2 Mise en œuvre des nanocomposites

▪ Extrusion

La préparation des différents matériaux polymères et composites est réalisée dans une extrudeuse bi-vis verticale DSM d'une capacité de 15 cm^3 (Figure 33). Le chauffage est assuré par la présence de six zones de chauffes distinctes dont les températures sont régulées par la présence de thermocouples. L'extrudeuse est munie d'un système de refroidissement assuré par un circuit relié au robinet d'eau froide. Les deux vis de l'extrudeuse tournent en co-rotation, créant un cisaillement qui assure le bon mélange de la matière plastique. Celle-ci peut atteindre une vitesse de rotation maximale de 250 tours/min. Le système peut aussi être maintenu sous atmosphère inerte via un flux d'azote.

Les mélanges ont été mis en œuvre dans l'extrudeuse à 260°C et à 30 tours/min. Une fois la totalité de la matière introduite, le flux d'azote est activé et la vitesse de rotation est fixée à 100 tours/minute pendant 5 minutes. Les extrudats sont ensuite récupérés et découpés avant d'être mis en forme.

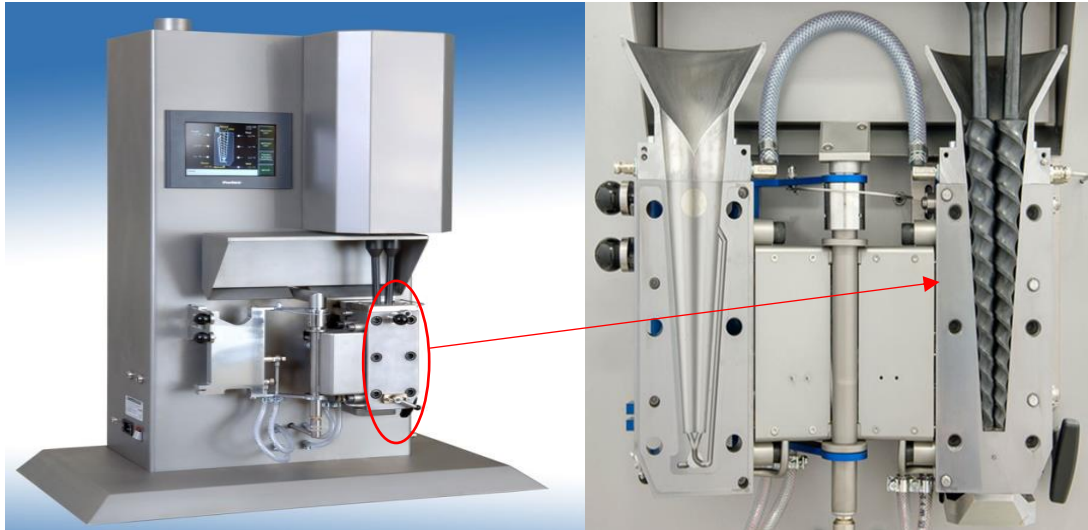


Figure 33: Extrudeuse verticale DSM.

La mise en forme des matériaux est réalisée soit par injection, soit sous presse hydraulique portée à la température de fusion en fonction des techniques de caractérisation visées.

▪ Injection

La mise en forme des mélange préparés sous forme d'éprouvettes, des barreaux ou des disques nécessaires à la caractérisation mécanique, thermomécanique et rhéologique a été effectuée à l'aide d'une mini-injecteuse (Figure 34). Le principe est d'introduire la matière dans un four pour le faire fondre avant de l'injecter à l'aide d'un compresseur à air dans un moule plus froid (pour figer le matériau). Le moule est ensuite ouvert pour récupérer l'éprouvette. Dans notre cas, 5 g de matière ont été introduits dans le cylindre de l'injecteuse chauffée à 260°C pendant 5 min. La matière fondue est ensuite injectée dans le moule chauffé à 50°C à l'aide d'une pression de 10 bars. Le moule est directement ouvert pour extraire l'éprouvette.

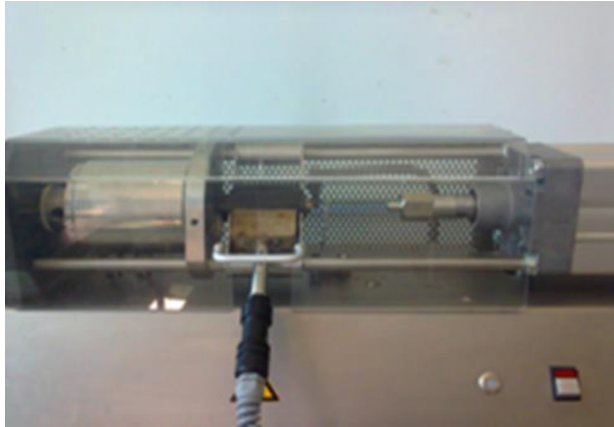


Figure 34: Mini-injecteuse DSM.

- **Presse manuelle CARVER**

Les propriétés barrières et diélectriques se font sur des échantillons sous formes de films fins obtenus par pressage de la matière fondue. La presse manuelle CARVER (Figure 35) est constituée de deux plateaux chauffants reliés à un circuit d'eau froide pour le refroidissement. Le principe de cette méthode consiste à déposer la matière dans un moule donné recouvert de part et d'autre d'une feuille de téflon; l'ensemble est pris en sandwich entre deux plateaux métalliques et placé entre les deux plateaux chauffants de la presse pour fondre l'échantillon avec une pression de 10 bars. Finalement, le matériau est figé par refroidissement en plaçant les deux plateaux portant l'échantillon dans une presse froide sous la même pression enfin d'extraire les échantillons.

Le protocole utilisé pour produire un film d'environ 0,75mm d'épaisseur pour la mesure de résistivité électrique : 6,5 g de matière est placé dans un moule (10cm de diamètre et 0,8 cm d'épaisseur) recouvert de part et d'autre d'un film en téflon puis entre des plaques métalliques le tout est placé entre les deux plateaux chauffants à 260°C pendant 2 minute. Une série de dégazages est ensuite effectuée pour éliminer l'air piégé et la pression est montée jusqu'à 10 bars pendant 3 min. Finalement, le tout est refroidit par un circuit d'eau. La même démarche est utilisée pour préparer les films utilisés pour effectuer les propriétés barrières. Pour un film de 200 μm d'épaisseur et 5mm de diamètre, 0,5 g de matière est nécessaire par film.

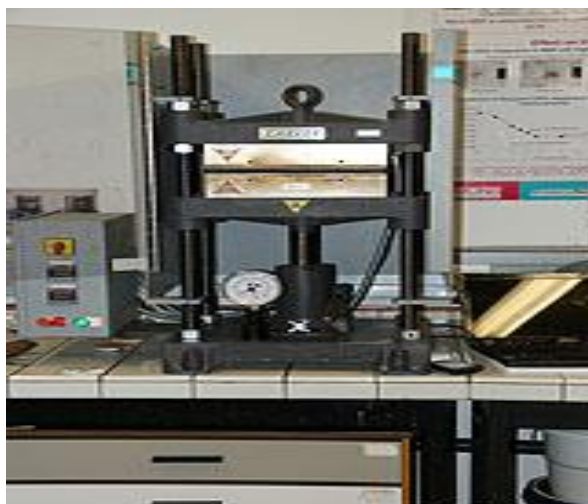


Figure 35: Presse manuelle CARVER.

2.3 Techniques de caractérisations

2.3.1 Propriétés morphologiques et structurales

A. Résonance magnétique nucléaire du proton: RMN ^1H

La résonance magnétique nucléaire du proton indique de façon précise l'environnement chimique des noyaux d'une molécule. Ainsi, l'identification de la structure des molécules peut être observée. La molécule est solubilisée dans un solvant deutéré à raison d'environ 10 mg dans 1ml. Le spectromètre utilisé est un BRUKER AMX-500 MHz travaillant à une fréquence de 500,13MHz dans un champ magnétique de 11,6 Tesla. Cette technique est utilisée pour valider la synthèse des liquides ioniques et assurer l'absence d'impuretés.

B. Spectroscopie infra-rouge: FTIR

Cette technique est utilisée pour confirmer la présence des groupements oxygénés dans l'oxyde de graphite. L'appareil utilisé est un spectromètre BIO-RAD Excalibur FTIR muni d'un micro-ATR Harrick Split PeamTM proposé par la firme SAFIR. Les spectres enregistrés entre 500 et 4000 cm^{-1} sont obtenus par simple réflexion interne à partir de l'échantillon directement déposé et pressé sur la surface d'un cristal hémisphérique de silicium. Cette technique est utilisée pour confirmer l'oxydation de graphite.

C. La spectroscopie RAMAN

La spectrométrie Raman permet de caractériser les feuillets de graphène fonctionnalisés. Elle est basée sur la détection des photons diffusés pour donner suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur des feuillets de graphène empilés, à l'aide des différentes bandes suivantes:

- La bande G (ou bande Graphite) située généralement autour de 1590 cm^{-1} correspond aux liaisons des carbones sp^2 dans un réseau de carbone conjugué.
- La bande D (ou bande Diamant) observée généralement autour de 1300 cm^{-1} n'est observée qu'en présence de défauts correspondant au signal des carbones sp^3 présents dans un cristal de carbone comme le diamant. Dans le cas du graphite ou des nanotubes de carbone, cette bande correspond aux carbones sp^3 présents dans la structure de carbones sp^2 du nanotube ou du feuillet de graphène empilé.
- La bande 2D, notée G' est observée autour de 2600 cm^{-1} et correspond à la seconde harmonique de la bande D. Les rapports des intensités des bandes D et G permet d'évaluer qualitativement le greffage sur la structure graphitique, voire de dénombrer le nombre de feuillets contenus dans les empilements.

D. Mesures Rhéologiques

La rhéologie est la science qui étudie le comportement viscoélastique des matériaux sous l'effet de contraintes appliquées. Elle permet de déterminer les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité, ainsi que le module élastique et visqueux qui dépendent de la contrainte appliquée au matériau. Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement linéaire ou sinusoïdal pour enregistrer sa réponse à une fréquence donnée. Cette technique d'analyse est un outil très efficace pour déterminer la qualité de la dispersion de nanocharges dans les matrices polymères⁴⁻⁶. Généralement, une augmentation exponentielle de la viscosité complexe aux faibles fréquences de cisaillement est reliée à la formation d'un réseau pseudo-solide dans le matériau. On peut ainsi déterminer par cette technique le seuil de percolation rhéologique qui est inversement proportionnel au facteur de forme de la charge et donc de son état de dispersion dans le polymère. L'objectif d'utilisation de cette technique dans le cadre de cette thèse est de déterminer le seuil de percolation des

nanocharges utilisées ainsi que l'état de dispersion dans les mélanges de polymères. Les tests ont été réalisés à 260°C sous air. La limite du régime viscoélastique linéaire a été déterminée en effectuant un balayage de déformation à 1 Hz. Le rhéomètre fonctionnait en mode oscillatoire dynamique avec deux plaques parallèles de 25 mm de diamètre et une contrainte maximale de 10% a été effectuée sur une gamme de fréquence allant de 100 à 0.1 Hz. L'essai a été réalisé trois fois pour vérifier la reproductibilité.

E. Microscopie électronique à balayage MEB

Dans le cadre de ce travail, le MEB permet l'observation de la morphologie des mélanges des différents systèmes étudiés. Les observations ont été réalisées sur un appareil MEB environnemental Hitachi SU8020 en utilisant une tension d'accélération 5KV et un détecteur SE(UL). Pour chaque observation, les échantillons ont été préparés par cryofracture dans de l'azote liquide. La phase minoritaire (PCL) a été extraite dans le chloroforme. Les échantillons ont ensuite été séchés pendant 3 jours. Les échantillons sont systématiquement métallisés par dépôt de carbone sous vide, afin de limiter leur dégradation sous les faisceaux d'électrons du MEB.

F. Microscopie électronique à transmission TEM

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant la caractérisation de l'état de dispersion des nanocharges dans les matériaux. Son principe consiste à utiliser un faisceau d'électrons fortement accélérés (de 40 Kev à 200 KeV). Ces électrons rencontrent l'échantillon et le traversent pour atteindre le cliché qui sera développé par la suite. Toutefois, pour que les électrons puissent traverser l'échantillon, il faut que celui-ci ne soit pas trop épais (inférieur ou égal à 150 nm). Lorsque les électrons incidents rencontrent les atomes constituant le matériau analysé, ils peuvent interagir avec ceux-ci par diffusion élastique ou inélastique. Cela entraîne une modification plus ou moins importante de leur trajectoire initiale. Le nombre d'électrons pouvant diffuser à travers l'échantillon est proportionnel à la composition locale de l'échantillon. Il en résulte un spot plus ou moins intense sur le cliché qui est donc représentatif de la composition de l'échantillon. Les images TEM utilisées dans ce manuscrit ont été prises par un microscope électronique en transmission Philips CM200 utilisant une tension d'accélération de 100 kV. Le but de l'utilisation de cette technique dans le

cadre de cette thèse est de confirmer la dispersion des nanocharges utilisés dans le PET et PET/PCL ainsi que leurs localisations dans le mélange.

G. Diffraction de rayons X aux grands angles WAXS

Le principe de la technique WAXS consiste à envoyer des rayons X sur l'échantillon qui sont ensuite diffusés élastiquement par les électrons des atomes. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux et donc l'intensité présente des maxima (diffraction). La diffraction apparaît s'il existe un réseau périodique de centres cristallins séparés par des distances similaires à la longueur d'onde de la radiation, tels qu'ils existent dans les cristaux. Il en résulte un motif de diffraction basé sur la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$). L'analyse du diffractogramme permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Les échantillons sont scannés sur une plage d'angle de 1,5 à 50° en utilisant un rayonnement Cu K α sur un appareil Siemens D5000. Le WAXS a permis d'étudier la structure des nanocomposites et les distances inter-feuillets des nanocharges utilisés.

2.3.2 Propriétés des matériaux

A. Calorimétrie différentielle à balayage: DSC

La DSC est une méthode qui permet de mesurer la différence de puissance de chauffe à fournir pour porter et maintenir un échantillon et une référence à une température donnée. Cette différence de flux de chaleur est proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon. L'appareil est muni de deux points de chauffe distincts et de deux sondes thermiques. L'échantillon est mis dans une capsule en aluminium fermée hermétiquement contenant 5-10 mg du polymère à analyser, tandis que la référence est une capsule vide. Sous l'application d'une rampe de chauffe de 10°C par minute, l'appareil enregistre la réponse calorimétrique ou thermique par rapport à la référence. Sur un thermogramme DSC ($C_p=f(T)$), une transition thermodynamique de premier ordre, telle qu'une fusion, apparaît comme un pic endothermique dont la surface correspond à l'enthalpie de fusion et renseigne sur le taux de cristallinité de la matrice polymère. De la même manière, une transition de "second ordre" se présente sous forme d'un changement de pente. Dans le domaine des polymères, on peut mesurer les valeurs caractéristiques comme la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c) et les valeurs des enthalpies

associées. On peut donc, avec la DSC étudier le comportement de fusion et de cristallisation du PET et PCL dans le mélange PET/PCL et les nanocomposites.

Le taux de cristallinité χ d'un composite est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100} w_{poly}} * 100$$

Où ΔH_m est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon considéré et ΔH_m^{100} est l'enthalpie théorique de fusion d'un polymère 100% cristallin. w_{poly} est la fraction pondérale d'un polymère dans le composite. L'appareil utilisé est une DSC Q2000 provenant de TA instrument, le programme thermique utilisé dans cette thèse est "Heat/cool/heat": il s'agit d'abord de chauffer de -80 jusqu'à 300°C avec une vitesse de 10°C/min. Ensuite il subit un cycle de refroidissement à 5°C/min jusqu'à -80°C avant d'être réchauffés pour une dernière fois jusqu'à 300°C à la même vitesse.

Le premier cycle de chauffe permet d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon. Les analyses ont été effectuées sous azote.

B. Analyse thermogravimétrique (TGA)

La TGA est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation en masse d'un échantillon en fonction du changement contrôlé de la température et dans une atmosphère contrôlée (milieu oxydante ou inerte). Ces changements de masse peuvent résulter de différents processus tels que la décomposition thermique par pyrolyse ou oxydation ou encore la sublimation des produits volatils. La détection de la variation de masse se fait à l'aide d'une microbalance. La TGA a été utilisée ici dans le but de déterminer le taux de fonctionnalisation des graphènes par décomposition thermique de la partie organique des agents de fonctionnalisation et également pour évaluer la stabilité thermique des échantillons préparés.

Pratiquement, 10-20 mg d'échantillon sont déposés sur une nacelle tarée et celle-ci est fixée sur un crochet relié à la microbalance. La nacelle est placée dans un four dont la température est contrôlée et qui peut travailler en milieu inerte. Le programme de chauffe utilisé est un cycle jusqu'à 800°C à 20°C/min sous un flux d'azote. La perte en masse est alors suivie en fonction de la température. L'appareil utilisé est une TGAQ5000 provenant de TA instrument.

C. Test de traction: propriétés mécaniques

Parmi les techniques utilisées pour mesurer les propriétés mécaniques d'un matériau, on peut utiliser le test de traction. Ce test consiste à exercer un étirement uniaxial sur un échantillon ayant une forme bien déterminée (os de chien). La vitesse de traction est maintenue constante afin de produire un allongement linéaire. Simultanément, l'allongement et la force nécessaire à celui-ci sont mesurés et enregistrés. Ces paramètres sont dépendants de la matrice (élastomère, thermoplastique, thermodurcissable). Il en résulte donc des courbes de contrainte/élongation permettant de classer les matériaux polymères en termes de propriétés mécaniques telles que le module de Young, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture, etc. Les éprouvettes de traction de type «os de chien» sont préparées par moulage par injection (Figure 5). Les éprouvettes de traction sont formées selon la norme ASTM D638 type et l'appareillage utilisé est un Zwickline Z2.5. Les mesures s'effectuent sur 5 éprouvettes avec une vitesse de traction de 2 mm/min à 20°C. Les résultats sont moyennés sur l'ensemble des mesures. Les écarts à la moyenne sont représentatifs de l'homogénéité générale du composite étudié.

D. Analyse Dynamique Mécanique (DMA)

Les essais dynamiques permettent de déterminer le comportement viscoélastique des nanocomposites. L'analyse dynamique mécanique permet d'accéder au module dynamique. Sa partie réelle (E') est le module élastique dynamique, il correspond à la réponse élastique du matériau. Sa partie imaginaire (E'') représente le module de perte, il est relié au caractère visqueux du polymère et de l'énergie dissipée dans le matériau. La $\tan \delta$ est l'angle de déphasage entre contrainte et déformation, et elle est égale (E''/E'). Les tests ont été effectués sur la DMA Q800 de TA Instrument. Le mode traction-compression est utilisé sur des échantillons rectangulaires dans un clamp à trois points. La méthode consiste à travailler sous atmosphère inerte en fonction de la température (-80 à 120°C) avec une rampe de 2°C/min à une déformation de 0.1%.

E. Électromètre : mesure de la résistivité électrique

Un électromètre de marque Keithley 8009 a été utilisé pour mesurer la résistivité électrique en volume des échantillons. Ce système permet de mesurer de hautes résistivités.

Le principe consiste à placer un film mince dans la boîte, entre les deux électrodes circulaires. On applique ensuite une tension désirée pour effectuer la mesure. L'équation suivante permet de déterminer la résistivité en volume ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de l'échantillon est:

$$\rho = A/t.R$$

Où A est la surface effective de l'électrode (22.9 cm^2), t l'épaisseur du film et R la résistance en volume de l'échantillon (Ω). Les mesures ont été réalisées à une tension de 100 V sur des films d'environ 0.70mm d'épaisseur et 9 cm de diamètre. Cette technique permet de déduire le seuil de percolation électrique des nanocomposites étudiés à base de PET/CRGO.

F. Test de perméabilité aux gaz CO_2

Des expériences de perméabilité aux gaz ont été réalisées en utilisant un testeur de perméabilité aux gaz PERMEAVAC-VBS fourni par Labthink® (Chine) sur des films circulaires préparés par compression ($200 \mu\text{m}$). Les échantillons ont été préparés à l'aide d'une presse de laboratoire CARVER (Wabash, IN) (260°C , 5 min, puis refroidis à 50°C). Les tests sont basés sur la méthode de la pression différentielle pour déterminer le taux de transmission de gaz qui traverse les films selon la norme GB / T 1038-2000. La température a été contrôlée à $23 \pm 0,1^\circ \text{C}$ par un dispositif de contrôle de température. Avant de reprendre les expériences de perméation aux gaz, l'échantillon a été exposé à des conditions ambiantes contrôlées (température et humidité) pendant au moins 48 h. Les mesures ont été effectuées en considérant une membrane monocouche d'épaisseur l (cm) et de surface A (cm^2), soumise à un perméant de quantité totale Q ($\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$) traversant pendant un temps t (jours). En considérant un état stationnaire, la densité de flux perméant J ($\text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{days}$) est donnée par:

$$J = \frac{Q}{A \times t}$$

Le flux peut être lié à la concentration moyenne, C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), des deux côtés de la membrane avec un coefficient k le coefficient de transfert de masse total à travers la membrane selon l'équation suivante :

$$\frac{Q}{t} = k \times (C_1 - C_2)$$

$$C_1 > C_2$$

Les perméabilités sont basées sur la méthode de perméation intégrale, qui a été effectuée dans une chambre fermée. La courbe de vitesse de transmission de l'oxygène atteint asymptotiquement une valeur maximale après un certain temps, puis la perméance peut être déterminée selon la méthode de timelag à partir de données manométriques. La perméance (en $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$) a été obtenue par le logiciel de l'instrument. La valeur de chaque échantillon a été obtenue à partir de trois tests. Des mesures de contrôle ont été effectuées sur un film de référence fourni par Labthink® et l'erreur relative de perméance s'est avérée inférieure à 5%.

Références:

- (1) Preparation of Graphitic Oxide; 1957; Vol. 208. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (2) Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide. *Carbon* N. Y. 2013, 64 (June **2015**), 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- (3) Andreatta, A. E.; Arce, A.; Rodil, E.; Soto, A. Physico-Chemical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Ethyl Acetate + Ethanol + 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide at 298.15 K and Atmospheric Pressure. *J. Solution Chem.* **2010**, 39 (3), 371–383. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9507-z>.
- (4) Sadasivuni, K. K.; Ponnammam, D.; Kumar, B.; Strankowski, M.; Cardinaels, R.; Moldenaers, P.; Thomas, S.; Grohens, Y. Dielectric Properties of Modified Graphene Oxide Filled Polyurethane Nanocomposites and Its Correlation with Rheology. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, 104, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.025>.
- (5) Kashi, S.; Gupta, R. K.; Baum, T.; Kao, N.; Bhattacharya, S. N. Phase Transition and Anomalous Rheological Behaviour of Polylactide/Graphene Nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, 135 (October 2017), 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.002>.
- (6) Linares, E. M.; Rippel, M. M.; Galembeck, F. Clay Platelet Partition within Polymer Blend Nanocomposite Films by EFTEM. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (12), 3648–3653. <https://doi.org/10.1021/am100812m>.

Chapitre 3:

Impact des argiles organiques sur la
morphologie des phases et leurs
efficacités à compatibiliser le mélange
immiscible PET/PCL

Chapitre 3:

Impact des argiles organiques sur la morphologie des phases et leurs efficacités à compatibiliser le mélange immiscible PET/PCL

Dans ce chapitre, nous avons décidé dans un premier temps de d'optimiser la composition de mélanges PET/PCL. Pour cela, plusieurs mélanges de compositions 90/10, 80/20 et 70/30 ont été préparés¹ et étudiés. Nous avons choisi d'étudier et d'améliorer les propriétés d'un mélange PET/PCL de composition 70/30, qui présente une morphologie nodulaire résultante d'une séparation de phases des deux constituants. Face à ce type de mélanges de polymères, souvent aux propriétés diminuées, il est nécessaire de mettre en place des stratégies pertinentes de comptabilisation pour obtenir un nouveau matériau aux propriétés améliorées ou nouvelles.

Pour atteindre cet objectif, nous avons décidé d'utiliser une stratégie déjà étudiée dans la littérature¹, qui consiste à introduire deux nanocharges commerciales de types montmorillonite pour améliorer les défauts à l'interface des deux polymères. Nous étudierons ici l'impact de ces argiles inorganiques sur la morphologie et les propriétés du mélange PET/PCL 70/30. Les mélanges de cette étude ont été préparés à l'état fondu dans une extrudeuse baxis et caractérisés par rhéologie, microscopie électronique à balayage et à transmission, tests mécaniques, thermiques et perméabilité au CO₂. Une étude théorique a été réalisée, en utilisant les tensions interfaciales des différents composants, afin de localiser les deux nanocharges dans le mélange.

¹Dans ce travail tous les pourcentages des mélanges seront exprimés en pourcentage en poids (%pds)

3.1 Étude des mélanges binaires

3.1.1 Morphologie et comportement rhéologique des mélanges PET/PCL à différentes compositions

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée dans cette partie pour évaluer l'état de dispersion de la phase PCL dans la matrice PET. Des photographies du MEB ont été prises à différentes compositions massiques des deux polymères. Les compositions des mélanges PET/PCL préparées dans cette partie sont: 90/10, 80/20, et 70/30. Par ailleurs, le mélange PET/PCL contenant 30% en poids de PCL représente la composition maximale en PCL à ajouter au PET sans avoir une séparation de phases du matériau après l'injection. La morphologie des mélanges PET/PCL a été identifiée après une dissolution sélective de la phase PCL. Après cryo-fracture, les échantillons sont plongés dans le chloroforme et sont mis sous agitation magnétique pendant une heure. La Figure 36 montre les images MEB des mélanges PET/PCL de composition 90/10, 80/20 et 70/30 obtenues à partir de la surface cryo-fracturée.

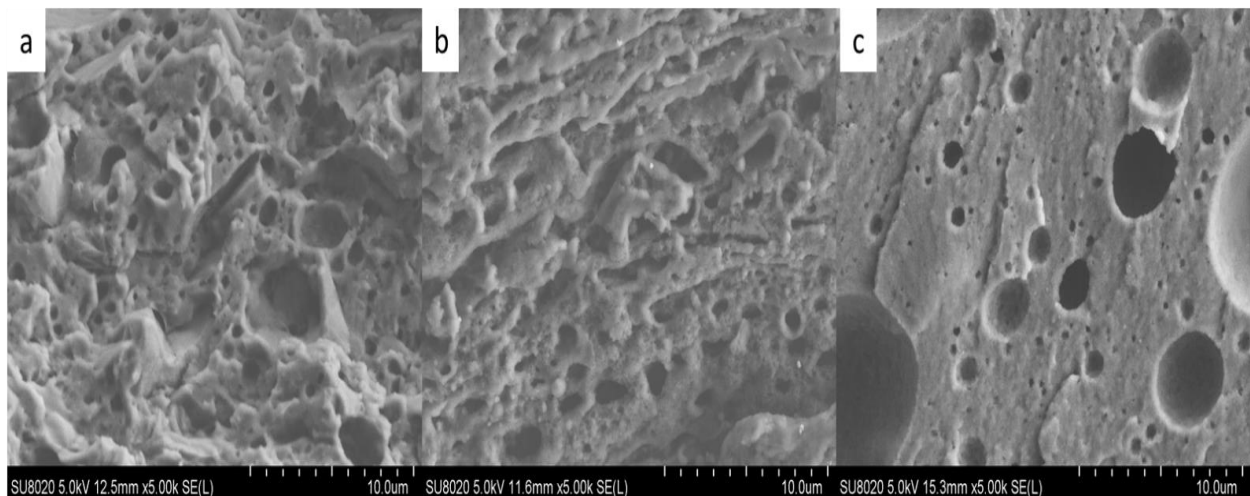


Figure 36: Images MEB de la surface fracturée des mélanges à (a) 90/10, (b) 80/20 et (c) 70/30 de PET/PCL.

Après l'extraction sélective de la phase PCL, on constate une séparation de phase très claire sur les clichés MEB représentés sur la Figure 36. Pour le mélange 90/10, l'image de la Figure 36.a montre clairement des vides laissés par la PCL de formes et de tailles diverses sur le cliché. À 20% en poids de PCL (Figure 36.b), on reste sur le même type de morphologie, même si on observe un aspect plus fibrillaire sur l'image. On observe des nodules aux contours

mal définis. L'image montrée en Figure 36.c correspondant au mélange 70/30 montre une surface plus simple avec la présence de petits nodules qui ont percolé dans quelques endroits pour former des plus grands nodules plutôt circulaires aux formes parfaitement définies. Dans la littérature il y a peu d'étude sur ce mélange. *Lim et al*² ont étudié le mélange PET/PCL à 65/35, avec plusieurs poids moléculaires en PCL et ont trouvé une morphologie similaire à celle obtenue dans cette étude. Ces résultats sont attribués à l'immiscibilité des deux polymères.

Pour confirmer les résultats obtenus par MEB, des tests rhéologiques ont été réalisés à la température de mise en œuvre des différents matériaux (260°C). Des balayages en fréquences ont été appliqués à une déformation de 10% pour laquelle les mélanges de polymères présentent une viscoélasticité linéaire. La variation des modules élastiques G' du PET et des mélanges PET/PCL à 10, 20 et 30% en poids de PCL en fonction de la fréquence est représentée sur la Figure 37.

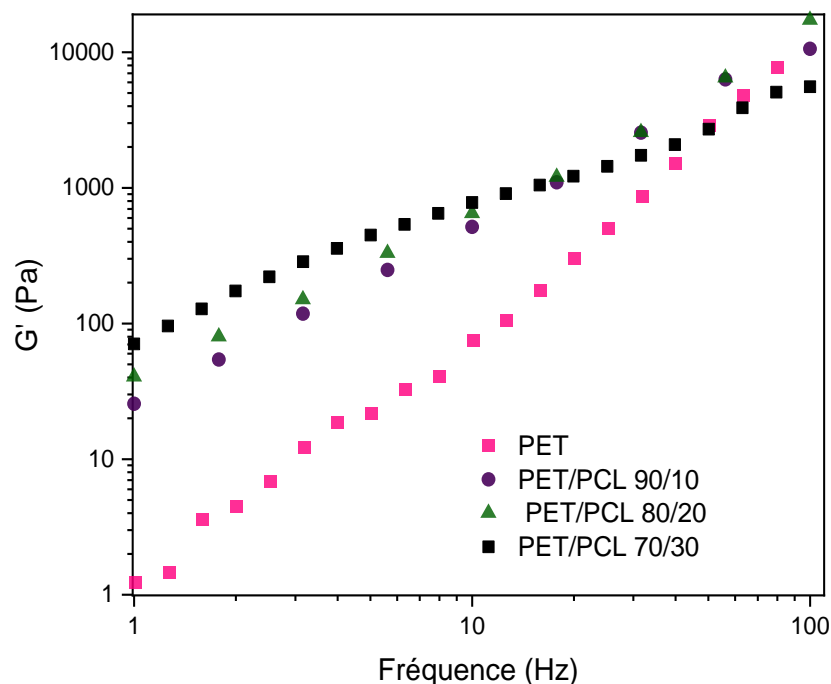


Figure 37: Evolution du module élastique G' du PET et des mélanges PET/PCL à 90//10, 80/20 et 70/30 à $T=260^{\circ}\text{C}$.

On observe que le module G' des mélanges est supérieur à celui du PET dans les basses fréquences. Ce comportement connu comme un effet de tension interfaciale a été largement traité dans la littérature dans le cas des mélanges de polymères, même d'un point de vue

théorique³. Le module G' augmente aux basses fréquences en fonction de proportion de PCL dans le mélange et un comportement pseudo liquide est observé dans tous les mélanges. Pour le mélange PET/PCL à 70/30 en masse, on peut constater un épaulement sur la courbe de G' aux basses fréquences qui traduit l'excès d'élasticité, caractéristique de relaxation des phénomènes interfaciaux dans le cas de morphologie nodulaire. Cela s'explique notamment par la plus forte élasticité des nodules de la phase dispersée⁴. L'interaction entre les deux polymères est élevée dans le cas du mélange de composition 70/30, conduisant à une dissipation d'énergie plus importante lorsque les mélanges fondent⁵, ce qui entraîne un module de stockage plus élevé par rapport aux mélanges contenant d'autres compositions en PCL.

3.1.2 Comportement de fusion et de cristallisation des mélanges en DSC

La Figure 38.a montre les courbes de fusion du PET, de la PCL et des mélanges PET/PCL à différents pourcentages en PCL. Les résultats obtenus montrent des températures de fusion de 249 et 57 °C attribuées au PET et à la PCL respectivement. Dans le cas des mélanges PET/PCL à différentes compositions, les résultats montrent une diminution de (T_f) de la phase PET dans les mélanges et cette dernière reste relativement inchangée en augmentant le pourcentage en poids de la PCL dans le mélange, tandis que le pic de fusion de la PCL n'a pas bougé sur toutes les courbes des mélanges.

Chapitre 3: Impact des argiles organiques sur la morphologie des phases et leurs efficacités à compatibiliser le mélange immiscible PET/PCL

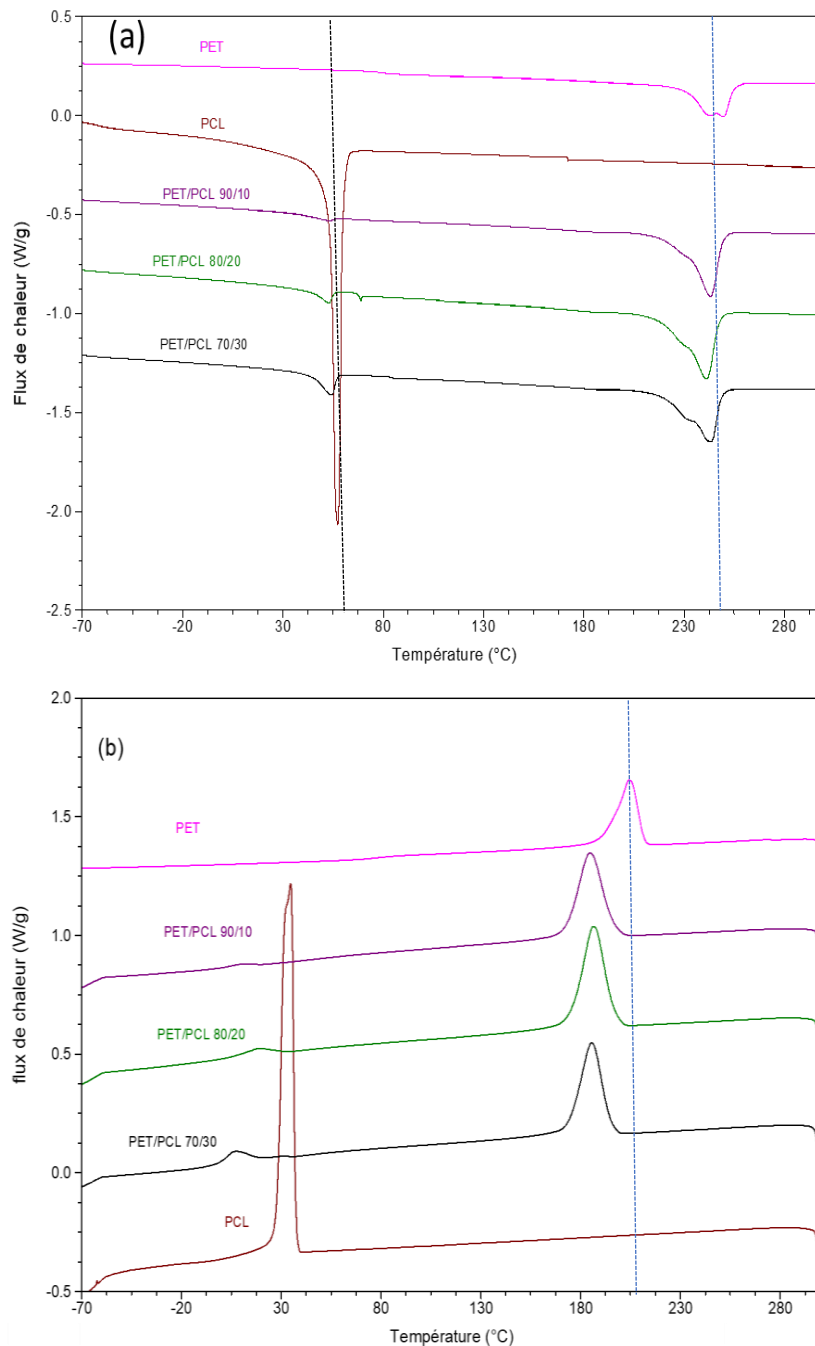


Figure 38: Les courbes exothermiques de fusion (a) et de cristallisation (b) de PET, PCL et des mélanges PET/PCL à 90/10, 80/20 et 70/30((a), 2^{ème} chauffe et (b) cycle de refroidissement, à 10°C/min).

Dans les mélanges de polymères, les changements dans les propriétés thermiques peuvent être utilisés pour évaluer les interactions entre les différentes phases. Les thermogrammes obtenus lors du refroidissement sont représentés en Figure 38.b. On constate que la température de cristallisation (T_c) des deux phases constituantes se déplace

vers les basses températures avec l'augmentation de la proportion de la PCL dans le mélange. Cela signifie que la cristallisation de chaque phase est limitée par la présence de l'autre constituant. Le déplacement de T_c du PET vers de plus basses températures a aussi été observé dans la littérature en présence d'un autre polymère⁶. Afin d'étudier l'effet de la composition en PCL sur les propriétés mécaniques du PET, les tests de traction à la température ambiante ont été réalisés et les résultats sont récapitulés dans le Tableau 4.

Tableau 4: Résultats des propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PCL à 10, 20 et 30% en poids de PCL

Matériaux	Module de Y'oung (MPa)	Contrainte (MPa)	Allongement (%)
PET	2060 ± 50	40 ± 4	3,1 ± 0,2
PET/PCL 90/10	1900 ± 40	37 ± 1	2 ± 0,2
PET/PCL 80/20	1880 ± 20	34 ± 2	1 ± 0,3
PET/PCL 70/30	1820 ± 4	45,2 ± 0.5	80 ± 10

Comme attendu, le module d'Young des mélanges est inférieur à celui du PET seul. L'ajout de 10 et 20% en poids de la PCL provoque la fragilité du mélange, ce qui peut être validé par la réduction des contraintes par rapport à celle constatée pour le PET. On peut également voir que l'allongement à la rupture de ces deux matériaux est inférieur à celui du PET. Ceci peut s'expliquer par l'incompatibilité des polymères engendrant une mauvaise adhésion entre les phases et donc une fragilité du matériau. L'ajout de 30% en poids de PCL au PET modifie le mécanisme de rupture, avec un allongement amélioré (augmentation de 3,1 à 80%) et une contrainte améliorée par rapport au PET et à d'autres mélanges. Cela signifie qu'à 30% de PCL, on obtient une meilleure interface entre les deux polymères, comparée aux mélanges contenant 10 et 20% de PCL. Le module d'Young est de même ordre de grandeur pour les trois mélanges (environ 1860 MPa). On peut donc déduire que la composition 70/30 est la meilleure dans le cas des mélanges PET/PCL.

En tenant compte de ces résultats, nous avons choisi la composition 70/30 du mélange PET/PCL dans le but d'améliorer les propriétés à l'interface des deux constituants. Dans cette partie, nous avons choisi deux nanocharges de type Montmorillonites organo-modifiées commerciales : la Cloisite 30B et la Cloisite 15A notées C30B et le C15A, respectivement. Cette

deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de l'impact de ces deux types d'argile sur la morphologie et les propriétés du mélange PET/PCL de composition 70/30.

3.2 Étude des mélanges ternaires PET/PCL/MMT

3.2.1 Comportement rhéologique des nanocomposites à base de PET/PCL à 70/30

Afin d'étudier (i) le rôle des argiles (le type et le taux de chargement), (ii) l'état de comptabilisation et l'état de dispersion des nanocharges dans le mélange PET/PCL de composition 70/30, le changement structural a été évalué par des mesures de rhéologie dynamique. Dans ce but, les deux nanocharges (C30B ou le C15A) ont été introduites à 1, 2 et 3% en poids dans le mélange PET/PCL. La variation du module de stockage (G') en fonction de la fréquence du mélange PET/PCL et des nanocomposites à base de PET/PCL est représentée en Figure 39. Notons que les mesures rhéologiques qui seront représentées dans cette étude sont la moyenne de trois mesures et l'erreur moyenne ne dépasse pas 2%.

Comme le montre la Figure 39 (a et b), le module G' du mélange PET/PCL augmente en fonction de la fréquence et présente un comportement de type "pseudo liquide". La pente des courbes diminue avec l'introduction des nanocharges dans le mélange, ce qui traduit le changement de comportement des matériaux par rapport au mélange non chargé. De plus, il est clair que G' augmente considérablement, particulièrement aux basses fréquences, avec formation d'un plateau. Ces effets sont indépendants du type de charge et deviennent plus prononcés en augmentant le taux de charge dans le mélange, indiquant ainsi une augmentation des temps de relaxation et une transition d'un comportement pseudo-liquide à un comportement pseudo-solide⁷. Ce résultat peut être expliqué par la présence de fortes interactions particule-particule et la formation d'une structure d'un réseau tridimensionnelle, résultant de la dispersion/exfoliation des argiles dans le mélange. Les interactions particules-polymère et les effets d'orientation pourraient également contribuer à la bonne dispersion des argiles dans le mélange.

Des valeurs de module G' plus élevées ont été obtenues pour les matériaux chargés avec 3% en poids d'inorganique par rapport au mélange vierge et à d'autres nanocomposites. Un plateau bien net est apparu aux basses fréquences quand le taux de chargement dépasse

2% en poids, ce qui traduit la bonne dispersion de l'argile au sein du mélange. Il peut être remarqué que l'augmentation du module de stockage est plus prononcée dans le cas de nanocomposites PET/PCL/3C15A, indiquant que le niveau de compatibilisation est meilleur avec ce type d'argile. Cet état de fait est probablement lié à la bonne affinité de cette argile polaire et les constituants du mélange.

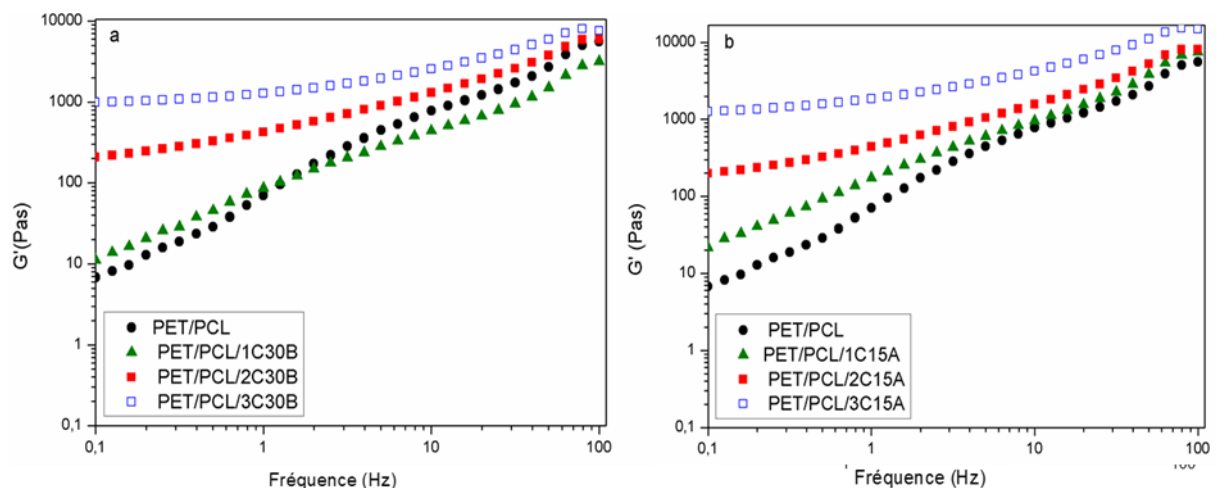


Figure 39: Module de stockage (G') de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1-3% en poids de C30B (a) et C15A (b).

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles qui relient les phénomènes de renforcement au degré de dispersion des charges dans les matrices polymères. Dans cette étude et pour compléter l'étude de renforcement rhéologique des nanocharges, le facteur de renforcement est représenté par le tracé de $G'_{(PET/PCL/MMT)}/G'_{(PET/PCL)}$ en fonction de la fréquence sur la Figure 40 pour la composition de 3% en poids d'inorganique. Comme on peut l'observer sur cette figure, les courbes suivent un comportement similaire indépendamment du type de charge. Cependant, on peut dire que le facteur de renfort de la C15A non polaire est plus élevé que celui de la C30B polaire, l'effet étant plus prononcé à des fréquences plus élevées. Ces résultats, similaires à ceux obtenus pour le PLA^{8,9}, suggèrent que le mécanisme de compatibilité dépend de manière significative de l'affinité entre la matrice et les nanocharges. Cependant, l'espace initial entre les galeries des Montmorillonites doit être également pris en compte¹⁰.

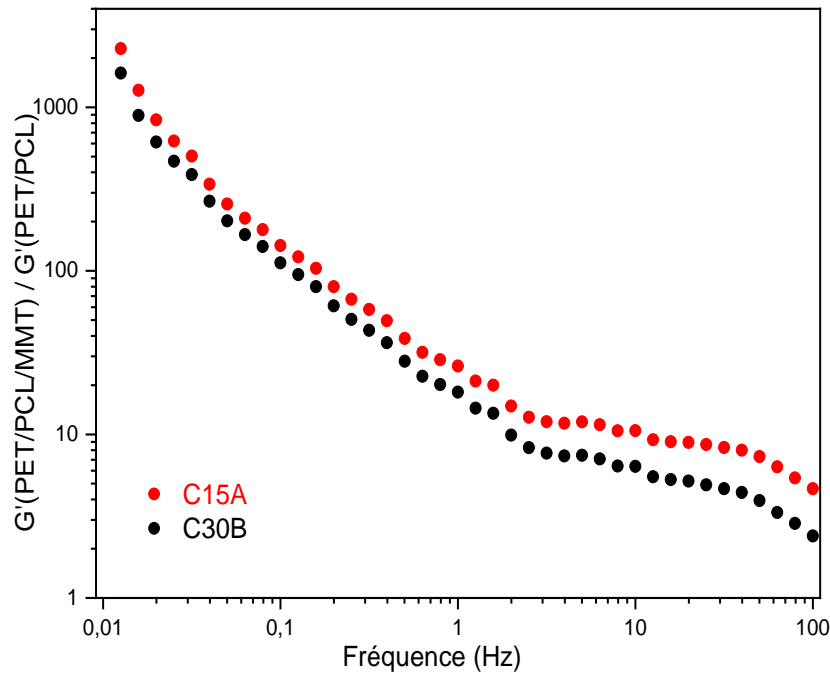


Figure 40: Effet de 3% en poids d'argile (C30B et C15A) sur le facteur de renforcement des nanocomposites.

La transition de phase (transition liquide-solide) qui signifie la formation d'un réseau percolant dans le mélange peut être mise en évidence par le tracé de la composante élastique G' en fonction de la composante visqueuse G'' appelé Cole-Cole modifié, une méthode utilisée pour étudier spécifiquement la compatibilité des mélanges de polymères¹¹. Si le mélange est compatible, la relation résultante montre une corrélation indépendante de la composition^{12,13}. La Figure 41 présente les tracés Cole-Cole (module) pour le mélange PET/PCL, PET/PCL/C30B (Figure 41.a) et PET/PCL/C15A (Figure 41.b). On observe que les courbes de PET/PCL en présence de 1% poids avec la C30B ou C15A ont la même pente que le mélange non chargé. La valeur de G' en fonction de G'' augmente significativement avec le contenu de la nanocharge. Ce changement de pente des courbes G' en fonction de G'' du mélange PET/PCL contenant 2 et 3% en poids des deux nanocharges indique un changement dans la microstructure des nanocomposites avec l'augmentation du taux de charge traduisant la présence d'interactions charge-matrice.

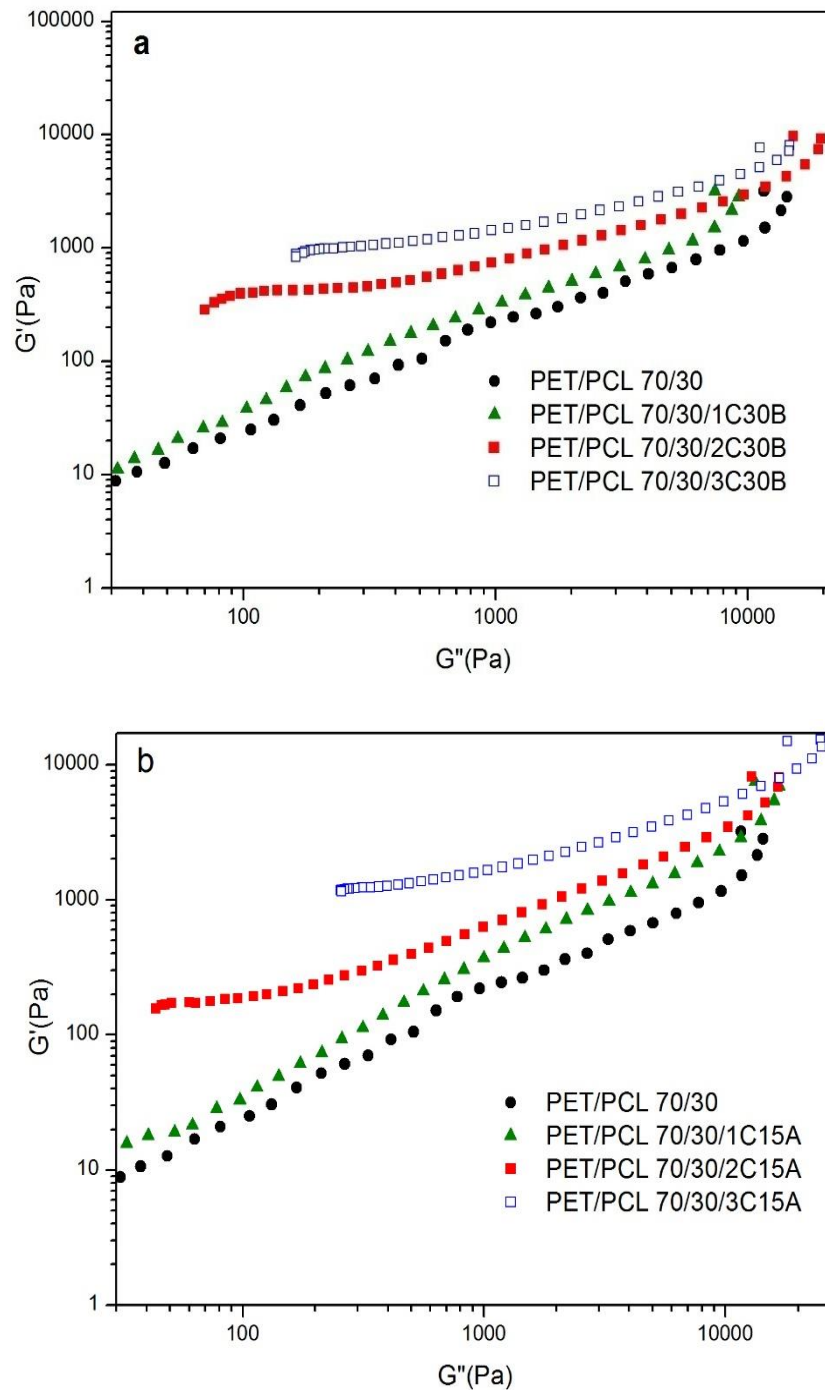


Figure 41: Représentation de Cole-Cole(G' en fonction de G'') pour les mélanges PET/PCL chargés avec C30B(a) et C15A(b) à 1, 2 et 3% en poids d'inorganique.

La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du mélange PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1, 2 et 3% en poids de C30B et C15A est représenté sur les Figure 42.a et 42.b, respectivement. La viscosité complexe du mélange PET/PCL présente un comportement newtonien à basse fréquence suivie d'un comportement rhéofluidifiant

détecté dans le domaine des hautes fréquences (supérieur à 10Hz). Ce comportement est typique des matériaux polymères.

L'incorporation des argiles commerciales (C30B et C15A) affectent de manière significative la viscosité complexe du mélange PET/PCL non miscible sur toute la plage de fréquences. La viscosité des nanocomposites est beaucoup plus élevée que celle du mélange PET/PCL en raison de la présence des fortes interactions dans les nanocomposites tel que les interactions charge-polymère et charge-charge. Sur la Figure 42, il est clair que la viscosité augmente en fonction de la teneur d'argile aux basses fréquences, provoquée par la déformation des chaînes polymères imposée par l'interaction des couches d'argile avec les chaînes polymères. La viscosité des nanocomposites étudiés diminue avec l'augmentation de la fréquence, indiquant un comportement non-newtonien et pseudo plastique¹⁴.

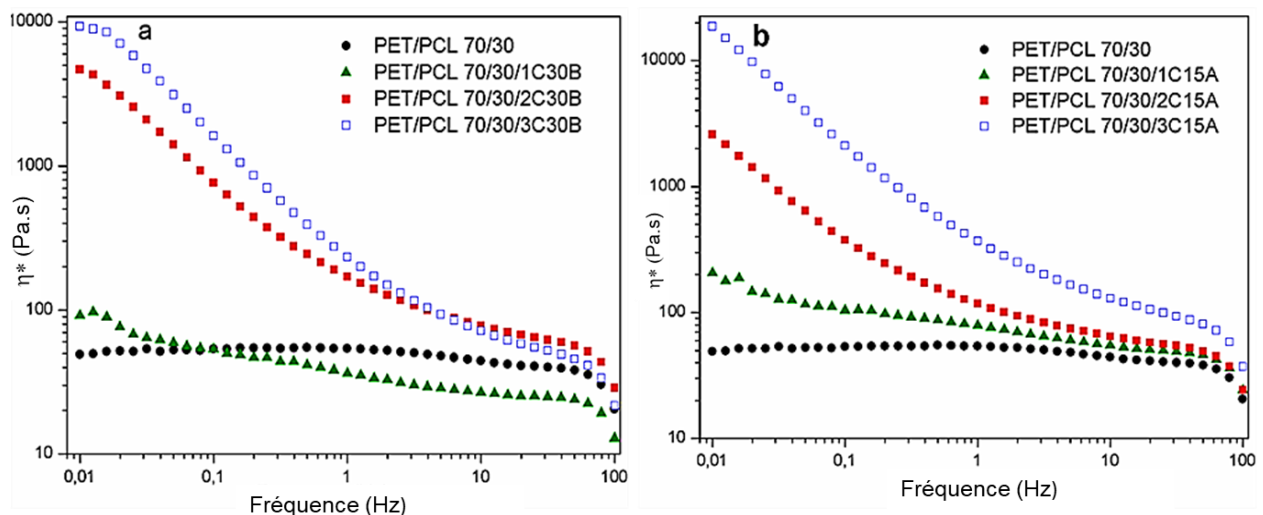


Figure 42: Evolution de la viscosité complexe de PET/PCL, des nanocomposites chargé avec C30B(a) et C15A(b).

Issaadi et al ont noté qu'une petite quantité d'argile (1% pds) agit comme un plastifiant et diminue donc la viscosité complexe du matériau. Le nanocomposite à faible teneur en charge possède une faible interaction charge-charge⁸. Cela peut résulter d'une rotation et d'une orientation plus libres des couches d'argile lorsqu'elles sont soumises à des forces de cisaillement.

Des informations supplémentaires sur le comportement de relaxation et son évolution avec le type et la teneur de charge ont été obtenues à partir des graphiques de Cole-Cole (viscosité), dans lesquels η'' en fonction η' sont indiquées comme une mesure des changements microstructuraux dans les mélanges de polymères. Comme cela est décrit dans la littérature, la forme de la courbe Cole-Cole de mélanges immiscibles présente deux arcs semi-circulaires tandis que les tracés des mélanges miscibles présentent une forme d'arc semi-circulaire unique et sera donc considérée comme une mesure de la compatibilité entre les composants mélangés^{14,15}. Cette conversion à la semi-circularité est considérée comme un changement d'un comportement d'élasticité en un comportement rhéologique solide^{14,15}.

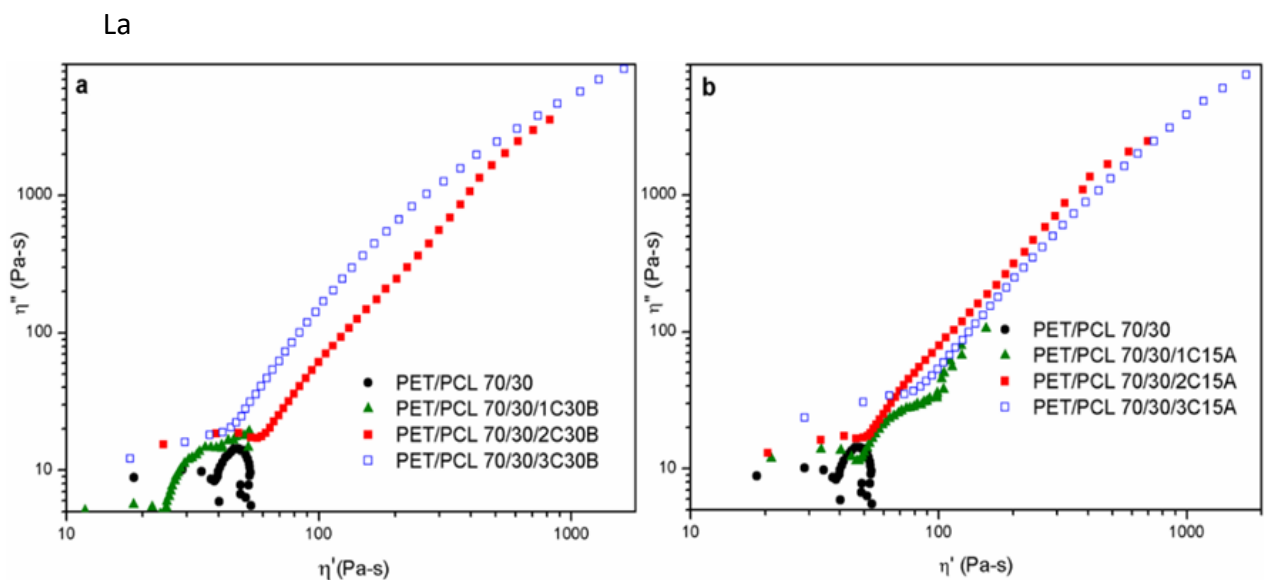


Figure 43 montre le tracé Cole-Cole du mélange PET/PCL et ses nanocomposites contenant la C30B(a) et la C15A(b) aux différents taux de chargement. Le mélange PET/PCL montre deux arcs semi-circulaires qui se chevauchent, et qui pourraient être attribués à un mécanisme de relaxation séparé des deux phases constituantes, confirmant ainsi la mauvaise compatibilité des constituants dans le mélange. Le nanocomposite PET/PCL chargé avec 1% en poids d'inorganique montre un même comportement que le mélange non chargé suivi d'une inflexion vers le haut plus prononcée pour les mélanges contenant 2 et 3% en poids de C30B ou C15A. Ces observations suggèrent un bon état de dispersion de l'argile (C30B ou C15A) au sein de la matrice PET/PCL accompagné d'une meilleure compatibilité entre les polyesters¹⁴. À 3% en poids, le tracé de Cole-Cole tend vers la linéarité aux hautes fréquences suggérant à

nouveau une amélioration de la miscibilité du mélange PET/PCL et la transition du comportement viscoélastique liquide à solide pour cette composition.

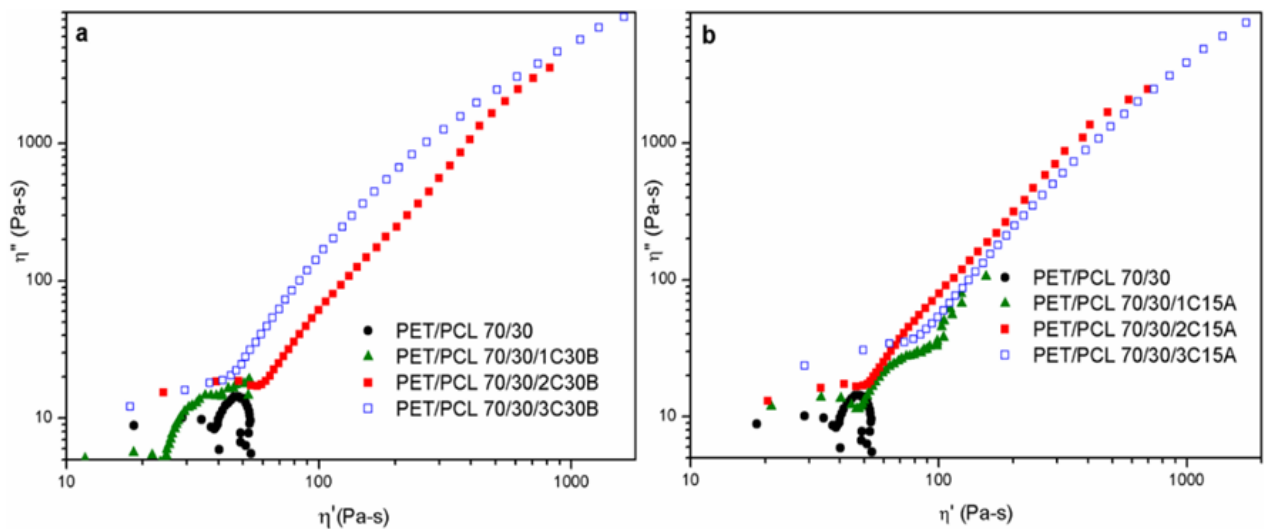


Figure 43: Cole-Cole plotte de mélange PET/PCL, de ses nanocomposites chargés avec C30B (a) et C15A (b).

Nous terminons la rhéologie en présentant les diagrammes de Van Gorp de l'angle de phase ($\delta = \tan^{-1}(G''/G')$) en fonction de la valeur absolue du module complexe ($|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$)¹⁶ Les courbes sont représentées sur la Figure 44. L'angle de phase a changé de manière significative avec l'incorporation des argiles Les tracés montrent que la $\tan\delta$ aux basses fréquences des mélanges PET/PCL et les nanocomposites chargés avec 1% en pds d'inorganique sont proches de 80°, ce qui indique un faible comportement présenté par un fluide viscoélastique¹⁷. En revanche, la $\tan\delta$ des nanocomposites chargés avec 2 et 3% pds d'inorganique change et une diminution significative aux basses fréquences a été observée à une valeur inférieure à 45° indiquant une transition "fluide-solide" dans le mélange nanocomposite PET/PCL¹⁸.

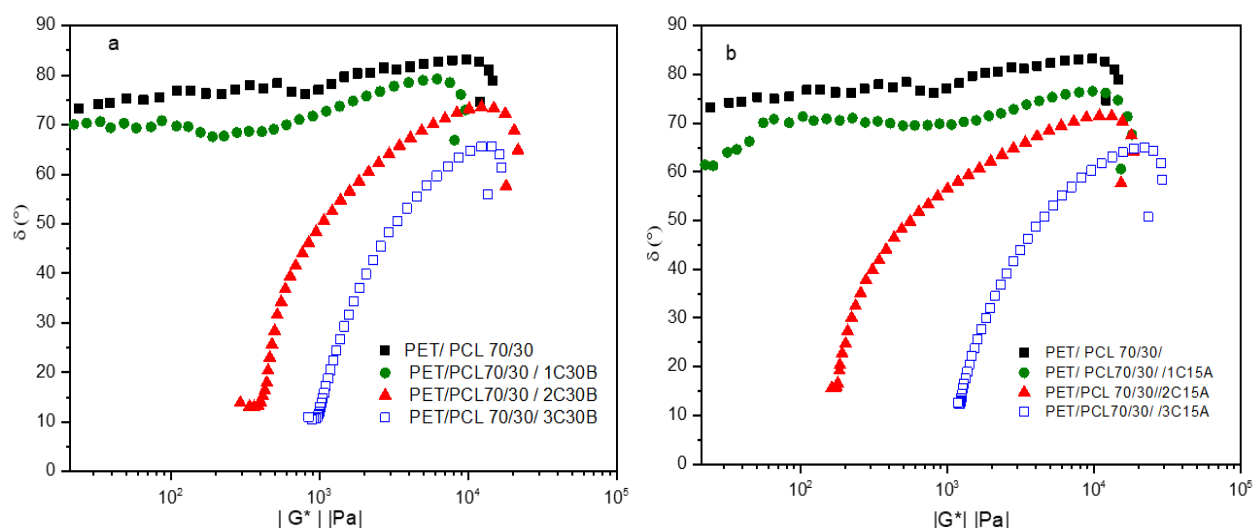


Figure 44: Phase angulaire (δ) en fonction de la valeur absolue du module complexe $|G^*|$ pour le mélange PET/PCL, les nanocomposites à base de C30B(a) et C15A(b).

Pour confirmer l'effet des argiles sur la miscibilité du mélange PET/PCL de composition 70/30, la morphologie de ce dernier et des mélanges PET/PCL contenant 3% en poids de charge a été observée par MEB (Figure 45) et microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 46).

3.2.2 Morphologie et la miscibilité des mélanges PET/PCL en présence de C30B et C15A

Afin de visualiser le rôle suggéré par la rhéologie des argiles sur la morphologie des mélanges, les surfaces cryo-fracturées du mélange PET/PCL et des composites PET/PCL/ argile (3% pds d'inorganique) ont été caractérisées par MEB (Figure 45). La morphologie des nanocomposites a été identifiée après une dissolution sélective de la phase PCL. La mesure a été effectuée après l'extraction de la PCL sur la surface cryo-fracturée. En accord avec la littérature^{11,20}, l'image MEB du mélange PET/PCL montre des cavités résultant de l'extraction de la phase PCL, confirmant ainsi l'immiscibilité des deux phases dans le mélange.

Ces cavités sont devenues plus petites avec l'ajout de la C30B et C15A. Les Figure 45 (b, c), montrent un changement de morphologie en une seule phase continue traduisant l'amélioration de la miscibilité des deux phases. On peut également conclure que les cavités sont plus petites et beaucoup moins nombreuses en présence de la C15A dans le mélange, ce qui peut être dû à une forte comptabilisation de cette nanocharge pour le mélange PET/PCL confirmant ainsi les résultats de la rhéologie présentés en Figure 40.

Les changements observés dans la morphologie des mélanges peuvent s'expliquer par (i) une augmentation de la viscosité du mélange via la formation d'un réseau entre les feuillets d'argile (le stress lié est subi par les particules dispersées) et/ou (ii) localisation de la charge à l'interface de PET/PCL (rôle d'un vrai compatibilisant)²¹. De plus, selon la Figure 46, l'effet est plus prononcé pour la C15A par rapport à la C30B, ce qui pourrait être attribué à i) l'espacement très élevé entre les couches du C15A, et / ou ii) la concentration élevée du tensioactif dans le C15A²². L'affinité importante de la C30B pour le PET a été étudiée par *Kim et al*²³ et l'ont attribué à l'affinité entre les groupes hydroxyles de l'ammonium quaternaire de la C30B et les groupes polaires de PET. Les changements observés dans la morphologie du mélange PET/PCL (Figure 45) lors de l'ajout d'argile pourraient alors s'expliquer par la formation d'une nouvelle interface à laquelle les interactions interfaciales entre les deux polymères sont assurées par la présence d'argile. De plus, les interactions semblent être modulées par la nature d'argile et la C15A semble créer une interface plus compatible par rapport à la C30B.

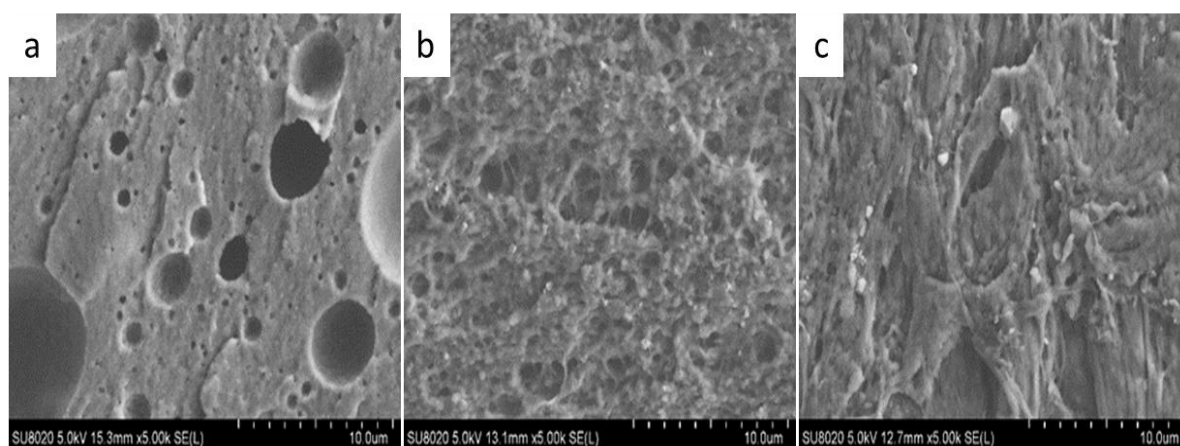


Figure 45: Clichés MEB de mélanges PET/PCL (a), des nanocomposites PET/PCL/3C30B (b) et PET/PCL/3C15A (c).

Pour mieux comprendre les changements observés dans la morphologie des mélanges, la localisation de deux types d'argile C30B et C15A dans les mélanges PET/PCL a été étudiée par MET. Les images obtenues à partir des coupes microtomes des échantillons de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 3% en poids d'inorganique avec la C30B et C15A sont représentées sur la Figure 46. Le mélange PET/PCL non chargé présente deux phases distinctes, une phase gris-foncé et une autre blanche, clairement visibles dans les images MET (Figure 46.a), attribuées à la phase PET et PCL respectivement. Des effets similaires ont été

déjà observé dans la littérature pour le mélange PCL/ poly (éthylène oxyde)⁷. D'un autre côté, il est connu qu'à faible grossissement ($\times 5000$), le contraste en MET est déterminé par la capacité d'absorption d'électrons de chaque composant, qui est directement liée à la densité, à la cristallinité et la structure chimique³⁰. Considérant la densité et la cristallinité élevées du PET ($\chi = 20\%$ du SI, $\rho = 1,38\text{ g/cm}^3$) par rapport au PCL ($\chi = 5\%$ du SI, $\rho = 1,145\text{ g/cm}^3$)²⁴, ainsi que les structures aromatiques qui absorbent mieux les électrons que les structures aliphatiques, il semble probable que la phase la plus sombre puisse être attribuée au PET et la plus claire à la PCL (Figure 46.a).

Les clichés des mélanges contenant les argiles C30B et C15A sont représentés en Figure 46.b et 46.c respectivement. On constate que l'argile C30B se trouve majoritairement dans la phase PET et une partie à l'interface tandis que la C15A se trouve totalement à l'interface. L'affinité la plus forte de C30B envers le PET pourrait être attribuée à la présence de deux groupes hydroxyles dans la structure de l'ammonium quaternaire de cette argile et à leurs interactions spécifiques avec les groupes carbonyle du PET²⁵. Cependant, la cinétique doit également être prise en compte dans la localisation²⁶. La migration de la nanocharge à l'interface peut également être liée à des effets thermodynamiques^{27,28}. La localisation des nanofeuillets de la C15A à l'interface du mélange renforce l'adhésion interfaciale et apporte ainsi une meilleure compatibilité au mélange PET/PCL.

Afin de confirmer les observations MET, des prédictions théoriques à partir des propriétés de surface ont été étudiées²⁹.

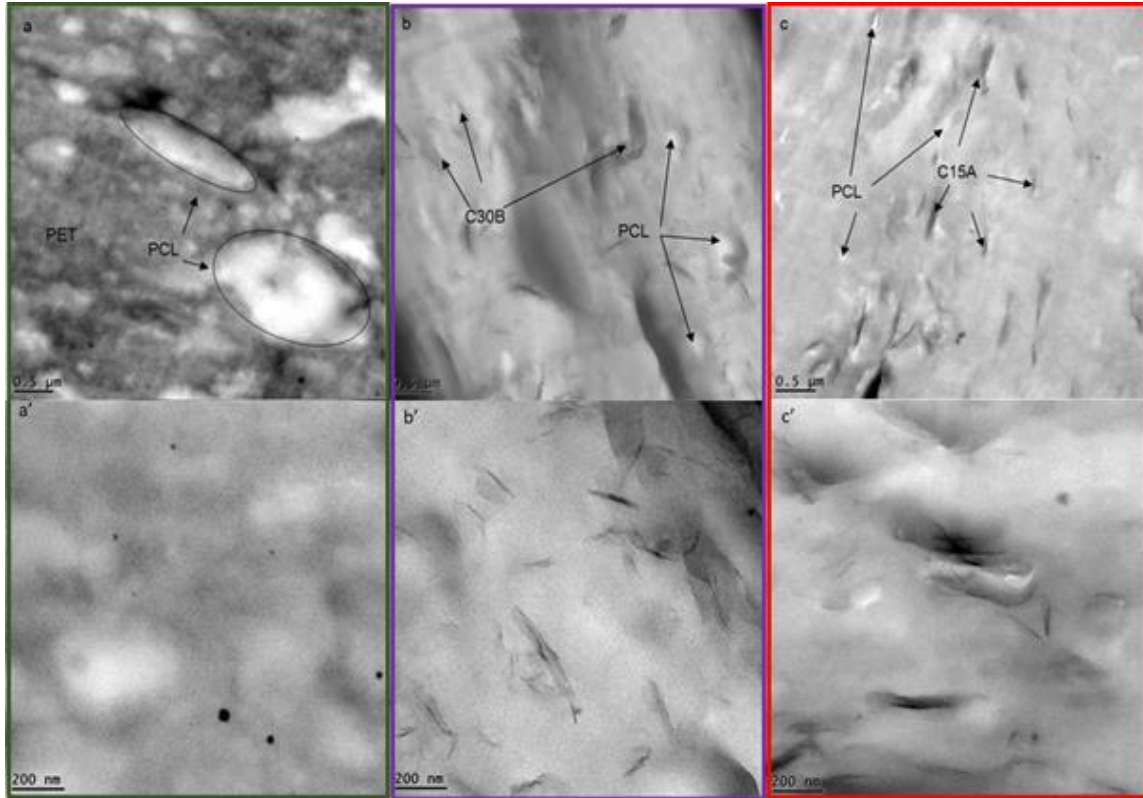


Figure 46: Clichés MET du PET/PCL (a, a'), PET/PCL3C30B (b, b') et PET/PCL/3C15A (c, c') à différents grossissements (x 6300 (a-c) et x10200(a'-c')).

En effet, la localisation des deux nanocharges utilisées dans cette partie dans les mélanges de polymères peut être prédite en utilisant les tensions interfaciales des différents composants. En utilisant l'équation de Young, il est possible de prédire cette localisation en estimant le paramètre de mouillabilité ω_a ²⁹ définis selon l'équation 1.

$$\omega_a = \frac{\gamma_{(filler-PCL)} - \gamma_{(filler-PET)}}{\gamma_{(PET-PCL)}} \quad (1)$$

Où $\lambda_{(filler-PCL)}$, $\lambda_{(filler-PET)}$ and $\lambda_{(PET-PCL)}$ sont les énergies interfaciales entre la PCL et la charge, la charge et le PET et entre le PET et PCL, respectivement.

- Si $\omega_a > 1$, l'argile sera préférentiellement située dans la phase PET.
- Si $-1 < \omega_a < 1$, la nanocharge sera préférentiellement située à l'interface entre la matrice et la phase dispersée.
- Si $\omega_a < -1$, la charge sera située dans la phase dispersée (phase PCL).

Chapitre 3: Impact des argiles organiques sur la morphologie des phases et leurs efficacités à compatibiliser le mélange immiscible PET/PCL

Les énergies de surface du PET³⁰, PCL³¹ et des nanocharges C30B³² et C15A³³ ont été extrapolées³⁴ à la température de mise en œuvre (260 °C) en utilisant l'équation (2) et (3). Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 5.

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \left(\frac{11}{9}\right) * \left(\frac{\gamma_0}{T_c}\right) * \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{9}} \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9} \quad (3)$$

Où γ_0 est la tension superficielle à 0 K, T_c est la température critique obtenue par *Lewin et al*³⁵ qui est très recommandé. Et T est la température du mélange à l'état fondu des polymères (K).

Tableau 5: Tension de surface du PET, de la PCL et des nanocharges

Matériaux	γ (mN m ⁻¹)	γ^d (mN m ⁻¹)	γ^p (mN m ⁻¹)
PET	29.0	22.6	6.5
PCL	31.7	25.5	6.2
C30B	24.3	17.4	6.9
C15A	22.9	21.1	1.7

Les énergies interfaciales entre les polymères et les argiles ont été calculées en utilisant une approche géométrique²⁹ représentée par l'équation (4):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \times \left[\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \times \gamma_2^p} \right] \quad (4)$$

Où,

γ_1, γ_2 sont les énergies de surface du composant 1 et 2 respectivement;

γ_1^d, γ_2^d sont les énergies de surface dispersive du composant 1 et 2;

γ_1^p, γ_2^p sont les énergies de surface polaire du composant 1 et 2.

Chapitre 3: Impact des argiles organiques sur la morphologie des phases et leurs efficacités à compatibiliser le mélange immiscible PET/PCL

Les paramètres de mouillabilité ont finalement été déterminés en utilisant l'équation (4) et sont présentés dans le Tableau 6.

Dans le cas du nanocomposite PET/PCL/C30B, le paramètre de mouillabilité est supérieur à 1 ($\omega_a > 1$) et cela indique que la C30B se trouve dans la phase PET. Ce résultat était attendu en raison de la nature plus polaire du PET par rapport au PCL.

Le paramètre de mouillabilité de PET/PCL/C15A est compris entre -1 et +1 ($-1 < \omega_a < +1$), cela indique que la C15A est localisée à l'interface entre le PET et la phase dispersée PCL.

Tableau 6: Tensions interfaciales et les paramètres de mouillabilité évalués à 260°C

Energie Interfaciale et coefficient de mouillabilité (ω_a)	Approche géométrique
$\gamma_{\text{PET-PCL}}$ (mNm ⁻¹)	0.2
$\gamma_{\text{C30b-PET}}$ (mNm ⁻¹)	0.72
$\gamma_{\text{C30b-PCL}}$ (mNm ⁻¹)	1.66
ω_a Prédiction	4.7 Phase PET
$\gamma_{\text{C15A-PET}}$ (mNm ⁻¹)	2.71
$\gamma_{\text{C15A-PCL}}$ (mNm ⁻¹)	2.89
ω_a Prédiction	0.9 Interface

On peut noter que les images MET ont également montré l'absence de gros agrégats d'argile (Figure 46. b, b' et c, c') et qu'un degré élevé d'intercalation/exfoliation soient possibles.

Le niveau d'intercalation et d'exfoliation des argiles organomodifiées dans le mélange PET/PCL a été étudié en utilisant la diffraction des rayons X à grand angle (DRX). Les diagrammes de diffraction des rayons X dans la plage d'angle 2θ comprise entre 2 et 6°, des deux argiles et les nanocomposites à différentes compositions sont présentés dans la Figure 47. La position du pic caractéristique de la C30B et C15A, sont identifiés à $2\theta = 4,81^\circ$ et $2,78^\circ$, correspondant à une distance interlamellaire d égale à 1,81 nm et 3,17 nm, respectivement. Concernant le nanocomposite chargé avec la C30B, l'incorporation d'argile dans le mélange

PET/PCL à 1% en poids permet d'augmenter la distance interlamellaire d_{001} de 1,81 à 3,06 nm et cette dernière n'est pas affectée en augmentant le taux de charge dans le mélange (Figure 47.a).

Cette observation peut être attribuée à la masse molaire élevée des chaînes polymères qui ont favorisé la délamination de l'argile dans la matrice polymère, donnant lieu à la formation de nanocomposites intercalés^{36,37}. De plus, l'intensité du pic de diffraction 001 augmente avec l'augmentation de la charge de C30B, indiquant un domaine de périodicité plus étendu³⁷. L'espacement d entre les couches de la C15A n'a pas changé après le mélange à l'état fondu des formulations PET/ PCL contenant 1, 2 et 3% en poids de la charge (Figure 47.b). Cependant, cela ne traduit pas que l'intercalation n'a pas eu lieu. La C15A possède des larges galeries, pour cette raison les chaînes polymères pourraient s'intercaler entre les couches de cette nanocharge³³. Pour les deux types de nanocomposites, les petits pics à $2\theta = 5,47^\circ$ sont liés au plan 002 des couches de silicate dispersées dans la matrice³⁷.

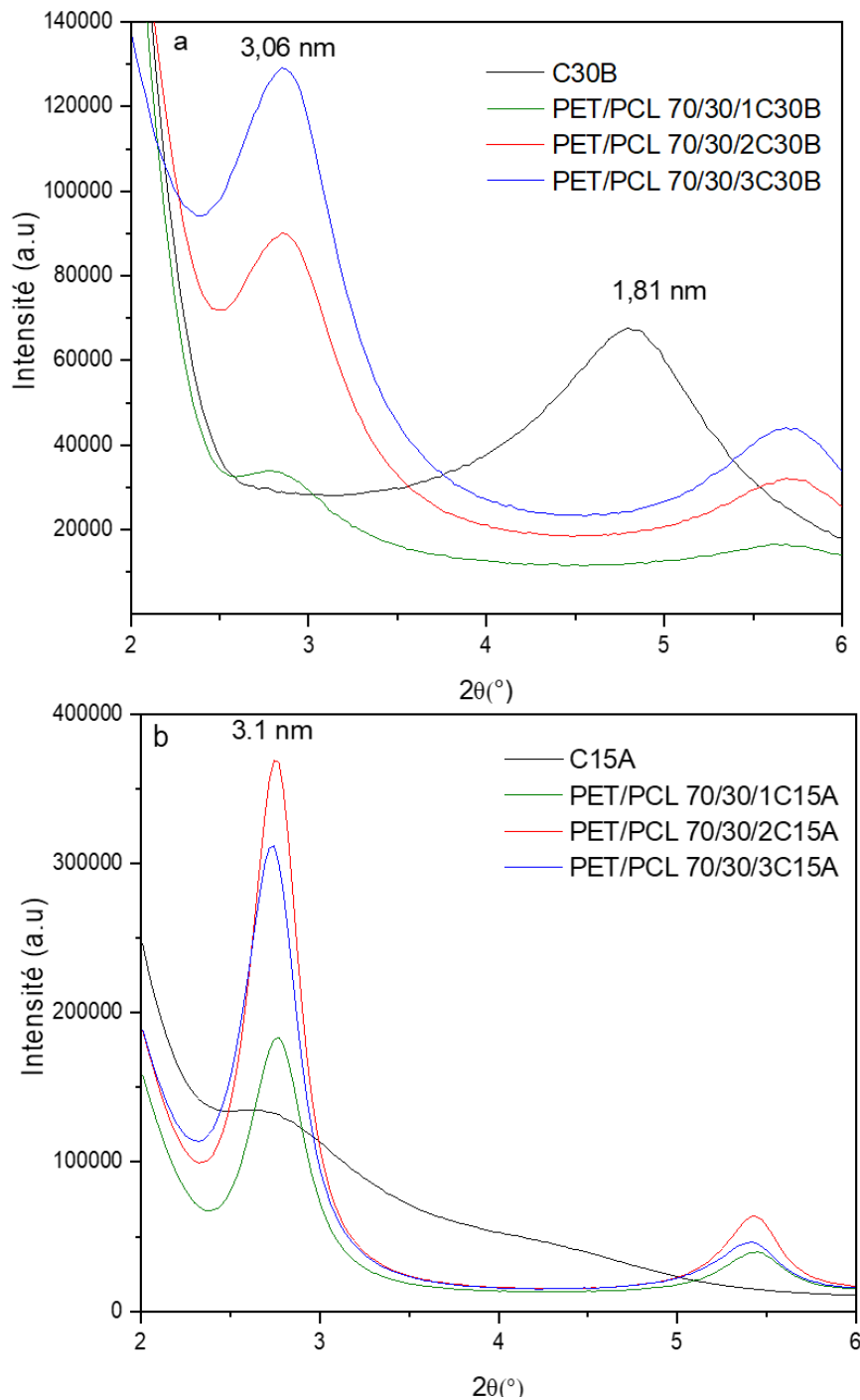


Figure 47: Diagrammes de diffraction des rayons X, de C30B, PET/PCL/C30B (a) et C15A, PET/PCL/C15A (b).

Comme la morphologie du mélange et la localisation de la charge influencent les propriétés des matériaux, la DSC des nanocomposites PET/PCL/argile ont été étudiées pour voir l'influence de la localisation et la dispersion sur la cristallinité de PET et PCL dans le mélange.

3.2.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des mélanges préparés et de leurs nanocomposites ont été caractérisées par l'instrument DSC (TA Q2000). La Figure 48 (a et b) montrent les courbes DSC de la deuxième chauffe pour le PET/PCL et les mélanges chargés avec C30B et C15A. La température de fusion (T_m) et le degré de cristallisation du PET et de la PCL dans le mélange et ses nanocomposites sont repris dans le Tableau 7.

Deux pics exothermiques associés à la température de fusion du PET ($\sim 244^\circ\text{C}$) et de la PCL ($\sim 55^\circ\text{C}$) sont observés dans le mélange PET/PCL, indiquant la formation cristalline avec différentes épaisseurs lamellaires. Plusieurs recherches ont mis en évidence le rôle des nanoargiles sur le comportement de cristallisation des nanocomposites. On peut donc déduire que dernières peuvent agir comme agent nucléant³⁸, inhibiteurs de cristallisation^{39,40}, ou peuvent légèrement influencer la cristallisation des polymères⁴¹, selon la nature des polymères, du mode de préparation, la quantité des nanocharges ajoutées et des conditions de cristallisation⁴².

Dans notre cas, les résultats DSC indiquent clairement que la présence de C30B et C15A diminue légèrement la capacité de cristallisation de la matrice PET, de 29% dans le mélange PET/PCL à 26% ou 24% avec PET/PCL/3C30B et PET/PCL/3C15A; respectivement, cela a été expliqué par d'autres chercheurs, que les nanocharges diminuent considérablement la nucléation des systèmes de haut poids moléculaire^{43,44}. La capacité de cristallisation de la phase PCL a été augmentée de manière significative, comme on peut le constater dans le Tableau 7, de 13% dans le mélange PET/PCL à 35% ou 32% dans le PET/PCL/3C30B et PET/PCL/3C15A, respectivement. En ce qui concerne les résultats et les discussions de la partie morphologique dans cette partie, ce comportement de cristallisation de la phase PCL dans les nanocomposites PET/PCL/argile peut être attribué aux effets des nanoargiles sur le changement de la morphologie/effets interfaciaux. Dans cette partie, sur les images MET (voir la Figure 46 (a-c)), aucune présence de nanoargiles n'est détectée dans la phase PCL et malgré cela une augmentation de la cristallinité de PCL a été observée. Cette observation a été discutée par *Kratochvil et al*, ils ont préparé à l'état fondu le mélange époxy/PCL/nanoargiles, aucun effet nucléant ne peut être produit mais le changement de morphologie a engendré

une augmentation de la cristallinité de PCL. Dans le mélange PET/PCL, le changement de morphologie nodulaire à co-continue dans le nanocomposite PET/PCL/3C15A induit un effet sur le taux de cristallisation de la phase PCL⁴⁵.

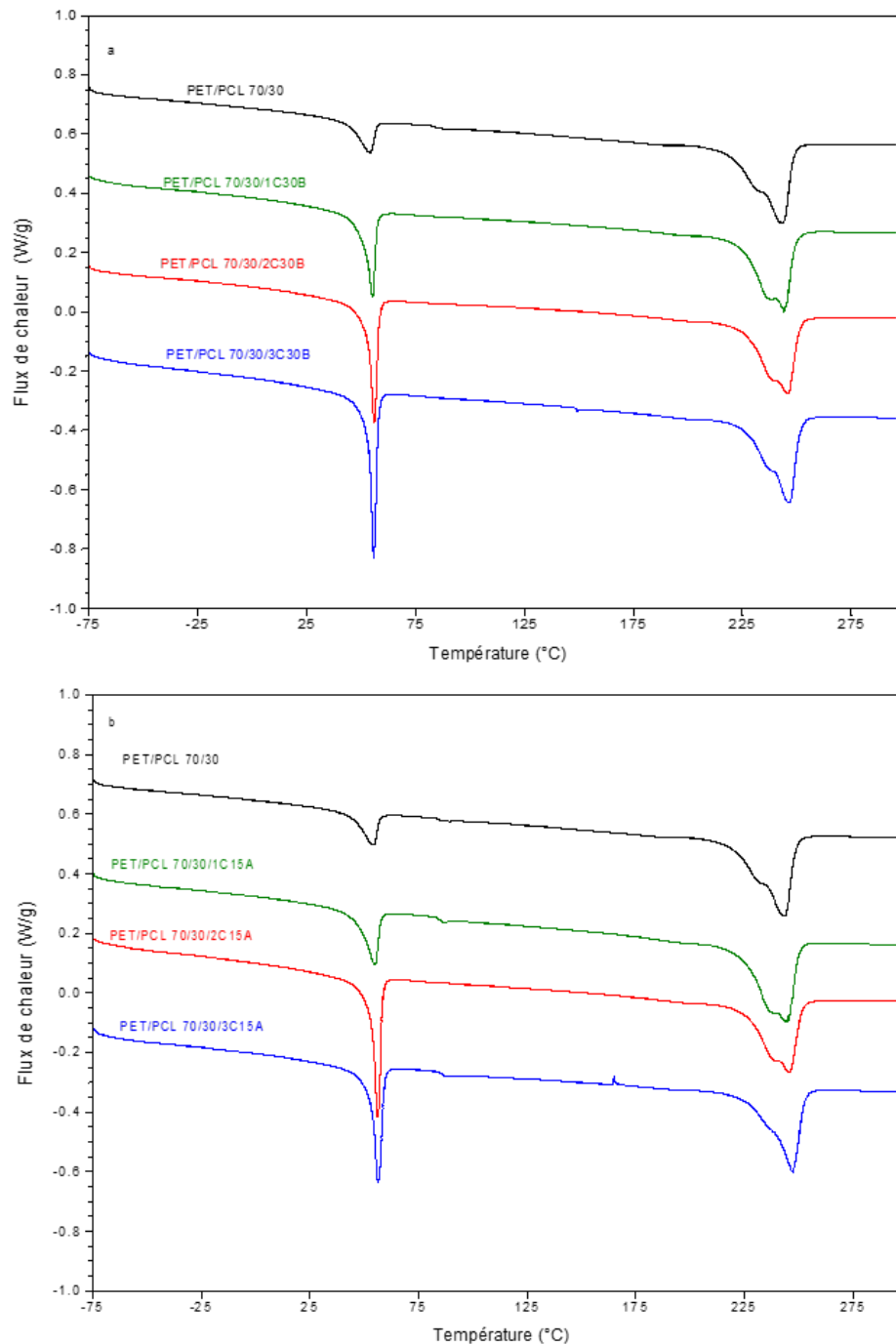


Figure 48: Courbes DSC du PET/PCL, des nanocomposites PET/PCL/C30B (a), PET/PCL/C15A (b) (2^{ème} chauffe, 10°C/min).

Tableau7: Paramètres thermiques obtenus à partir de DSC de PET/PCL et les nanocomposites à base de PET/PCL (les valeurs ont été rapportés à leurs fractions massiques réelles au sein des mélanges)

Matériaux	T _m (°C)		χ_c (%)	
	PET	PCL	PET	PCL
PET/PCL	244	54	29	13
PET/PCL/1C30B	244	55	27	25
PET/PCL/2C30B	246	56	26	30
PET/PCL/3C30B	246	56	26	35
PET/PCL/1C15A	245	55	30	22
PET/PCL/2C15A	246	56	25	34
PET/PCL/3C15A	247	56	24	32

Afin d'étudier l'influence de ce changement de cristallisation sur les propriétés mécaniques des matériaux élaborés, nous avons effectué des tests de traction.

3.2.4 Les propriétés mécaniques obtenues par traction

Les propriétés mécaniques des mélanges de polymères dépendent de plusieurs facteurs, tels que la composition et la compatibilité des composants, l'incorporation de nanoparticules, la morphologie et la microstructure des mélanges⁴⁶.

Le Tableau 8 montre les propriétés en traction (module de Young (MPa), contrainte à la rupture (MPa) et allongement à la rupture (%)) du mélange PET/PCL non chargé et des nanocomposites PET/PCL/argile.

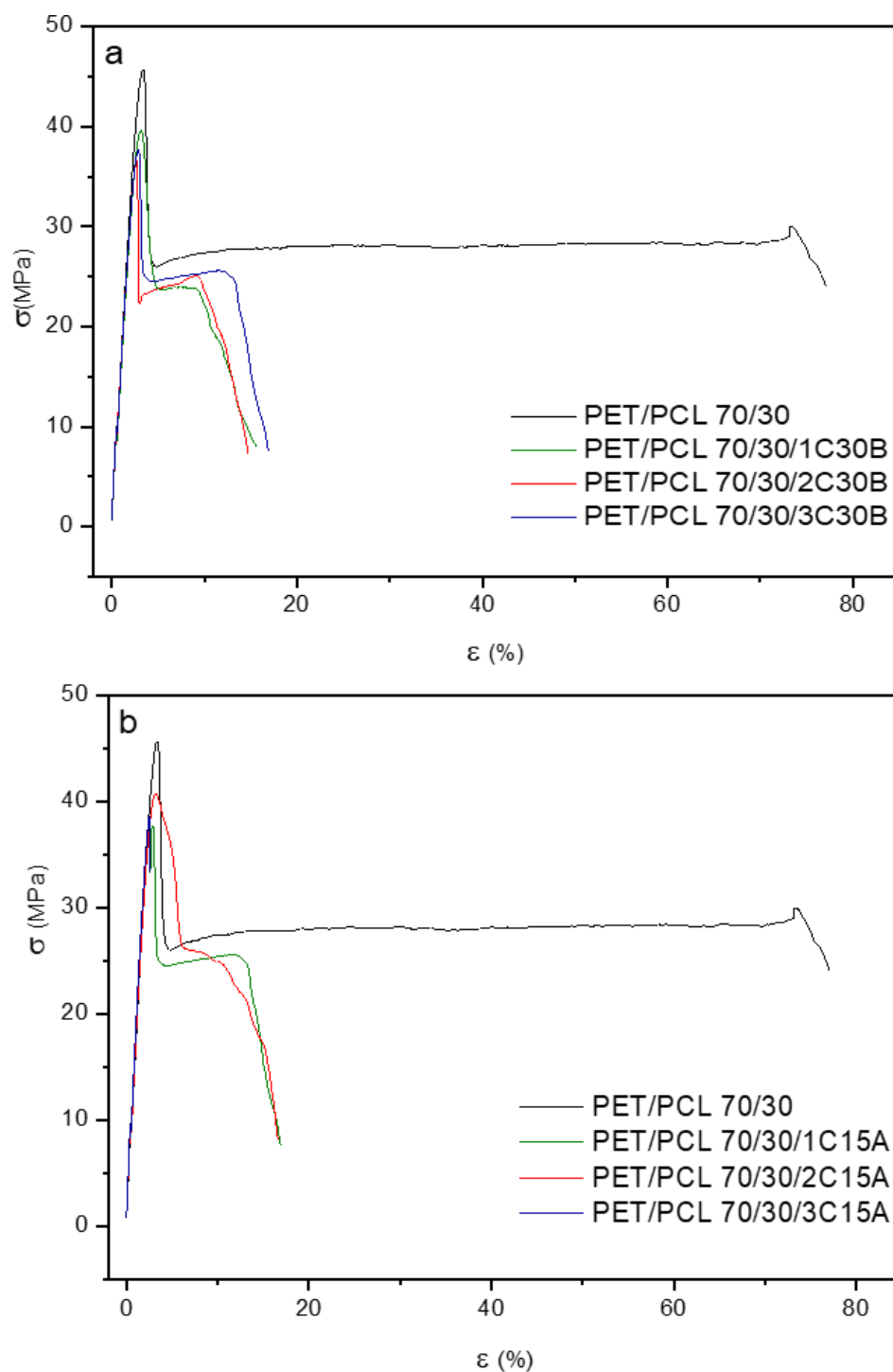


Figure 49: Courbes des tests de traction “contraintes en fonction de l’allongement” de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1-3% en poids d’argile.

Tableau 8: Résultats des propriétés mécaniques en traction pour le PET/PCL et les nanocomposites chargés avec 1-3% en poids d'argile

Matériaux	Module d'Young (MPa)	Contrainte (MPa)	Allongement (%)
PET/PCL	1820 ± 4	45.2 ± 0.5	80 ± 10
PET/PCL/1C30B	1866 ± 40	37.7 ± 8	12.9 ± 4
PET/PCL/2C30B	1871 ± 40	40 ± 0.8	15.3 ± 7
PET/PCL/3C30B	1884 ± 36	35 ± 2	17.3 ± 1
PET/PCL/1C15A	1943 ± 74	36 ± 6	15 ± 1
PET/PCL/2C15A	1991 ± 40	36 ± 0.5	12.8 ± 7
PET/PCL/3C15A	2178 ± 50	35.7 ± 1	2.7 ± 0.4

Il apparaît clairement que l'introduction de la C30B dans le PET/PCL n'influence pas le module de Young du matériau, tout en réduisant en quelque sorte la contrainte à la rupture et plus sensiblement l'allongement à la rupture (Figure 49.a). De plus les effets ne semblent pas être affectés par la charge. Ces observations pourraient s'expliquer par la localisation de la C30B dans la phase PET (comme le montrent les images MET Figure 46 (b, b') et les calculs théoriques), l'exfoliation/intercalation de cette argile dans la phase PET a formé un réseau tridimensionnel, qui a rigidifié le système. Les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle de l'ammonium quaternaire de l'argile et les groupes carbonyle de la phase PET peuvent être un argument principal de cette localisation et de l'affinité de C30B envers la phase PET^{47,48}.

L'incorporation de C15A affecte également les propriétés mécaniques du mélange PET/PCL, et ses effets sur ce dernier sont différents de ceux de C30B. En effet, l'incorporation de la C15A dans le PET/PCL entraîne une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture, avec la réduction attendue de l'allongement à la rupture (Tableau 8, Figure 49. b). Ces effets deviennent plus prononcés lorsque la teneur en C15A augmente dans le mélange, et surtout avec une teneur de 3% en poids de C15A où les propriétés du PET pur sont plus ou moins récupérées. Les résultats obtenus ici peuvent s'expliquer par la localisation de C15 à l'interface de PET/PCL, et la stabilité thermique de cette argile⁴⁹.

Pour résumer, selon les images MEB présentées dans cette étude, il est clair que l'argile organique a amélioré l'adhésion à l'interface, traduit par une diminution de la taille des domaines de la PCL dans les nanocomposites ternaires. Cet effet de comptabilisation est validé avec l'obtention des nanocomposites plus rigides que le mélange non chargé (valeur du module d'Young plus élevée). Cependant, l'impact de ce premier niveau de comptabilisation n'est pas suffisant pour compenser l'effet négatif des argiles organiques sur la contrainte et l'allongement à la rupture et les matériaux finaux ont perdu une partie de leur flexibilité.

3.2.5 Propriétés barrières au CO₂

L'ajout de renforts inorganiques dans les matrices polymères ou les mélanges de polymères a un effet significatif sur les propriétés de perméabilité aux gaz comme par exemple au CO₂.

Les perméabilités au dioxyde de carbone du PCL, du PET, du mélange PET/PCL et des nanocomposites PET/PCL/argiles contenant 1, 2 et 3% en poids de charge sont caractérisées à température ambiante et résumées dans Figure 50.

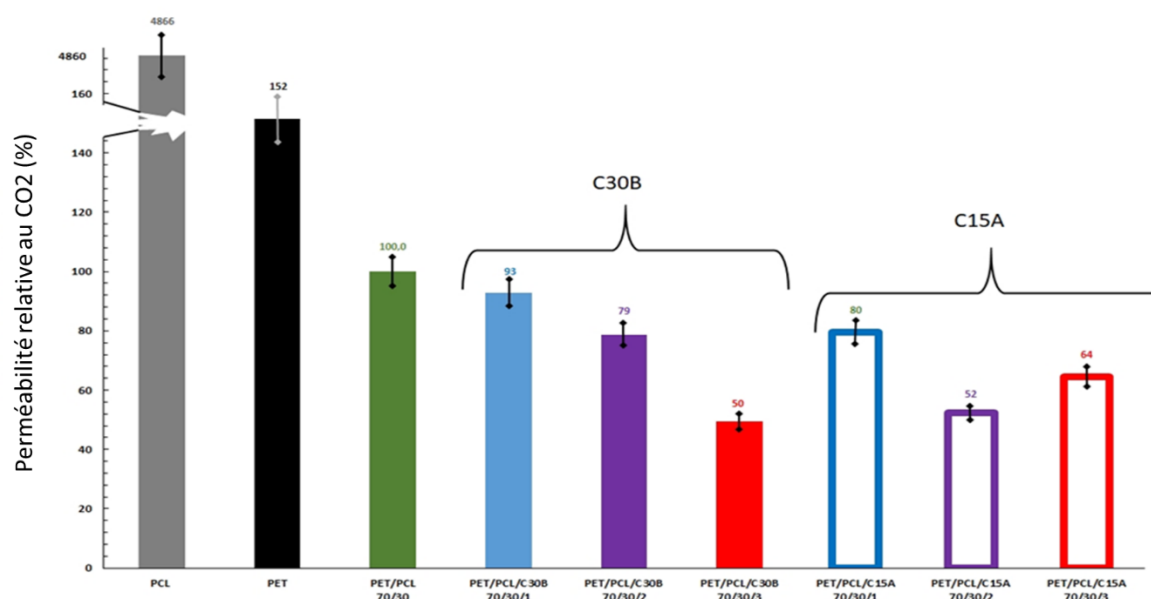


Figure 50: Perméabilité relative au CO₂ de PCL, PET, PET/PCL et des nanocomposites chargés avec 1-3% d'argile.

L'objectif principal de la stratégie des mélanges PET/PCL est d'améliorer les propriétés mécaniques des emballages en PET tout en préservant ou améliorant la perméabilité au CO₂. Donc les perméabilités relatives au CO₂ par rapport au PET ont été représentées dans la Figure

50. L'échantillon PCL présente une perméabilité au CO₂ plus élevée, elle est 60 fois plus élevée que celle du PET pur. Le mélange PET/PCL (70/30) présente des propriétés barrières au CO₂ améliorées, soit -44% de perméabilité par rapport au PET. L'étude morphologique (Figure 45.a) suggère déjà que deux phases distinctes avec une morphologie nodulaire bien dispersée (car les cavités proviennent de l'extraction de la PCL) sont obtenues avec le mélange PET/PCL (70/30). Sur cette base, l'effet positif sur les propriétés barrières au CO₂ pourrait être attribué au chemin plus tortueux entre la phase la plus perméable (PCL) et la phase la moins perméable (PET) dans le mélange incompatible⁵⁰.

En présence de C30B et C15A dans le mélange, on constate que la perméabilité relative au CO₂ du mélange PET/PCL a diminué, ce qui indique une amélioration des propriétés barrières au CO₂. En général, avec l'augmentation du taux de nanocharges, les propriétés barrières sont améliorées, comme le montre la Figure 50. L'explication de l'amélioration de ces propriétés barrières peuvent être dues à la cristallinité, ou à l'effet nucléant des nanocharges⁵¹⁻⁵³. Plus précisément, la perméabilité relative du mélange PET/PCL a diminué dans les nanocomposites à 1 et 2% en poids de C30B; cette diminution est de l'ordre de 7% et 21% par rapport au mélange PET/PCL respectivement, tandis que dans les mélanges contenant les mêmes compositions de C15A, la perméabilité a montré une baisse d'environ 20% et 48% respectivement. Ces résultats sont probablement dus à la bonne dispersion/intercalation de ces nanoargiles à l'interface (C15A) et dans la phase PET (C30B)⁵⁴. Dans le cas du nanocomposite contenant 3% en poids de C30B, la perméabilité relative au CO₂ a diminué de 50%, tandis que celle du nanocomposite avec 3% en poids de C15A n'a diminué que de 35% par rapport au mélange PET/PCL. Il est important de souligner que ces résultats de perméabilité doivent également être, au moins en partie, attribués aux effets des nanoargiles sur la morphologie qui ont conduit à la cristallisation accrue de la phase PCL dans le nanocomposite⁴⁴ (voir le Tableau7).

L'ajout de 3% en poids de C30B a démontré la meilleure amélioration des propriétés barrières par rapport à toutes les autres formulations. Cela peut être expliqué par les effets des microstructures des nanocomposites⁵¹⁻⁵³ (Figure 46.b), et le taux de cristallinité plus élevé de la PCL (35%) et enfin à la morphologie co-continue du mélange, alors que la perméabilité au CO₂ en présence de 3% en poids de C15A peut probablement être attribuée à un effet opposé entre; i) une solubilité plus élevée de CO₂ due à la présence de tactoïdes ou de

structures intercalées^{41,42,45}, et (ii) un taux de cristallisation toujours élevé (32%) mais avec une morphologie co-continue différente (voir le Tableau 7 et Figure 46).

3.3 Conclusions du chapitre

Dans cette partie, nous avons préparé des mélanges à plusieurs compositions de PET/PCL et la composition de 70/30 de PET/PCL a été choisie car cette composition a présenté un allongement élevé et une meilleure morphologie. Des nanocomposites PET/PCL comprenant 1-3 % en poids de deux argiles commerciales (C30B et C15A) avec des propriétés optimisées.

L'ajout des Cloisites dans le mélange a également eu une influence intéressante sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites, en particulier à basse fréquence où les nanocomposites sont passés du comportement liquide à un comportement solide pour une teneur en argile de 1 à 3% en poids, ce qui indique une meilleure distribution des argiles dans le mélange. Les clichés MEB ont montré que l'amélioration de la morphologie des mélanges a été obtenue avec 3% en poids d'inorganique et une transition d'une morphologie nodulaire à la morphologie co-continue. Les calculs théoriques et les images MET ont confirmé que la C30B était principalement localisée dans la phase PET tandis que la C15A est présente à l'interface, et une distribution exfoliée/intercalée a été montrée par des diagrammes DRX. Un impact intéressant des différentes morphologies sur le taux de cristallisation de la phase PCL, en raison de la présence d'argiles, contribue aussi au renforcement mécanique et à l'amélioration de la perméation du CO₂. La présence de C15A à l'interface des deux polymères a bien comptabilisé le mélange immiscible PET/PCL, cela est confirmé par les tests de traction qui ont montré l'augmentation du module d'Young surtout avec 3% en poids de C15A.

Références

- (1) Sinha Ray, S.; Bousmina, M. Compatibilization Efficiency of Organoclay in an Immiscible Polycarbonate/Poly(Methyl Methacrylate) Blend. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (6), 450–455. <https://doi.org/10.1002/marc.200400586>.
- (2) Lim, Kyung Yul, Kim Byoung Chul , Yoon, K. J. The Effect of Molecular Weight of Polycaprolactone on the Ester Interchange Reactions during Melt Blending with Poly (Ethylene Terephthalate). *Polym. J.* **2002**, *34* (5), 313–319.
- (3) Carrot, C.; Mbarek, S.; Jaziri, M.; Chalamet, Y.; Raveyre, C. Immiscible Blends of PC and PET , Current Knowledge and New Results : Rheological Properties. 693–706. <https://doi.org/10.1002/mame.200700006>.
- (4) Ville, J.; Huitric, J.; Médéric, P.; Aubry, T. Morphologie et Propriétés Rhéologiques de Mélanges Ternaires PE / PA / Argile : Influence Du Mode d ' Élaboration et de La Fraction d ' Argile . **2007**, No. 2003, 27–31.
- (5) Li, K.; Peng, J.; Turng, L.-S.; Huang, H.-X. Dynamic Rheological Behavior and Morphology of Polylactide/Poly(Butylenes Adipate-Co-Terephthalate) Blends with Various Composition Ratios. *Adv. Polym. Technol.* **2011**, *30* (2), 150–157. <https://doi.org/10.1002/adv.20212>.
- (6) Cardinaud, R.; McNally, T. Localization of MWCNTs in PET/LDPE Blends. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (6), 1287–1297. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.007>.
- (7) Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ε-Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (8) Issaadi, K.; Habi, A.; Grohens, Y.; Pillin, I. Applied Clay Science Effect of the Montmorillonite Intercalant and Anhydride Maleic Grafting on Polylactic Acid Structure and Properties. *Appl. Clay Sci.* **2015**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.004>.
- (9) Seddik, B.; Pillin, I.; Habi, A.; Grohens, Y. Applied Clay Science Synergy between Fillers in Organomontmorillonite / Graphene – PLA Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *116–117*, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.017>.
- (10) Ludueña, L. N.; Vázquez, A.; Alvarez, V. A. Effect of the Type of Clay Organo-Modifier on the Morphology, Thermal/Mechanical/Impact/Barrier Properties and Biodegradation

- in Soil of Polycaprolactone/Clay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128 (5), 2648–2657. <https://doi.org/10.1002/app.38425>.
- (11) Ceccia, S.; Ferri, D.; Tabuani, D. Rheology of Carbon Nanofiber-Reinforced Polypropylene. **2008**, 425–433. <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0265-4>.
- (12) Goad, M. A.; Pötschke, P.; Zhou, D.; Mark, J. E.; Abdel, M.; Pötschke, P.; Zhou, D.; James, E. Preparation and Rheological Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Expanded Graphite Preparation and Rheological Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Expanded Graphite. **2007**, 1325 (November 2016). <https://doi.org/10.1080/10601320701284840>.
- (13) Han, C. D.; Ldt, L.; Town, S.; Box, P. O. On the Use of Time-Temperature Superposition in Multicomponent / Multiphase Polymer Systems. **1993**, 34 (12), 2533–2539.
- (14) Rinawa, K.; Maiti, S. N.; Sonnier, R.; Lopez Cuesta, J. M. Dynamic Rheological Studies and Applicability of Time–Temperature Superposition Principle for PA12/SEBS-g-MA Blends. *Polym. Bull.* **2015**, 72 (12), 3305–3324. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1467-4>.
- (15) Joshi, M.; Butola, B. S.; Simon, G.; Kukaleva, N. Rheological and Viscoelastic Behavior of HDPE/Octamethyl-POSS Nanocomposites. *Macromolecules* **2006**, 39 (5), 1839–1849. <https://doi.org/10.1021/ma051357w>.
- (16) Barick, A. K.; Tripathy, D. K. Effect of Organically Modified Layered Silicate Nanoclay on the Dynamic Viscoelastic Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2011**, 52 (3), 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.010>.
- (17) Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116 (5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (18) Huang, J.; Mao, C.; Zhu, Y.; Jiang, W.; Yang, X. Control of Carbon Nanotubes at the Interface of a Co-Continuous Immiscible Polymer Blend to Fabricate Conductive Composites with Ultralow Percolation Thresholds. *Carbon N. Y.* **2014**, 73, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.063>.
- (19) Lim, K. Y.; Kim, B. C.; Yoon, K. J. Structural and Physical Properties of Biodegradable Copolyesters from Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycaprolactone Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88 (1), 131–138. <https://doi.org/10.1002/app.11597>.

- (20) Chiellini, E.; Corti, A.; Giovannini, A.; Narducci, P.; Paparella, A. M.; Solaro, R. Evaluation of Biodegradability of Poly(ϵ -Caprolactone)/Poly(Ethylene Terephthalate) Blends. *J. Environ. Polym. Degrad.* **1996**, 4 (1), 37–50. <https://doi.org/10.1007/BF02083881>.
- (21) Sinha Ray, S.; Pouliot, S.; Bousmina, M.; Utracki, L. A. Role of Organically Modified Layered Silicate as an Active Interfacial Modifier in Immiscible Polystyrene/Polypropylene Blends. *Polymer (Guildf)*. **2004**, 45 (25), 8403–8413. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.009>.
- (22) Ray, S. S.; Bousmina, M. Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate)/Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Organic Modifier Miscibility on Structure, Properties, and Viscoelasticity. *Polymer (Guildf)*. **2005**, 46 (26), 12430–12439. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.102>.
- (23) Kim, S.; Lofgren, E. A.; Jabarin, S. A. Dispersion of Nanoclays with Poly(Ethylene Terephthalate) by Melt Blending and Solid State Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127 (3), 2201–2212. <https://doi.org/10.1002/app.37796>.
- (24) Michael D, L.; Richard J, L.; RobertA, L. *Condensed Chemical Dictionary*; 2016.
- (25) Kim, S. G.; Lofgren, E. A.; Jabarin, S. A. Dispersion of Nanoclays with Poly(Ethylene Terephthalate) by Melt Blending and Solid State Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127 (3), 2201–2212. <https://doi.org/10.1002/app.37796>.
- (26) Taguet, A.; Cassagnau, P.; Lopez-Cuesta, J.-M. Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano)Fillers in Polymer Blends. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (8), 1526–1563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002>.
- (27) Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science (80-.)*. **2006**, 314 (5802), 1107–1110. <https://doi.org/10.1126/science.1130557>.
- (28) Araki, T.; Tanaka, H. Wetting-Induced Depletion Interaction between Particles in a Phase-Separating Liquid Mixture. *Phys. Rev. E* **2006**, 73 (6), 061506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.061506>.
- (29) Cardinaud, R.; McNally, T. Localization of MWCNTs in PET / LDPE Blends. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49 (6), 1287–1297. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.007>.
- (30) Li, W.; Karger-Kocsis, J.; Schlarb, A. K. Dispersion of TiO₂ Particles in PET / PP / TiO₂ and PET / PP / PP-g-MA / TiO₂ Composites Prepared with Different Blending

- Procedures. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 582–589. <https://doi.org/10.1002/mame.200900123>.
- (31) Li, L.; Ruan, W.-H.; Zhang, M.-Q.; Rong, M.-Z. Studies on the Selective Localization of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Blends of Poly(Vinylidene Fluoride) and Polycaprolactone. *Express Polym. Lett.* **2015**, 9 (1), 77–83. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.8>.
- (32) Entezam, M.; Khonakdar, H. A.; Yousefi, A. A.; Jafari, S. H.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Dynamic and Transient Shear Start-Up Flow Experiments for Analyzing Nanoclay Localization in PP/PET Blends: Correlation with Microstructure. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298 (1), 113–126. <https://doi.org/10.1002/mame.201100435>.
- (33) Yousfi, M.; Soulestin, J.; Vergnes, B.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. Compatibilization of Immiscible Polymer Blends by Organoclay: Effect of Nanofiller or Organo-Modifier? *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298 (7), 757–770. <https://doi.org/10.1002/mame.201200138>.
- (34) Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*, 1st ed.; Routledge: New York, 2017. <https://doi.org/10.1201/9780203742860>.
- (35) Lewin, M.; Mey-Marom, A.; Frank, R. Surface Free Energies of Polymeric Materials, Additives and Minerals. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16 (6), 429–441. <https://doi.org/10.1002/pat.605>.
- (36) Broekaert, C.; Peeterbroeck, S.; Benali, S.; Monteverde, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Dubois, P. Chlorinated Polyethylene/Layered Silicate Nanocomposites: Poly(ϵ -Caprolactone)-Based “Masterbatch” Approach. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43 (10), 4160–4168. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.003>.
- (37) Ghanbari, A.; Heuzey, M. C.; Carreau, P. J.; Ton-That, M. T. Morphological and Rheological Properties of PET/Clay Nanocomposites. *Rheol. Acta* **2013**, 52 (1), 59–74. <https://doi.org/10.1007/s00397-012-0667-1>.
- (38) Nanocomposites, H. P.-C.; Mehrabzadeh, M.; Kamal, M. R. Melt Processing of PA-66 / Clay, HDPE / Clay. **2004**, 44 (6). <https://doi.org/10.1002/pen.20108>.
- (39) Fornes, T. D.; Paul, D. R. Crystallization Behavior of Nylon 6 Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2003**, 44 (14), 3945–3961. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00344-6).
- (40) Ogata, N.; Jimenez, G.; Kawai, H.; Ogihara, T. Structure and Thermal / Mechanical

- Properties of Poly (L-Lactide) -Clay Blend. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 389–396. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19970130\)35:2<389::AID-POLB14>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19970130)35:2<389::AID-POLB14>3.0.CO;2-E).
- (41) Morawiec, J.; Pawlak, A.; Slouf, M.; Galeski, A.; Piorkowska, E.; Krasnikowa, N. Preparation and Properties of Compatibilized LDPE/Organo-Modified Montmorillonite Nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (5), 1115–1122. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.11.011>.
- (42) Scaffaro, R.; Mistretta, M. C.; La Mantia, F. P. Compatibilized Polyamide 6/Polyethylene Blend-Clay Nanocomposites: Effect of the Degradation and Stabilization of the Clay Modifier. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (7), 1267–1274. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.008>.
- (43) Ning, N.; Luo, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Du, R.; An, C.; Pan, B.; Fu, Q. Molecular Weight Dependence of Hybrid Shish Kebab Structure in Injection Molded Bar of Polyethylene/Inorganic Whisker Composites. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (45), 14140–14148. <https://doi.org/10.1021/jp8056515>.
- (44) Akhlaghi, S.; Sharif, A.; Kalaei, M.; Elahi, A.; Pirzadeh, M.; Mazinani, S.; Afshari, M. Effect of Stabilizer on the Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Compatibilized High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Organoclay Nanocomposites. *Mater. Des.* **2012**, *33* (1), 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.044>.
- (45) Kratochvíl, J.; Rotrekl, J.; Kaprálková, L.; Hromádková, J.; Kelnar, I. Epoxy/Poly(ϵ -Caprolactone) Nanocomposites: Effect of Transformations of Structure on Crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (5), 3197–3204. <https://doi.org/10.1002/app.39536>.
- (46) Ebadi-Dehaghani, H.; Khonakdar, H. A.; Barikani, M.; Jafari, S. H. Experimental and Theoretical Analyses of Mechanical Properties of PP/PLA/Clay Nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *69*, 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.09.006>.
- (47) Yousfi, M.; Lepretre, S.; Soulestin, J.; Vergnes, B.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. Processing-Induced Degradation of Nanoclay Organic Modifier in Melt-Mixed PET/PE Blends during Twin Screw Extrusion at Industrial Scale: Effect on Morphology and

- Mechanical Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (4), 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.39712>.
- (48) M. Yousfi, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, B. V. Effect of Modified Montmorillonite on the Morphology and Mechanical Properties of Poly (Ethylene-Terephthal In *PPS-27, 2011, 27th World Congress of the Polymer Processing Society, May 10-14, Marrakech, Morocco*; 2014; pp 1–9.
- (49) Romanzini, D.; Frache, A.; Zattera, A. J.; Amico, S. C. Effect of Clay Silylation on Curing and Mechanical and Thermal Properties of Unsaturated Polyester/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *87*, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.07.019>.
- (50) Motta, O.; Di Maio, L.; Incarnato, L.; Acierno, D. Transport and Mechanical Properties of PET/ Rodrun 3000 Blown Films. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37* (12), 2373–2377. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)85348-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)85348-1).
- (51) Gain, O.; Espuche, E.; Pollet, E.; Alexandre, M.; Dubois, P. Gas Barrier Properties of Poly(ϵ -Caprolactone)/Clay Nanocomposites: Influence of the Morphology and Polymer/Clay Interactions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43* (2), 205–214. <https://doi.org/10.1002/polb.20316>.
- (52) Bitinis, N.; Verdejo, R.; Maya, E. M.; Espuche, E.; Cassagnau, P.; Lopez-Manchado, M. A. Physicochemical Properties of Organoclay Filled Polylactic Acid/Natural Rubber Blend Bionanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72* (2), 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.018>.
- (53) Adewole, J. K.; Jensen, L.; Al-Mubaiyedh, U. A.; Von Solms, N.; Hussein, I. A. Transport Properties of Natural Gas through Polyethylene Nanocomposites at High Temperature and Pressure. *J. Polym. Res.* **2012**, *19* (2). <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9814-0>.
- (54) Stamm, M. Polymer Surface and Interface Characterization Techniques. *Polym. Surf. Interfaces* **2008**. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73864-0>.
- (55) Jacquelot, E.; Espuche, E.; Gérard, J. F.; Duchet, J.; Mazabraud, P. Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene-Based Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44* (2), 431–440. <https://doi.org/10.1002/polb.20707>.

Chapitre 4:

Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphtalate)

Chapitre 4:

Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphtalate)

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) est un thermoplastique semi-cristallin caractérisé par une bonne résistance à la traction ainsi qu'une température de transition vitreuse (T_g) élevée. Les caractéristiques précédentes font du PET un polymère à haute performance qui est utile dans de nombreux produits industriels sous forme de films, de fibres et de bouteilles¹. L'incorporation de nanocharges est à la base de bon nombre de travaux cherchant à améliorer, de manière significative, les propriétés de PET en formant des nanocomposites.

Le graphène a suscité un intérêt intense pour le développement des matériaux à hautes performances dans de nombreux domaines utilisant les propriétés des nanocomposites. Plus particulièrement, les polymères nanocomposites contenant du graphène, qui sont des nanoparticules électriquement conductrices, ont acquis un certain avantage, en plus des habituelles améliorations des propriétés mécaniques et de transport, et offrent une conductivité électrique et thermique améliorée². Cependant, les nanofeuillets de graphène ont une forte tendance à s'agréger entre eux. La stabilisation et la modification du graphène ont suscité donc un grand intérêt de recherche³. Afin d'améliorer cette dispersion, le graphène peut être oxydé et ensuite réduit thermiquement, chimiquement ou fonctionnalisé avec d'autre élément chimique. À cet égard, plusieurs rapports récents ont été réalisés sur la fonctionnalisation du graphène par des approches non-covalentes. Les liquides ioniques (IL) ont été proposés comme alternatives «vertes» aux solvants conventionnels en raison de leurs propriétés uniques comme la pression de vapeur négligeable et la stabilité thermique⁴. Combiner le liquide ionique et le graphène peut générer des feuillets de graphène exfoliés directement à partir d'oxyde de graphène, cela dans le but de préparer une feuille de graphène stable à long terme qui peut être facilement dispersée dans une matrice polymère.

Dans ce travail, le liquide ionique Imz OH TFSi⁻ a été utilisé pour fonctionnaliser le GO par des interactions électrostatiques dans des suspensions aqueuses, puis il a été réduit avec de l'hydrazine monohydratée.

L'objectif visé par ce travail est l'amélioration des propriétés conductrices de la matrice de PET par l'ajout de CRGO-fonctionnalisé, tout en conservant ses bonnes propriétés. Dans le cadre de notre étude sur le PET/graphène et PET/graphène fonctionnalisé liquide ionique, nous nous sommes focalisés sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et électriques des mélanges PET/CRGO préparés par extrusion à différents contenus de 0 à 3% en poids de charge. Ce chapitre comporte deux parties dont la première consiste à caractériser l'oxyde de graphite, le graphène et le graphène fonctionnalisé. La seconde partie est consacrée à l'étude des nanocomposites à base de PET du graphène et du graphène fonctionnalisé.

4.1 Caractérisation de l'oxyde de graphite, graphène et du graphène fonctionnalisé

4.1.1 Oxydation du graphite en oxyde de graphite

Premièrement, le GO est obtenu à partir de l'oxydation du graphite expansé du grade TIMREX BNB 90 avec une surface spécifique de 28,4 m²/g selon la méthode de Hammer's modifiée comme présentée en détail dans la partie expérimentale. Nous avons caractérisé ce graphène oxydé dans un premier temps par spectroscopie infrarouge (FTIR). Cette analyse a été utilisée pour confirmer l'oxydation de graphite en oxyde de graphite. Elle a révélé que le mélange du permanganate de potassium, l'acide sulfurique et le nitrate de sodium, utilisé durant l'oxydation chimique du graphite, conduit à la formation des groupes d'époxyde, carboxyle/carbonyle, (C=O, à 1766 cm⁻¹), hydroxyle (O-H, à 3250 cm⁻¹), peroxyde, et aussi une bande à 1620 cm⁻¹ attribuée à la liaison C=C. L'apparition de ces bandes prouve que nous avons bien oxydé le graphite en oxyde de graphite (GO)^{5,6}.

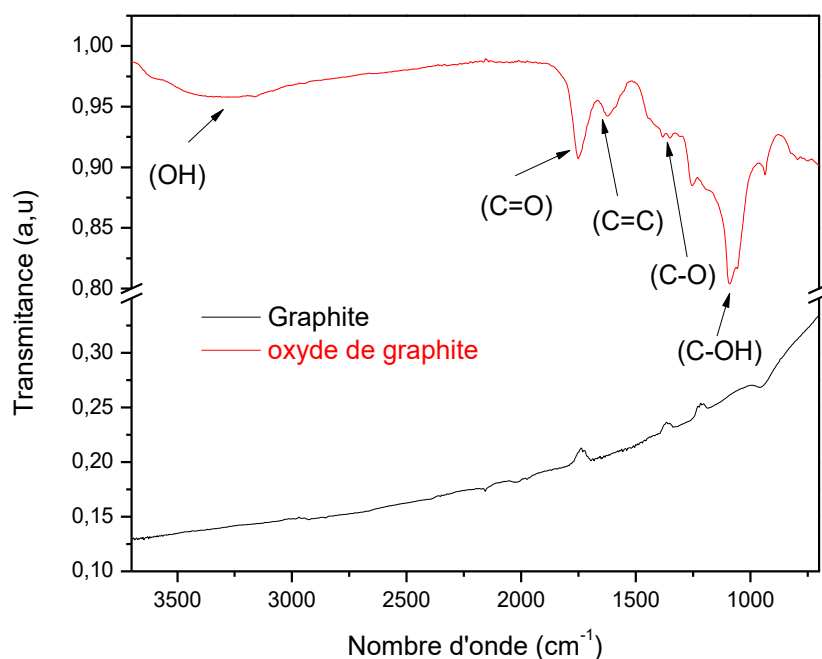


Figure 51: Spectre FTIR du TIMREX (graphite expansé) et de l'oxyde de graphène (GO).

4.1.2 Réduction et fonctionnalisation du GO

L'oxyde de graphite est un matériau qui ne résiste pas à des températures souvent utilisées en mise en œuvre des polymères : il provoque des explosions aux alentours de 200°C à cause des groupements oxygénés présents sur la surface des feuillets. Afin de restaurer le réseau π - π et d'atteindre des propriétés électriques du matériau, une réduction chimique en présence d'un agent réducteur tel que l'hydrazine^{7,8} a été faite. Cette méthode de réduction ouvre également la voie à la fonctionnalisation des feuillets de graphène afin de les rendre plus facilement dispersibles dans la matrice PET. Dans le cadre de ce travail, nous avons sélectionné un liquide ionique de type imidazolium qui possède un contre-ion (TFSi⁻) (la réduction et la fonctionnalisation sont également décrits dans la partie expérimentale de cette thèse). Pour évaluer la quantité d'imidazolium incorporée au sein des feuillets de CRGO, cette réduction a également été réalisée en absence de liquide ionique comme référence (CRGO). Le taux de fonctionnalisation a été déterminé par analyse thermogravimétrique (TGA) sous courant d'azote N₂.

Sur les courbes TGA présentées en Figure 52, nous pouvons observer qu'au-delà de 450°C, la fraction en imidazolium est éliminée. Par comparaison, à partir des courbes de

CRGO-Imz OH TFSi⁻ et CRGO, on peut évaluer le taux de fonctionnalisation du CRGO avec une fraction massique en imidazolium de 18% en poids.

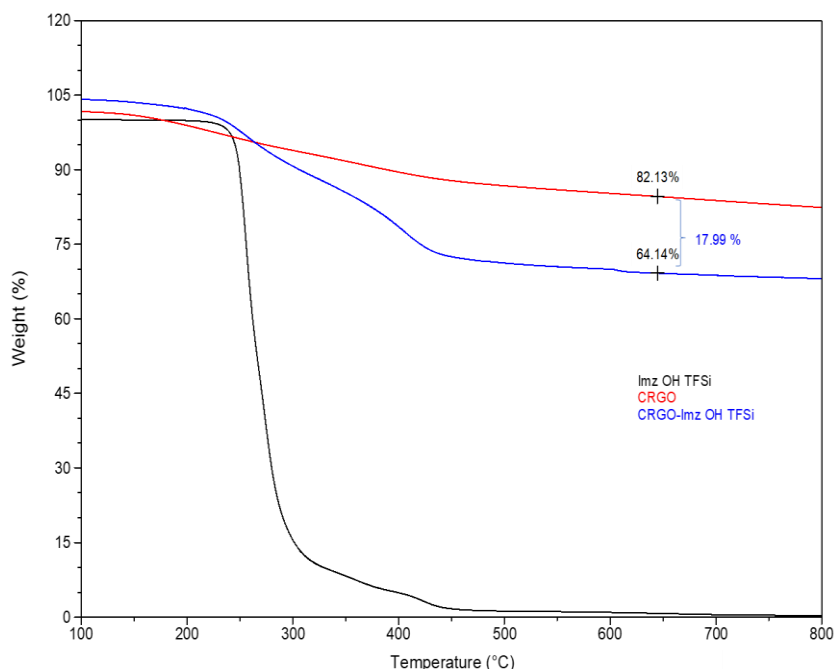


Figure 52: Analyse TGA du sel d'imidazolium et des différents échantillons de GO réduit chimiquement (sous N₂, à 10°/min).

Les résultats de l'analyse WAXS présentés en Figure 53 révèlent un déplacement du pic de diffraction caractéristique du graphite de (26,5°) à (11,7°) dans le cas du GO (voir Figure 53.a et Figure 53.b), respectivement. Cela signifie que la distance interfeuille augmente de 3,36Å à 7,55 Å après l'oxydation du graphite. Cette augmentation de la distance interfeuille dans le GO s'explique par l'insertion des groupements oxygénés à la surface du GO⁹. Cela a été confirmé sur le graphique FTIR représenté sur la Figure 51 par l'apparition des bandes attribuées aux groupements d'époxyde, carboxyle, carbonyle, hydroxyde et peroxyde sur le spectre de GO, cela traduit une augmentation de la distance interfeuille. Dans le cas du CRGO représenté en Figure 53.c, on constate que le pic à 11,7° a entièrement disparu, tandis qu'un large pic de faible intensité est apparu à environ 23,4° qui correspond à une distance de 3,79Å, ce qui confirme le processus de réduction¹⁰. Pour le CRGO-Imz OH TFSi⁻ représenté en Figure 53.d, un pic de faible intensité peut être observé à environ 6,1°, qui correspond à une distance de 14,47Å. Cela indique que le CRGO peut être intercalé dans des feuilles de graphène individuels pour former une topologie très désordonnée lors de la fonctionnalisation non-

covalente avec Imz OH TFSi^{-10,11}. Les résultats DRX indiquent que les processus de réduction et de fonctionnalisation ont été effectués avec succès.

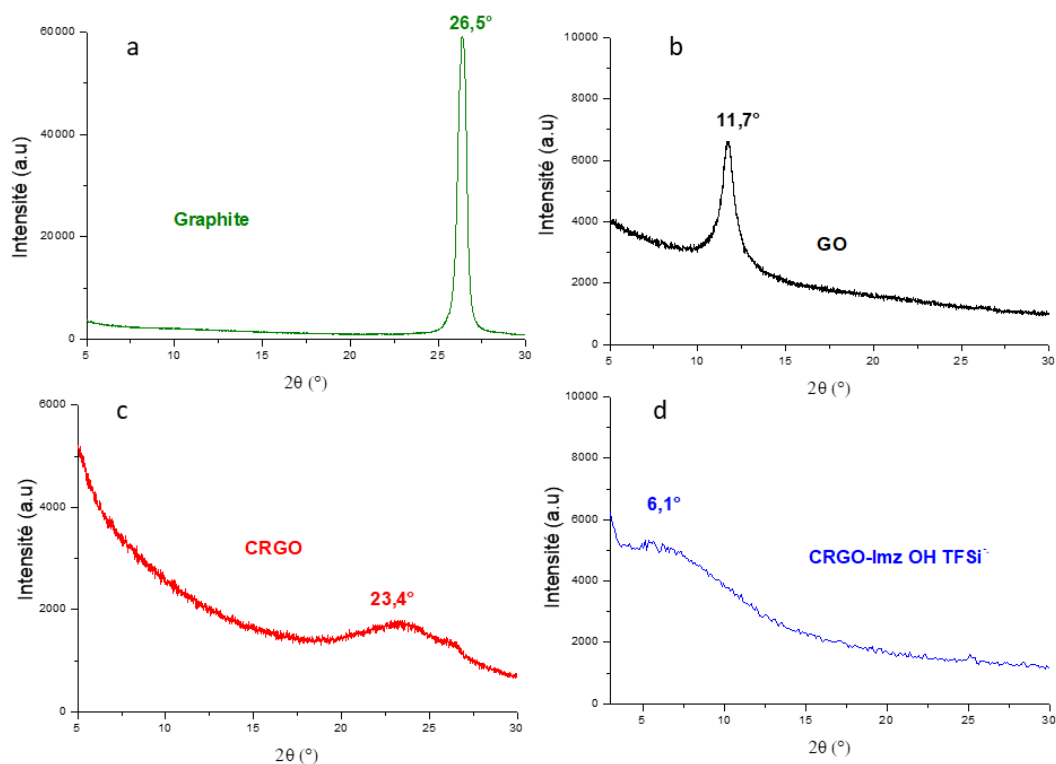


Figure 53: Spectre WAXS du graphite (a), d'oxyde de graphite (GO) (b), CRGO (c) et CRGO-Imz OH TFSi⁻(d).

Pour compléter ces résultats, une analyse Raman de ces différents graphènes a été réalisée afin de confirmer la qualité de la réduction et l'effet de la fonctionnalisation. Ces analyses ont été effectuées directement sur la poudre de graphène. Les spectres Raman du GO, CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ sont représentés en Figure 54. On peut voir que tous les spectres Raman de GO, CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ affichent deux pics proéminents de la bande D à 1349 cm⁻¹ et de la bande G à 1587 cm⁻¹. On a pu constater que le rapport d'intensité D/G est passé de 0,95 (GO) à 1,28 (CRGO) et 1,33 (CRGO-Imz OH TFSi⁻). La bande D représente le désordre du graphène qui résulte de la conversion de carbone hybridé sp² en carbone hybridé sp³, tandis que la bande G se rapporte à la première diffusion du mode de vibration d'étirement dérivé des atomes de carbone (sp²)^{11,12}. Le rapport d'intensité symbolise le degré de cristallinité et de pureté du graphène, l'augmentation de cette intensité dans le CRGO par rapport au GO peut être attribuée à celle des petits domaines sp² et rétablissement des

réseaux de graphène conjugué (ré aromatisation), suggérant une transformation réussie de GO en CRGO¹¹. De plus, le rapport d'intensité du CRGO-Imz OH TFSi⁻ est passé de 1,28 à 1,33 par rapport à celui de CRGO. Cette augmentation est due à l'arrangement du graphène en présence du liquide ionique sur sa surface^{13,14}. Les spectres Raman ont indiqué et confirmé que le CRGO a été modifié avec succès avec le liquide ionique, ce qui est important pour la formation de composites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ hautement miscibles.

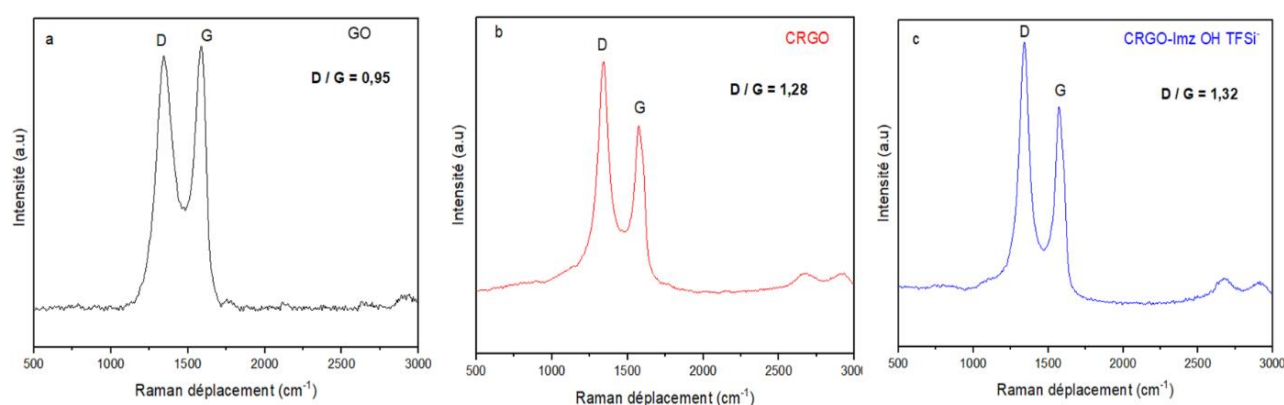


Figure 54: Spectres Raman de GO (a), CRGO (b) et CRGO-Imz OH TFSi⁻(c).

Après avoir confirmé la réduction et la fonctionnalisation du graphène, on passe à l'étude de l'impact de ce dernier sur les propriétés du PET.

4.2 Caractérisation des nanocomposites à base de PET et de CRGO et CRGO-fonctionnalisé

Dans cette partie, les propriétés obtenues en étudiant des systèmes nanocomposites à matrice PET renforcée par deux nanocharges (CRGO et de CRGO-Imz OH TFSi⁻) seront présentées et comparées. Deux séries de nanocomposites à matrice PET ont été séparément préparées dans les mêmes conditions, en utilisant la voie fondue dans une extrudeuse (voir en détail le protocole dans la partie expérimentale), avec une variation des fractions massiques communes (0 ; 1 ; 2 ; 2,5 et 3% en poids) pour qu'on puisse comprendre et suivre l'influence du liquide ionique sur la dispersion et les propriétés des nanocomposites.

4.2.1 Propriétés rhéologiques dynamiques

Les propriétés rhéologiques des systèmes nanocomposites étudiés dans cette partie ont été mesurées pour étudier l'état de dispersion de CRGO au sein de la matrice PET et pour déterminer le seuil de percolation dans les deux types de nanocomposites. La Figure 55 montre le module élastique de conservation (G') en fonction de la fréquence des systèmes

nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à différents taux de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻.

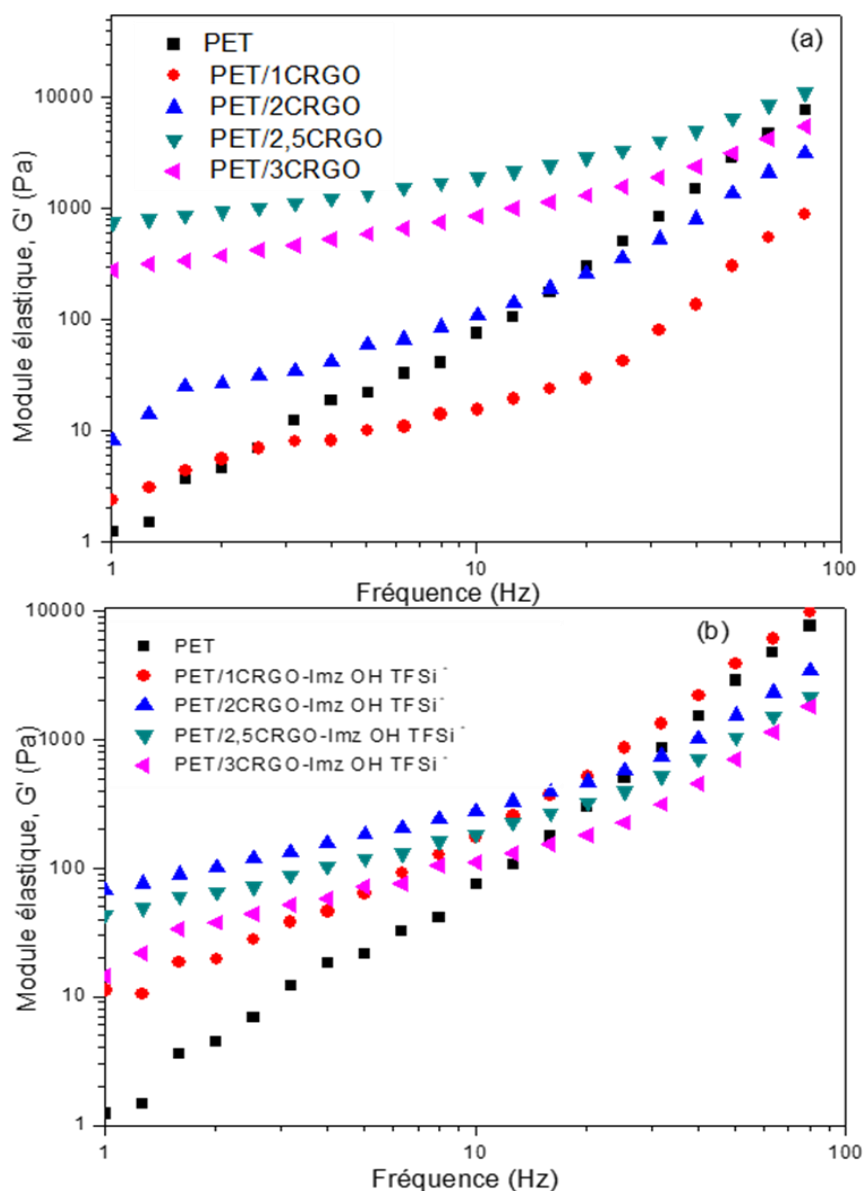


Figure 55: Variation du module élastique (G') en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PET/CRGO et (b) PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ avec les différents taux de CRGO (0,1, 2, 2,5, 3 % en poids).

Sur la Figure 55.a, la courbe de PET vierge montre un comportement pseudo liquide, le module G' augmente en fonction de la fréquence sur toute la gamme de fréquence.

L'incorporation du CRGO dans la matrice PET, conduit à une déviation progressive de la pente du module élastique (G') aux basses fréquences vers un plateau, indiquant le

changement du comportement du matériau. En augmentant la teneur en CRGO (2; 2,5 et 3% en poids), (G') augmente significativement en fonction de fréquence, avec formation d'un plateau dans les nanocomposites où la teneur en CRGO est supérieure à 2% en poids. Tous ces phénomènes indiquent la transition d'un comportement pseudo-liquide vers un comportement pseudo-solide et une formation d'un réseau tridimensionnel, qui restreint le mouvement des chaînes du PET^{15,16}. Une diminution du module (G') sur toute la gamme de fréquence dans le cas du nanocomposite à 3 % en poids par rapport au nanocomposites à 2,5% de CRGO indique que le seuil de percolation est atteint pour cette composition.

La Figure 55.b montre le module élastique (G') en fonction de la fréquence des nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻. La présence du liquide ionique (Imz OH TFSi⁻) sur la surface du CRGO augmente le module élastique du PET sur toute la gamme de fréquence étudiée dans le nanocomposite à 1% en poids de CRGO, contrairement au nanocomposite avec 2; 2,5 et 3% en poids où une augmentation aux basses fréquences suivie d'une diminution du module élastique dans les hautes fréquences est observée par rapport au PET seul. La valeur la plus élevée du module au plateau est celle du nanocomposite à 2% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻. Ce résultat suggère un degré d'exfoliation élevé des nanofeuillets du CRGO en présence du liquide ionique à cette composition. Une diminution du module élastique aux basses fréquences est aussi remarquée dans les nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à 2,5 et 3% en poids, cela peut indiquer que le 2% en poids est le maximum en CRGO-Imz OH TFSi⁻ et que le seuil de percolation est déjà atteint. L'augmentation du module aux basses fréquences dans les nanocomposites à 1 et 2% de CRGO-Imz OH TFSi⁻ par rapport au nanocomposites PET/CRGO avec les mêmes compositions implique la formation d'un réseau de charge interconnecté, ainsi que des interactions interfaciales charge-matrice améliorées¹⁷. Parallèlement, la Figure 56 montre la variation du module élastique (G') et de stockage (G'') en fonction de la teneur en CRGO et CRGO-fonctionnalisé à une fréquence de 1 Hz. À partir de cette figure, on peut déduire le seuil de percolation rhéologique pour les deux systèmes de nanocomposites.

En effet, ce seuil peut être considéré entre 2 et 2,5% pour les nanocomposites PET/CRGO et entre 1 et 2% pour les nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻. Cela justifie les résultats obtenus et présentés sur la Figure 55 (a et b).

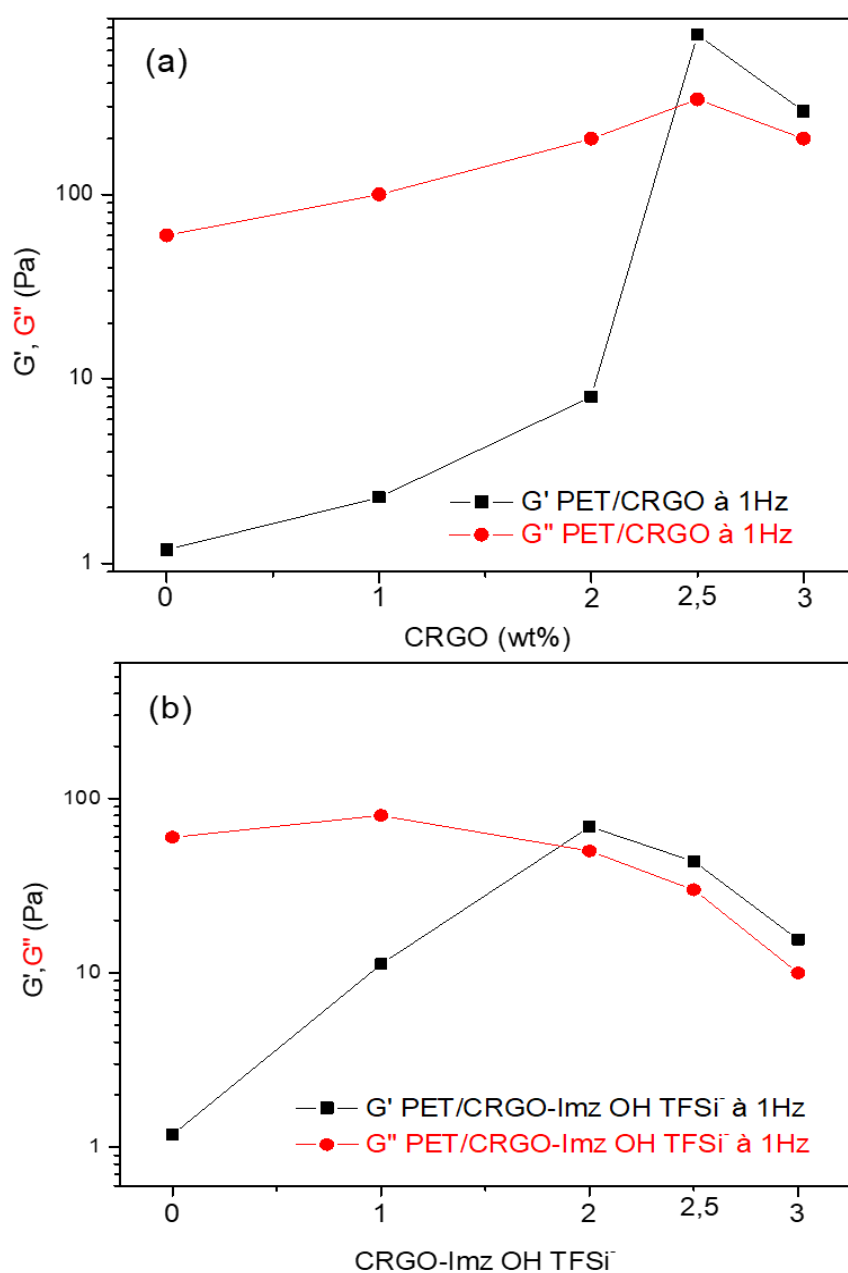


Figure 56: Variation du G' et G'' en fonction de la teneur de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ à une fréquence de 1 Hz.

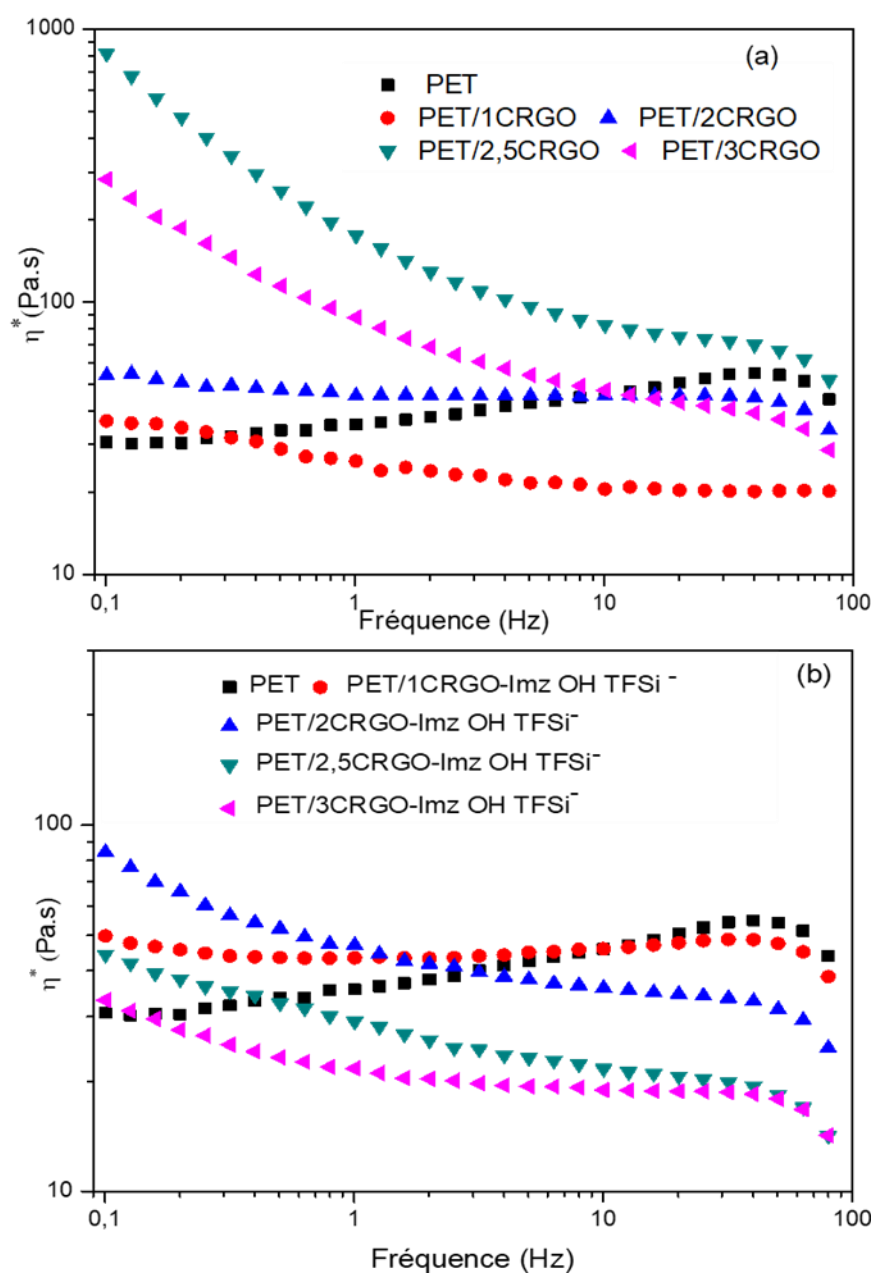


Figure 57: Variation de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PET/CRGO et (b) PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ avec les différents taux de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ (0, 1, 2, 2,5, 3 % en poids).

La Figure 57 (a et b) montre la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le PET non-chargé et ses nanocomposites à base de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻. Un comportement viscoélastique des nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ semblable à celui de PET est observé à haute fréquence. Cela est attribué à la réponse viscoélastique de la matrice PET.

Avec l'incorporation de CRGO, une augmentation de la viscosité avec le contenu de CRGO peut être clairement observée dans les basses fréquences. Les nanocomposites contenant 1 et 2 % de CRGO ressemblent au comportement du PET non chargé (comportement newtonien), avec une faible augmentation de la viscosité dans les basses fréquences. Cela est dû à l'existence d'un minimum d'interactions charge-charge, ce qui engendre un faible frottement de surface. Cela conduit à un glissement entre la couche du graphène et les polymères, quand ils sont soumis au cisaillement à l'état fondu; ils se comportent comme un liquide¹⁸. En revanche, pour des concentrations de CRGO supérieures à 2%, la viscosité augmente rapidement et marque un maximum sur toute la gamme de fréquences avec la composition de 2,5% en CRGO. D'autre part, la viscosité des nanocomposites à base de CRGO fonctionnalisé liquide ionique avec les mêmes compositions de charge marque les mêmes allures que les matériaux chargés avec le CRGO. Cette fois-ci, c'est la composition avec 2% qui enregistre un maximum dans les basses fréquences. Cela confirme, de nouveau, que le seuil de percolation est atteint pour cette composition.

L'augmentation de la viscosité et la transition observée dans le comportement des nanocomposites étudiés indique le comportement solide des matériaux qui est liée aux fortes interactions entre les nanocharges et les chaînes moléculaires de la matrice et la formation d'un réseau continu entre les chaînes du polymère et la nanocharge^{19,20,21,22}. La formation d'un réseau percolant des nanocharges dans les nanocomposites qui caractérise la transition liquide-solide peut être présentée par le tracé de la variation de la composante élastique G' en fonction de la composante visqueuse G'' appelé Cole-Cole modifié²³. Les résultats sont représentés sur la Figure 58, afin d'examiner les structures interconnectées dans les matériaux à base de 1 et 2% de CRGO sans et avec le liquide ionique.

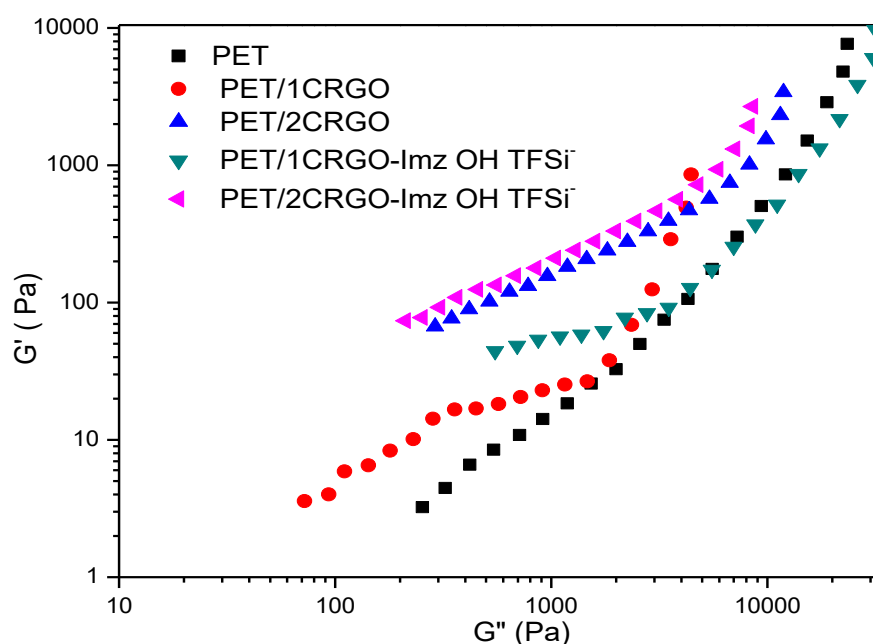


Figure 58: G' en fonction de G'' pour le PET, PET à base de 1 et 2 % en poids en CRGO sans et avec le liquide ionique.

La matrice PET donne une variation approximativement linéaire du module de stockage (G') en fonction du module de perte (G''): une légère déviation à la linéarité est observée dans le cas du nanocomposite contenant 1% de CRGO dans les basses fréquences, cette déviation est beaucoup plus marquée dans les autres nanocomposites. Cela est attribué à la formation de réseaux percolant de CRGO et CRGO fonctionnalisé dans la matrice PET. Il est bien connu que les structures interconnectées de charges lamellaires se traduisent par l'apparition de plateaux dans $\log G'$ en fonction de G'' à basses fréquences. Seul le nanocomposite contenant 1% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻ montre un plateau (Figure 58), qui indique de fortes interactions interfaciales entre le PET et le CRGO-Imz OH TFSi⁻. Des observations similaires ont été rapportés par *Kim et al*²³ dans le cadre de leur étude sur le PET chargé avec silsesquioxane oligomère polyédrique (POSS) à plusieurs teneurs en POSS. Les auteurs ont constaté l'apparition d'un plateau aux basses fréquences sur la courbe de G' en fonction de G'' dans le cas du nanocomposite contenant 1% de POSS traduisant une meilleure compatibilité du système.

4.2.2 Propriétés diélectriques

L'état de dispersion des nanocharges utilisées a été analysé par la mesure de la résistivité en volume. Cette analyse permet, en effet, de déterminer le seuil de percolation électrique en suivant l'évolution de la résistivité en fonction de la fraction massique de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻. L'analyse est faite sur des films pressés à 260°C pendant 5 minutes. Beaucoup d'études, notamment sur les matrices polymères, ont montré que l'incorporation de nanotubes de carbone ou de graphène pouvait conduire à un matériau conducteur électriquement^{24,25}.

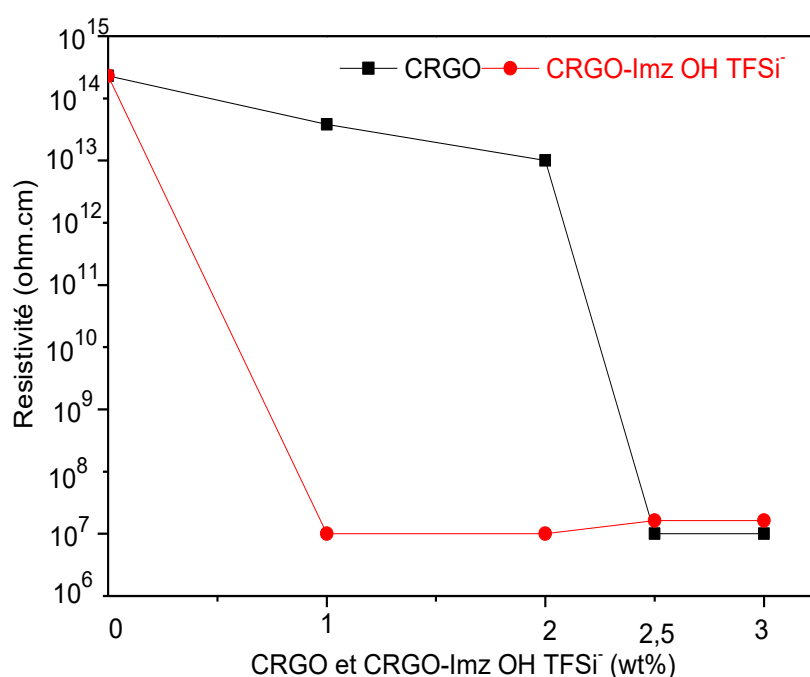


Figure 59: Résistivité des échantillons à différents taux de charge.

La valeur minimale de résistivité électrique obtenue pour une concentration x en CRGO ou y en CRGO-Imz OH TFSi⁻ indique la concentration à partir de laquelle le matériau devient semi-conducteur. Il s'agit donc de la concentration critique à partir de laquelle un réseau interconnecté "électriquement" de particules de x CRGO/y CRGO-Imz OH TFSi⁻ est établi à travers tout le volume, permettant ainsi le transport d'électrons à travers la matrice isolante de PET.

Sur la Figure 59, la résistivité électrique d'un film PET pur a été évaluée à ~ 10¹⁴Ω cm. Sur la courbe des nanocomposites à base de CRGO, on observe une chute importante de résistivité qui s'observe entre 2 et 2,5 % en poids. Cette transition et la diminution brutale de

la résistivité indiquent la présence de seuil de percolation électrique dans cette zone. La résistivité est restée presque inchangée jusqu'à 3% en poids. Dans le cas des nanocomposites à base de CRGO fonctionnalisé avec le liquide ionique Imz OH TFSi⁻, la forte chute de la résistivité est observée en présence de 1% en poids et reste constante à partir de 1% en poids. Cette transition de résistivité électrique d'un matériau isolant à un matériau semi-conducteur peut être expliquée par le mécanisme de percolation dans cette zone.

En comparant les deux seuils de percolation obtenus dans les deux types de nanocomposites, on peut conclure que la fonctionnalisation du graphène avec un liquide ionique conduit à une réduction significative dans le seuil de percolation de CRGO dans la matrice PET. De plus lorsque, les nanocomposites sont chargés à 1% en poids de CRGO sans et avec le liquide ionique, ce dernier a montré une résistivité très faible qui correspond à une conductivité électrique significativement plus élevée. Le liquide ionique interagit avec le graphène grâce à des interactions $\pi-\pi$, qui empêche la réaggrégation et l'empilement des feuillets du graphène²⁶. Dans cette étude on peut constater que la présence du liquide ionique sur la surface de graphène ne modifie pas la conductivité intrinsèque du graphène mais leur capacité à améliorer la dispersion du graphène dans plusieurs matrices thermoplastiques a été démontré dans la littérature^{11,14,26-29}. Ceci va donc dans le même sens que ce qui a été observé à partir des tests rhéologiques.

Malgré le rôle important du graphène en tant que nanocharge conductrice, peu d'article dans la littérature ont pu montrer ses effets sur la conductivité de ce type de nanocomposites. Par rapport aux autres nanocomposites PET obtenu par un mélange à l'état fondu, le seuil de percolation obtenu dans ce travail est inférieur à celui observés dans une étude sur les nanocomposites à base de PET chargé avec du graphite exfolié²⁴. Les chercheurs ont préparé des nanocomposites PET chargé avec du graphène (exfolié à 1050°C pour 30s). Les nanocomposites ont été préparés en extrusion avec les compositions de (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5 et 7% en poids) en graphène exfolié; les mesures des propriétés électriques ont montré que la continuité des feuillets de graphène dans la matrice PET est formée à partir de 5% en poids. Cela signifie qu'à la concentration de percolation électrique, la distance entre les feuilles de graphène dispersées dans les nanocomposites est suffisamment proche pour la tunnelisation électronique. *Aranburu et al*² ont rapporté que la conductivité électrique des

nanocomposites polyuréthane (PU)/GR a été réduite de 3,21% à 1,99% en poids en présence de liquide ionique sur la surface du graphène.

En conclusion, la modification du graphène avec des liquides ioniques est une méthode efficace pour réduire considérablement le seuil de percolations électrique et rhéologique. Le seuil de percolation obtenu dans cette étude est l'un des seuils les plus bas trouvés dans la littérature pour les nanocomposites préparés à l'état fondu avec du graphène et le plus bas pour les mélanges PET/graphène. Afin d'avoir une étude complète sur ce résultat remarquable, nous nous sommes attachés à analyser l'influence de ces deux types de nanocharges sur la structure et les propriétés du PET. Pour la suite de ce travail, nous nous focaliserons sur les résultats des nanocomposites chargés avec (1; 2 et 2,5% en poids).

4.2.3 La structure des nanocomposites

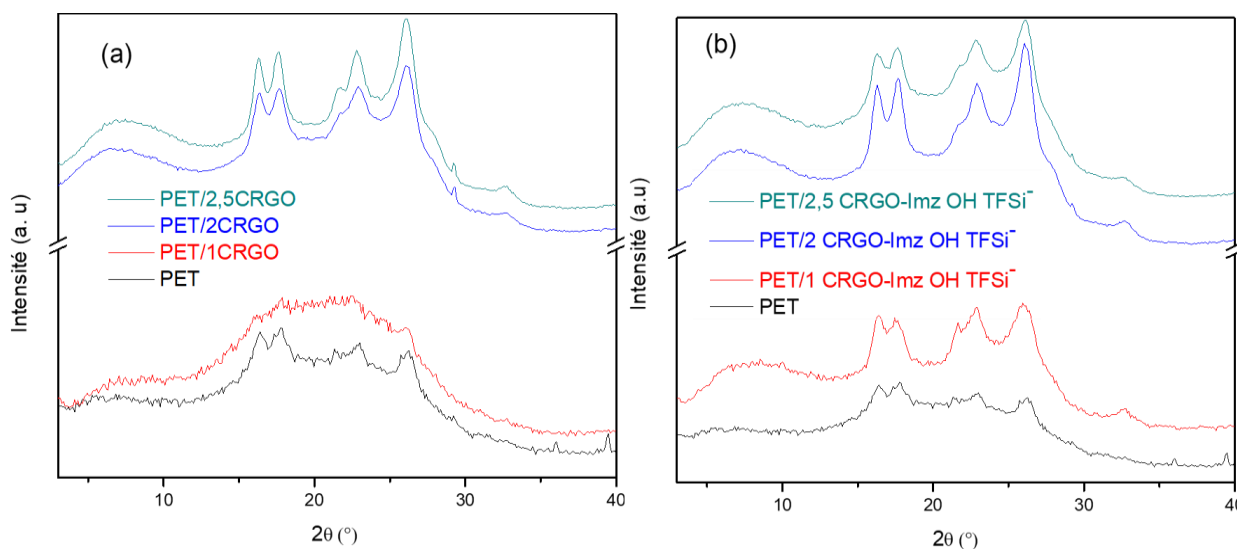


Figure 60: Diagrammes de diffraction des rayons X , du PET, et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à différentes compositions de charges.

L'objectif de l'utilisation de la technique DRX dans la caractérisation des systèmes nanocomposites est double : premièrement, pour vérifier l'état de dispersion des nanofeuillets du graphène dans les matrices polymères et deuxièmement pour évaluer les effets de graphène sur la microstructure cristalline des matrices polymères dans les nanocomposites. Les spectres DRX du PET et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-

Imz OH TFSi⁻ sont représentés en Figure 60(a et b). D'après les spectres des deux séries de nanocomposites et en comparaison avec celui du PET vierge, aucun pic correspondant à la structure graphitique n'a été détecté. Cela indique que les nanofeuillets du graphène sont bien dispersés dans la matrice PET, sans formation de structures empilées. Les courbes présentées dans cette étude donnent un aperçu important des effets de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ sur la structure cristalline du PET. Il est connu que les nanocharges ont un effet significatif sur la capacité de cristallisation des polymères semi-cristallins^{30,31}. Par comparaison au PET pur, l'apparition des quatre pics sur les spectres de PET/CRGO et PET-Imz OH TFSi⁻ à $2\theta = 16,4^\circ$, $17,8^\circ$, $22,8^\circ$ et $26,1^\circ$ correspondant aux plans de diffraction (011), (010), (110) et (100) respectivement³¹ montre l'effet du graphène sur la cristallinité du PET. De plus, l'intensité des pics de diffraction augmente progressivement avec l'augmentation du taux de nanocharges CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ et la plus haute intensité est observée dans le nanocomposites PET/2,5CRGO et PET/2CRGO-Imz OH TFSi⁻. On note cependant que le nanocomposite chargé avec 1% en poids de CRGO montre seulement une seule bande large, indiquant la nature amorphe du matériau à cette composition³⁰.

4.2.4 Analyse mécanique en mode dynamique (DMA)

L'analyse mécanique en mode dynamique est largement utilisée pour étudier l'effet du renfort et la nature de l'interface renfort/matrice sur le comportement thermomécanique des matrices polymères²⁴. Le module de stockage dynamique (E') (Figure 61) et la tangente de perte ($\tan \delta$) (Figure 62) ont été mesurées en fonction de la température pour étudier l'influence du CRGO et CRGO fonctionnalisé (Imz OH TFSi⁻) sur les propriétés mécaniques de la matrice PET. La Figure 61 (a et b) représente l'évolution du module de stockage de PET et des nanocomposites à base de CRGO et CRGO fonctionnalisé en fonction de la température respectivement.

Les valeurs du module de stockage de tous les échantillons étaient relativement constantes, en dessous de 70°C . En augmentant la température, une chute du module de stockage de plusieurs ordres de grandeurs est observée en même temps que l'apparition d'un maximum sur la courbe de la tangente ($\tan \delta$) (Figure 62), traduisant le passage du polymère

de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, ce qui engendre une relaxation principale des chaînes qui deviennent plus mobiles. Le module de stockage atteint des valeurs faibles correspondant au plateau caoutchoutique.

Aux basses températures, l'ajout de CRGO fait augmenter légèrement le module (E') du PET en fonction du taux de CRGO, dû à l'effet renfort du graphène³². En effet, on peut voir que toutes les valeurs (E') des nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ sont beaucoup plus élevées par rapport à celles du PET et des nanocomposites ayant les mêmes quantités de CRGO. Par exemple, les valeurs de E' à 30°C dans la région vitreuse sont 2300 MPa pour 1% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻ et 2400 MPa pour 2% en CRGO-Imz OH TFSi⁻, alors que la valeur E' du PET est de (2000 MPa) et celles des nanocomposites PET/CRGO avec 1 et 2 % en poids de CRGO est de 2030 MPa. Ce renforcement significatif suggère donc que les feuilles de graphène fonctionnalisé avec du liquide ionique sont bien dispersées dans la matrice PET et conduit à une meilleure adhésion interfaciale avec le PET via des interactions cation- π ou π - π , ainsi que les forces électrostatiques et les interactions van der Waals graphène-polymère²⁹. Mingjun Yang et al ont montré que l'empilement π - π est l'interaction la plus forte entre la matrice et la charge grâce aux interactions moléculaires de surface en absence de liaisons chimiques³³.

La valeur (E') à 30 °C du nanocomposite à base de 2,5% en CRGO est égale à 2100 MPa et est supérieur à la valeur de (E') obtenu à la même température pour le nanocomposite à base de 2,5% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻. Cela peut être expliqué par le fait que le seuil de percolation est atteint entre 1 et 2% en poids pour ce type de charge et qu'il y a eu une réaggrégation des feuillets de CRGO au sein de la matrice PET à 2,5%.

La Figure 62, montre la variation de $\tan \delta$ en fonction de la température du PET et des nanocomposites PET/CRGO (Figure 62.a) et du PET et des nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ (Figure 62.b). Le maximum de la courbe peut être relié à la mobilité des chaînes macromoléculaires du PET et indique plus précisément la température de transition vitreuse dite α (T_α). La température de transition vitreuse α (T_α) des nanocomposite évolue progressivement vers des températures plus élevées avec l'augmentation de la charge.

En effet, T_α du PET est à 74°C et n'est pas affectée par l'ajout de CRGO alors qu'un déplacement du maximum de la T_α vers de plus hautes températures est observée dans le cas

des nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ chargés de 2 et 2,5% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻. Les imidazolium présents sur la surface du graphène agissent non seulement comme des réticulations chimiques avec les chaînes de PET mais aussi comme modificateurs physiques interagissant avec les surfaces du graphène par des interactions cation- π et/ou π - π , ainsi que des interactions électrostatiques. De plus, l'intensité du pic de la $\tan \delta$ des nanocomposites en présence des deux types de graphène est réduite avec l'augmentation de la charge, ce qui est également révélateur de l'existence d'interactions attractives polymère-graphène²⁹.

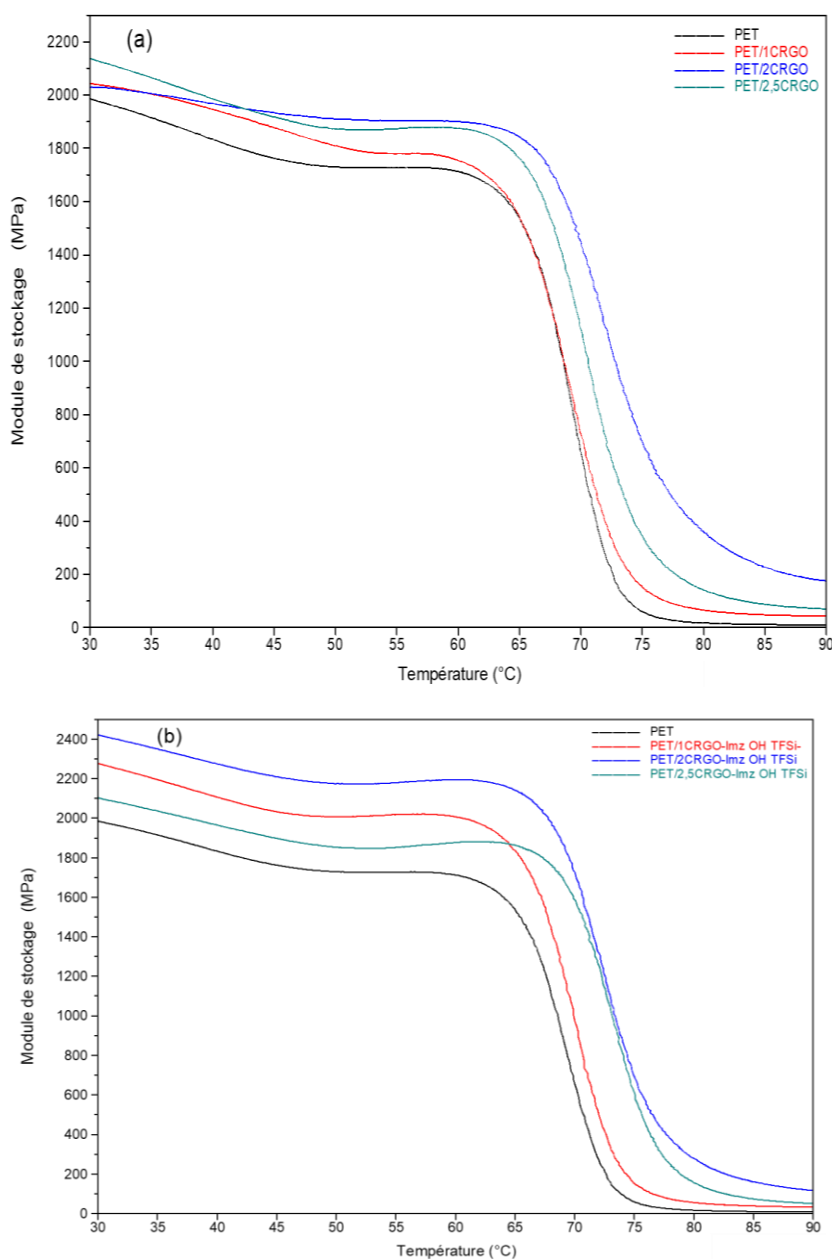


Figure 61: Évolution du module de stockage en fonction de la température, du PET, PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à (1; 2 et 2,5 % en poids de charge).

Chapitre 4: Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphthalate)

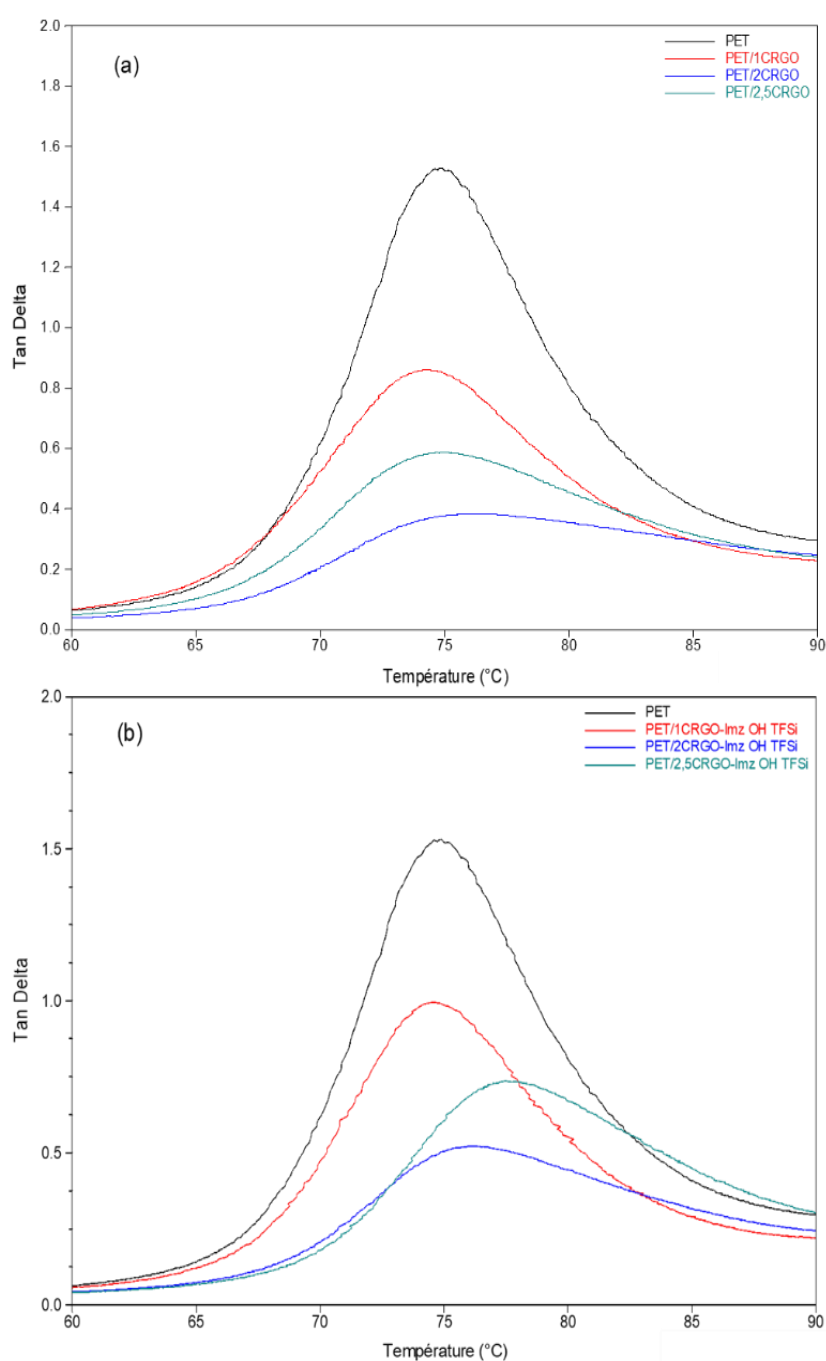


Figure 62: Évolution de la (Tan δ) en fonction de la température du PET, PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à (1; 2 et 2,5 % en poids de charge).

4.2.5 Paramètre de fusion et de cristallisation

La calorimétrie différentielle à balayage est très utilisée pour mesurer la température de cristallisation et de fusion des polymères et des nanocomposites; elle est aussi employée pour déterminer leurs degrés de cristallinité. En général, les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques semi-cristallins dépendent fortement de leurs microstructures interne et de la cristallinité^{34,35}. Afin d'analyser l'effet du CRGO et du CRGO fonctionnalisé (Imz) sur les paramètres de fusion et de cristallisation du PET, nous avons effectué des cycles chauffage/refroidissement/chauffage avec la même vitesse de 5 °/min. Les thermogrammes DSC du PET et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ lors du cycle de refroidissement et de deuxième chauffe sont représentés en Figure 63 et Figure 64 respectivement. Les courbes endothermiques de cristallisation enregistrées à partir du cycle de refroidissement des nanocomposites à matrice PET en fonction du taux de chargement de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ sont montrées en Figure 63 (a et b).

La température de cristallisation (T_c) du PET non-chargé est observée à 204 °C, dans le cas des nanocomposites chargés, les résultats obtenus montrent que la T_c a augmenté jusqu'à 220 °C avec l'ajout de 1% de CRGO et celle-ci reste stable avec l'augmentation du taux de CRGO. Dans les nanocomposites chargés avec le CRGO-Imz OH TFSi⁻, la T_c a augmenté à 215 °C avec 1% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻ et atteint une valeur maximale de 223 °C pour le nanocomposite PET/2% CRGO-Imz OH TFSi⁻.

Cette augmentation de T_c avec l'ajout du CRGO et CRGO fonctionnalisé indique que les feuillets de CRGO jouent un rôle d'agents nucléants des chaînes de la matrice PET due à la présence d'interactions fortes entre les chaînes du polymère et la surface du graphène, ce qui facilite la nucléation du PET lorsque les échantillons nanocomposites sont refroidis à partir de températures relativement élevées³⁶. Ce comportement a été précédemment rapporté dans la littérature dans le cas des nanocomposites à matrice PET, en utilisant le graphène comme charge, attribué à la dispersion homogène du type de graphène utilisé au sein de la matrice PET^{34,37}. La T_c la plus élevée est obtenue dans le cas du nanocomposite PET/2CRGO-Imz OH TFSi⁻, confirmant encore une fois que le liquide ionique a bien dispersé les feuillets de CRGO au sein de la matrice PET et peut être lié à la concentration seuil de percolation qui a été aussi

observé dans d'autres caractérisations dans cette étude. Les mêmes observations ont été obtenues avec la matrice PLA mélangé avec un graphène fonctionnalisé liquide ionique²⁶.

La Figure 64 (a et b) montre les courbes de fusion du PET et ses nanocomposites à différentes concentrations de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻. Les résultats montrent de multiples pics de fusion pour le PET non chargé, qui sont le résultat d'une série de fusions partielles, une recristallisation et une refusion^{38,39}. Les formes des pics sont liées à la distribution des cristaux avec différentes tailles lamellaires et différentes tailles de cristallite³⁹. Le profil de fusion du PET suggère que le PET pur cristallisé à l'état fondu à des distributions plus large de la taille de la taille des lamelles et des tailles des cristallites³⁸. D'un autre côté, tous les échantillons de nanocomposites ont montré un pic de fusion plus net, suggérant que les tailles lamellaires et les distributions de tailles des cristallites sont plus étroites que le PET pur. La température de fusion du PET n'a pas été changée avec l'addition de CRGO ou CRGO-Imz OH TFSi⁻ comme charge. La Figure 65 montre les courbes du taux de cristallinité des nanocomposites à base de PET en fonction du taux de nanocharges. On constate que la cristallinité augmente avec l'incorporation des nanocharges. Cette augmentation est plus prononcée en augmentant le taux de charge. En effet, la cristallinité est passée de 26 % pour le PET non chargé à 32% pour le PET/2,5CRGO. En comparant les cristallinités obtenues avec les deux types de nanocharges, celles obtenues avec le CRGO-Imz OH TFSi⁻ sont plus élevées et un maximum de 35% est atteint en présence de 2% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻. L'addition de CRGO-Imz OH TFSi⁻ dans le PET agit comme un agent nucléant, entraînant une augmentation significative de la cristallinité du PET²⁶.

Chapitre 4: Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphtalate)

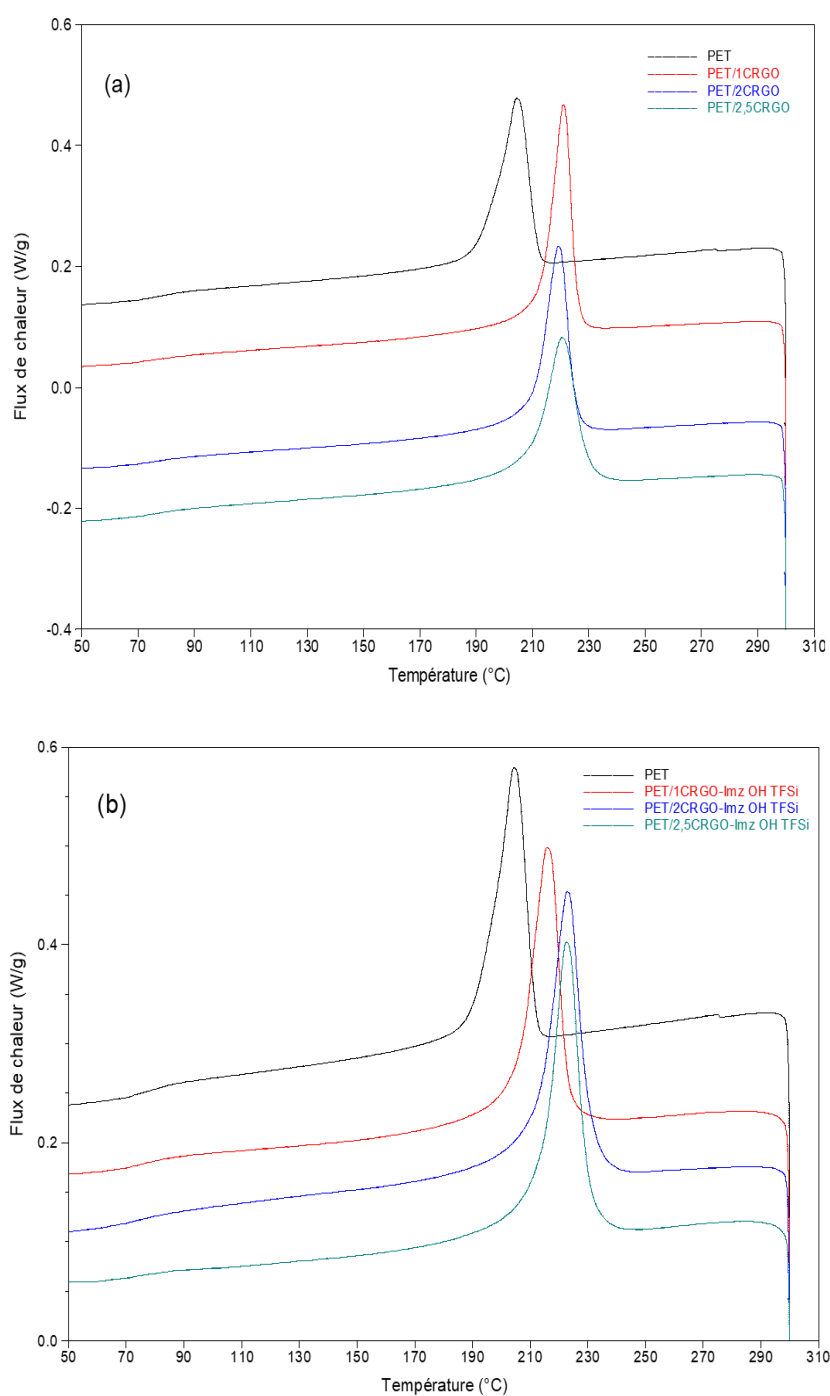


Figure 63: Courbes DSC de cristallisation du PET et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ (cycle de refroidissement de 300 à 20 °C avec 5 °/min).

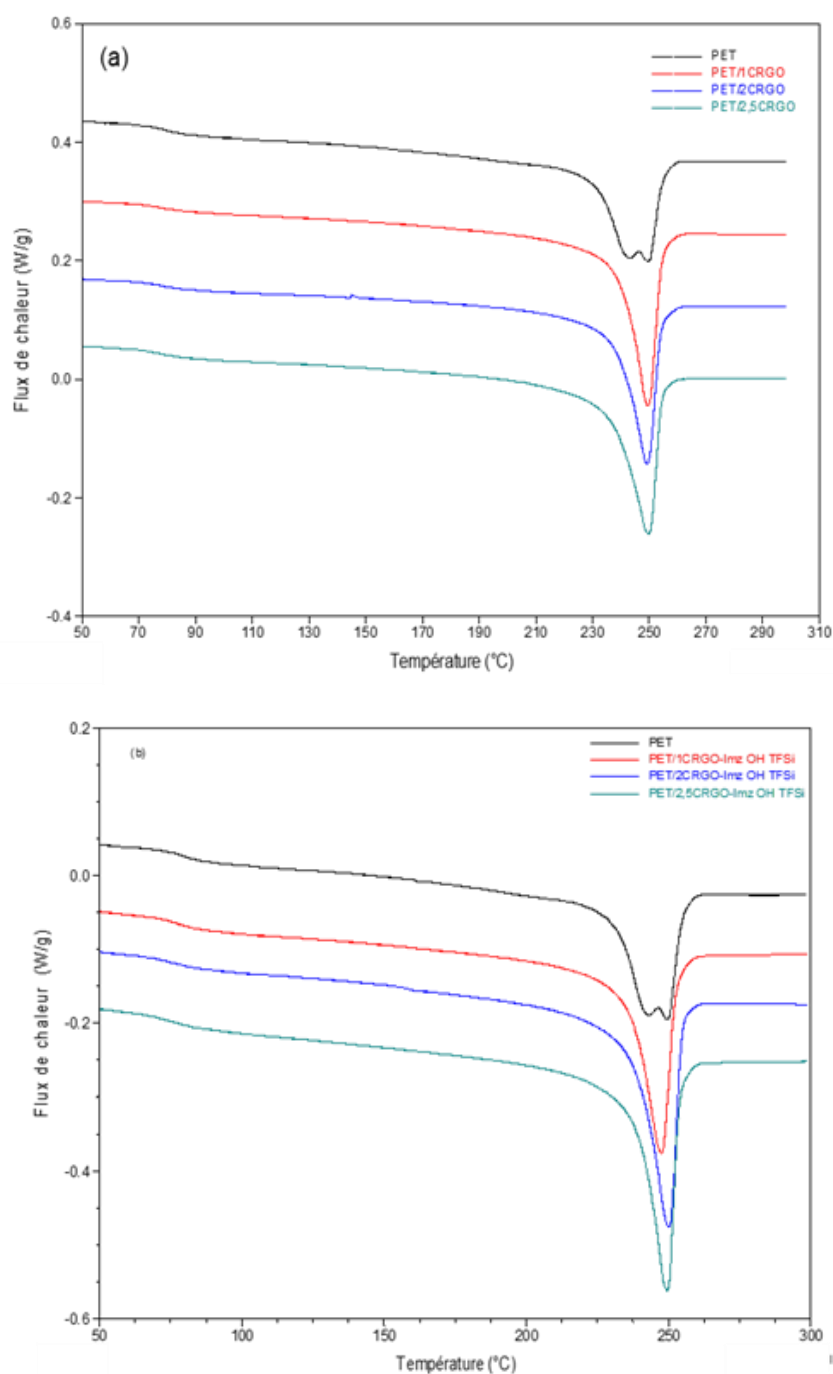


Figure 64: Courbes DSC de fusion du PET et des nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ (deuxième cycle de chauffe de 20 à 300°C avec 5 °/min).

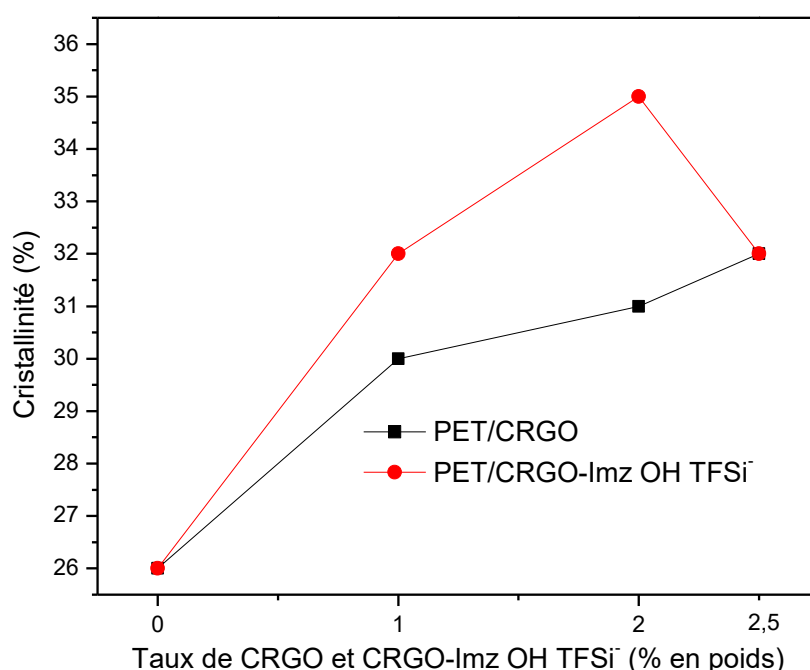


Figure 65: Courbe du taux de cristallinité (χ_c) en fonction du taux de nanocharges pour les mélanges PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻.

4.2.6 Stabilité thermique

La stabilité thermique est une propriété importante pour les matériaux polymères. Généralement, la dégradation thermique des polymères peut être améliorée par l'addition des charges thermiquement stables.

Le graphène a été largement utilisé comme charge pour améliorer la stabilité thermique de plusieurs matrices polymériques^{26,28} grâce à sa bonne stabilité thermique autour de la température de mise en œuvre de la plupart des polymères⁴⁰⁻⁴². La stabilité thermique des matériaux dépend fortement des interactions entre les chaînes du polymère et la surface des charges dispersées. La bonne dispersion de ces charges empêche la diffusion des produits volatiles dans les systèmes nanocomposites et permet l'amélioration de la stabilité thermique des polymères.

La stabilité thermique des systèmes nanocomposites PET/CRGO et PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à différentes fractions massiques de CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻ a été étudiée à l'aide des analyses de thermogravimétrie (TGA). La Figure 66 illustre les courbes TGA obtenues sous

atmosphère inerte. Les résultats montrent que la décomposition de tous les échantillons commence à environ 375 °C, sauf pour le nanocomposite à base de 2,5% de CRGO où le début de dégradation commence à 387 °C. En outre, à la même concentration de CRGO, la $T_{50\%}$ a été augmentée seulement de 3 °C en comparaison à d'autres formulations et au PET non chargé.

A partir de ces résultats, il est clair que la stabilité thermique du PET n'est pas vraiment affectée par la présence de CRGO. Les mêmes observations ont été notées en présence de nanotubes de carbone²⁰ et de graphène⁴⁰ utilisés comme charges dans la matrice PET.

Pour les nanocomposites PET/CRGO-Imz OH TFSi⁻ à différentes compositions, les TGA des nanocomposites sont présentées en Figure 66. Il apparaît que les températures de début de décomposition thermique des nanocomposites chargés avec du graphène fonctionnalisé liquide ionique augmentent légèrement par rapport au PET non chargé et au PET/CRGO et atteint un maximum avec 1 et 2% en poids de CRGO-Imz TFSi⁻. En comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des nanocomposites chargés avec de CRGO, on peut constater, qu'en présence de liquide ionique sur la surface du CRGO, la dégradation des nanocomposites chargés avec 1 et 2% de CRGO-Imz TFSi⁻ commence à la même température que le nanocomposite contenant 2,5% en poids de CRGO. Cette légère amélioration de la stabilité thermique du PET en présence de CRGO-Imz OH TFSi⁻ traduirait la présence de fortes interactions entre cette charge et le PET et peut-être expliquée par la présence d'un effet barrière à l'interface polymère-nanocharge, ce qui retarde la décomposition des éléments volatiles du polymère. Des résultats de synergie du graphène et le liquide ionique imidazolium [BMIm]PF₆ sur la stabilité thermique du PLA ont été constatés dans la littérature²⁶.

Chapitre 4: Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphthalate)

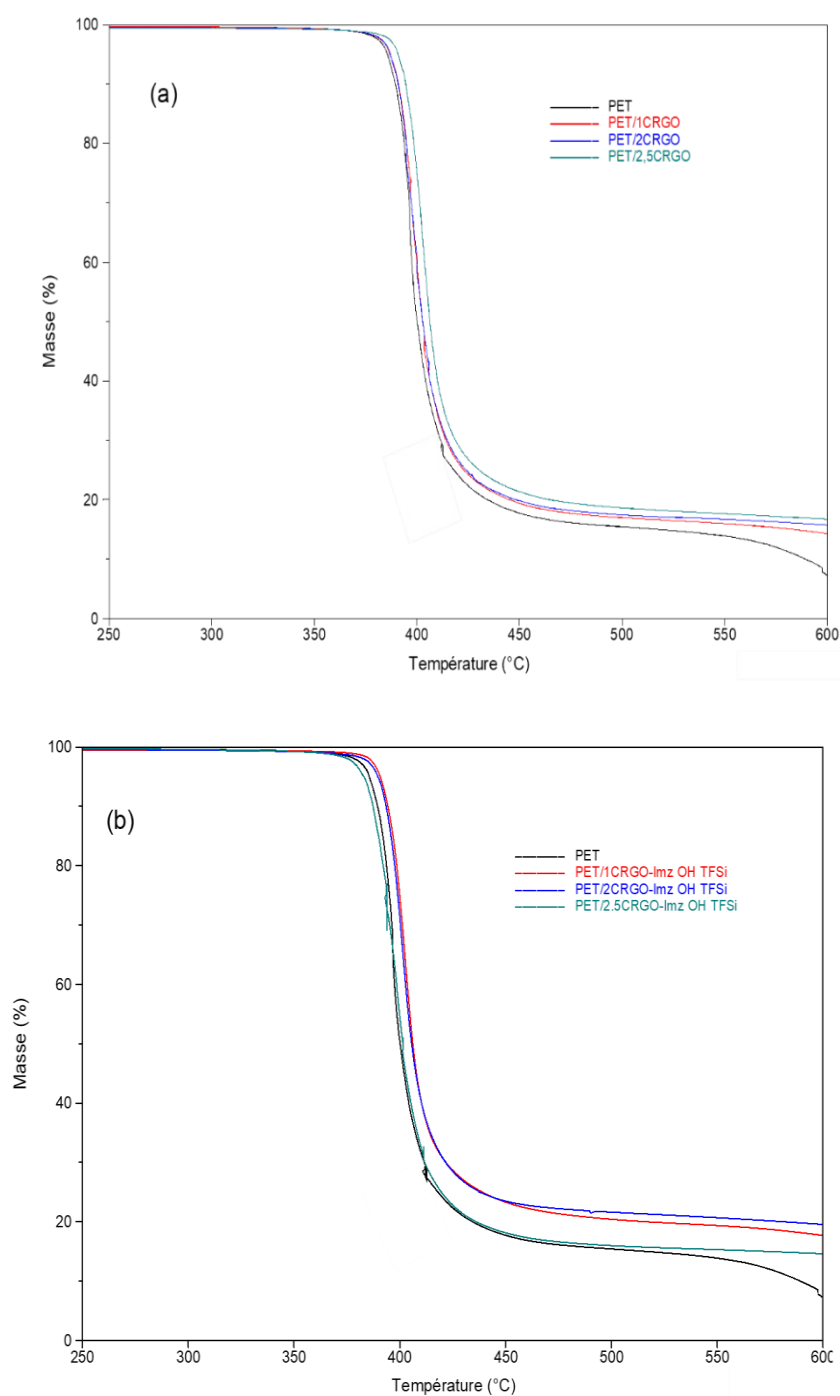


Figure 66: Courbes TGA de PET et des nanocomposites à base de CRGO (a) et CRGO-Imz OH TFSi⁻ (b) à (1, 2 et 2,5 % en poids de charge).

4.3 Conclusion

Ce travail nous a permis de synthétiser les nanofeuillets d'oxyde de graphène par la méthode de Hummer's modifiée et de réaliser la réduction chimique ainsi que la fonctionnalisation non covalente en présence d'un liquide ionique. Ces transformations ont été validées à partir des caractérisations présentées dans ce chapitre (FTIR, DRX, Raman)

La fonctionnalisation du CRGO avec un liquide ionique nous a permis de diminuer le seuil de percolation rhéologique et électrique de 2,5% avec le CRGO à un seuil situé entre 1 et 2% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻. Ce résultat suggère une meilleure adhérence interfaciale entre le graphène et la matrice PET en présence de liquide ionique sur la surface de CRGO. Plus précisément, les propriétés rhéologiques (le module élastique et la viscosité complexe) des deux systèmes nanocomposites ont été étudiées en régime viscoélastique linéaire. L'addition de CRGO et de CRGO-Imz OH TFSi⁻ dans la matrice PET a résulté en une transition d'un comportement de type fluide (newtonien) à celui de type pseudo-solide. Cette transition a été caractérisée par des augmentations du module élastique et de la viscosité complexe, à faibles fréquences, pour des concentrations faibles en nanocharges. Cette étude rhéologique a donné des informations sur la bonne dispersion des nanofeuillets de CRGO et ceux de CRGO-Imz OH TFSi⁻ au sein de la matrice polymère et la présence de fortes interactions entre les nanocharges et les chaînes de polymère.

Les valeurs du module de stockage en DMA ont montré un maximum dans les nanocomposites chargés avec 2,5% en poids de CRGO et avec 2% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻ ce qui est logique et correspondent aux résultats obtenus par les mesures rhéologiques et électriques. Un déplacement de T_{α} vers les plus hautes températures dans le cas des nanocomposites chargés avec du CRGO-Imz OH TFSi⁻. Cela suggère que les imidazolium présents sur la surface du graphène fonctionnent non seulement comme des réticulations chimiques avec les chaînes de PET mais aussi comme modificateurs physiques interagissant avec les surfaces du graphène par des interactions cation- π et/ou π - π ainsi que des interactions électrostatiques.

La cristallinité du PET a augmenté en présence de nanocharges et un maximum de taux de cristallinité est obtenu avec 2% en poids de CRGO-Imz OH TFSi⁻ mettant en évidence l'effet nucléant du graphène fonctionnalisé. Il a été aussi montré que la stabilité thermique est

Chapitre 4: Impact du graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique sur le seuil de percolation rhéologique et électrique des nanocomposites à matrice poly (éthylène téréphtalate)

légèrement améliorée à cette composition. Cette augmentation peut-être expliquée par la présence d'un effet barrière à l'interface polymère-nanocharge, ce qui a retardé la décomposition des éléments volatiles du polymère.

Ces excellentes propriétés peuvent élargir la fabrication industrielle des matériaux à base du PET et leur application surtout dans le domaine électronique.

Références:

- (1) Aoyama, S.; Ismail, I.; Park, Y. T.; Macosko, C. W.; Ougizawa, T. Higher-Order Structure in Amorphous Poly(Ethylene Terephthalate)/Graphene Nanocomposites and Its Correlation with Bulk Mechanical Properties. *ACS Omega* **2019**, 4 (1), 1228–1237. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03280>.
- (2) Aranburu, N.; Otaegi, I.; Guerrica-Echevarria, G. Using an Ionic Liquid to Reduce the Electrical Percolation Threshold in Biobased Thermoplastic Polyurethane/Graphene Nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **2019**, 11 (3), 435. <https://doi.org/10.3390/polym11030435>.
- (3) Lonkar, S. P.; Bobenrieth, A.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Raquez, J. M.; Dubois, P. A Supramolecular Approach toward Organo-Dispersible Graphene and Its Straightforward Polymer Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (35), 18124–18126. <https://doi.org/10.1039/c2jm34234k>.
- (4) Lu, J.; Yang, J.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids¹. Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*. 200. *ACS Nano* **2009**, 3 (8), 2367–2375.
- (5) Bykkam, S.; K, V. R.; Ch, S. C.; Thunugunta, T. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE AND ITS ANTIMICROBIAL ACTIVITY AGAINST *Klebsiella* AND *Staphylococcus* ABSTRACT : **2013**, 4 (1), 1005–1009.
- (6) Paredes, J. I.; Martí, A.; Tasco, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **2008**, No. 18, 10560–10564.
- (7) Park, S.; An, J.; Potts, J. R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R. S. Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide. *Carbon N. Y.* **2011**, 49 (9), 3019–3023.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>.

- (8) Peng, X. Y.; Liu, X. X.; Diamond, D.; Lau, K. T. Synthesis of Electrochemically-Reduced Graphene Oxide Film with Controllable Size and Thickness and Its Use in Supercapacitor. *Carbon N. Y.* **2011**, 49 (11), 3488–3496. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.047>.
- (9) Tong, Z.; Zhuo, W.; Zhou, J.; Huang, R.; Jiang, G. Crystallization Behavior and Enhanced Toughness of Poly (Ethylene Terephthalate) Composite with Noncovalent Modified Graphene Functionalized by Pyrene-Terminated Molecules : A Comparative Study. *J. Mater. Sci.* **2017**, 52 (17), 10567–10580. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1173-8>.
- (10) Lonkar, S. P.; Bobenrieth, A.; Winter, J. De; Gerbaux, P.; Raquez, J.-M.; Dubois, P. A Supramolecular Approach toward Organo-Dispersible Graphene and Its Straightforward Polymer Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (35), 18124. <https://doi.org/10.1039/c2jm34234k>.
- (11) Wang, L.; Wang, W.; Fan, P.; Zhou, M.; Yang, J.; Chen, F. Ionic Liquid Modified Graphene / Poly (Vinyl Alcohol) Composite with Enhanced Properties. **2017**, 45006, 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.45006>.
- (12) Graphene, D.; As, S.; Materials, A.; Rate, S.; Capacity, L.; Batteries, L. I. Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion. **2011**, No. 7, 5463–5471.
- (13) Bellayer, B. S.; Gilman, J. W.; Eidelman, N.; Bourbigot, S.; Flambard, X.; Fox, D. M.; Long, H. C. De; Trulove, P. C. Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube / Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer. **2005**. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400441>.
- (14) Xu, P.; Gui, H.; Wang, X.; Hu, Y.; Ding, Y. *AC. Compos. Sci. Technol.* **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.06.023>.
- (15) Zhang, H. Bin; Zheng, W. G.; Yan, Q.; Jiang, Z. G.; Yu, Z. Z. The Effect of Surface Chemistry of Graphene on Rheological and Electrical Properties of Polymethylmethacrylate Composites. *Carbon N. Y.* **2012**, 50 (14), 5117–5125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.052>.

- (16) Vleminckx, G.; Bose, S.; Leys, J.; Vermant, J.; Wübbenhorst, M.; Abdala, A. A.; MacOsco, C.; Moldenaers, P. Effect of Thermally Reduced Graphene Sheets on the Phase Behavior, Morphology, and Electrical Conductivity in Poly[(Amethyl Styrene)-Co-(Acrylonitrile)]/Poly(Methyl-Methacrylate) Blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3 (8), 3172–3180. <https://doi.org/10.1021/am200669w>.
- (17) Chen, C.; Li, X.; Wen, Y.; Liu, J.; Li, X.; Zeng, H.; Xue, Z.; Zhou, X.; Xie, X. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surface by Imidazolium Ionic Liquids: A Promising Strategy for Enhancing Thermal Conductivity of Epoxy Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, 125 (July), 105517. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105517>.
- (18) Li, Y.; Zhu, J.; Wei, S.; Ryu, J.; Sun, L.; Guo, Z. Poly(Propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212 (18), 1951–1959. <https://doi.org/10.1002/macp.201100263>.
- (19) Kashi, S.; Gupta, R. K.; Baum, T.; Kao, N.; Bhattacharya, S. N. Phase Transition and Anomalous Rheological Behaviour of Polylactide/Graphene Nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, 135 (October 2017), 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.002>.
- (20) Anand K, A.; Agarwal, U. S.; Joseph, R. Carbon Nanotubes-Reinforced PET Nanocomposite by Melt-Compounding. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104 (5), 3090–3095. <https://doi.org/10.1002/app.25674>.
- (21) Soares da Silva, J. P.; Soares, B. G.; Silva, A. A.; Livi, S. Double Percolation of Melt-Mixed PS/PBAT Blends Loaded With Carbon Nanotube: Effect of Molding Temperature and the Non-Covalent Functionalization of the Filler by Ionic Liquid. *Front. Mater.* **2019**, 6 (August), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00191>.
- (22) Zhao, L.; Li, Y.; Cao, X.; You, J.; Dong, W. Multifunctional Role of an Ionic Liquid in Melt-Blended Poly(Methylmethacrylate)/ Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Nanotechnology* **2012**, 23 (25). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/25/255702>.

- (23) Kim, J. K.; Yoon, K. H.; Bang, D. S.; Park, Y.-B.; Kim, H.-U.; Bang, Y.-H. Morphology and Rheological Behaviors of Poly(Ethylene Terephthalate) Nanocomposites Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *107* (1), 272–279. <https://doi.org/10.1002/app.27038>.
- (24) Li, M.; Jeong, Y. G. Poly(Ethylene Terephthalate)/Exfoliated Graphite Nanocomposites with Improved Thermal Stability, Mechanical and Electrical Properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (5), 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.015>.
- (25) Xu, P.; Gui, H.; Hu, Y.; Bahader, A.; Ding, Y. Dielectric Properties of Polypropylene-Based Nanocomposites with Ionic Liquid-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43* (7), 2754–2758. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3195-1>.
- (26) Gui, H.; Xu, P.; Hu, Y.; Wang, J.; Yang, X.; Bahader, A.; Ding, Y. Synergistic Effect of Graphene and an Ionic Liquid Containing Phosphonium on the Thermal Stability and Flame Retardancy of Polylactide. *RSC Adv.* **2015**, *5* (35), 27814–27822. <https://doi.org/10.1039/C4RA16393A>.
- (27) Liu, B. N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J. One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite **. **2008**, 1518–1525. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700797>.
- (28) Liu, X.; Wang, L.; Wan, Z.; Zhao, L.; He, H. Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Ionic Liquid Modified Shear Exfoliation Graphene / CO-PA Nanocomposites at Extremely Low Graphene Loading. **2016**. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- (29) Chem, J. M.; Yang, Y.; He, C.; Peng, R.; Baji, A.; Du, X.; Huang, Y. Non-Covalently Modified Graphene Sheets by Imidazolium Ionic Liquids for Multifunctional Polymer Nanocomposites. **2012**, 5666–5675. <https://doi.org/10.1039/c2jm16006d>.
- (30) Yao, X.; Tian, X.; Xie, D.; Zhang, X.; Zheng, K.; Xu, J.; Zhang, G.; Cui, P. Interface Structure of Poly(Ethylene Terephthalate)/Silica Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50* (5),

- 1251–1256. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.008>.
- (31) Xing, L.; Wang, Y.; Wang, S.; Zhang, Y.; Mao, S.; Wang, G.; Liu, J.; Huang, L.; Li, H.; Belfiore, L. A.; et al. Effects of Modified Graphene Oxide on Thermal and Crystallization Properties of PET. **2018**. <https://doi.org/10.3390/polym10060613>.
- (32) Kuila, T.; Bose, S.; Khanra, P.; Hoon, N.; Yop, K.; Hee, J. Composites : Part A Characterization and Properties of in Situ Emulsion Polymerized Poly (Methyl Methacrylate)/ Graphene Nanocomposites. *Compos. Part A* **2011**, 42 (11), 1856–1861. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.08.014>.
- (33) Yang, M.; Koutsos, V.; Zaiser, M. Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes : A Molecular Dynamics Study. **2005**, 10009–10014. <https://doi.org/10.1021/jp0442403>.
- (34) Awad, S. A.; Khalaf, E. M. Improvement of the Chemical, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate–Graphene Particle Composites. *Bull. Mater. Sci.* **2018**, 41 (3), 1–6. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.
- (35) Coleman, J. N.; Cadek, M.; Blake, R.; Nicolosi, V.; Ryan, K. P.; Belton, C.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Gun'ko, Y. K.; Blau, W. J.; et al. High-Performance Nanotube-Reinforced Plastics: Understanding the Mechanism of Strength Increase. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 41 (3), 791–798. <https://doi.org/10.1002/adfm.200305200>.
- (36) Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; McNally, T.; Po, P.; Bell, S. E. J.; Brennan, G. P.; Bein, D.; Lemoine, P.; Paul, J. Polyethylene Multiwalled Carbon Nanotube Composites. **2005**, 46, 8222–8232. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.094>.
- (37) Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A.; Špitalský, Z.; Mosná, J.; Ros, Z. In Fl Uence of Expanded Graphite (EG) and Graphene Oxide (GO) on Physical Properties of PET Based Nanocomposites. **2014**, 16 (4), 45–50.
- (38) Aoyama, S.; Park, Y. T.; Ougizawa, T.; Macosko, C. W. Melt Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate): Comparing Addition of Graphene vs. Carbon Nanotubes. *Polymer (Guildf)*. **2014**, 55 (8), 2077–2085.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.055>.

- (39) Kitano, Y.; Kinoshita, Y.; Ashida, T. Morphology and Crystal Structure of an a Axis Oriented, Highly Crystalline Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer (Guildf)*. **1995**, *36* (10), 1947–1955. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91437-C](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91437-C).
- (40) Awad, S. A.; Khalaf, E. M. Improvement of the Chemical, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate–Graphene Particle Composites. *Bull. Mater. Sci.* **2018**, *41* (3), 67. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.
- (41) Ramanathan, T.; Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Liu, H.; Shen, H.; Nguyen, S. T.; Brinson, L. C. Graphitic Nanofillers in PMMA Nanocomposites—An Investigation of Particle Size and Dispersion and Their Influence on Nanocomposite Properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45* (15), 2097–2112. <https://doi.org/10.1002/polb.21187>.
- (42) Patole, A. S.; Patole, S. P.; Kang, H.; Yoo, J. B.; Kim, T. H.; Ahn, J. H. A Facile Approach to the Fabrication of Graphene/Polystyrene Nanocomposite by in Situ Microemulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350* (2), 530–537. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.035>.

Chapitre 5:

Nanocomposites PET/PCL: une
comptabilisation par un graphène réduit
et fonctionnalisé avec un liquide ionique

Chapitre 5:

Nanocomposites PET/PCL: une comptabilisation par un graphène réduit et fonctionnalisé avec un liquide ionique

Dans ce chapitre, des mélanges PET/PCL contenant des taux variables de graphène réduit chimiquement (CRGO) ont été préparés à l'état fondu et caractérisés. Trois voies d'incorporation du graphène dans le mélange PET/PCL de composition 70/30 ont été étudiées et son seuil de percolation a été déterminé. Le but de cette partie est d'optimiser les conditions opératoires des mélanges PET/PCL/graphène en fonction du type et du taux de graphène en prenant en compte la très bonne affinité de ce dernier pour le PET. Un nouveau liquide ionique sera également utilisé pour fonctionnaliser le graphène. Les propriétés rhéologiques, morphologiques, thermiques, et mécaniques des différents mélanges PET/PCL chargés au-delà du seuil de percolation de CRGO et CRGO fonctionnalisé ont été étudiées et discutées.

5.1 Optimisations des paramètres

5.1.1 Détermination de seuil de percolation de CRGO dans le Mélange PET/PCL

Dans cette section, nous avons varié la composition en CRGO dans le mélange PET/PCL. Nous avons donc choisi les pourcentages en poids de 1; 2; 2,5 et 3 en CRGO ; la préparation des nanocomposites a été réalisée à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis en incorporant directement les éléments du mélange (Le CRGO est introduit directement avec PET et la PCL dans l'extrudeuse pendant 5 min).

Le seuil de percolation est ensuite déterminé en réalisant des analyses rhéologiques sur cette série de nanocomposites. Les résultats sont illustrés en Figure 67.

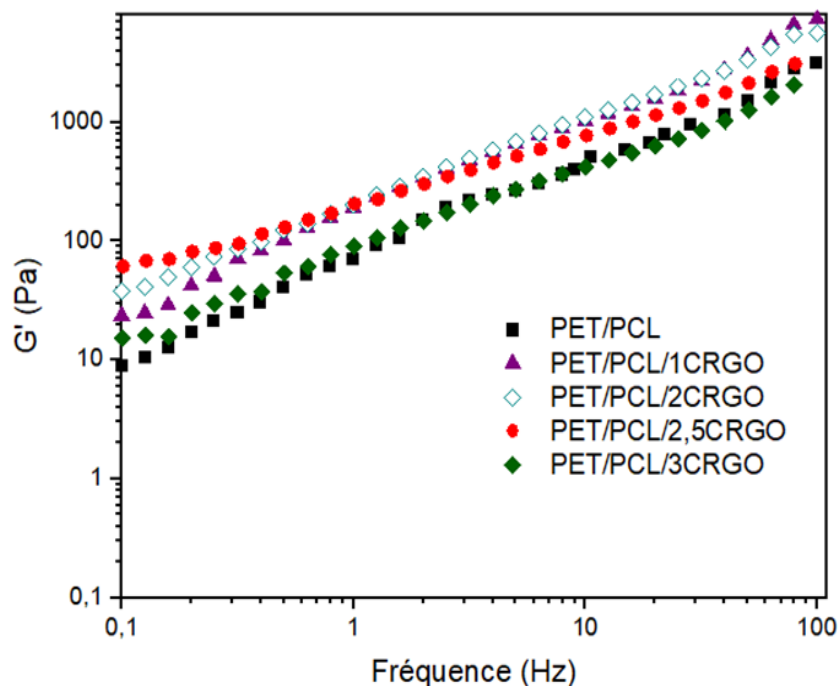


Figure 67: Mesures rhéologiques des nanocomposites chargés avec 1; 2; 2,5 et 3% en poids de CRGO).

Les nanocomposites contenant 1 et 2 % poids de CRGO voient leur module élastique (G') légèrement augmenter, mais les matériaux conservent le même comportement que le mélange non chargé, ce qui correspond au comportement pseudo-liquide aux basses fréquences. Quand le contenu en CRGO atteint 2,5% en poids, on observe une légère augmentation suivie d'une déviation de la pente aux basses fréquences. Ce résultat serait dû à la présence d'interactions entre les nanofeuillets de graphène qui commencent à dominer. Dans le cas du nanocomposite chargé avec 3% en CRGO, on constate une diminution remarquable de G' . Afin de mieux comprendre ces résultats, les courbes représentant la variation du module élastique (G') et module visqueux (G'') en fonction de la fréquence pour la composition PET/PCL/2,5%CRGO ont été tracées sur la Figure 68.

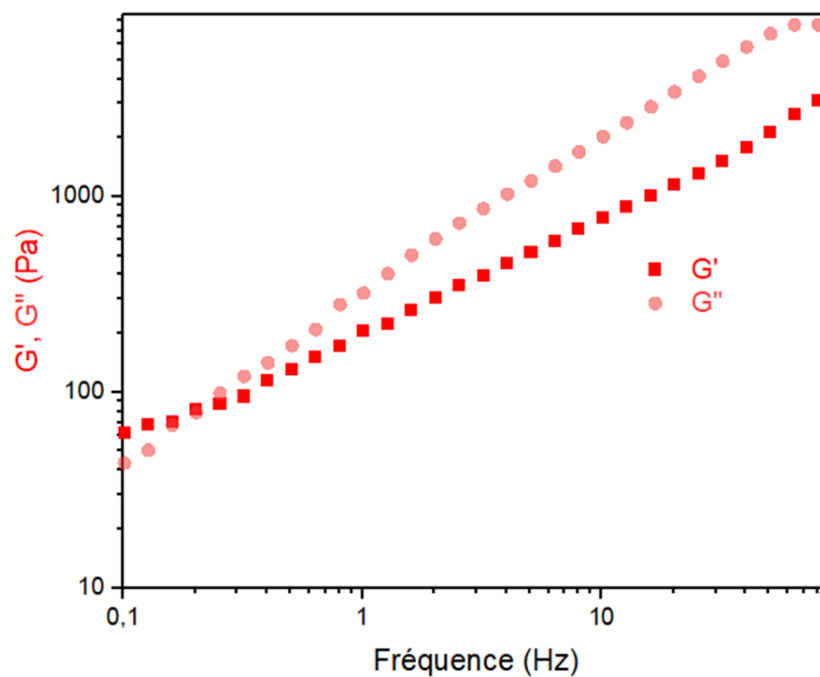


Figure 68: Courbes G' et G'' du nanocomposite chargé avec 2,5% en poids de CRGO.

Sur ce graphique, il apparaît clairement que les courbes G' et G'' se croisent aux basses fréquences, signifiant qu'à 2,5% en CRGO, le seuil de percolation est atteint.

Pour ces échantillons, nous avons effectué des tests mécaniques en traction pour observer l'impact des résultats observés en rhéologie sur la rigidité et la ductilité du matériau.

Tableau 9: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PCL/CRGO

Matériaux	Module d'Young (MPa)	Contrainte (MPa)	Allongement (%)
PET/PCL 70/30	1820 ± 4	$45,2 \pm 0,5$	80 ± 10
PET/PCL/1CRGO	1830 ± 10	$35 \pm 1,1$	30 ± 15
PET/PCL/2CRGO	1835 ± 2	33 ± 2	10 ± 1
PET/PCL/2,5CRGO	1905 ± 10	37 ± 1	$12,4 \pm 2$
PET/PCL/3CRGO	1640 ± 35	30 ± 1	$9,3 \pm 3$

Les résultats obtenus et résumés dans le Tableau 9, montrent une amélioration du module d'Young, dans le cas du mélange chargé avec 2,5% en poids de CRGO, de 4% par rapport au mélange non chargé. Les propriétés mécaniques en termes de module, de la contrainte et de l'allongement obtenues dans le cas de cet échantillon sont meilleures par

rapport aux autres échantillons contenant 1; 2 et 3% en poids de CRGO et au mélange non chargé dont les propriétés mécaniques ont été détériorées. La chute des propriétés dans le cas du matériau à base de 3% en poids de CRGO confirme le résultat obtenu en rhéologie, qui serait dû aux agrégats formés par le CRGO dans le mélange au-delà du seuil de percolation atteint à 2,5% en poids de graphène.

Afin d'améliorer ces propriétés mécaniques, nous avons essayé d'utiliser des mélanges-maître (PET/CRGO) ou (PCL/CRGO) pour étudier les propriétés mécaniques pour un mélange contenant 2,5% en poids de CRGO dans un mélange PET/PCL contenant 30% en poids de PCL.

5.1.2 Méthode d'addition de CRGO dans le mélange PET/PCL

Comme nous avons pu le constater dans le chapitre (4), le CRGO présente une très bonne affinité avec la matrice PET. De plus, les résultats obtenus dans le chapitre (3) ont montré que la localisation de la charge à l'interface de PET et PCL améliore l'adhésion interfaciale et produit un matériau avec des propriétés améliorées. Dans cette section, nous avons donc étudié l'ordre d'addition de CRGO dans le mélange PET/PCL, la composition en CRGO est fixée à 2,5% en poids (c'est-à-dire le seuil de percolation). Cette démarche a pour but de positionner le CRGO à l'interface des deux polymères et de favoriser l'affinité entre les deux polymères. Pour ce faire, un mélange PET/PCL chargé avec 2,5% en poids de CRGO a été élaboré à l'état fondu suivant trois modes d'incorporation du CRGO dans le mélange:

- **La méthode directe** : Le CRGO est introduit directement avec le PET et la PCL dans l'extrudeuse pendant 5 min (PET/PCL/2,5CRGO).
- **Le mélange-maître (PCL/CRGO)** : Le CRGO a été mélangé dans un premier temps avec la PCL pendant 2 min, puis le mélange PCL/2,5CRGO a été ajouté au PET et extrudé pendant 3 min (PET/(PCL/2,5CRGO)).
- **Le mélange-maître (PET/CRGO)** : Le CRGO a été mélangé avec le PET pendant 2min puis le mélange PET/2,5CRGO a été ajouté à la PCL pendant 3min ((PET/2,5CRGO)/PCL).

Une analyse des différentes formulations a été effectuée par microscopie électronique à transmission MET afin d'examiner la localisation du CRGO au sein du mélange PET/PCL.

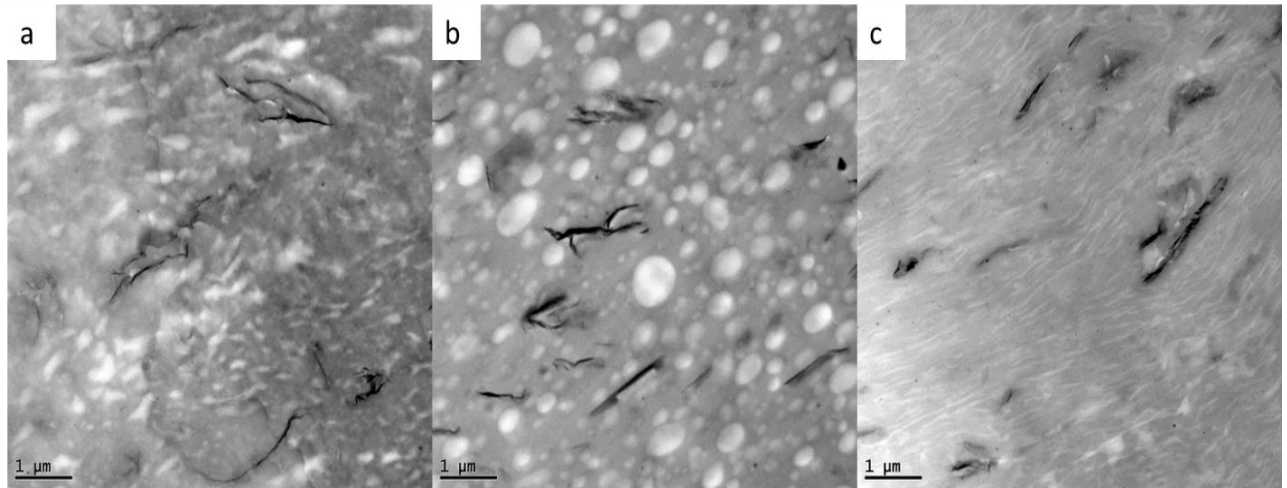


Figure 69: Clichés MET des nanocomposites PET/PCL/2,5CRGO(a), PET/(PCL/2,5CRGO) (b), (PET/2,5CRGO)/PCL(c).

Les images MET présentées sur la Figure 69 montrent clairement que la phase PCL présente trois différentes formes dans la matrice PET selon la façon dont le CRGO a été ajouté au mélange. On observe une morphologie nodulaire dans le cas de l'utilisation d'un mélange-maître riche en PCL (PCL/2,5CRGO) et fibrillaire dans le cas de l'utilisation d'un mélange-maître riche en PET (PET/2.5CRGO). Nous pouvons également confirmer que le CRGO est majoritairement localisé dans la phase PET (couleur grise), même s'il a d'abord été mélangé avec la PCL avant d'être incorporé dans la matrice PET. Ce résultat est dû à une bonne interaction entre les fonctions oxygène et hydroxyle du CRGO et les groupes polaires du PET. Cette affinité crée des interactions entre le PET et le CRGO empêchant ainsi la dispersion du CRGO dans la phase PCL. À propos de la dispersion du CRGO au sein de la matrice PET, elle est légèrement meilleure dans le cas du mélange direct (PET/PCL/CRGO) comme on peut l'observer en Figure 69.a. Les agrégats de graphène regroupés sont moins importants par rapport à ceux observés dans les images représentées en Figure 69 (b et c).

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin d'évaluer l'impact du mode de préparation sur la stabilité thermique des polymères. Les résultats sont repris sur la Figure 70 et ils ont été comparés au mélange PET/PCL non chargé.

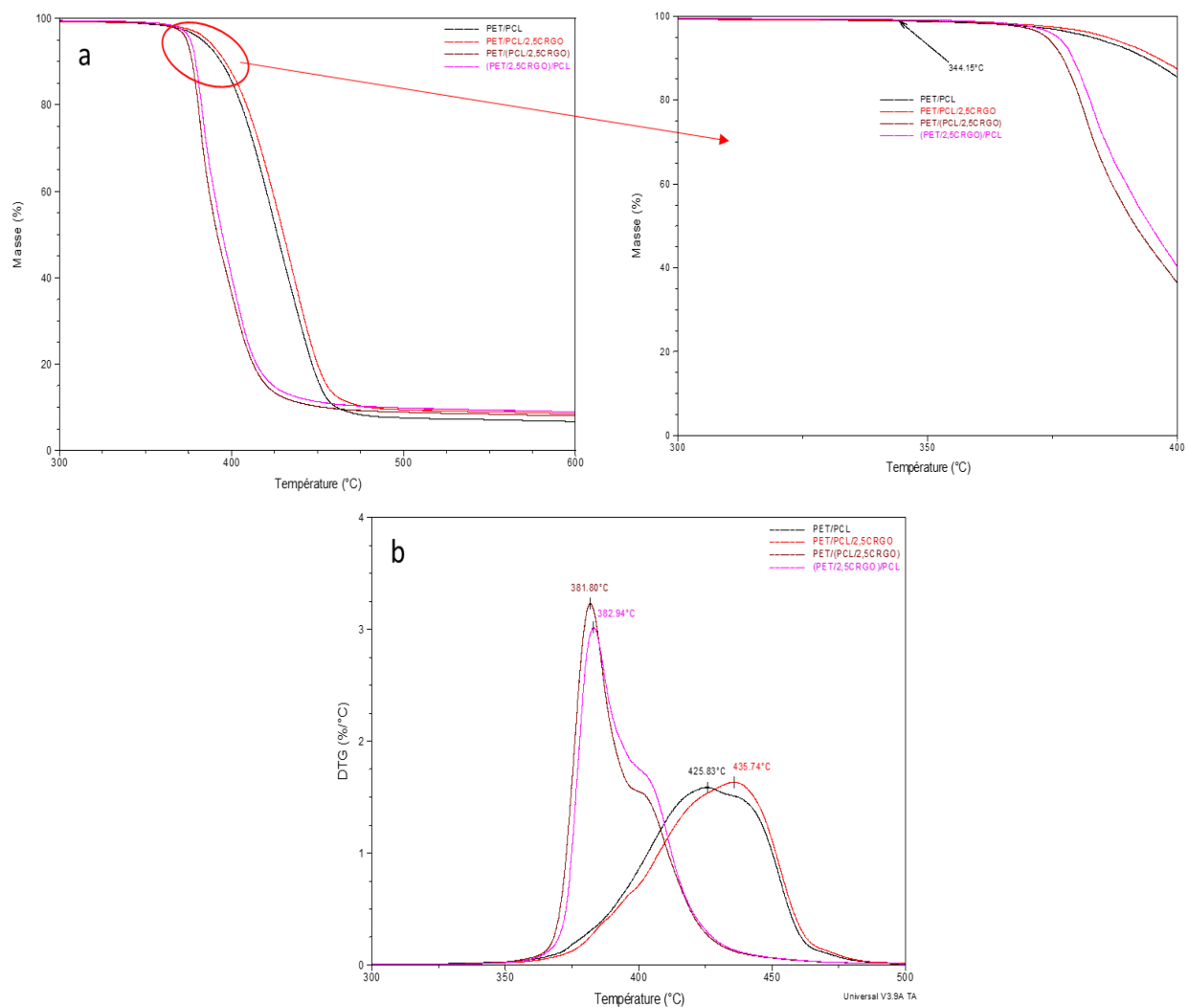


Figure 70: Courbes TGA (a) et DTG (b) des nanocomposites préparés selon trois méthodes d'addition (sous N_2 , $10^\circ/\text{min}$).

Sur la Figure 70, on constate que tous les échantillons commencent la dégradation à la même température ($\sim 340^\circ\text{C}$). En revanche, les échantillons préparés à partir des mélanges-maître commencent à se dégrader à des températures beaucoup plus basses que le mélange non chargé ou le mélange chargé par incorporation directe. À 50% de perte en poids ($T_{50\%}$), on note une différence de 34°C par rapport au mélange non chargé. Le nanocomposite préparé par la méthode directe se dégrade relativement à la même température que le mélange PET/PCL seul. Les valeurs des températures de dégradation maximales extraites des thermogrammes DTG sur la Figure 70.b du PET/PCL, PET/PCL/2,5CRGO, PET/(PCL/2,5CRGO)

et PET/2,5CRGO)/PCL passe de 225°C pour PET/PCL à 235 °C pour le PET/PCL/2,5CRGO et jusqu'à 281 et 282 pour PET/(PCL2,5CRGO) et (PET/2,5CRGO)/PCL respectivement.

Ces résultats nous ont interrogés et des investigations supplémentaires auraient été nécessaires pour comprendre ce qui se passe lorsqu'on utilise des mélanges-maître. Dans la mesure où aucune analyse de chromatographie d'exclusion stérique n'était possible avec le PET, nous ne pouvons pas conclure directement à une dégradation par scission des chaînes macromoléculaires de PET ou de PCL avec l'utilisation des mélanges-maître. Afin de nous concentrer sur nos objectifs de recherche, nous avons décidé de laisser de côté ce résultat et d'utiliser la méthode directe comme méthode de préparation des nanocomposites à base de PET/PCL et de plutôt nous concentrer sur l'étude d'une comptabilisation en utilisant un liquide ionique greffé sur le CRGO pour disperser au mieux le CRGO dans le mélange et tenter de le positionner à l'interface et/ou dans les deux phases afin de rendre le mélange PET/PCL plus compatible.

5.1.3 Choix de liquides ioniques pour fonctionnaliser le GO

Dans le chapitre (4), nous avons utilisé un liquide ionique (Imz OH TFSi⁻) pour fonctionnaliser le graphène. Les résultats ont montré l'efficacité de ce liquide ionique dans la réduction du seuil de percolation rhéologique et électrique, notamment l'amélioration des capacités de cristallisation du PET.

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons initialement utilisé le CRGO fonctionnalisé avec le même liquide ionique que le chapitre précédent. Nous avons donc préparé la composition PET/PCL/2,5CRGO-Imz OH TFSi⁻ à l'état fondu en utilisant la méthode directe. Une analyse morphologique par microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée afin de mettre en évidence la localisation de CRGO-Imz OH TFSi⁻ au sein du mélange PET/PCL. Les images ont été prises à plusieurs grossissements afin d'observer la position du CRGO fonctionnalisé dans le mélange.

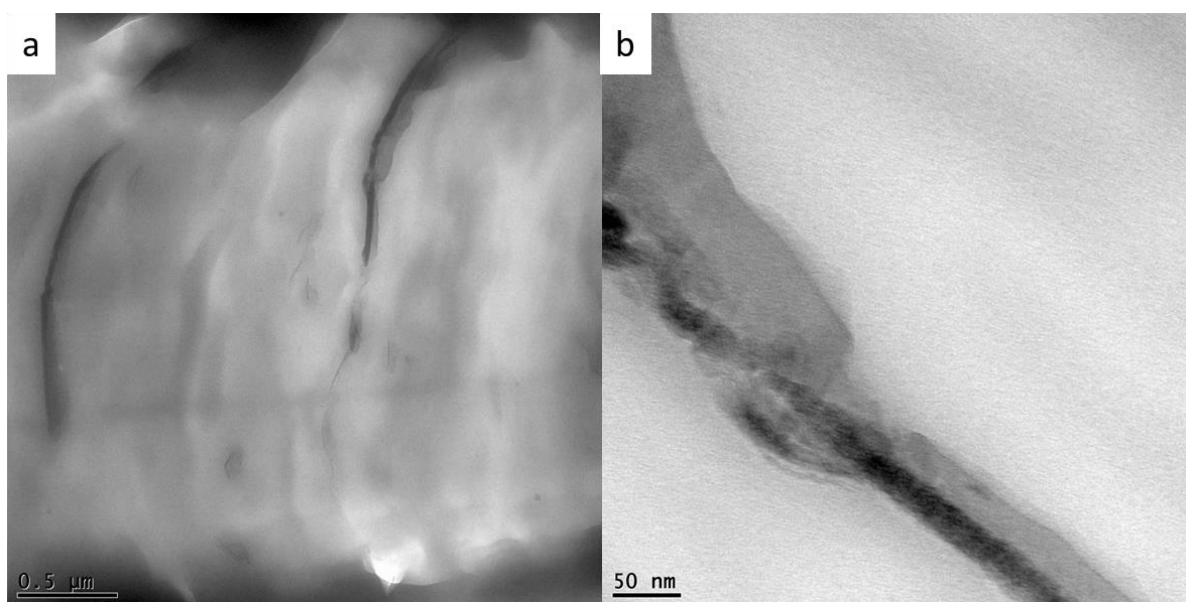


Figure 71: Clichés MET du mélange PET/PCL/2,5 CRGO-Imz OH TFSi⁻, (x6300) (a) et (x43000) (b).

Les images représentées sur la Figure 71 montrent clairement que le CRGO-Imz OH TFSi⁻ se disperse dans la phase PET et une partie à l'interface, mais aucune trace de la charge n'a été observée dans la phase PCL en blanc sur les images. Cela peut s'expliquer par la forte affinité entre le PET de nature polaire et les feuillets de CRGO qui ont été fonctionnalisés à 18% avec un liquide ionique porteur d'une fonction OH. Les interactions entre eux empêchent le CRGO de se diffuser dans la phase PCL.

Afin de disperser au mieux les feuillets de graphène dans les deux phases, dans la suite de ce travail, nous avons fonctionnalisé le graphène avec un autre liquide ionique qui ne porte pas la fonction OH, de façon à ne pas favoriser les interactions PET/CRGO qui l'empêcheraient de se disperser dans la phase PCL. La synthèse du liquide ionique [BMIm][TFSi⁻] et la réduction du graphène ont été détaillées dans la partie expérimentale. Une analyse RAMAN de CRGO-[BMIm][TFSi⁻] a été réalisée afin de déterminer la qualité de réduction et l'effet de la fonctionnalisation.

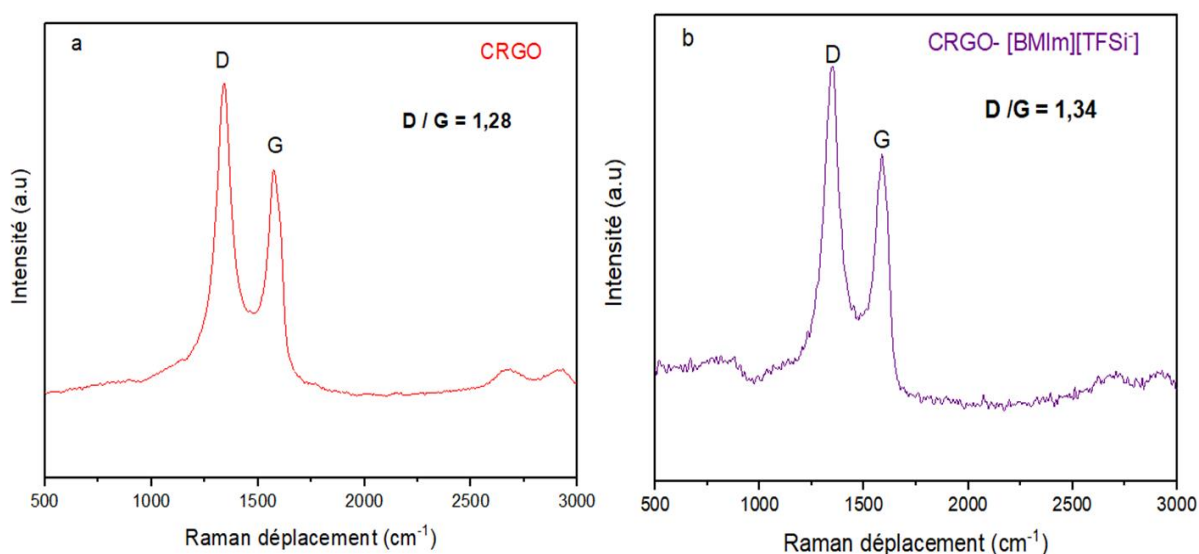


Figure 72: Spectres RAMAN de CRGO (a) et CRGO-[BMIm][TFSi⁻](b).

Les spectres RAMAN de CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi⁻] sont représentés sur les Figure 72.a et 6.b respectivement. On constate la présence des deux pics sur le spectre (b), et le rapport de l'intensité D/G est plus important dans le cas de CRGO fonctionnalisé par rapport au CRGO, ce qui est en accord avec l'interprétation donnée dans le chapitre (IV). Cette augmentation est dû à l'arrangement du graphène en présence de liquide ionique sur sa surface^{1,2}.

Par ailleurs, le désordre observé dans le cas de CRGO-[BMIm][TFSi⁻], semblable à celui du CRGO-Imz OH TFSi⁻, cela confirme que la modification du CRGO a été réalisée avec succès.

Nous avons également évalué le taux en imidazolium [BMIm][TFSi⁻] incorporé dans le CRGO par TGA.

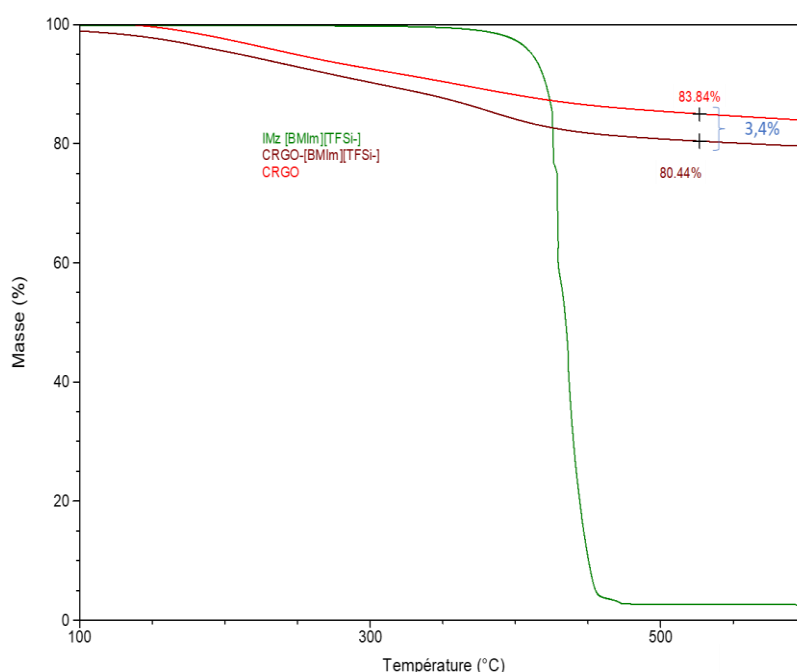


Figure 73: Analyse TGA du sel d'imidazolium et des différents échantillons de GO réduit chimiquement (sous N₂, à 10°/min).

Comme illustré en Figure 73, le taux de fonctionnalisation, obtenu par la différence entre les courbes ATG de CRGO-[BMIm][TFSi⁻] et CRGO, est de l'ordre de 3,4 % seulement.

Maintenant que nous avons déterminé le seuil de percolation, choisi la méthode d'élaboration du mélange ternaire et prouvé la fonctionnalisation avec [BMIm][TFSi⁻] comme liquide ionique, nous allons étudier l'impact de cette nouvelle fonctionnalisation non-hydroxyle sur la dispersion, la localisation du graphène et sur les propriétés du mélange PET/PCL.

5.2 Caractérisation des mélanges PET/PCL chargé avec le CRGO et CRGO-fonctionnalisé

5.2.1 Mesures rhéologiques

Comme les propriétés rhéologiques des nanocomposites polymères sont significativement influencées par la concentration de charge, l'état de dispersion et les interactions matrice-charge³, le comportement viscoélastique de tous les systèmes a été caractérisé à la température de leur mise en œuvre.

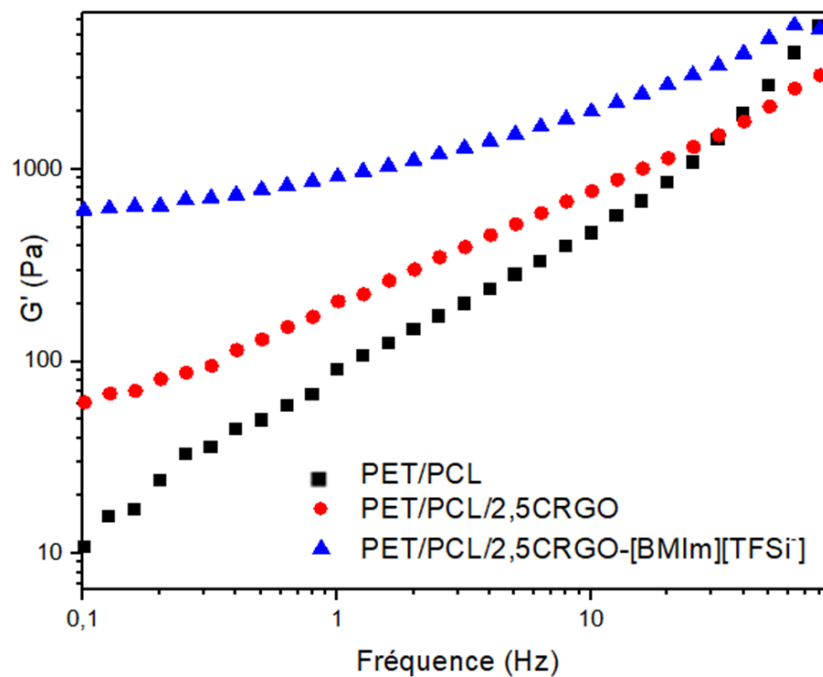


Figure 74: Module de stockage (G') de PET/PCL et des nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi].

L'évolution du module de stockage du mélange PET/PCL et des nanocomposites à base de 2,5% en poids de graphène et graphène fonctionnalisé sont représentés dans la Figure 74. Le mélange PET/PCL montre clairement un comportement pseudo-liquide similaire à celui observé dans le PET caractérisé dans les mêmes conditions. En effet le module G' augmente en fonction de la fréquence. Les chaînes des deux polymères sont relaxées et montrent un comportement typique des polymères. Si on compare le module observé dans le cas de ce mélange au module obtenu pour le PET seul (présenté en Figure 55 dans le chapitre 4), on constate une augmentation du module d'élasticité de 10 %, légèrement plus prononcée dans le domaine des basses fréquences. Ce résultat est généralement dû à la phase dispersée formée par la phase PCL, conduisant ainsi à une relaxation plus longue des chaînes macromoléculaires du polymère⁴.

L'incorporation de 2,5% en poids de CRGO dans le mélange induit une augmentation de la valeur du module G' avec une déviation de la pente, cette augmentation est une indication d'une transition du comportement de type fluide à un comportement de type solide⁵. Cependant une absence de plateau aux basses fréquences signifie la mauvaise dispersion du CRGO au sein du mélange.

Dans le cas du nanocomposite PET/PCL/2,5CRGO-[BMIm][TFSi], le module de stockage (G') augmente de manière significative sur toute la gamme de fréquence traduisant un passage d'un comportement pseudo-liquide vers un comportement viscoélastique pseudo-solide⁶. Pour ce type de nanocomposite, G' a développé un plateau aux basses fréquences, qui peut être attribué à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté des nanofeuillets de CRGO dans le mélange en présence de liquide ionique à la surface du CRGO. Ce dernier est généralement obtenu dans le cas de la bonne dispersion des nanocharges dans les matrices polymères, ainsi que des interactions interfaciales charge-matrice améliorées³.

D'autant plus que la dépendance aux basses fréquences de G'' présente une tendance similaire à celle de G' comme illustrée sur la Figure 75.

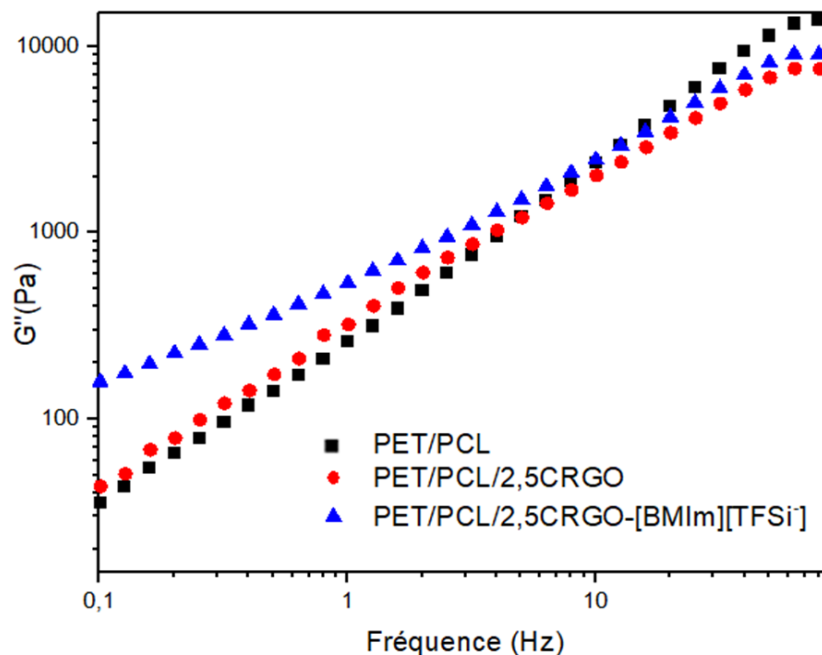


Figure 75: Évolution du module de perte G'' en fonction de la fréquence pour le mélange PET/PCL et les nanocomposites.

Le module G'' du mélange PET/PCL non chargé augmente et varie linéairement avec l'augmentation de la fréquence. L'ajout de 2,5% en poids de CRGO n'a pas influencé l'allure de G'' tandis que l'ajout de la même composition en CRGO-[BMIm][TFSi] augmente ce dernier confirmant l'effet de renfort provoqué par la présence des charges rigides dans le mélange.

Afin de mettre en évidence la formation d'un réseau 3D dans les nanocomposites, on représente généralement la composante élastique G' en fonction de la composante visqueuse G'' appelée le diagramme Cole-Cole modifié. Cette méthode est utilisée pour décrire le changement structural des matériaux⁷.

Les résultats représentés en Figure 76, montrent que les mélanges PET/PCL et les nanocomposites PET/PCL/CRGO donnent une variation proche de la linéarité et ont la même allure mais ils ne sont pas collés sur une même courbe. Cela indique que les deux échantillons avaient un même comportement rhéologique mais des microstructures différentes⁸.

Dans le cas du nanocomposite à base de CRGO-[BMIm][TFSi], une transition est observée à une fréquence plus basse par rapport aux autres mélanges. La déviation est beaucoup plus marquée pour cet échantillon et cela pourrait être dû à la forte interaction entre les nanocharges de graphène individuelles dispersées et la matrice polymère et aussi à l'interaction charge-charge. Généralement, la forte interaction du polymère et des nanocharges CRGO expliquerait ce comportement. Cependant, ce résultat dépend également de la qualité de la dispersion et de la structure de cette nanocharge. Ces résultats montrent l'efficacité de fonctionnaliser le graphène avec un liquide ionique pour atteindre une meilleure dispersion au sein d'un polymère ou mélange de polymères.

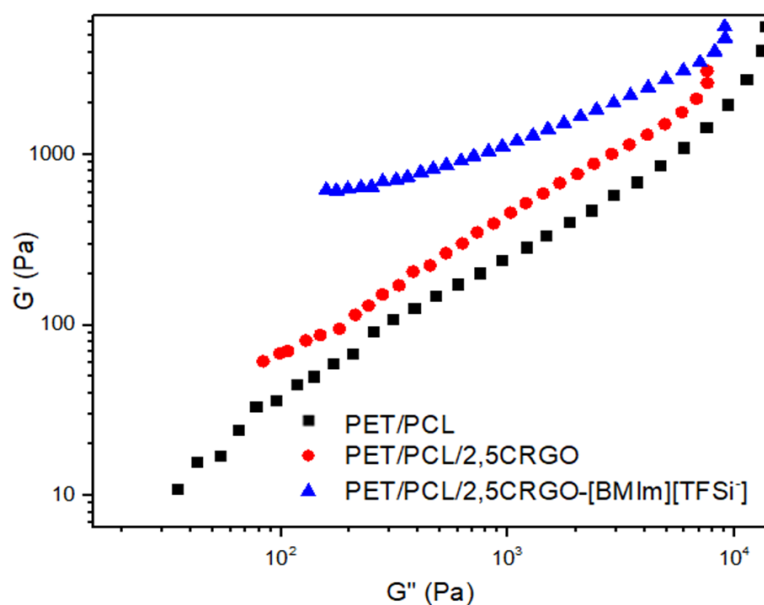


Figure 76: Représentation Cole-Cole pour le mélange PET/PCL et nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi].

La viscosité complexe (η^*) d'un polymère thermoplastique non chargé contient généralement deux comportements distincts: le comportement Newtonien et le comportement rhéofluidifiant. Le premier comportement observé aux basses fréquences, se caractérise par l'indépendance de la viscosité avec la fréquence. Alors que ce comportement rhéofluidifiant se caractérise par la diminution linéaire de la viscosité avec l'augmentation de fréquence⁹.

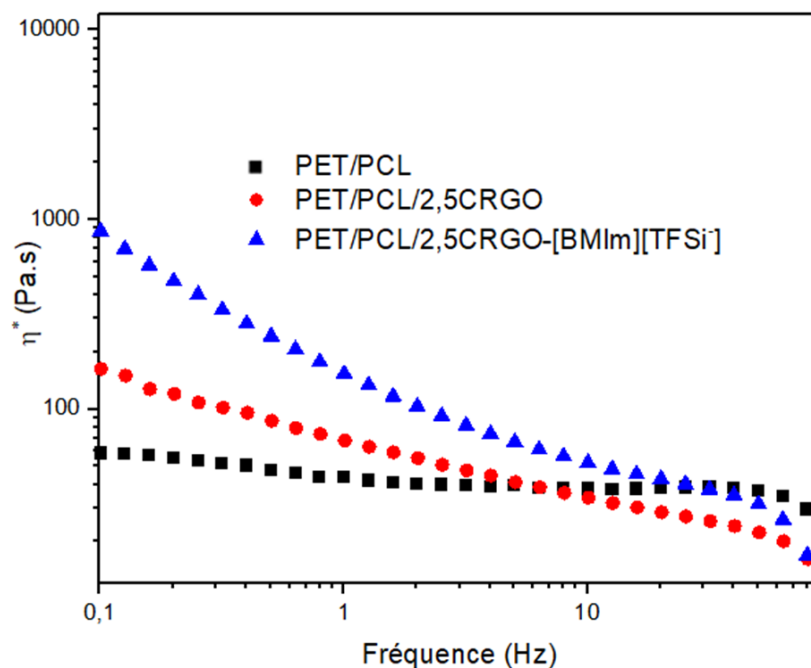


Figure 77: Évolution de la viscosité complexe du mélange PET/PCL et les nanocomposites à base de CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi].

La Figure 77 montre l'évolution de la viscosité du PET/PCL et des nanocomposites à base de CRGO et CRGO fonctionnalisé. Le mélange PET/PCL présente un comportement newtonien aux basses fréquences suivi d'un comportement rhéofluidifiant aux hautes fréquences. Dans le cas des mélanges chargés, une augmentation est observée aux basses fréquences et elle est beaucoup plus remarquable en présence de CRGO-[BMIm][TFSi] comme charge dans le PET/PCL. Cela confirme encore de nouveau la présence de fortes interactions entre le graphène et les chaînes de polymères en présence de liquide ionique et la formation d'un réseau continu entre cette nanocharge et les chaînes polymériques^{10,11,12,13}. La Figure 78 montre la variation de $\tan\delta$ (G''/G') en fonction de la fréquence. Si la $\tan\delta$, aux

faibles fréquences, est comprise entre 1 et 3, les particules sont faiblement associées dans le mélange et si la $\tan\delta < 1$, les particules dispersées sont fortement associées⁹. On peut clairement constater que dans le mélange non chargé et le nanocomposite contenant le CRGO, le comportement visqueux est dominant à faible fréquence ($G'' < G'$ c.à.d. $\tan\delta > 1$), tandis que le comportement élastique ($G' < G''$ c.à.d. $\tan\delta < 1$) devient dominant lorsque le mélange est chargé avec le CRGO-[BMIm][TFSi⁻]. Cela confirme l'existence de fortes interactions entre la nanocharge et les polymères⁹.

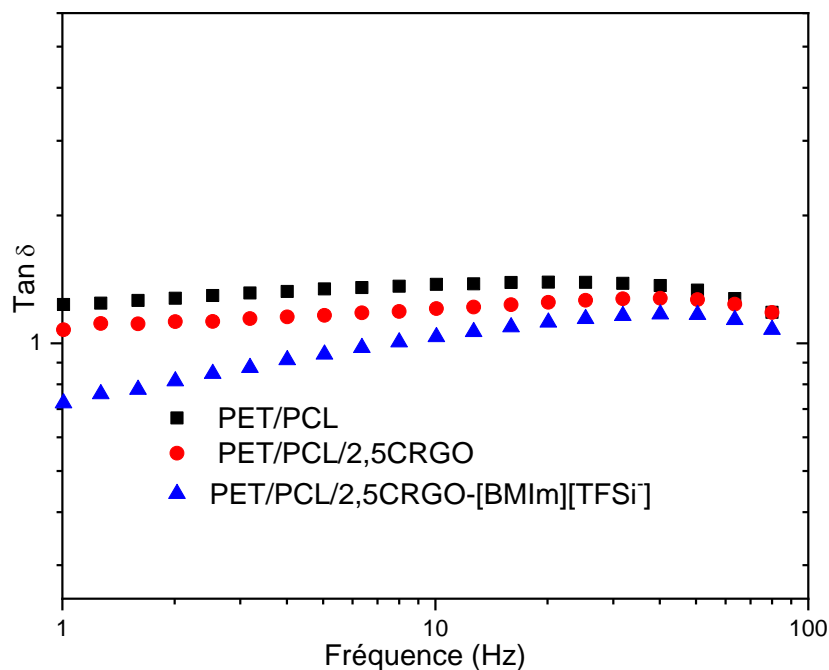


Figure 78: Variation de la tangente-delta ($\tan\delta$) en fonction de la fréquence pour le mélange et les nanocomposites à base de CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi⁻].

À partir de l'analyse des données obtenues en termes de mesures rhéologiques pour les systèmes nanocomposites PET/PCL/CRGO et PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi⁻], des informations importantes peuvent être décrites. L'augmentation du module élastique en présence de liquides ioniques à la surface du CRGO, qui est également accompagné par une augmentation de la viscosité complexe, indiquant le passage d'un comportement de type fluide à type solide, est liée à : i) la dispersion homogène des nanofeuillets de CRGO-[BMIm][TFSi⁻] au sein du mélange PET/PCL et ii) à la présence de fortes interactions charge-polymère et charge-charge. Ces interactions sont dû à la présence du liquide ionique dans le CRGO, qui

a conduit à une bonne compatibilité à l'interface entre la charge et les deux constituants du mélange.

Pour confirmer ces résultats, une étude morphologique est également menée pour voir l'influence de cette fonctionnalisation sur la morphologie à l'interface des deux polymères du mélange.

5.2.2 Morphologie des mélanges et nanocomposites

L'étude de la morphologie a été effectuée après l'extraction de la phase PCL sur la surface cryo-fracturée. En accord avec la littérature^{11,15}, l'image MEB du mélange PET/PCL représentée en Figure 79.a montre des cavités résultant de l'extraction de la phase PCL, confirmant ainsi l'immiscibilité des deux phases dans le mélange. Les images MEB en Figure 79 (b et c) montrent les morphologies des nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi⁻] respectivement, où l'on constate une réduction significative des vides observés sur la surface fracturée. Ceci est le résultat d'une meilleure adhésion entre les deux polymères en présence de charges. Dans le cas du nanocomposite chargé avec de CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi⁻], la diminution de la taille des nodules est beaucoup plus remarquable, due à la fois à une bonne dispersion des feuillets de graphène et à leur grande surface. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature pour un autre composite à base de graphène¹⁶. D'autres études ont confirmé la meilleure dispersion du graphène dans la matrice PLA en présence des liquides ioniques à la surface du graphène¹⁷. Les auteurs ont expliqué que le liquide ionique empêche le contact direct des couches de graphène les unes avec les autres lorsqu'il est mélangé avec du PLA.

On peut donc en déduire que la formation de couches de liquide ionique à la surface du graphène modifiera la morphologie des mélanges PET/PCL et engendra des liaisons à l'interface des deux polymères, ce qui provoque la diminution remarquable des nodules de la phase PCL dans la matrice PET.

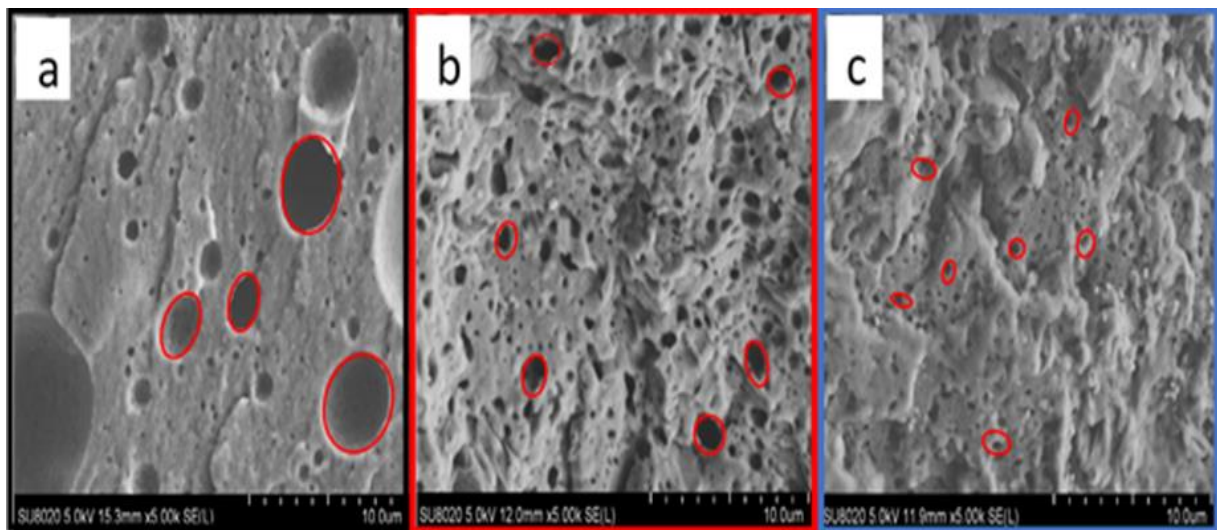


Figure 79: Images MEB des mélanges PET/PCL et des nanocomposites chargés avec le CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi].

Vu que les nanofeuillets de graphène ont une épaisseur moyenne d'environ 1 nm, une étude très fine permet d'observer la dispersion et la localisation de ces deux types de graphènes au sein du mélange PET/PCL par des observations MET.

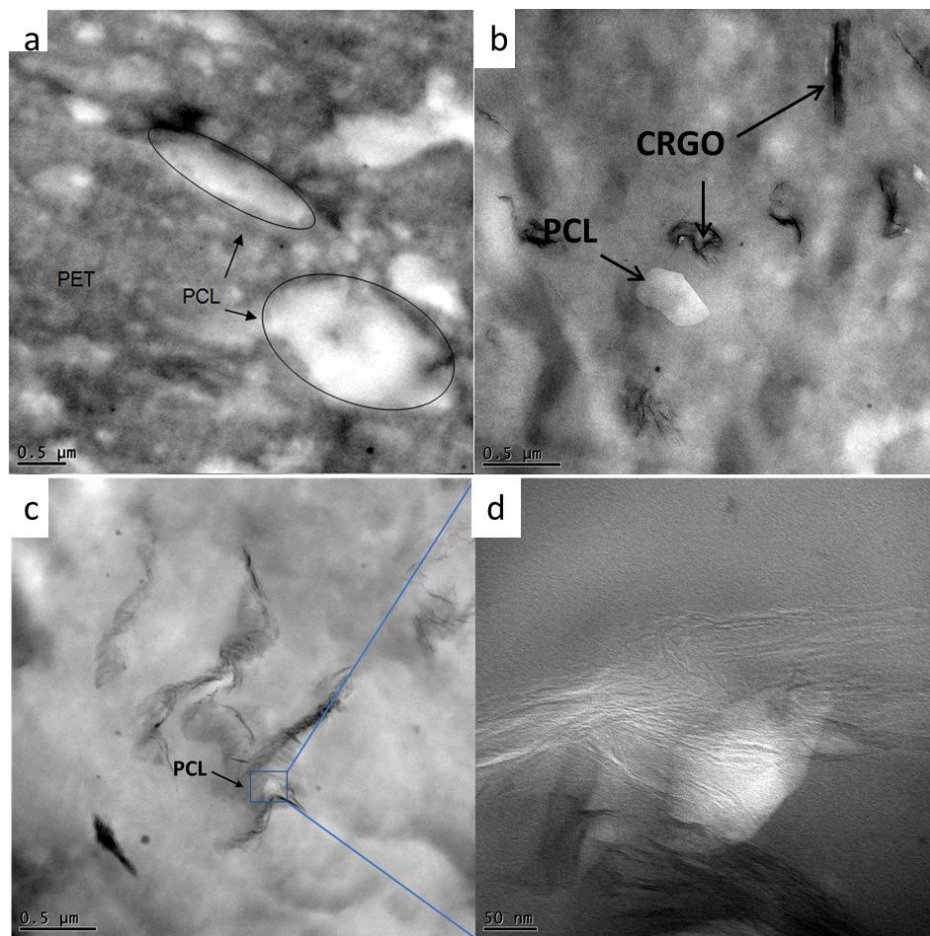


Figure 80: Clichés MET du mélange PET/PCL et des nanocomposites PET/PCL chargés avec CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi⁻].

Comme discuté au chapitre 3, le mélange PET/PCL (Figure 80.a) montre deux phases distinctes, une phase sombre attribuée au PET et une autre lumineuse correspondant à la phase PCL (le partie 3.2.2 Chapitre 3). L'image représentée en Figure 80.b, représentant le mélange PET/PCL/CRGO montre que le CRGO se trouve sous forme d'agrégats dans la phase PET. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le GO a été réduit conduisant à une élimination de la majorité des groupes oxygène et hydroxyles présents sur sa surface et à une diminution de la distance entre les couches de ce dernier. Automatiquement, lorsque la distance entre les couches du graphène diminue, le PET rencontre plus de difficultés à diffuser entre ses nanocouches. Sur la Figure 81.a, nous avons schématisé la façon dont le graphène s'est intercalé dans le mélange. La localisation des plaquettes de graphène dans la phase PET est due à une meilleure affinité entre le CRGO et le PET induite par les interactions entre les fonctions oxygène et hydroxyle du graphène réduit et les groupes polaires du PET.

L'utilisation d'un liquide ionique pour la réduction du graphène conduit à une meilleure dispersion des feuillets de ce dernier. En effet, la fonctionnalisation du graphène par le liquide ionique [BMIm][TFSi⁻] provoque la diffusion des feuillets non seulement dans la phase PET, mais également dans la phase PCL et à l'interface (Figure 80.c). La présence de ce type d'imidazolium sur les feuillets du graphène a diminué l'affinité entre ces derniers et le PET, facilitant ainsi sa diffusion dans la phase PCL. L'utilisation d'ions imidazolium a ouvert une nouvelle voie dans le développement et la dispersion du graphène^{18,19,20} et des nanotubes de carbone^{21,22} dans les nanocomposites. Dans le cas de notre travail, nous avons choisi de fonctionnaliser le graphène avec un liquide ionique qui ne porte pas de fonctions OH afin de diminuer les interactions entre graphène et le PET, d'une part, et de laisser le graphène se disperser dans la phase PCL d'autre part, conduisant à une meilleure dispersion de ce dernier au sein du mélange. Cette stratégie a payé, et ce, d'autant plus que nous pouvons également compter sur un phénomène purement physique car, généralement, dans des mélanges non miscibles, les nanoparticules se dispersent dans la phase qui a une viscosité plus faible lorsque les interactions sont moins importantes dans le mélange²³. Comme le montre la Figure 80.d, et nous l'avons repris dans le schéma de la Figure 81.b.

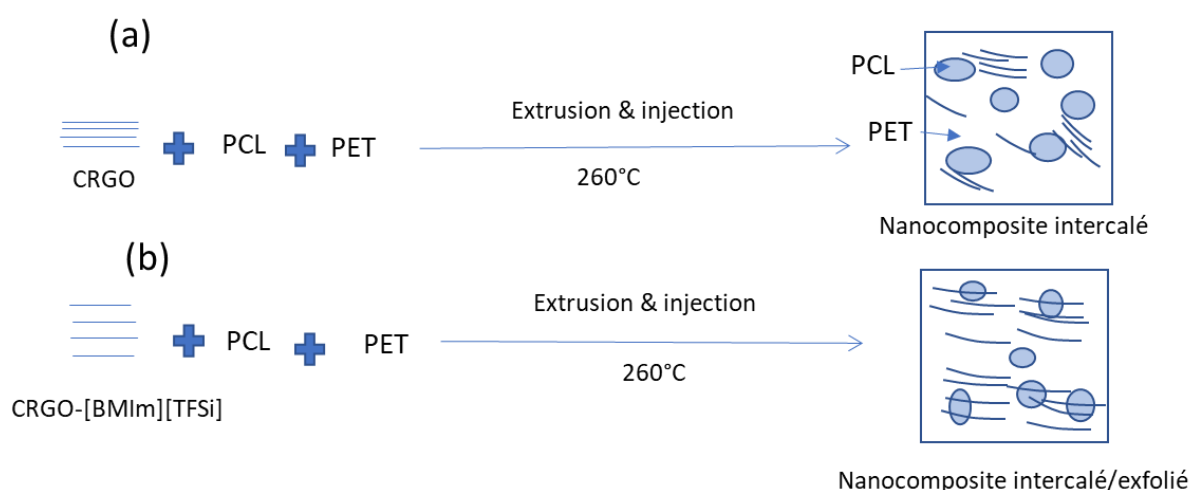


Figure 81: Distribution du CRGO (a) et CRGO-[BMIm][TFSi] (b) dans le mélange PET/PCL.

Pour confirmer ces observations, une expérience simple a été réalisée sur les échantillons cryo-fracturés. Ces derniers ont été placés dans des flacons en verre et un volume de chloroforme a été ajouté afin d'extraire la phase PCL sur la surface fracturée. En

Figure 82.a, nous voyons que le solvant est resté transparent avec de petites traces de graphène pour le mélange contenant les CRGO non fonctionnalisés. Cela confirme que la grande majorité des nanofeuillets de CRGO ont été sélectivement situés dans la phase PET. Les mêmes observations ont été obtenues dans le cas du nanocomposite PET/PP/TRGO où le TRGO était localisé dans la phase PET²⁴. Sur la Figure 82.b, on observe une coloration noire de la solution après extraction de la phase PCL confirmant ainsi que le CRGO fonctionnalisé avec ce liquide ionique s'est dispersé en grande quantité dans la phase PCL.

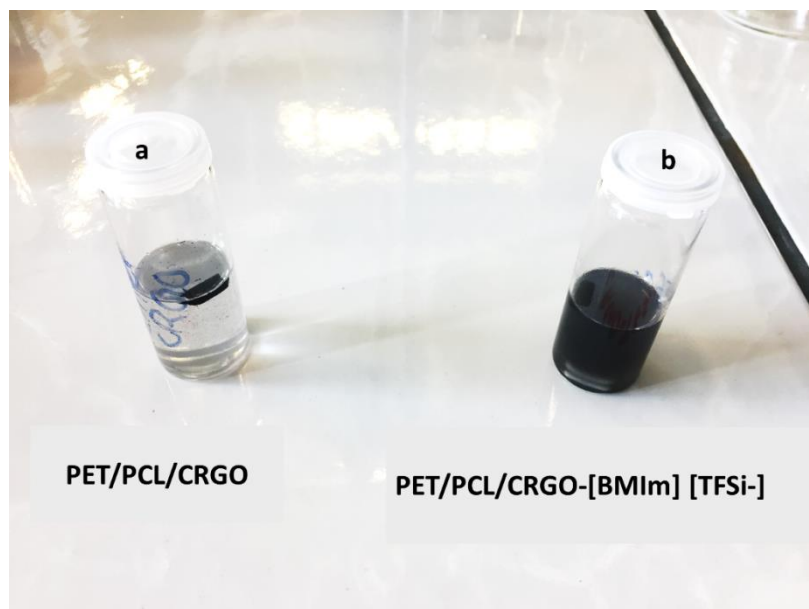


Figure 82: Images des échantillons cryo-fracturés après l'extraction de la PCL dans le chloroforme pendant 30 minutes des mélanges à base de CRGO (a) et CRGO-[BMIm][TFSi-] (b).

L'état de dispersion du graphène dans le mélange apporte certainement des modifications de la cristallinité qui ont été évaluées par DSC, pour une meilleure compréhension des propriétés mécaniques.

5.2.3 Analyse calorimétrique différentielle à balayage(DSC)

Les propriétés thermiques du mélange PET/PCL de composition 70/30 et de ces nanocomposites chargés par CRGO et CRGO-[BMIm][TFSi] ont été caractérisées par DSC. La Figure 83 montre les thermogrammes DSC lors de la deuxième rampe de chauffe des différents mélanges. La température de fusion (T_f) et le degré de cristallisation du PET et de la PCL dans le mélange et ses nanocomposites sont repris dans le Tableau 10. En utilisant les données de ΔH_{fus} , et en se référant aux enthalpies de fusion du PET (140 J/g)²⁵ et de la PCL (142 J/g)²⁶ complètement cristallins et en considérant la masse totale du polymère dans les échantillons nanocomposites, les taux de cristallinité (χ_c) des deux polymères ont été calculés et sont représentés dans le Tableau 10.

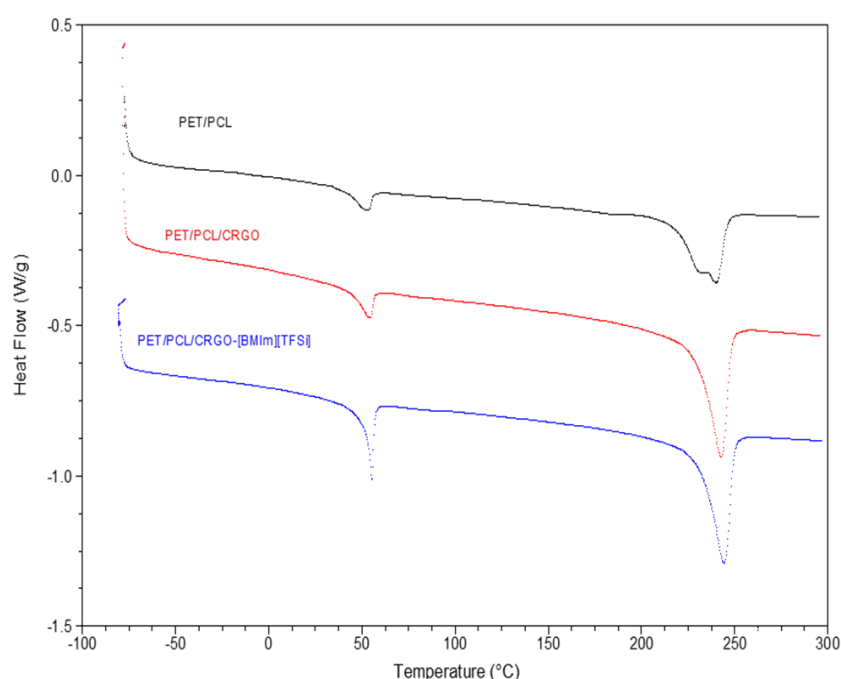


Figure 83: Courbes DSC du PET/PCL, des nanocomposites PET/PCL/CRGO et PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi] (le 2^{ème} chauffe, 10°/min).

Deux pics exothermiques associés à la température de fusion du PET ($\sim 242^\circ\text{C}$) et de la PCL ($\sim 52^\circ\text{C}$) sont observés dans le mélange PET/PCL. Le pic de fusion du PET a montré de multiples pics dans le mélange, ceci est lié à une série de fusions partielles, recristallisation et refusions. Les formes des pics sont liées à la distribution de cristaux de différentes tailles lamellaires et cristallites^{27,28}. Les températures de fusion des deux polymères dans les nanocomposites ne sont pas affectées par l'addition de CRGO ou CRGO fonctionnalisé.

Cependant, le calcul du taux de cristallinité a montré un changement dans la cristallinité des deux phases dans les deux nanocomposites, comme illustré sur le Tableau 10.

En effet, l'adjonction de 2,5% en poids de CRGO dans le mélange PET/PCL provoque une augmentation du taux de cristallinité de la phase PET attribué à un effet de nucléation, contrairement à la phase PCL où ce dernier reste invariable. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature^{27,28}.

Tableau 10: Paramètres thermique obtenus à partir de DSC de PET/PCL et les nanocomposites à base de PET/PCL calculer sur base de la fraction réelle en PET

Matériaux	T _m (°C)		χ _c (%)	
	PET	PCL	PET	PCL
PET/PCL	244	54	29	13
PET/PCL/2.5 CRGO	244	54	36	13
PET/PCL/2.5 CRGO-[BMIm][TFSi ⁻]	246	55	35	20

En présence du liquide ionique BMIm] [TFSi⁻], et comme attendu, la cristallinité de la phase PCL augmente considérablement. En effet, le taux de cristallinité de la phase PCL passe de 13% pour le PET/PCL à 20% pour le PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi⁻], soit plus de 40% d'augmentation. Ce résultat peut être principalement attribué à l'effet nucléant du CRGO fonctionnalisé et confirme sa présence dans la phase PCL. *Gui et al*¹⁷ ont montré que la cristallinité du PLA augmentait en présence du graphène fonctionnalisé avec un autre liquide ionique. Finalement, on peut dire que le graphène fonctionnalisé avec un liquide ionique agit comme un agent de nucléation dans la phase où il est dispersé.

Maintenant, avec une meilleure compréhension des propriétés thermiques des mélanges, les propriétés mécaniques des nanocomposites PET/PCL, PET/PCL/CRGO et PET/PCL/CRGO- [BMIm][TFSi⁻] peuvent être étudiées et discutées.

5.2.4 Propriétés mécaniques obtenues par traction

En raison de la qualité de dispersion/distribution, la localisation des deux types de graphène utilisés dans cette étude au sein du mélange PET/PCL d'une part, et la compatibilité du système observée à travers les images MEB d'autre part, la présence de ces charges devrait avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques des matériaux étudiés.

Les propriétés de traction du mélange PET/PCL et des nanocomposites PET/PCL/CRGO et PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi⁻] ont été examinées à la température ambiante. Les résultats obtenus et regroupés dans le Tableau 11. montrent que le module d'Young du mélange augmente en présence de CRGO; il passe de 1820 MPa à 1905 MPa.

Cette augmentation de l'ordre de 5% est une preuve de renforcement du graphène dans le mélange PET/PCL. Des observations analogues ont été rapportées dans la littérature dans le cas des mélanges PMMA/PEO chargé avec du graphène²⁹, époxy/graphène³⁰ et PET/graphène³¹. Selon d'autres études, l'augmentation de la contrainte et du module de Young peut également être liée à la structure lamellaire des feuillets de graphène, qui permet une meilleure mouillabilité entre la charge et la matrice, conduisant ainsi à un transfert efficace des contraintes de la matrice à la charge^{32,33}. Dans le cas de cette étude, le CRGO localisé dans la matrice PET fait augmenter sa cristallinité et conduit à une légère augmentation du module d'Young du matériau.

Dans le cas du nanocomposite PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi⁻], une augmentation significative du module de Young est obtenue. En effet, ce dernier passe de 1820 MPa à 2210 MPa, soit un effet renfort de 20% qui suggère que le niveau de dispersion et d'exfoliation des feuillets de graphène est amélioré en modifiant le graphène avec le liquide ionique, Surtout d'autant plus que cet effet renfort remarquable s'accompagne d'une augmentation de l'allongement à la rupture et de la contrainte par rapport à ceux obtenus avec le CRGO. Ces observations confirment une fois de plus la présence d'interactions entre le graphène modifié et les deux phases du mélange. Ce résultat est particulièrement positif dans les nanocomposites à base du graphène modifié avec des liquides ioniques¹⁸, indiquant que l'augmentation des propriétés mécaniques (contrainte et allongement) est le résultat de l'amélioration de la ductilité du matériau ainsi que la bonne affinité de ce graphène modifié avec la matrice polymère³⁴.

Tableau 11: Propriétés mécaniques en traction du mélange PET/PCL et des nanocomposites

Matériaux	Module d'Young (MPa)	Contrainte (MPa)	Allongement (%)
PET/PCL	1820 ± 4	45.2 ± 0.5	80 ± 10
PET/PCL2.5CRGO	1905 ± 10	37 ± 1	12.4 ± 2
PET/PCL/2.5CRGO[BMIIm][TFSi ⁻]	2210 ± 20	39 ± 0.7	17 ± 5

5.2.5 Conclusion

Une nouvelle voie a été étudiée pour notre stratégie de compatibilité du mélange PET/PCL/graphène. Nous avons tout d'abord déterminé le seuil de percolation rhéologique pour les nanocomposites, une composition de 2,5% poids a été choisie. Ensuite, nous avons étudié l'ordre d'addition de CRGO au sein du mélange PET/PCL et la méthode directe a été choisie pour la préparation des nanocomposites. Nous avons constaté également que le CRGO reste dans la phase PET même en utilisant un mélange-maître PCL/CRGO. Un nouveau liquide ionique[BMIIm][TFSi⁻], qui a moins d'affinité avec le PET, a été utilisé dans cette étude.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la fonctionnalisation du CRGO avec le liquide ionique [BMIIm][TFSi⁻] afin de mieux disperser le CRGO dans le mélange PET/PCL. Des tests rhéologiques ont montré l'augmentation du module G' suivi d'une augmentation de la viscosité dans le cas du nanocomposite chargé avec le CRGO fonctionnalisé. Les images MET ont confirmé la localisation de ce CRGO fonctionnalisé dans les deux phases du mélange ainsi qu'à l'interface, ce qui a engendré une meilleure compatibilité du mélange, suivi d'une diminution des nodules.

La dispersion du graphène modifié avec le liquide ionique dans la phase PCL a augmenté la cristallinité de la phase PCL. Finalement, les propriétés mécaniques ont été évaluées et ont permis de mettre en évidence un effet de renfort remarquable en présence de graphène modifié avec le liquide ionique.

Références

- (1) Bellayer, B. S.; Gilman, J. W.; Eidelman, N.; Bourbigot, S.; Flambard, X.; Fox, D. M.; Long, H. C. De; Trulove, P. C. Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube / Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer. **2005**. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400441>.
- (2) Xu, P.; Gui, H.; Wang, X.; Hu, Y.; Ding, Y. *AC. Compos. Sci. Technol.* **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.06.023>.
- (3) Chen, C.; Li, X.; Wen, Y.; Liu, J.; Li, X.; Zeng, H.; Xue, Z.; Zhou, X.; Xie, X. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surface by Imidazolium Ionic Liquids: A Promising Strategy for Enhancing Thermal Conductivity of Epoxy Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, *125* (July), 105517. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105517>.
- (4) Abdolrasouli, M. H.; Nazockdast, H.; Sadeghi, G. M. M.; Kaschta, J. Morphology Development, Melt Linear Viscoelastic Properties and Crystallinity of Polylactide/Polyethylene/Organoclay Blend Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (3), 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.41300>.
- (5) Aram, E.; Ehsani, M.; Khonakdar, H. A.; Jafari, S. H.; Nouri, N. R. Functionalization of Graphene Nanosheets and Its Dispersion in PMMA/PEO Blend: Thermal, Electrical, Morphological and Rheological Analyses. *Fibers Polym.* **2016**, *17* (2), 174–180. <https://doi.org/10.1007/s12221-016-5827-y>.
- (6) Zhang, H. Bin; Zheng, W. G.; Yan, Q.; Jiang, Z. G.; Yu, Z. Z. The Effect of Surface Chemistry of Graphene on Rheological and Electrical Properties of Polymethylmethacrylate Composites. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (14), 5117–5125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.052>.
- (7) Bai, J. J.; Hu, G. S.; Zhang, J. T.; Liu, B. X.; Cui, J. J.; Hou, X. R.; Yu, F.; Li, Z. Z. Preparation and Rheology of Isocyanate Functionalized Graphene Oxide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2019**, *0* (0), 1–

17. <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1565102>.
- (8) Han, C. D.; Jhon, M. S. Correlations of the First Normal Stress Difference with Shear Stress and of the Storage Modulus with Loss Modulus for Homopolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32 (3), 3809–3840. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320302>.
- (9) El Achaby, M.; Arrakhiz, F.; Vaudreuil, S.; el Kacem Qaiss, A.; Bousmina, M.; Fassi-Fehri, O. Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polym. Compos.* **2012**, 33 (5), 733–744. <https://doi.org/10.1002/pc.22198>.
- (10) Kashi, S.; Gupta, R. K.; Baum, T.; Kao, N.; Bhattacharya, S. N. Phase Transition and Anomalous Rheological Behaviour of Polylactide/Graphene Nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, 135 (October 2017), 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.002>.
- (11) Anand K, A.; Agarwal, U. S.; Joseph, R. Carbon Nanotubes-Reinforced PET Nanocomposite by Melt-Compounding. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104 (5), 3090–3095. <https://doi.org/10.1002/app.25674>.
- (12) Soares da Silva, J. P.; Soares, B. G.; Silva, A. A.; Livi, S. Double Percolation of Melt-Mixed PS/PBAT Blends Loaded With Carbon Nanotube: Effect of Molding Temperature and the Non-Covalent Functionalization of the Filler by Ionic Liquid. *Front. Mater.* **2019**, 6 (August), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00191>.
- (13) Zhao, L.; Li, Y.; Cao, X.; You, J.; Dong, W. Multifunctional Role of an Ionic Liquid in Melt-Blended Poly(Methylmethacrylate)/ Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Nanotechnology* **2012**, 23 (25). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/25/255702>.
- (14) Lim, K. Y.; Kim, B. C.; Yoon, K. J. Structural and Physical Properties of Biodegradable Copolyesters from Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycaprolactone Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88 (1), 131–138. <https://doi.org/10.1002/app.11597>.
- (15) Chiellini, E.; Corti, A.; Giovannini, A.; Narducci, P.; Paparella, A. M.; Solaro, R. Evaluation of Biodegradability of Poly(ϵ -Caprolactone)/Poly(Ethylene Terephthalate) Blends. *J. Environ. Polym. Degrad.* **1996**, 4 (1), 37–50. <https://doi.org/10.1007/BF02083881>.

- (16) Mao, C.; Zhu, Y.; Jiang, W. Design of Electrical Conductive Composites : Tuning the Morphology to Improve the Electrical Properties of Graphene Filled Immiscible Polymer Blends. **2012**.
- (17) Gui, H.; Xu, P.; Hu, Y.; Wang, J.; Yang, X.; Bahader, A.; Ding, Y. Synergistic Effect of Graphene and an Ionic Liquid Containing Phosphonium on the Thermal Stability and Flame Retardancy of Polylactide. *RSC Adv.* **2015**, 5 (35), 27814–27822. <https://doi.org/10.1039/C4RA16393A>.
- (18) Aranburu, N.; Otaegi, I.; Guerrica-Echevarria, G. Using an Ionic Liquid to Reduce the Electrical Percolation Threshold in Biobased Thermoplastic Polyurethane/Graphene Nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **2019**, 11 (3), 435. <https://doi.org/10.3390/polym11030435>.
- (19) Sanes, J.; Avilés, M.; Saurín, N.; Espinosa, T.; Carrión, F.; Bermúdez, M. Synergy between Graphene and Ionic Liquid Lubricant Additives. *Tribol. Int.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.07.030>.
- (20) Sanes, J.; Ojados, G.; Pamies, R.; Bermúdez, M. D. PMMA Nanocomposites with Graphene Oxide Hybrid Nanofillers. **2019**, 13 (10), 910–922.
- (21) Fukushima, T.; Aida, T. Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, 13 (18), 5048–5058. <https://doi.org/10.1002/chem.200700554>.
- (22) Chen, C.; Li, X.; Wen, Y.; Liu, J.; Li, X.; Zeng, H.; Xue, Z. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surface by Imidazolium Ionic Liquids : A Promising Strategy for Enhancing Thermal Conductivity of Epoxy Composites. *Compos. Part A* **2019**, 125 (July), 105517. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105517>.
- (23) Erukhimovich, I.; de la Cruz, M. O. Phase Equilibria and Charge Fractionation in Polydisperse Polyelectrolyte Solutions. **2004**, 1976–1983. <https://doi.org/10.1002/polb>.
- (24) Sadeghi, A.; Moeini, R.; Yeganeh, J. K. Highly Conductive PP/PET Polymer Blends with High Electromagnetic Interference Shielding Performances in the Presence of Thermally

- Reduced Graphene Nanosheets Prepared through Melt Compounding. *Polym. Compos.* **2019**, 40 (S2), E1461–E1469. <https://doi.org/10.1002/pc.25051>.
- (25) Wellen, R. M. R.; Canedo, E. L. Complex Cold Crystallisation Peaks in PET / PS Blends. *Polym. Test.* **2015**, 41, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.09.020>.
- (26) Moussaif, N.; Crespo, C.; Meier, J. G.; Jimenez, M. A. Synergistic Reinforcement of Nanoclay and Mesoporous Silicate Fillers in Polycaprolactone : The Effect of Nanoclay on the Compatibility of the Components. *Polymer (Guildf)*. **2012**, 53 (17), 3741–3748. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.06.025>.
- (27) Aoyama, S.; Park, Y. T.; Ougizawa, T.; Macosko, C. W. Melt Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate): Comparing Addition of Graphene vs. Carbon Nanotubes. *Polymer (Guildf)*. **2014**, 55 (8), 2077–2085. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.055>.
- (28) Kitano, Y.; Kinoshita, Y.; Ashida, T. Morphology and Crystal Structure of an a Axis Oriented, Highly Crystalline Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer (Guildf)*. **1995**, 36 (10), 1947–1955. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91437-C](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91437-C).
- (29) Aram, E.; Ehsani, M.; Khonakdar, H. A.; Abdollahi, S. Improvement of Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(Methyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Oxide) Blend Using Graphene Nanosheets. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2019**, 32 (9), 1176–1189. <https://doi.org/10.1177/0892705718794776>.
- (30) Tang, L. C.; Wan, Y. J.; Yan, D.; Pei, Y. B.; Zhao, L.; Li, Y. B.; Wu, L. Bin; Jiang, J. X.; Lai, G. Q. The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Composites. *Carbon N. Y.* **2013**, 60, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.050>.
- (31) Awad, S. A.; Khalaf, E. M. Improvement of the Chemical, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate–Graphene Particle Composites. *Bull. Mater. Sci.* **2018**, 41 (3), 67. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.
- (32) Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ε-

- Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- (33) Sridhar, V.; Lee, I.; Chun, H. H.; Park, H. Graphene Reinforced Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-4-Hydroxybutyrate) Nano-Composites. *Express Polym. Lett.* **2013**, *7* (4), 320–328. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.29>.
- (34) Dermani, A. K.; Kowsari, E.; Ramezanzadeh, B.; Amini, R. Screening the Effect of Graphene Oxide Nanosheets Functionalization with Ionic Liquid on the Mechanical Properties of an Epoxy Coating. *Prog. Org. Coatings* **2018**, *122* (May), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.003>.

Conclusion Générale

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'apporter certaines nouvelles options pour améliorer les propriétés mécaniques du PET ou d'apporter de nouvelles propriétés à ce polymère qui est largement recyclé et qui a besoin de nouveau domaine d'application. Pour ce, nous avons choisie de compatibiliser le mélange immiscible PET/PCL en utilisant deux différents types de nanocharges plaquettaires ; les "Montmorillonites" et une charge carbonée de type "graphène".

Dans un premier temps, nous avons déterminé la composition du mélange PET/PCL et les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec des mélanges contenant 70% en poids. Nous avons ensuite étudié l'impact de deux types de Montmorillonites (Cloisite 30B et Cloisite15A) sur la compatibilité du mélange PET/PCL. Les résultats ont montré que la compatibilité du mélange a été sensiblement affectée par la présence des argiles. Plus particulièrement, par la présence de la C15A localisée à l'interface des deux phases avec l'obtention d'une morphologie co-continue en présence des deux nanocharges organo-modifiées qui ont conduit à une meilleure adhésion entre les deux phases du mélange.

Par la suite, nous avons décidé de travailler sur un autre type de nanocharge plaquettaire "le graphène" qui peut apporter de nouvelles options au PET et au mélange PET/PCL telles que la conductivité électrique.

Nous avons tout d'abord synthétisé l'oxyde de graphite (GO) à partir d'un graphite commercial. Pour ce faire, une synthèse au milieu acide a été réalisée et l'analyse infrarouge a bien confirmé la présence des groupements oxygénés sur la surface des feuillets du GO. Ce GO provoque des explosions violentes autour de 200°C. C'est pourquoi, nous avons décidé directement de le réduire chimiquement.

Ensuite, nous avons étudié la réduction chimique du GO (CRGO) et sa fonctionnalisation avec un liquide ionique de type (Imz OH TFSi⁻). Nous avons, d'abord montré la validation de la réduction/fonctionnalisation du GO en CRGO et CRGO-Imz OH TFSi⁻. Par TGA, nous avons déterminé le taux de fonctionnalisation pour CRGO-Imz OH TFSi⁻ qui était de 18%. Les spectres Raman et DRX ont montré le désordre que cette

réduction/fonctionnalisation a causé aux feuillets de GO. Ces charges ont été incorporées dans le PET dans un premier temps par voie directe à l'état fondu et ceci en faisant varier le taux de charge (1; 2; 2,5; et 3% en poids). Un seuil de percolation rhéologiques et électrique a pu être diminué d'une valeur comprise 2 et 2,5% en poids en présence de CRGO à une valeur comprise 2 et 1% en poids en présence de CRGO-Imz OH TFSi⁻ comme charge dans le PET. Les propriétés mécaniques, thermiques ont été améliorées en présence de graphène modifié avec le liquide ionique.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de CRGO et CRGO-liquide ionique sur le mélange PET/PCL 70/30% en poids. Tout d'abord nous avons déterminé le seuil de percolation rhéologique dans le cas des nanocomposites PET/PCL/CRGO à plusieurs taux en CRGO (1; 2; 2,5; et 3% poids), le seuil de percolation de 2,5% en poids a été déterminé. Ensuite, nous avons vérifié l'ordre d'addition de CRGO dans le mélange PET/PCL et la voie directe a conduit au meilleur résultat en termes de stabilité thermique. Le choix d'un nouveau liquide ionique pour cette étude a été fait, après avoir constaté que le liquide porteur de la fonction OH, avait beaucoup plus d'affinité avec la matrice PET, ce qui se traduit par une localisation du CRGO dans le PET. Donc, nous avons choisi d'utiliser un autre type de liquide ionique (Imz [BMIm][TFSi⁻]) qui ne porte pas une fonction OH. Les analyses TGA ont montré que le graphène fonctionnalisé avec ce nouveau liquide ionique contient 3,4 % de Imz [BMIm][TFSi⁻] sur sa surface. Enfin, nous avons étudié les propriétés des nanocomposites PET/PCL/CRGO et PET/PCL/CRGO-[BMIm][TFSi⁻] ionique. Les propriétés rhéologiques, thermiques, mécanique et de cristallisation de mélange ont été largement améliorées par l'addition de CRGO-[BMIm][TFSi⁻] par rapport au mélange chargé avec le CRGO seul. Cette étude a montré l'efficacité du graphène fonctionnalisé avec ce type de liquide ionique pour atteindre les propriétés spécifiques importantes. De plus, les images MET ont montré la localisation de CRGO-[BMIm][TFSi⁻] dans la matrice PET, à l'interface et dans la phase PCL qui a amélioré l'adhésion interfaciale entraînant une diminution significative des nodules de PCL dans la matrice PET montrée par MEB.

Les travaux menés au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant la voie à plusieurs perspectives:

Premièrement, il serait intéressant d'évaluer la conductivité thermique des matériaux préparés à base du graphène, que nous avons étudié dans ce travail, cette méthode permettra d'élargir les domaines d'applications de ces nanocomposites.

Concernant l'étude des propriétés électriques des matériaux préparés dans la dernière étude sur les mélanges chargé avec le CRGO et CRGO fonctionnalisé, nous avons tenté de préparer des films pour déterminer la résistivité électrique comme nous avons pu le faire dans le cas de l'étude sur le PET/graphène. Cependant, nous nous pouvions avoir de films avec l'épaisseur souhaitée. Il serait intéressant d'étudier les propriétés électriques des matériaux PET/PCL/graphene en utilisant d'autres méthode que celle déjà utilisée dans cette thèse.

À propos des mélanges chargés par différents types de graphène, il serait très intéressant d'essayer de préparer un matériau multicouche PET/PCL où le graphène serait introduit dans le PET, réaliser les propriétés barrières et la morphologie induite par ce type de mélange.