



HAL
open science

Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables

Boubkeur Seddik Bouakaz

► To cite this version:

Boubkeur Seddik Bouakaz. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. Matériaux. Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2017. Français. NNT: 2017LORIS430 . tel-01525847

HAL Id: tel-01525847

<https://theses.hal.science/tel-01525847>

Submitted on 22 May 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE A.MIRA-BEJAIA
FACULTE DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES
Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO)

THÈSE

En Cotutelle

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA (ALGERIE)

Domaine : Sciences et Technologies Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD
LORIENT (FRANCE)**

Mention : Sciences pour l'Ingénieur École Doctorale SICMA

Présentée par

Boubkeur Seddik BOUAKAZ

Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables

Soutenue le: 18/01/2017

Devant le Jury composé de:

Nom et Prénom		Grade		
Amar	Boukerrou	Professeur	Université A. Mira-Béjaia	Président
Abderrahmane	Habi	Professeur	Université A. Mira-Béjaia	Rapporteur
Yves	Grohens	Professeur	Université de Bretagne-Sud	Co-Rapporteur
Assia Sihem	Hadj-Hamou	Professeur	USTHB-Alger	Examinatrice
José-Marie	Lopez-Cuesta	Professeur	Ecole des mines d'Alès	Examineur
Stéphane	Bruzaud	Professeur	Université de Bretagne-Sud	Examineur

Année Universitaire : 2016/2017

Valorisation des Travaux de Recherche de la Thèse

Les travaux de thèse ont fait l'objet de deux publications internationales dans le journal «Applied Clay Science», revue spécialisée dotée d'un facteur d'impact positif de **2,59**.

1) Bouakaz B.S, Pillin I, Habi A, Grohens Y (2015) Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. Appl. Clay. Sci. 116-117:69-77.

2) Bouakaz B.S, Habi A, Pillin I, Grohens Y (2017) Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend. Appl. Clay. Sci. 139:81-91.

De plus, les résultats des travaux de recherche ont fait l'objet de communications internationales et nationales:

1) Habi A, Bouakaz B.S, Adrar S, Grohens Y, Pillin I. "Effect of nanoclays on the miscibility, thermal and mechanical properties of biodegradable PLA/PCL blends". International Conference on Bio-based Materials and Composites (ICBMC'14), May 13-16, 2014, Montreal-Canada.

2) Habi A, Bouakaz B.S, Pillin I, Grohens Y. "Effect of clay nanoparticles on the properties and biodegradation of poly (ϵ -caprolactone) based nanocomposites". 5^{ème} Séminaire National sur les Polymères (SNP-5), 02-03 Décembre 2015, Bejaia-Algérie.

3) Habi A, Bouakaz B.S, Pillin I, Grohens Y. "Nanobiocomposites based on polylactic acid filled with hybrids of organomontmorillonite/graphene: Study of a potential synergy". 3rd Biopolymers 2015 International Conference, December 14, 15 & 16, 2015, Nantes-France.

4) Habi A, Bouakaz B.S, Grohens Y, Pillin I. "Effect modified Graphene and Montmorillonites and their mixtures on the properties of biodegradable PLA/PCL blend". European Graphene Forum (EGF 2016), June 1-3, 2016, Paris-France.

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée dans le cadre d'une convention internationale de cotutelle entre le Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'Université de Béjaïa (Algérie) et l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) de l'Université de Bretagne-Sud (France).

Je tiens à remercier spécialement, à adresser ma sincère reconnaissance et toute ma sympathie à mon directeur de thèse, Monsieur **Abderrahmane HABI**, Professeur à l'Université de Béjaïa, d'avoir cru en mes capacités, pour le temps et la patience qu'il m'a accordés tout au long de ces trois années passées au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques. J'ai beaucoup apprécié travailler à ses côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je garde toujours beaucoup de plaisir à discuter avec lui et à bénéficier de ses conseils et réflexions pertinentes qui ont grandement participé à ma formation et à l'aboutissement des travaux envisagés.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à mon deuxième directeur de thèse, Monsieur **Yves GROHENS**, Professeur à l'Université de Bretagne-Sud, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe, pour la confiance qu'il m'a accordé, pour les moyens mis à ma disposition et pour les discussions scientifiques que nous avons eu pour le bon accomplissement de mes travaux de recherche.

Un grand merci à **Isabelle PILLIN**, Docteur, Ingénieur à l'Université de Bretagne-Sud, pour les échanges scientifiques que nous avons eu et le précieux temps qu'elle m'a consacré, malgré ses nombreuses occupations, pour la rédaction de ma thèse et mes articles.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Amar BOUKERROU**, Professeur à l'Université de Béjaïa et Doyen de la Faculté de Technologie, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de toute ma gratitude.

Tous mes remerciements s'adressent à Madame **Assia Siham HADJ-HAMOU**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger, Monsieur **José-Marie LOPEZ-CUESTA**, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès, et Monsieur **Stéphane BRUZAUD**, Professeur à l'Université de Bretagne-Sud, pour avoir

accepté de participer à ce jury de soutenance et de donner de leur précieux temps pour examiner ce travail.

Que la faculté de **TECHNOLOGIE** de l'Université de Béjaia trouve en ces lignes l'expression de ma profonde reconnaissance, pour l'appui accordé à ce travail à travers le financement de mes trois stages de courtes durées effectués en France au sein de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL).

Mes plus sincères salutations vont à l'ensemble des permanents (ingénieurs et techniciens) et thésards du LMO et du l'IRDL qui m'ont beaucoup apporté pour mener à terme mon travail.

Je remercie vivement tous mes ami(e)s « Redouane MAIZIA, Walid FERMAS, Ferhat SELLAMI, Mohamed DEKKOUCHE, Katia ALOUI, Katia ANARAKDIM, Fadila AKKOUCHE, Fadila O, Amel K » pour les bons moments que nous avons partagé durant notre graduation et post-graduation.

Je remercie de tout cœur mes parents, mes beaux-parents, ma chère fiancée **Lynda**, mes chères sœurs (particulièrement **TIHA**), mes beaux-frères, mon frère et ma belle-sœur qui m'ont toujours apporté un soutien majeur, notamment pour cette thèse qui s'est avérée être un excellent moment partagé avec eux.

Enfin, je dédie ce manuscrit à la mémoire de mon grand-père «**El-Hadj AHMED BOUAKAZ**».

***« La force ne vient pas des capacités physiques; elle vient
d'une indomptable volonté »***

Mahatma Gandhi

Table des matières

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

Chapitre I

Généralités sur les nanocomposites à base de polymères biodégradables

I.1/ Introduction.....	11
I.2/ Polymères biodégradables	11
I.2.1/ Définitions	11
I.2.2/ Différentes classes de polymères biodégradables.....	12
I.2.3/ Evolution de la production mondiale des polymères biodégradables et leurs applications.....	13
I.2.3.1/ Emballage	15
I.2.3.2/ Biomédical	16
I.2.3.3/ Agriculture	16
I.2.3.4/ Automobile	17
I.3/ Mélanges de polymères	17
I.3.1/ Avantages des mélanges de polymères.....	18
I.3.2/ Morphologies des mélanges polymères hétérogènes	18
I.3.3/ Voies de compatibilisation des mélanges de polymères hétérogènes.....	21
I.3.3.1/ Cisaillement thermomécanique.....	21
I.3.3.2/ Additifs physiques	22
I.3.3.3/ Procédés réactifs	24
I.4/ Nanocomposites à matrice polymère biodégradable	27
I.4.1/ Nanocharge de type montmorillonite.....	27
I.4.1.1/ Structure des montmorillonites	27
I.4.1.2/ Caractéristiques physiques des montmorillonites	28
I.4.1.3/ Modification de l'hydrophilicité de la montmorillonite	29
I.4.2/ Nanocharge de type graphène.....	31
I.4.2.1/ Propriétés intrinsèques du graphène	32
I.4.2.2/ Méthodes de production du graphène	33
I.4.3/ Méthodes de mise en œuvre des matériaux nanocomposites.....	36
I.4.3.1/ Préparation en solution	36
I.4.3.2/ Préparation par polymérisation in situ	36
I.4.3.3/ Préparation à l'état fondu.....	37

I.4.4/ Propriétés des nanocomposites à matrice biodégradable	37
I.4.4.1/ Nanocomposites polymère/OMMT	37
I.4.4.2/ Nanocomposites polymère/graphène	43
I.4.4.3/ Nanocomposites à matrice polymère renforcés par des mélanges de charges	49
I.5/ Conclusion	50
Références Bibliographiques	52

Chapitre II

Matériaux et Techniques de Caractérisation

II.1/ Matériaux.....	66
II.1.1/ Polyacide lactique (PLA)	66
II.1.2/ Polycaprolactone (PCL)	67
II.1.3/ Nanocharges	69
II.1.3.1/ Argiles organophiles (OMMT).....	69
II.1.3.2/ Graphène.....	70
II.2/ Mise en œuvre des matériaux	71
II.3/ Méthodes de caractérisations.....	75
II.3.1/ Analyse de la morphologie et de la dispersion des renforts	75
II.3.1.1/ Mesures rhéologiques	75
II.3.1.2/ Microscopie électronique à transmission (MET)	77
II.3.2/ Miscibilité des mélanges PLA/PCL	77
II.3.3/ Evaluation des propriétés thermiques.....	78
II.3.3.1/ Analyse thermogravimétrique (ATG)	78
II.3.3.2/ Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	78
II.3.4/ Perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE).....	79
II.3.5/ Analyse mécanique dynamique (DMA)	80
Références Bibliographiques	81

Chapitre III

Nanobiocomposites ternaires PLA/Cloisite®/Graphène fonctionnalisé époxy : Effet de synergie

III.1/ Introduction	82
III.2/ Comportement rhéologique des matériaux nanocomposites à base de la matrice PLA.....	82

III.3/ Etat de dispersion et structures des nanobiocomposites à base de PLA	91
III.4/ Propriétés barrières aux vapeurs d'eau (PVE) des nanobiocomposites à matrice PLA	95
III.5/ Propriétés thermomécaniques des nanobiocomposites à base de PLA	98
III.6/ Stabilité thermique des nanobiocomposites à matrice PLA	102
III.7/ Conclusion	108
Références Bibliographiques.....	109

Chapitre IV

Etude du comportement rhéologique et des propriétés thermiques et barrières des nanocomposites binaires et ternaires à matrice poly(ϵ -caprolactone)

IV.1/ Introduction.....	113
IV.2/ Comportement rhéologique des matériaux hybrides à matrice PCL	113
IV.3/ Propriétés barrières aux vapeurs d'eau des nanocomposites à matrice PCL	127
IV.4/ Stabilité thermique des nanocomposites à matrice PCL	129
IV.5/ Conclusion	132
Références Bibliographiques.....	133

Chapitre V

Nanocomposites PLA/PCL/Cloisite®/Graphène: une nouvelle stratégie pour améliorer la miscibilité et les propriétés fonctionnelles du mélange immiscible PLA/PCL

V.1/ Introduction	137
V.2/ Etude du comportement rhéologique du mélange biodégradable PLA/PCL et ses différents nanocomposites ternaires et quaternaires	137
V.3/ Etude de la morphologie des mélanges ternaires et quaternaires à matrice PLA/PCL	149
V.4/ Miscibilité du mélange PLA/PCL en présence des nanocharges et de leurs mélanges.....	152
V.5/ Propriétés barrières aux vapeurs d'eau (PVE) du mélange immiscible PLA/PCL en présence des nanocharges et de leurs mélanges	158
V.6/ Stabilité thermique du mélange PLA/PCL en présence des nanocharges et leurs mélanges .	160
V.7/ Conclusion.....	165
Références Bibliographiques.....	167

Conclusion Générale	173
----------------------------------	------------

Liste des Figures et Tableaux

Figure I-1: Classification des matériaux polymères biodégradables.....	13
Figure I-2: Capacité de production mondiale des polymères bio-sourcés par année.	14
Figure I-3: Répartition de la production mondiale des polymères bio-sourcés en 2010.....	15
Figure I-4: Cycle de production d'un sac biodégradable à base de l'amidon	16
Figure I-5: Types de morphologies possibles pour les mélanges de polymères immiscibles. Structure : a) Nodulaire, b) lamellaire, c) co-continue.....	20
Figure I-6: Clichés MEB des mélanges (A) PLA/PCL et différents mélanges ternaires (B) PLA/PCL/CNW, (C) PLA/PCL/CNW-g-PCL/CNW-g-PLA et (D) PLA/PCL/CNW-g-P(CL-b-LA)	23
Figure I-7: Clichés MEB des mélanges PLA/PCL en absence et en présence de LTI.....	25
Figure I-8: Effet de LTI sur les propriétés mécaniques en traction du mélange PLA/PCL	25
Figure I-9: Effet de la concentration en TBT sur la contrainte et l'allongement à la rupture du mélange immiscible PLA/PBAT	26
Figure I-10: Structure chimique du bleu de méthylène.	29
Figure I-11: Schéma de la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique	30
Figure I-12: Le graphène, le module de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, et empilé pour former le graphite 3-D	32
Figure I-13: Diffractogrammes des rayons X relatifs aux nanocomposites à base de PLA renforcé par DELLITE 72T (OMMT) et DELLITE 43B (OMMB).....	38
Figure I-14: Effet de la C30B et de la C93A sur le module de stockage du PLA.....	39
Figure I-15: Variation du module de stockage de la PCL et de ses nanocomposites.....	40
Figure I-16: Thermogrammes ATG (A) et DTG (B) de la PCL et de ses nanocomposites PCL/MMT-Na+	41
Figure I-17: Clichés MEB du PLLA (a) et des mélanges PLA/PCL contenant différents taux de l'OMMT: (b) 0%, (c) 1%, (d) 3%, (e) 5% et (f) 10%	42
Figure I-18: Photos MEB du mélange (a) PLA/PCL (80/20), (b) PLA/PCL (80/20)/DK2, (c) PLA/PCL (80/20)/DK2/Licocene et (d) PLA/PCL (80/20)/DK2/Polybond 3200	42
Figure I-19: Comportement mécanique déterminé par les essais de traction (a) et par l'analyse mécanique dynamique (b)	43
Figure I-20 : Evolution de la conductivité électrique du PLA dans les différents systèmes hybrides	44
Figure I-21: Coefficient de perméabilité au dioxyde de carbone pour le PLA et ses nanocomposites	45
Figure I-22: Evolution de la résistivité et de la conductivité électriques au sein des matériaux PLA/OGR et PLA/EVA/OGR	46
Figure I-23: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PCL/OG à différents taux de charge.	47
Figure I-24: Courbes ATG des mélanges binaires PCL/OG contenant différents taux d'OG...47	47
Figure I-25: Clichés MEB pour les mélanges: (a) PLA/PCL, (b) PLA/PCL/HSAG-sans sonification, (c) PLAPCL/0,5%HSAG, (d) PLAPCL/1%HSAG, (e) PLAPCL/2%HSAG et (f) zoom de PLAPCL/1%HSAG	48

Figure I-26: Courbes contrainte-déformation pour les mélanges: (a) PLA/PCL, (b) PLA/PCL/0,5%HSAG (c) PLA/PCL/2%HSAG et (d) PLA/PCL/1%HSAG	49
Figure I-27: Effet des nanocharges et de leurs mélanges sur le module d'Young du PLA.....	50
Figure II-1: Structure moléculaire du polyester polyacide lactique.....	66
Figure II-2: Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de la matrice polyacide lactique.	67
Figure II-3: Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de la matrice polycaprolactone.....	69
Figure II-4: Structure de l'ion modifiant de la Cloisite®30B (a) et de la Cloisite®15A (b), où la chaîne T est une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C ₁₈ H ₃₇ , 30% C ₁₆ H ₃₃ , 5% C ₁₄ H ₂₉).....	69
Figure II-5: Thermogramme ATG sous atmosphère inerte des nanocharges.....	71
Figure II-6: Mini-extrudeuse de marque Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005.....	73
Figure II-7: Presse hydraulique te type Daraggon.....	74
Figure II-8: Evolution du module G' du PLA et de la PCL en fonction de la déformation.....	76
Figure II-9: Rhéomètre Anton Paar MCR 301.....	76
Figure II-10: Microscope électronique à balayage de Jeol JSM-6031.....	77
Figure II-11: Calorimètre différentiel à balayage METTLER TOLEDO DSC 822°.....	79
Figure III-1: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PLA/C15A/Gr (a) et PLA/C30B/Gr (b). (n est le coefficient de fluidisation par cisaillement).....	84
Figure III-2: Effet des nanocharges et de leurs mélanges sur le module de conservation pour les nanocomposites PLA/C15A/Gr (a) et PLA/C30B/Gr (b).	87
Figure III-3: Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les nanobiocomposites PLA/C15A/Gr (a) et PLA/C30B/Gr (b).....	89
Figure III-4: Courbe comparative de la variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les deux nanobiocomposites ternaires.	90
Figure III-5: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges binaires PLA/Gr (a) et PLA/C30B (b).....	92
Figure III-6: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges binaires PLA/C15A/3Gr (a) et PLA/C30B/3Gr (b).	94
Figure III-7: Variation du module de conservation mesuré par DMA en fonction de la température pour le PLA et ses différents nanocomposites.	99
Figure III-8: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) pour la matrice PLA et ses nanobiocomposites binaires.	104
Figure III-9: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) pour la matrice PLA et ses nanobiocomposites.....	107
Figure IV-1: Variation du module de stockage (a), du module visqueux (b) et de la viscosité complexe (c) des matériaux en fonction du temps.	115
Figure IV-2: Evolution du module de stockage (a), du module visqueux (b) et de la viscosité complexe (c) des matériaux en fonction de la déformation.	118
Figure IV-3: Evolution de la viscosité complexe de la PCL et des matériaux hybrides en fonction de la fréquence.	119
Figure IV-4: Evolution du module élastique de la PCL et des matériaux hybrides en fonction de la fréquence.....	122
Figure IV-5: Evolution du module visqueux de la PCL et des matériaux hybrides en fonction de la fréquence.....	124
Figure IV-6: Représentation Cole-Cole pour la matrice PCL et ses différents nanocomposites.....	125
Figure IV-7: Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites.	127

Figure IV-8: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) pour la matrice PCL et ses mélanges binaires et ternaires.....	130
Figure V-1: Evolution du module de stockage G' en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.....	139
Figure V-2: Evolution du module de perte G'' en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.....	142
Figure V-3: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.....	144
Figure V-4: Représentation Cole-Cole pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.....	147
Figure V-5: Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites.....	148
Figure V-6: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges ternaires PLA/PCL/Gr (a) et PLA/PCL/C15A (b).....	150
Figure V-7: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges quaternaires PLA/PCL/C15A/Gr (a) et PLA/PCL/C30B/Gr (b).....	151
Figure V-8: Clichés de microscopie électronique à balayage du mélange PLA/PCL (a) et des mélanges ternaires PLA/PCL/Gr (b), PLA/PCL/C30B (c) et PLA/PCL/C15A (d).....	154
Figure V-9: Clichés de microscopie électronique à balayage des nanocomposites quaternaires PLA/PCL/C15A/Gr (a) et PLA/PCL/C30B/Gr (b).....	158
Figure V-10: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des polymères PLA, PCL et de leur mélange PLA/PCL obtenus sous atmosphère inerte.....	161
Figure V-11: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des mélanges ternaires et quaternaires obtenus sous atmosphère inerte.....	163

Tableau II-1: Propriétés physiques de PLA 7001D.....	67
Tableau II-2: Propriétés physico-chimique de la polycaprolactone.....	68
Tableau II-3: Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite®30B et de la Cloisite®15A.....	70
Tableau II-4: Composition massique et codes des différentes formulations préparées.....	72
Tableau III-1: Perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanocomposites contenant de la Cloisite® et/ou du graphène.....	95
Tableau III-2: Taux de cristallinité (X_c) pour les systèmes chargés avec 3% en masse de Cloisite® et/ou graphène.....	98
Tableau III-3: Module de conservation dans le domaine vitreux et caoutchouteux ainsi que l'efficacité des charges et leurs mélanges.....	101
Tableau III-4: Paramètres thermiques déterminés sur les courbes ATG et DTG.....	105
Tableau IV-1: Coefficient de fluidisation par cisaillement (n) de la PCL et ses nanocomposites.....	121
Tableau IV-2: Effet des nanocharges et de leurs mélanges sur la perméabilité aux vapeurs d'eau de la matrice PCL.....	128
Tableau IV-3: Paramètres thermiques déterminés sur les courbes ATG et DTG.....	131
Tableau V-1: Coefficient de fluidisation pour le mélange PLA/PCL.....	146
et ses nanocomposites.....	145
Tableau V-2: Tension de surface des différents constituants.....	156
Tableau V-3: Tension de surface des différents constituants à la température de mise en œuvre.....	156
Tableau V-4: Tension interfaciales pour les différents systèmes.....	157
Tableau V-5: Coefficient de mouillabilité des systèmes ternaires PLA/PCL/OMMT.....	157
Tableau V-6: Propriétés barrières aux vapeurs d'eau pour le mélange PLA/PCL et ses nanocomposites.....	159
Tableau V-7: Paramètres thermogravimétriques du mélange PLA/PCL et de ses différents nanocomposites.....	164

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis les années 80, les technologies favorisant la protection de l'environnement sont devenues d'une grande importance pour les populations, les gouvernements et aussi pour diverses activités de recherche. L'utilisation des polymères synthétiques d'origine fossile ne cesse d'augmenter dans différents secteurs, notamment dans les emballages, ce qui a généré de grands tonnages de déchets non biodégradables. Ces derniers sont souvent déposés dans des décharges ou directement libérés dans des sites incontrôlés dans la nature. En raison des conditions non hygiéniques du traitement de ces déchets de post consommation, la diminution de la qualité des eaux des nappes phréatiques et la pollution visuelle des rivières et des océans ^[1-3], l'une des solutions qui semble possible à ce problème est de remplacer les polymères synthétiques classiques par des macromolécules biodégradables sous l'action microbienne.

Ces matériaux biodégradables ont suscité un grand intérêt pour la recherche et trouvent des applications dans plusieurs secteurs de l'industrie en raison de leur énorme potentiel qui répond aux préoccupations environnementales et aux besoins biomédicaux. Toutefois, la part de marché de ces produits biodégradables reste encore faible et ne représente que 0,1% de toutes les matières plastiques ^[4] et des parts additionnelles peuvent être obtenues avec un taux de croissance de 10 à 20% jusqu'en 2020 ^[5-7].

Les polyesters aliphatiques, tels que le polyacide lactique (PLA) et la polycaprolactone (PCL), sont parmi les plus importants biocompatibles et biodégradables matériaux qui ont reçu une attention considérable par la communauté scientifique. En effet, leur application dans des domaines classiques tels que l'agriculture, l'emballage, l'ingénierie tissulaire, la suture chirurgicale, la thérapie génique et la libération contrôlée de principes actifs a connu un grand essor ^[8-13].

Dans de nombreuses applications, le Polyacide lactique offre une alternative potentielle aux plastiques d'origine pétrochimique en raison de son monomère obtenu de ressources renouvelables, de sa biodégradabilité, de sa biocompatibilité et de son coût concurrentiel de fabrication ^[14-16]. Bien que la matrice biodégradable PLA présente un certain nombre d'avantages, elle montre encore des limitations concernant ses propriétés

mécaniques et barrières. Des efforts considérables ont donc été consentis pour améliorer les propriétés du PLA en les combinant avec des polymères flexibles [17-19], des plastifiants [20-21] et des renforts inorganiques [22-25] pour produire des mélanges de polymères et des nanocomposites biodégradables plus performants.

La poly (ϵ -caprolactone), un polymère biodégradable ductile obtenu par voie pétrochimique, a été largement associée au PLA pour augmenter sa flexibilité à sa température d'utilisation en préparant des mélanges binaires PLA/PCL [17,18,26,27]. La stratégie de préparer des mélanges de polymères est considérée comme l'un des moyens les plus adéquats pour l'obtention de nouveaux matériaux avec des propriétés nouvelles ou améliorées par un simple mélangeage physique en utilisant des voies classiques de mise en œuvre (en solution et/ou en fondu). Cependant, la plupart des paires de polymères sont immiscibles et donnent des matériaux ayant de mauvaises propriétés. D'un point de vue thermodynamique, cette immiscibilité est due à une enthalpie de mélange positive. Dans le cas des mélanges PLA/PCL, de nombreux travaux ont vu le jour pour améliorer leur miscibilité en appliquant différentes stratégies et modes de compatibilisation par l'ajout de plusieurs molécules réactives [28-30] et copolymères à structures variables [31-33] respectivement dans la compatibilisation réactive et non réactive.

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont montré que les propriétés des polymères biodégradables et de leurs mélanges peuvent être modulées en ajoutant différents types de nanocharges telles que les montmorillonites, le graphène et les nanotubes de carbone [34-37]. En effet, l'addition de petits pourcentages en masse d'argiles organiquement modifiées aux matrices PLA et PCL leur confèrent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et un meilleur effet barrière aux molécules gazeuses qui sont étroitement liées au degré d'intercalation et/ou d'exfoliation de ces renforts dans les matrices biodégradables [37-42]. Différents procédés de mise en œuvre ont été appliqués pour préparer ces matériaux hybrides innovants et la préparation à l'état fondu a donné lieu à des structures très intéressantes conduisant à des matériaux attractifs du point de vue applications [34,43].

Récemment, le graphène, qui est constitué d'une seule couche de graphite, a gagné une attention considérable dans le domaine des matériaux nanocomposites à base de polymères à cause de son grand potentiel d'améliorer les caractéristiques mécaniques, électriques, thermiques et barrières aux gaz des matrices polymères [44]. Cependant, l'utilisation de ce type de charge pour le développement de nouveaux matériaux plus performants peut être

limitée par la tendance des feuillets de graphites à s'agglomérer, empêchant leur bonne dispersion dans les matrices polymères à l'état fondu. Par conséquent, plusieurs études académiques ont été menées pour augmenter sa compatibilité avec les matrices polymères [45-49] car les propriétés des nanocomposites résultants dépendent fortement de l'état de dispersion et de l'adhésion interfaciale entre la charge et les chaînes macromoléculaires de la matrice.

L'obtention d'un bon niveau de dispersion des nanocharges graphitiques dans les matrices polymères est atteinte par la modification du polymère, la synthèse des agents de couplages et/ou la fonctionnalisation des nanofeuillets de graphène.

L'utilisation des mélanges de charges dans la préparation de matériaux hybrides a révélé de grandes potentialités de ces derniers en comparaison avec les matrices pures et aux mélanges obtenus avec des charges prises séparément. En effet, le nano-renforcement des composites classiques par des montmorillonites leur a conféré des améliorations exceptionnelles en termes du module élastique, de la résistance mécanique, des propriétés barrières, des propriétés au feu et de la tenue thermique [50-53].

Des études récentes ont indiqué que la dispersion des nanotubes de carbone, qui est un matériau carboné de structure de base similaire au graphène, dans des matrices polymères pourrait être améliorée par un simple mélange avec des montmorillonites. Par conséquent, ces matériaux nanocomposites offrent des propriétés supérieures dues à un effet synergique entre les deux charges mélangées [54,55]. **Fukushima et al.** [56] ont obtenu de meilleures propriétés thermiques et mécaniques, attribuées à la bonne co-dispersion dans la matrice PLA et au renforcement important provoqué par les mélanges de nanocharges montmorillonite/graphite expansé.

C'est dans cette optique que s'inscrit le travail réalisé au cours de cette thèse qui présente une nouvelle issue pour l'obtention de matériaux nanocomposites à matrices biodégradables très attractifs de point de vue propriétés, provoquées essentiellement par la bonne dispersion des renforts dans la matrice. L'approche que nous proposons repose sur la combinaison du graphène fonctionnalisé époxy (Gr) avec l'argile organophile (OMMT) pour améliorer la dispersion du premier dans les matrices polymères étudiées.

Afin de mettre en évidence l'avantage de cette stratégie de mise en œuvre, de nombreuses techniques expérimentales ont été appliquées sur les différents matériaux élaborés à savoir les mesures rhéologiques, l'analyse par microscopie électronique à

transmission et à balayage, les tests de perméabilités aux vapeurs d'eau et l'analyse thermogravimétrique.

Le manuscrit comporte cinq chapitres et est organisé comme suit:

Le premier chapitre dresse une synthèse bibliographique sur les polymères biodégradables, leurs mélanges ainsi que leurs nanocomposites. Quelques rappels bibliographiques sont donnés pour discuter les propriétés induites par la compatibilisation des systèmes hétérogènes PLA/PCL et l'incorporation des deux nanocharges de type montmorillonite et graphitique dans les matrices PLA, PCL et leur mélanges.

Le second chapitre décrit brièvement les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour la mise en évidence des différentes propriétés telles que la rhéologie dynamique et la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et les tests de perméabilités aux vapeurs d'eau.

Le troisième chapitre traite les mélanges de nanobiocomposites binaires PLA/OMMT et PLA/Gr ainsi que les nanocomposites ternaires PLA/OMMT/Gr obtenus à l'état fondu par un procédé d'extrusion-injection. Ces matériaux contiennent un taux fixe d'argile commerciale (3% en masse) et différents pourcentages massique de graphène fonctionnalisé époxy (1, 3, 5 et 7% en masse). L'existence d'une éventuelle synergie entre les nanocharges a été discutée en analysant les données obtenues par rhéologie, ATG, tests de perméabilités et en comparant la morphologie des nanobiocomposites ternaires à celles des systèmes binaires.

Dans le quatrième chapitre, une deuxième matrice biodégradable PCL est associée à l'état fondu aux différentes nanocharges et leurs mélanges. Une composition massique de 3% de chaque nanocharge a été choisie pour la mise en œuvre des nanocomposites binaires (PCL/OMMT et PCL/Gr) et des mélanges ternaires PCL/OMMT/Gr.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés fonctionnelles, en présence des différentes charges, du mélange biodégradable PLA/PCL (70/30% en masse) préparés à l'état fondu. L'incorporation de la matrice PCL a été réalisée dans le but d'améliorer la flexibilité du PLA qui limite son utilisation dans plusieurs domaines

Enfin, on termine ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références Bibliographiques

- [1] Azzarello, M.Y., Van Vleet, E.S., 1987. Marine birds and plastic pollution. *Marine Ecology-Progress Series* 37, 295-303.
- [2] Derraik, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. *Marine Pollution Bulletin* 44, 842-852.
- [3] Moore, C., 2008. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* 108, 131-139.
- [4] European Bioplastic Association frequently asked questions on bioplastics, URL: http://en.europeanbioplastics.org/wpcontent/uploads/2013/08/EuBP_Frequently_asked_questions_on_bioplastics.pdf
- [5] Endres, H., Siebert- Raths, A., 2011. *Engineering Biopolymers*. Hanser: Munich.
- [6] European Commission DG Joint Research Centre Compost Production and Use in the EU; Orbit: Weimar, 2008.
- [7] Platt, D., 2010. *The future of bioplastics for packaging to 2020*, Pira International: Surrey.
- [8] Doi, Y., Steinbüchel, A., 2002. *Polyester III. Applications and Commercial Products*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [9] Ikada, Y., Tsuji, H., 2000. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 117-132.
- [10] Im, S.S., Kim, Y.H., Yoon, J.S., Chin, I.J., 2005. *Bio-based Polymers: Recent Progress*. Wiley-VCH, New York.
- [11] Iwata, T., Doi, Y., 1999. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 2429-2442.
- [12] Misra, S.K., Valappil, S.P., Roy, I., Beccaccini, A.R., 2006. Polyhydroxyalkanoate (PHA)/ inorganic phase composites for tissue engineering applications. *Biomacromolecules* 7, 2249-2258.

- [13] Nair, L.S., Laurencin, C.T., 2007. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32, 762-798.
- [14] Nam, J.Y., Ray S.S., Okamoto, M., 2003. Crystallization Behavior and Morphology of. Biodegradable Polylactide/ Layered Silicate Nanocomposite. *Macromolecules* 36, 7126-7131.
- [15] Lin, L., Liu H., Yu, N., 2007. Morphology and thermal properties of poly(L-lactic acid)/organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 260-266.
- [16] Singh S., Ray, S. S., 2007. Polylactide Based Nanostructured Materials and Their Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 2596-2615.
- [17] Simoes, C., Viana, J., Cunha, A., 2009. Mechanical Properties of Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(lactic acid) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 345-352.
- [18] Yeh, J., Wu, C., Tsou, C., Chai, W., Chow, J., Huang, C., Chen, K., Wu, C., 2009. Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 48, 571-578.
- [19] Najafi, N., Heuzey, M-C., Carreau, P., Therriault, D., Park, C., 2016. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT - Food Sci. Technol.* 68, 454-461.
- [20] Shirai, M., Grossmann, M., Mali, S., Yamashita, F., Garcia, P., Müller, C., 2013. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers* 92, 19-22.
- [21] Tee, Y., Talib, R., Abdan, K., Chin, N., Basha, R., Yunos, K., 2014. Toughening Poly(lactic acid) and Aiding the Melt-compounding with Bio-sourced Plasticizers. *Procedia* 2, 289-295.
- [22] Chang, J., An Y.U., Sur, G. S., 2002. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* 41, 94-103.
- [23] Krikorian V., Pochan, D. J., 2003. Poly(L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties. *Chem. Mater.* 15, 4317-4324.

- [24] Bang G., Kim, S.W., 2012. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1063-1068.
- [25] Iotti, M., Fabbri, P., Messori, M., Pilati F., Fava, P., 2009. Organic-inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly(lactic acid) films for food packaging applications. *J. Polym. Environ.* 17, 10-19.
- [26] Rao, R., Suman, K., Rao, V., Bhanukiran, K., 2011. Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends. *Int. J. Eng. Sci. Technol* 3, 6259-6265.
- [27] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2009. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylenes succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1784-1792.
- [28] Harada, M., Iida, K., Okamoto, K., Hayashi, H., Hirano, K., 2008. Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents, *Polym. Eng. Sci.* 1359-1368.
- [29] Takayama, T., Todo, M., 2006. Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition. *J. Mater. Sci.* 41, 4989-4992.
- [30] Shen, T., Lu, M., Liang, L., 2013. Modification of the properties of polylactide/polycaprolactone blends by incorporation of blocked polyisocyanate. *J. Macromol. Sci., Pure. Appl. Chem.* 50, 547-554.
- [31] Monticelli, O., Calabrese, M., Gardella, L., Fina, A., Gioffredi, E., 2014. Silsesquioxanes: Novel compatibilizing agents for tuning the microstructure and properties of PLA/PCL immiscible blends. *Eur. Polym. J.* 58, 69-78.
- [32] Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(L-lactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946-950.

- [33] Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892-1898.
- [34] Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616.
- [35] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [36] Yoon, J., Lee, C., Jeong, Y., 2010. Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 70, 776-782.
- [37] Bouakaz, B-S., Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77.
- [38] Araújo, A., Botelho, G., Oliveira, M., Machado, A., 2014. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 88-89, 144-150.
- [39] Dlamini, D., Mishra, S., Mishra, A., Mamba, B., 2011. Ethylene vinyl acetate and polycaprolactone-organoclay nanocomposite: Thermal, mechanical and morphological properties. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 21, 229-236.
- [40] Gonçalves, N., Caio, T., Moraes, S., Lona, L., 2014. Synthesis and characterization of biodegradable poly(L-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites. *Polym. Bull.* 71, 2235-2245.
- [41] Neppalli, R., Causin, V., Marega, C., Modesti, M., Adhikari, R., Scholtyssek, S., Ray, S., Marigo, A., 2014. The effect of different clays on the structure, morphology and degradation behavior of poly(lactic acid). *Appl. Clay. Sci.* 87, 278-284.
- [42] Tasdelen, M., 2011. Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites via click chemistry. *Eur. Polym. J.* 47, 937-941.

- [43] Luduena, L., Alvarez, V., Vazquez, A., 2007. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 460-461, 121-129.
- [44] Kim, H., Abdala, A. A., Mascosko, C.W., 2010. Graphene/Polymer nanocomposites. *Macromolecules* 43, 6515-6530.
- [45] Fu, Y., Liu, L., Zhang, J., Hiscox, W., 2014. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites. *Polymer* 55, 6381-6389.
- [46] Kim, I., Jeong, Y., 2010. Poly lactide/Exfoliated Graphite Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrical Conductivity. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 48, 850-858.
- [47] Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Manafi, M., Ehsaninamin, P., 2015. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly (lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polym. Bull.* 72, 1095-1112.
- [48] Zhan, Y., Meng, F., Yang, X., Wei, J., Yang, J., Zou, Y., Guo, H., Zhao, R., Liu X., 2013. Effect of Interfacial Chemistry on the Linear Rheology and Thermal Stability of Poly(arylene ether nitrile) Nanocomposite Films Filled with Various Functionalized Graphite Nanoplates. *J. Appl. Polym. Sci.* 127, 1827-1833.
- [49] Zhang, L., Li, Y., Wang, H., Qiao, Y., Chen, J., Cao, S., 2015. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem. Eng. J.* 264, 538-546.
- [50] Bendahou, A., Kaddami, H., Espuche, E., Gouanve, F., Dufresne, A., 201. Synergism Effect of Montmorillonite and Cellulose Whiskers on the Mechanical and Barrier Properties of Natural Rubber Composites. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 760-769.
- [51] Iman, M., Maji, T., 2013. Effect of Crosslinker and Nanoclay on Jute Fabric Reinforced Soy Flour Green Composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 37713, 3987-3996.
- [52] Lei, Y., Wu, Q., Clemons, C., Yao, F., Xu, Y., 2007. Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3958-3966.

- [53] Liu, R., Cao, J., Peng, Y., Chen, Y., 2014. Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Micronized Organo-Montmorillonite Suspension Modified Wood Flour/Poly(lactic acid) Composites Polym Compos; 1-8.
- [54] Gorrasi, G., D'Ambrosio, S., Patimo, G., Pantani, R., 2014. Hybrid Clay-Carbon Nanotube/PET Composites: Preparation, Processing, and Analysis of Physical Properties. J. Appl. Polym. Sci. 40441, 1-7.
- [55] Roy, S., Srivastava, S., Pionteck, J., Mittal, V., 2014. Montmorillonite-Multiwalled Carbon Nanotube Nanoarchitecture Reinforced Thermoplastic Polyurethane. Polym. Compos. 1-11.
- [56] Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). Polym. Degrad. Stab. 95, 1063-1076.

Chapitre I
Généralités sur les nanocomposites à base de polymères
biodégradables

Chapitre I

Généralités sur les nanocomposites à base de polymères biodégradables

I.1/ Introduction

L'utilisation de polymères synthétiques non biodégradables comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans notre vie quotidienne et dans différentes industries a généré d'importants tonnages de déchets et de rejets non biodégradables et parfois toxiques dispersés dans l'environnement. Par conséquent, une attention considérable a été prêtée à une nouvelle catégorie de polymères dite biodégradable plus respectueuse pour l'environnement en terme de quantité de dioxyde de carbone (CO₂) libérée dans l'atmosphère [1,2].

Il se trouve que dans certaines applications, les polymères biodégradables nécessitent encore beaucoup d'efforts pour surmonter quelques limitations liées à leur comportement mécanique et thermique qui restreignent leur utilisation. En effet, plusieurs stratégies de modifications, de préparation de mélanges de polymères et nanocomposites ont été essayées pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrières mais aussi de faire diminuer la rigidité de ces matériaux innovants.

De nombreuses nanocharges ont été associées aux matrices biodégradables incluant les montmorillonites organophiles [3,4,5], le graphène [6,7], les nanotubes de carbone [5,8] et les nanoparticules de carbonate de calcium [4,9]. Les avantages de ces matériaux nanocomposites par rapport aux composites conventionnels sont leurs excellentes propriétés thermiques, mécaniques, barrières, meilleure recyclabilité, légèreté et transparence, toutes obtenues avec un faible taux de charges [10].

I.2/ Polymères biodégradables

I.2.1/ Définitions

Ces matériaux sont des substances susceptibles d'être assimilées par des micro-organismes en provoquant un processus de scission des chaînes macromoléculaires au sein du polymère, induisant leur minéralisation. Des conditions spécifiques en termes de

potentiel en hydrogène (pH), de taux d'humidité, d'oxygénation ainsi que la présence de certaines molécules métalliques sont obligatoires pour assurer leur biodégradation [11].

Selon la norme *DIN 54900-2 (1998)*, la biodégradabilité est définie comme une opération de désintégration et de métabolisation de molécules organiques dans des milieux aérobies ou anaérobies par l'intermédiaire de micro-organismes sous forme de dioxyde de carbone (CO₂)/méthane (CH₄), de l'eau (H₂O), de sels minéraux et de la biomasse. Les certifications *EN13432*, *ASTM6400*, *AS 4736*, *GreenPla*, et *ISO 17088* spécifient qu'un matériau est biodégradable si et seulement s'il se biodégrade à 90% en six mois (conditions aérobiques) ou à 50% en deux mois (conditions anaérobiques). Les produits de biodégradation dépendent des conditions externes. En effet, il en résulte du dioxyde de carbone dans les conditions aérobiques en présence de bactéries et de champignons, et du méthane en présence seulement de bactéries dans les conditions anaérobiques [12,13].

I.2.2/ Différentes classes de polymères biodégradables

Les matériaux polymères biodégradables peuvent être subdivisés essentiellement en deux grandes familles à savoir, celle des polymères biodégradables d'origine fossile et celle des biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables, comme illustré dans l'organigramme de la **Figure I-1** [14].

Cette classe nouvelle de matériaux, dite biodégradable, peut être obtenue à partir de ressources renouvelables bio-sourcés comme la pomme de terre, le maïs, la cellulose (cas du PLA par exemple) ou tout simplement synthétisée grâce aux bactéries dans le cas des petites molécules comme l'acide butyrique ou valérique pour donner respectivement le polyhydroxybutyrate (PHB) et le polyhydroxyvalérate (PHV) [15]. L'autre catégorie est dérivée de la synthèse pétrochimique, c'est le cas des polyesters aliphatiques (polycaprolactone) et aromatique [16].

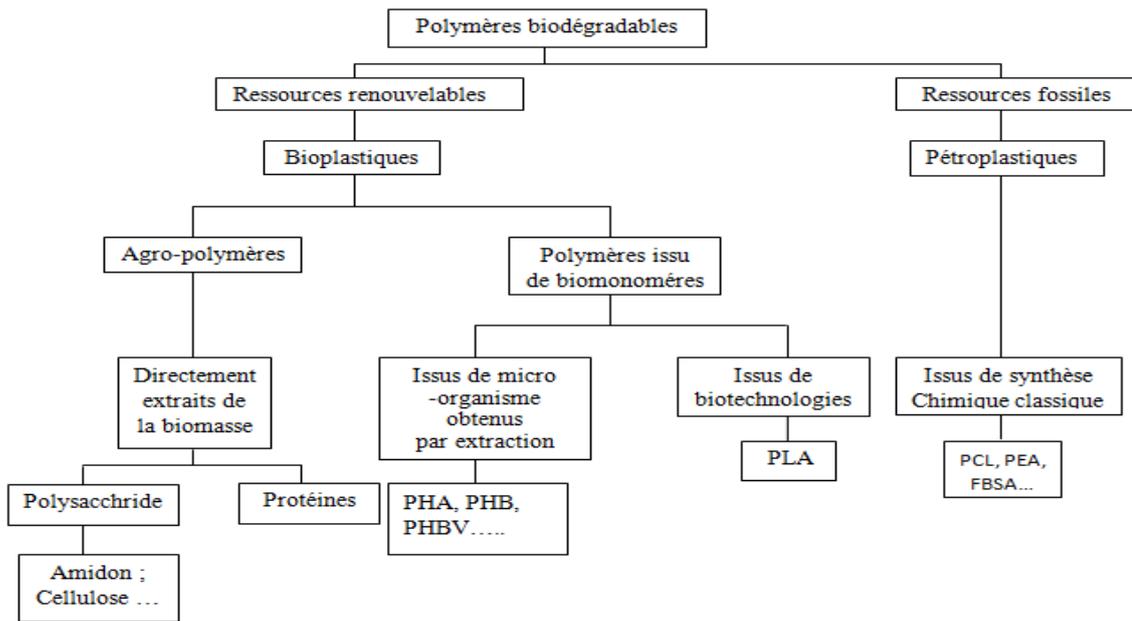


Figure I-1: Classification des matériaux polymères biodégradables [17].

I.2.3/ Evolution de la production mondiale de polymères biodégradables et leurs applications

La production de polymères biodégradable ne cesse d'augmenter ces dernières années grâce aux solutions environnementales offertes par cette nouvelle catégorie de matériaux.

La **Figure I-2** représente la capacité de production mondiale des biopolymères par année. Selon l'association européenne des fabricants des bioplastiques, la production mondiale de bioplastiques devrait s'accroître de plus de 350% à moyen terme, passant d'environ 1,7 million de tonnes (Mt) en 2014 jusqu'à atteindre approximativement 7,8 Mt en 2019 [18].

Les polymères bio-sourcés occupent dans l'Union Européen une part de marché estimée à environ 0,3% en 2014. Il est à noter que la capacité de production dans le continent européen passe de 500 tonnes dans l'année 1990 à environ 350000 tonnes en 2014 [19]. Cette croissance démontre l'intérêt de ces matériaux et l'attention qu'a été prêtée pour produire d'avantage ces plastiques innovants et plus respectueux à l'environnement.

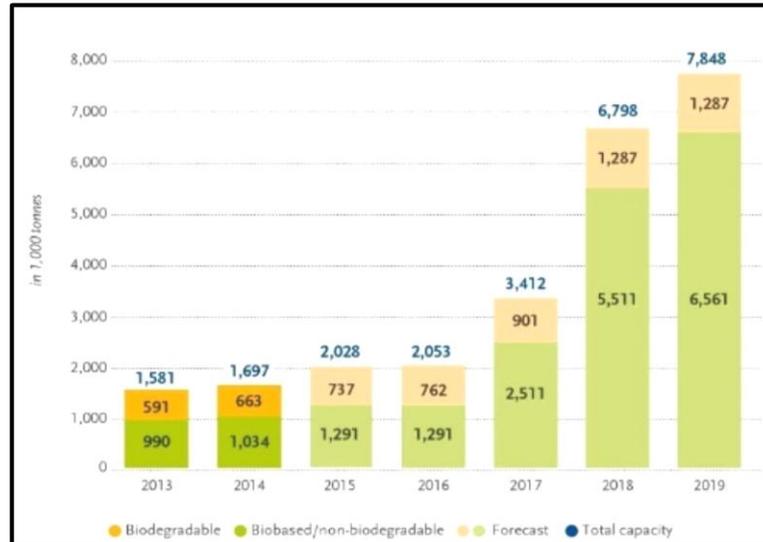


Figure I-2: Capacité de production mondiale des polymères bio-sourcés par année.

Sur le plan géographique, l'ensemble des biopolymères produits à l'échelle mondiale dans l'année 2014 est situé essentiellement en Asie (58,1%), et le reste étant réparti entre l'Europe (15,4%), l'Amérique du Nord (14%) et l'Amérique latine (12%) [18].

La **Figure I-3**, représentant la répartition de la production mondiale suivant le type de polymère, indique que l'amidon et ses différents mélanges, le polyacide lactique et les polyhydroxyalkanoates (PHAs) sont les polymères biodégradables les plus produits [20].

Selon les prévisions données par certaines compagnies, la production pour l'année 2020 des plus importants polymères bio-sourcés en tonnage seront: l'amidon (1,3 million), le polyacide lactique (0,8 million), les PHAs (0,4 million) et le bio-polyéthylène (0,6 million) [21].

Cette évolution importante dans la production des bioplastiques est systématiquement accompagnée par une baisse de leur prix. En 2014 par exemple, les biopolymères étaient 1,5 à 3 fois plus chers que les autres polymères classiques non biodégradables alors qu'en 1990, ils étaient dix fois plus chers [19].

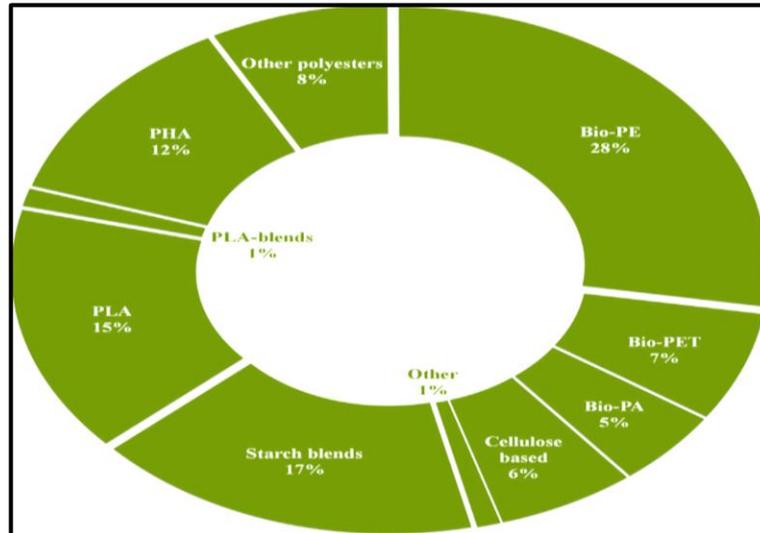


Figure I-3: Répartition de la production mondiale des polymères bio-sourcés en 2010 [20].

Les polymères biodégradables sont utilisés dans plusieurs secteurs comme le biomédical, l'emballage, l'agriculture et l'automobile. Suivant l'application, les polymères biodégradables peuvent être classés dans différentes catégories:

I.2.3.1/ Emballage

Il a été estimé qu'approximativement 25% de la totalité des matériaux plastiques produit et qu'environ 50% de celle-ci sont utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Par conséquent, de plus grands volumes de déchets ont été générés et d'immenses progrès et efforts à travers le monde ont été fournis en essayant de remplacer les plastiques non biodégradables par des polymères biodégradables dans l'emballage alimentaire. La **Figure I-4** illustre les étapes de production des sacs biodégradables à base d'amidon, qui peuvent être une éventuelle solution à l'accumulation des plastiques non biodégradables utilisés dans les applications éphémères comme l'emballage alimentaire en particulier [19].

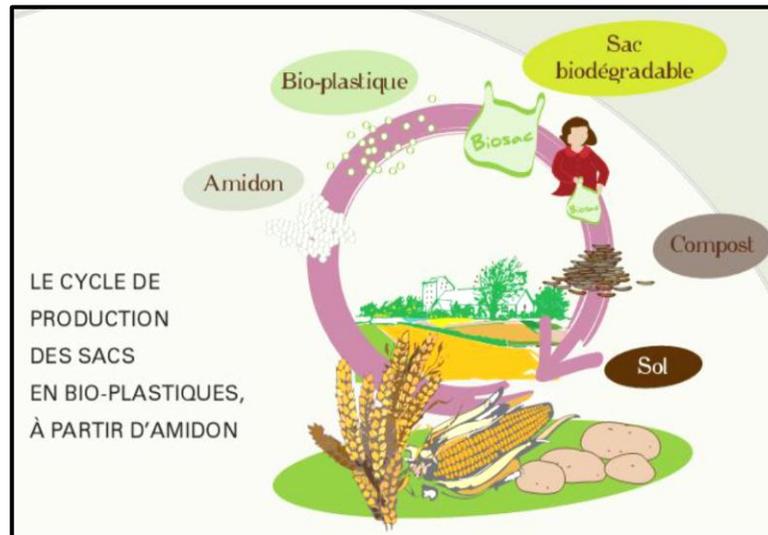


Figure I-4: Cycle de production d'un sac biodégradable à base de l'amidon [19].

I.2.3.2/ Biomédical

La classification de matériaux bioactifs inclut tous les biopolymères utilisés dans l'application biomédicale. BASF, l'un des leaders mondiaux de l'industrie plastique, introduit en 2001 l'Ecoflex (poly butylène co-adipate téréphtalate) comme un matériau biodégradable résistant à l'eau et aux graisses ce qui lui confère la possibilité d'être utilisé comme emballage à usage hygiénique.

Ces matériaux libèrent les différents principes actifs utilisés dans les médicaments à des vitesses en relation avec leur susceptibilité d'être dégradés par les enzymes [22,23]. Le polyacide lactique a été utilisé comme prothèse résorbable et fil de sutures. Ce matériau est bio-sourcé et réduit les risques de réactions indésirables avec l'organisme humain [24-27].

I.2.3.3/ Agriculture

Dans la phase finale de leur cycle de vie, les biopolymères sont utilisés dans le secteur agricole comme régénérateurs du sol. Le matériau commercial Ecoflex a été utilisé comme film (de très faible épaisseur) dans la couverture des plantes. Ce film est ensuite mélangé avec le sol pour agir comme un fertilisant en fin de son utilisation. Les biopolymères ayant la propriété d'être compostables constituent une vraie valeur ajoutée pour le domaine agricole. Une attention considérable a été prêtée pour le développement

de sacs de stockage biodégradables pour les différents fertilisants et produits chimiques [28,29].

I.2.3.4/ Automobile

Ce secteur répond constamment aux exigences de la société et des gouvernements liés à l'environnement. La recherche et le développement des activités pour l'utilisation des fibres naturelles comme renforts de pièces liées à ce secteur continues et semblent très prometteuses, notamment dans les pays européens. Des véhicules bio-sourcés seront à l'avenir le premier choix des consommateurs à cause des atouts qu'ils renferment. En étant biodégradables, les fibres naturelles vont constituer le meilleur remplaçant des fibres de verres utilisées comme agent de renforcement dans les différentes pièces des véhicules [30].

La majorité des polymères biodégradables ont des propriétés d'application comparables à celles de plusieurs polymères classiques issus de l'industrie pétrochimique ce qui leur permettent de remplacer les plastiques de commodité. Par conséquent, les matériaux biodégradables présentent actuellement un grand intérêt commercial. La rigidité, les propriétés thermiques et barrières faibles sont les vraies limitations de ces matériaux et constituent la préoccupation des scientifiques actuellement pour répondre aux exigences industrielles. Plusieurs méthodes de modification ont été entreprises à savoir, la préparation de mélanges de polymères et de matériaux nanocomposites renforcés par de charges de taille nanométriques.

I.3/ Mélanges de polymères

La recherche en matière de polymères est de plus en plus axée sur la préparation et la création de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont obtenus soit par [31]:

- 1) Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouveaux procédés de polymérisation;
- 2) Copolymérisation d'au moins deux monomères, dont les propriétés du matériau obtenu dépendent de sa structure et de la composition des monomères;
- 3) Mélange de deux ou plusieurs polymères dont l'intérêt réside dans la synergie de leurs propriétés respectives.

I.3.1/ Avantages des mélanges de polymères

L'intérêt de préparer des mélanges de polymères, en solution ou à l'état fondu, réside dans la facilité et le faible coût de leur préparation comparé à la synthèse chimique [32]. Par conséquent, le marché des mélanges de polymères s'élargit et une croissance d'environ 10% par an est enregistrée [33]. Généralement, les matériaux issus de l'association de deux ou plusieurs polymères permettent d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés (résistance mécanique, résistance aux chocs, thermostabilité ... etc) avantageux pour l'application recherchée [34].

Ces mélanges conduisent également à des réductions de coût, car cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication ni modification des lignes de production classiques déjà mises en place [35].

De plus, les mélanges peuvent constituer une voie intéressante pour le recyclage des matières plastiques par l'élimination des traitements visant à séparer les différentes résines contenus dans le matériau à recycler.

Malgré les avantages offerts par cette voie, elle reste très délicate à mettre en œuvre et permet d'obtenir des matériaux ayant des morphologies bi-phasiques à propriétés médiocres.

I.3.2/ Morphologies des mélanges polymères hétérogènes

L'aspect le plus important d'un mélange de polymères immiscibles est sa morphologie, générée lors de son élaboration. Elle se caractérise par une structure multiphasée, due essentiellement à l'absence d'interactions favorables entre les chaînes macromoléculaires formant le mélange.

Les principales raisons de la génération d'une morphologie hétérogène dans l'écrasante majorité des mélanges de polymères sont [36]:

- Les polymères de polarité différente formant les phases de séparation au niveau de l'interface, se rejettent mutuellement (enthalpie de mélange positive) et donnent une interface fragile qui ne peut pas résister aux contraintes subies;
- Les polymères qui cristallisent immédiatement formant une phase séparatrice, qui est rarement miscible avec le second polymère;
- Les polymères ayant des masses moléculaires élevées se démêlent avec difficultés, et ne peuvent pas se mélanger intimement (faible entropie de mélange);

De nombreuses morphologies peuvent résulter lors de la mise en œuvre d'un mélange non miscible; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, leur composition, la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur). Les morphologies typiques souvent rencontrées, sont de structures nodulaires, lamellaires ou co-continues [37].

Ces différentes morphologies peuvent avoir des applications bien ciblées. En effet, la structure nodulaire qui est la plus couramment rencontrée dans les mélanges immiscibles confère au matériau une bonne résistance à l'impact [38], alors que la structure co-continue sera plutôt utilisée pour des applications nécessitant de bonnes propriétés de conduction [39]. Tandis que la morphologie lamellaire peut quant à elle améliorer les propriétés barrières aux différentes molécules [40].

Lors de la mise en œuvre des mélanges de polymères, l'équilibre entre les phénomènes antagonistes de rupture de gouttes et de coalescence influe sur la stabilité des mélanges et conduit à différents types de morphologies illustrées sur la **Figure I-5**.

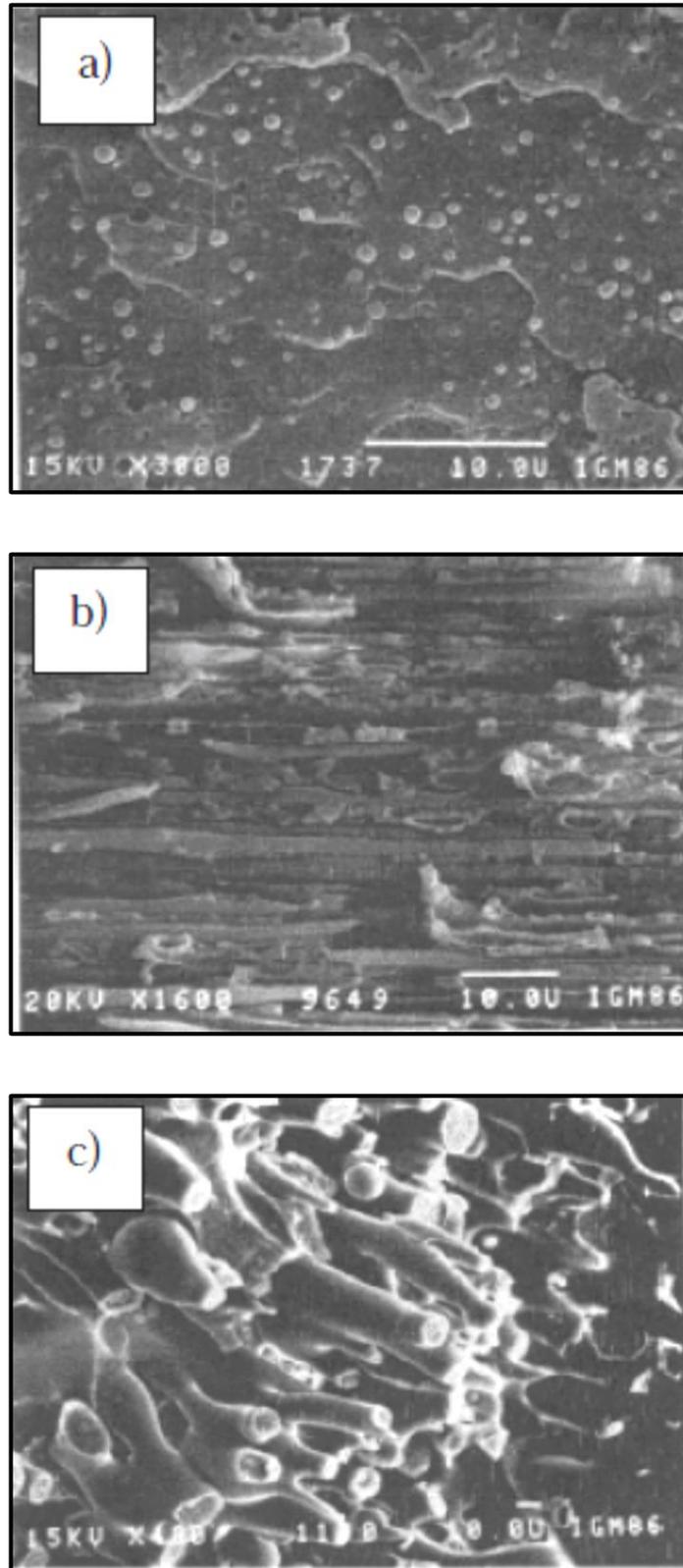


Figure I-5: Types de morphologies possibles pour les mélanges de polymères immiscibles [37]. Structure : **a)** Nodulaire, **b)** lamellaire, **c)** co-continue.

Les propriétés de ces mélanges hétérogènes peuvent être modulées grâce à l'ajout de certains additifs au sein de ces matériaux incompatibles.

I.3.3/ Voies de compatibilisation des mélanges de polymères hétérogènes

La compatibilisation est tout procédé physique ou chimique visant à améliorer les propriétés interfaciales des mélanges polymères non miscibles. Comme elle a un effet critique sur les propriétés fonctionnelles du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie. En effet, par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés [41]:

1) Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion de la phase minoritaire dans la matrice;

2) Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau dans les différents outils classique de préparation;

3) Augmentation de l'adhésion entre les différentes phases immiscibles à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint. En effet, il existe principalement trois stratégies pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles:

- Méthode de mélangeage par cisaillement thermomécanique, appelé aussi procédé physique;
- Compatibilisation par ajout d'additifs physiques, nommée aussi procédé non réactif;
- Compatibilisation in situ assurée par addition de substances réactives au cours de la mise en œuvre.

I.3.3.1/ Cisaillement thermomécanique

Cette voie est appliquée dans le cas des mélanges de polymères ayant un certain degré de compatibilité, comme par exemple, un mélange de deux polyoléfines, de polarités voisines. Cependant, les procédés physiques trouvent leurs limites et sont

insuffisants pour les mélanges composés d'un polymère apolaire avec un autre de forte polarité [42].

Le procédé physique le plus fréquemment utilisé dans les mélanges polymères est le cisaillement thermomécanique qui peut être réalisé sur les machines d'extrusion classiques.

I.3.3.2/ Additifs physiques

L'opération de compatibilisation est généralement réalisée par addition d'un troisième corps ou molécules au sein d'un mélange initialement immiscible. Cet ingrédient contribue par des effets purement physiques à augmenter la miscibilité sans qu'il réagisse chimiquement avec les différents constituants du mélange [43,44]. Cette opération est souvent mise en œuvre par l'ajout d'un copolymère capable de créer des interactions avec chacune des phases en présence. A cette fin, ce copolymère doit se positionner à l'interface des deux polymères pour qu'il soit efficace. La nature chimique, l'architecture, la composition, la concentration et la masse molaire sont les facteurs qui peuvent affecter l'efficacité de ce copolymère [43-47].

La modification des polymères biodégradables par un simple mélange avec des élastomères constitue une véritable solution pour améliorer certaines propriétés indésirables. La polycaprolactone est l'un des polyesters biodégradables flexibles caractérisé par une grande déformabilité et de meilleures propriétés aux chocs, est par conséquent le plus adéquat à la modification du caractère rigide du polyacide lactique. Cependant, les mélanges PLA/PCL préparés à l'état fondu donnent une augmentation marginale des propriétés aux chocs et une faible résistance mécaniques en raison de leur incompatibilité et de leur faible adhésion à l'interface [48,49]. Des copolymères di-bloc [50-52], des tri-bloc en PLA-PCL [50,53,54], le copolymère polycaprolactone-co-polyéthylène glycol (PCL-PEG) [55] et le copolymère tri-bloc polyoxyde d'éthylène-co-polyoxyde de propylène-co-polyoxyde d'éthylène (PEO-PPO-PEO) [56] ont été ajoutés à ce mélange pour améliorer la miscibilité des phases PLA et PCL. Les auteurs ont signalé une nette amélioration des propriétés physiques et de la morphologie du mélange immiscible PLA/PCL en présence de ces copolymères.

Hideto et al. [57] ont travaillé sur des mélanges PLA/PCL, pour des compositions allant de 10 à 90%, préparés en solution dans le chlorure de méthylène. Les auteurs ont

conclu que l'agent de couplage poly (CL-co-LA) peut être un bon compatibilisant pour le mélange incompatible PLA/PCL.

Dans une autre étude, **Choi et al.** [58] ont rapporté que les copolymères PLA-PCL améliorent la compatibilité des polymères PLA et PCL en diminuant la taille de la phase dispersée dans le mélange.

D'autres additifs inorganiques peuvent être utilisés pour améliorer la miscibilité des polymères connus immiscibles d'une part, et les propriétés mécaniques, barrières et thermiques d'autre part [59].

L'effet de la nanowhisker de cellulose (CNW) et celle greffée par du PLA (CNW-g-PLA), PCL (CNW-g-PCL) et PLA-b-PCL (CNW-g-P(LA-b-CL)) sur la miscibilité du mélange incompatible PLA/PCL a été étudié par **Goffin et al.** [60]. Les auteurs ont indiqué que la morphologie du mélange PLA/PCL reste inchangée en présence des deux agents CNW-g-PCL et CNW-g-PLA, expliqué par la tendance de chaque CNW-g-polyester à se positionner dans la phase correspondante au polyester qui le constitue, contrairement aux CNW et CNW-g-P(LA-b-CL) qui ont apporté une certaine compatibilité, qui se manifeste par l'apparition d'une microstructure homogène observée par la microscopie électronique à balayage (**Figure I-6**) .

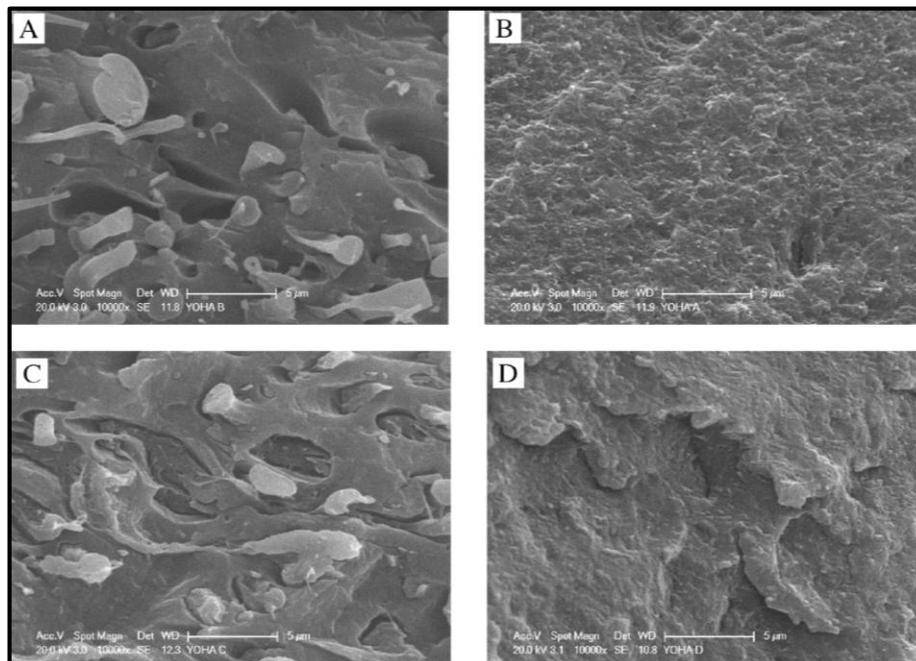


Figure I-6: Clichés MEB des mélanges (A) PLA/PCL et différents mélanges ternaires (B) PLA/PCL/CNW, (C) PLA/PCL/CNW-g-PCL/CNW-g-PLA et (D) PLA/PCL/CNW-g-P(CL-b-LA) [60].

I.3.3.3/ Procédés réactifs

La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère bloc ou greffé par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases. Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. En effet, la structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation [35].

Les facteurs importants et nécessaires pour parvenir à une compatibilisation réactive efficace sont:

- 1) Une vitesse de cisaillement suffisante pour atteindre la dispersion désirée;
- 2) La concentration des groupements réactifs qui assureront la formation des liaisons;
- 3) La vitesse de la réaction de compatibilisation qui doit être compatible avec le temps d'élaboration.

La majorité des chaînes macromoléculaires des polymères biodégradables contiennent des fonctions chimiques réactives offrant une excellente possibilité à la compatibilisation réactive de leurs mélanges.

Takayama et Todo [61] ont introduit dans un mélange PLA/PCL le tri-isocyanate de lysine (LTI), dans le but d'améliorer sa miscibilité. L'opération a été réalisée à l'état fondu à 180°C sur un mélange contenant 85% en masse de PLA, 15% de la PCL et 1% de LTI, sous une pression de 30MPa, à une vitesse de 50 tour/min pendant 20 minutes. Les auteurs ont enregistré une réduction de la taille des nodules de la phase dispersée (**Figure I-7**), accompagnée par une amélioration des propriétés mécaniques comparées à celles du mélange PLA/PCL (**Figure I-8**).

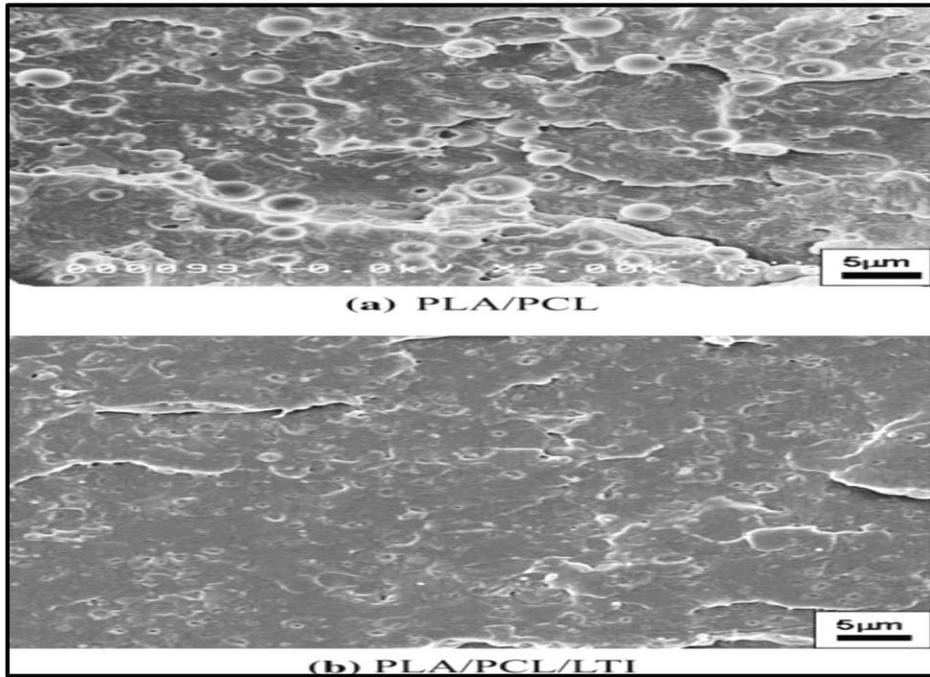


Figure I-7: Clichés MEB des mélanges PLA/PCL en absence et en présence de LTI [61].

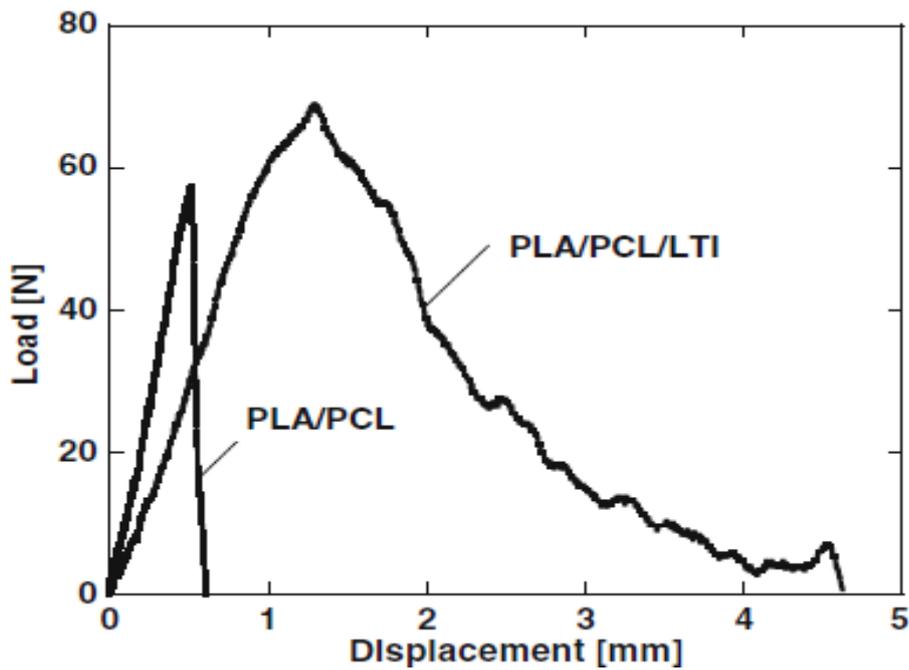


Figure I-8: Effet de LTI sur les propriétés mécaniques en traction du mélange PLA/PCL [61].

Dans une autre étude menée par **Harada et al.** [62] sur la compatibilisation réactive d'un mélange PLA/PCL de composition massique 80/20, différentes molécules susceptibles d'améliorer la compatibilité du PLA avec la PCL ont été testées. Seule la

molécule de LTI induit une élévation de la viscosité du mélange, due à la présence de trois groupements iso-cyanates dans la molécule de la lysine tri iso-cyanates, et qu'une faible concentration de cet agent était suffisante pour augmenter l'ensemble des propriétés étudiées. De plus, les auteurs ont signalé que le nombre et le diamètre des particules de la phase dispersée diminuent dans la matrice PLA, indiquant que la réaction de compatibilisation a eu lieu.

Les propriétés mécaniques et la morphologie du mélange biodégradable polyacide lactique/poly(butylène co-adipate téréphtalate) (PLA/PBAT) ont été significativement influencées par la présence de la molécule titanate de tétrabutyle (TBT) (**Figure I-9**). **Lin et al.** [63] ont attribué ces résultats à l'existence de plus fortes interactions et à la meilleure compatibilité entre les phases PLA et PBAT induite par la réaction de trans-estérification à l'état fondu avec le TBT.

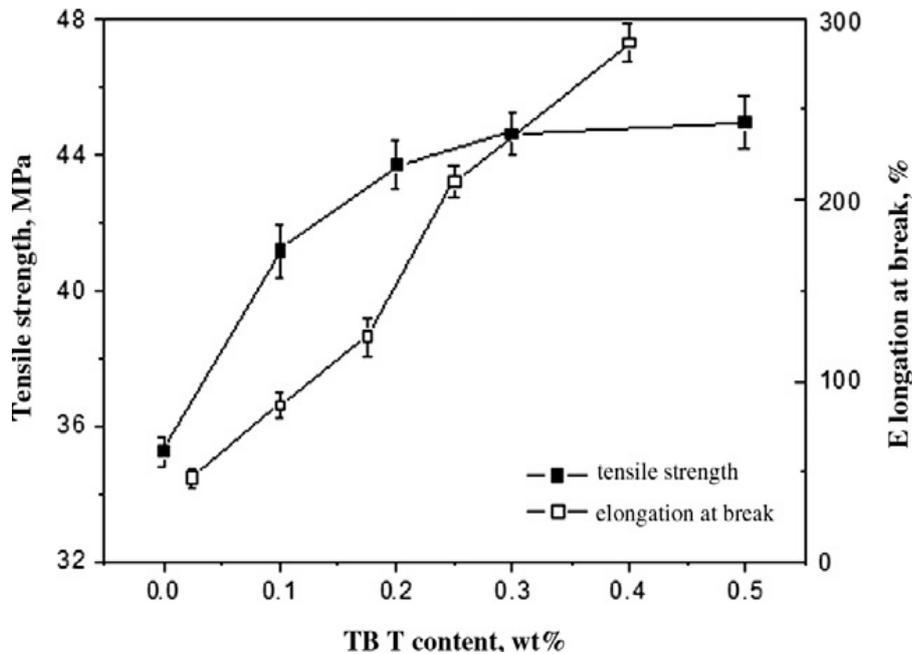


Figure I-9: Effet de la concentration en TBT sur la contrainte et l'allongement à la rupture du mélange immiscible PLA/PBAT [63].

Les propriétés fonctionnelles et la miscibilité des polymères biodégradables ainsi que leurs mélanges peuvent être considérablement améliorées en les mélangeant avec des charges de dimensions nanométriques. Ces mélanges peuvent être obtenus par le biais des procédés de mise en œuvre classiques.

I.4/ Nanocomposites à matrice polymère biodégradable

Le mot nanocomposite décrit un matériau hétérogène composé d'au moins deux phases différentes où l'une d'entre elles présente au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La matrice peut être de nature céramique ou polymère [64]. Différentes charges nanométriques peuvent être introduites au sein des matrices précédentes à savoir, les montmorillonites, les nanotubes de carbone, le graphène, les zéolithes ...etc.

Dans ce travail, deux types de nanocharges lamellaires de type montmorillonite et graphène seront utilisés comme renforts dans les différentes matrices polymères biodégradables (PLA, PCL et PLA/PCL) pour l'obtention de nanocomposites.

I.4.1/ Nanocharge de type montmorillonite

Le terme montmorillonite a été donné pour la première fois par **Damour et Seletat** en 1847 pour rappeler le nom de la montagne Mont morillon près de vienne en France. La dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de **Ford Benton** dans le Wyoming (USA), dénommé par le géologue **W. Cwight** en 1889 [65].

I.4.1.1/ Structure des montmorillonites

La montmorillonite (MMT) présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre Al_2O_3 (couche octaédrique) située entre deux couches de tétraèdres SiO_2 (couches tétraédriques) [66]. Les particules de la MMT possèdent une structure lamellaire ayant une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur qui varie entre 30 nm jusqu'à plusieurs microns. Ces caractéristiques intrinsèques leur confèrent un facteur de forme très élevé ce qui rend l'utilisation de cette nanocharge très intéressante. Dans le cas des argiles ou plus particulièrement les montmorillonites, ce facteur est compris entre 300 et 1500 [66]. 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+} [66,67].

Les feuillets de la montmorillonite sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d , régie par les forces de Van der Waals [67]. Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante qui peut atteindre une valeur de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [66].

I.4.1.2/ Caractéristiques physiques des montmorillonites

I.4.1.2.1/ Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une MMT est l'une des paramètres les plus importants à considérer lors de la modification des propriétés hydrophiles de la montmorillonite naturelle. En effet, elle nous renseigne sur la capacité de l'argile à échanger ses cations compensateurs localisés dans son espace interfoliaire [66].

La CEC peut être 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) [66].

La détermination de la valeur de ce paramètre peut être réalisée grâce à plusieurs méthodes de mesure. De manière générale, il s'agit d'émerger une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis une analyse élémentaire est réalisée afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution [68]. Globalement, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 80 et 150 meq/100g [66].

I.4.1.2.2/ Surface spécifique

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante qui varie de 600 jusqu'à 800 m²/g couplée à une très grande anisotropie qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante [69].

La surface spécifique est déterminée expérimentalement par l'ajout progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Ce réactif ajouté doit développer des interactions spécifiques avec l'argile étudiée et son volume est étroitement lié à la surface spécifique et plus particulièrement aux surfaces des espaces interfoliaires [70].

L'une des molécules les plus utilisées est la molécule du bleu de méthylène représentée sur la **Figure I-10**. La large utilisation de cette molécule est due au fait qu'elle permet de recouvrir toute la surface des feuillets chargés négativement [70].

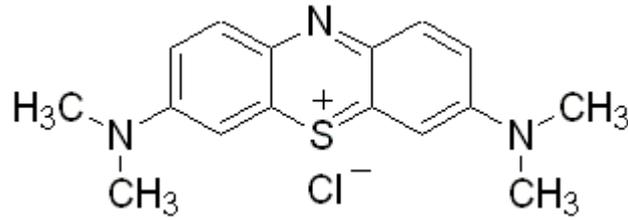


Figure I-10: Structure chimique du bleu de méthylène.

I.4.1.2.3/ Propriété de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de la montmorillonite sera important car leur forte hydradabilité permet la diminution des forces attractives entre les feuillets [64]. Le gonflement d'une montmorillonite est divisé en deux phases:

I.4.1.2.3.1/ Gonflement cristallin

Appelé également gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Cet effet est directement lié au nombre de couches d'eau absorbée entre les feuillets de la montmorillonite. Il est intéressant de rappeler qu'une argile séchée à une température de 105°C présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [64].

I.4.1.2.3.2/ Gonflement macroscopique ou libre

Dans ce second type, la distance interlamellaire peut alors atteindre les 100 Å. Contrairement au gonflement cristallin, l'eau s'insère également dans les pores interparticulaires et inter-agrégats [64].

I.4.1.3/ Modification de l'hydrophilicité de la montmorillonite

Le caractère hydrophile de la montmorillonite naturelle rend sa dispersion difficile dans les matrices polymères présentant une hydrophobicité importante. Il est cependant possible d'atteindre une meilleure dispersion des nanofeuillets de la MMT dans le cas des

polymères hydrophiles, provoquée par leurs compatibilités, comme dans le cas des matrices polyoxyde d'éthylène (PEO) [71] et du polyalcool de vinyle (PVA) [72].

La modification de la MMT est donc nécessaire afin d'améliorer sa compatibilité avec les matrices polymères, réussir sa dispersion et obtenir par conséquent des gains de propriétés par rapport à la matrice vierge.

Généralement, la modification est réalisée par la substitution des cations inorganiques compensateurs échangeables par des surfactants organiques, lors d'une réaction appelée échange cationique. Les ions alkyl ammoniums primaires, secondaires ou tertiaires et les sels de phosphonium sont les ions les plus utilisés. La substitution est faite dans un milieu aqueux pour faciliter l'insertion des ions alkyl ammoniums au sein des espaces interfoliaires sous l'effet du gonflement (**Figure I-11**) [73].

La montmorillonite dite organophile (OMMT) va avoir d'une part, un espace interlamellaire plus large qui facilite la pénétration et la diffusion des chaînes macromoléculaires et une meilleure compatibilité avec le polymère hydrophobe, d'autre part. Dans certains cas, les surfactants localisés dans les galeries de ces OMMT peuvent interagir avec les matrices polymères ou initier la polymérisation des monomères induisant de meilleures propriétés interfaciales entre la phase inorganique (OMMT) et la matrice polymère [74,75].

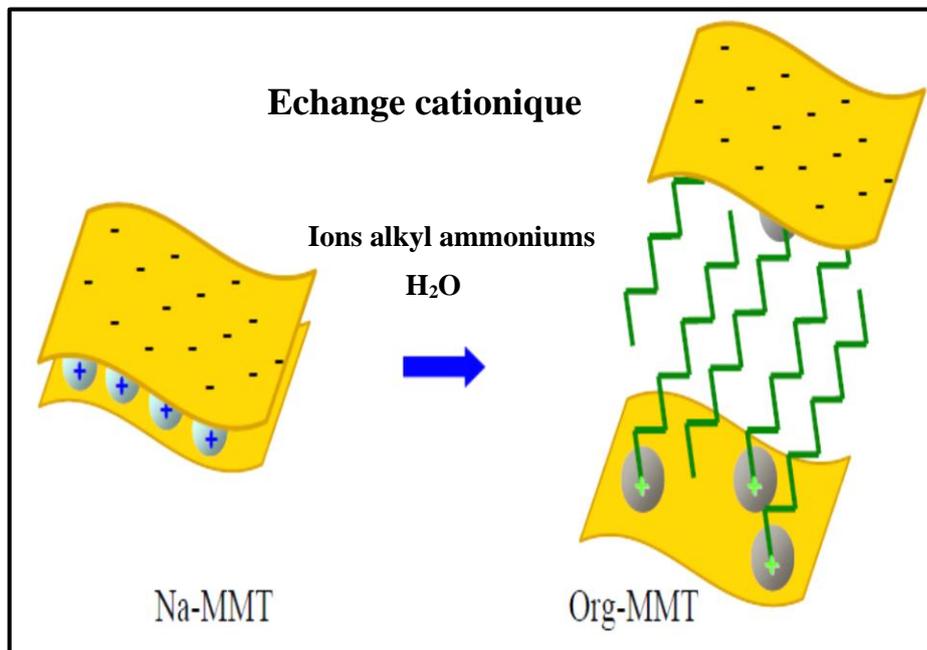


Figure I-11: Schéma de la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique [73].

I.4.2/ Nanocharge de type graphène ^[76,77]

Le graphène est un nanomatériau qui apparaît à l'échelle atomique sous forme d'une couche bidimensionnelle (2D) d'atomes de carbone hybridés en sp^2 . Les atomes du même feuillet sont disposés en une structure d'abeilles. Cette structure est l'unité de base de toutes les autres allotropies de carbone graphitique de différentes dimensionnalités ^[78]. Il est à rappeler que certains types sont connues depuis bien longtemps comme le graphite alors que d'autres ont été découverts plus récemment comme les nanotubes ou les fullerènes (**Figure I-12**).

Au cours de l'année 1940, il a été établi théoriquement que le feuillet de graphène est le bloc de construction par empilement du graphite ^[79]. Ce dernier est constitué de feuillets de graphène empilés les uns sur les autres et séparés par une distance de 3,4 Å. Le fullerène peut être obtenu en enveloppant une section de feuillet de graphène, tandis que les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène ^[76].

La première méthode indiquée pour la production de nanofeuillets de graphène fut réalisée en 1970 ^[80]. Ensuite, Geim et ses collaborateurs de l'Université de Manchester ont réussi, en 2004, à isoler et à identifier expérimentalement un seul feuillet de graphène à partir du graphite grâce au clivage micromécanique ^[81]. En effet, cette découverte a été récompensée par un prix Nobel de physique remis à André Geim et Konstantin Novoselov en 2010 ^[82].

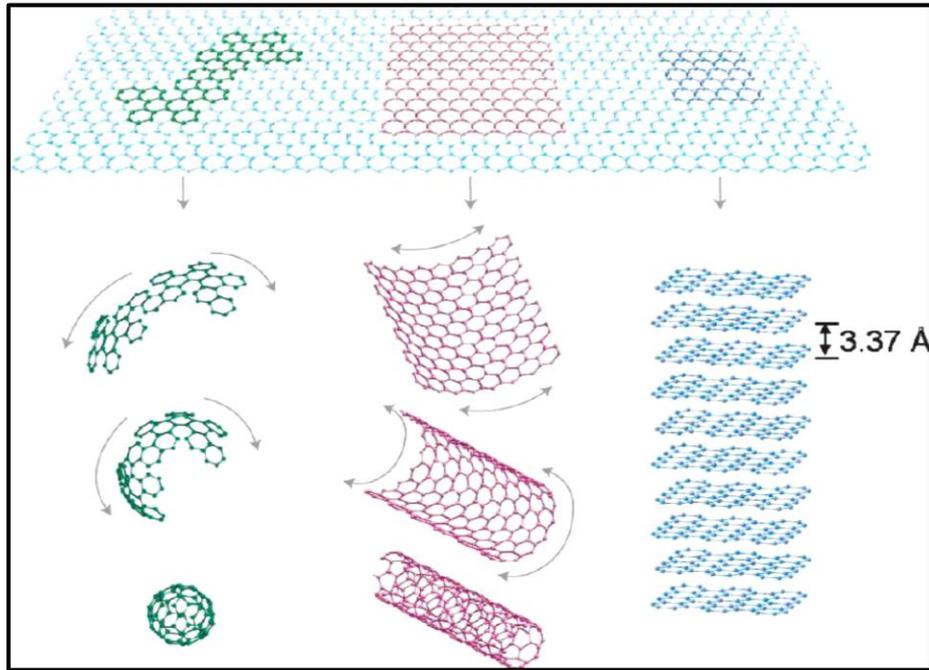


Figure I-12: Le graphène, le module de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, et empilé pour former le graphite 3-D ^[83].

I.4.2.1/ Propriétés intrinsèques du graphène

Le graphène présente des propriétés mécaniques et physiques très attractives et supérieures à celles des autres matériaux déjà existants. La caractérisation mécanique de ce matériau donne un module d'Young d'environ 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, faisant du graphène le matériau le plus résistant mécaniquement ^[84]. De plus, il offre une conductivité thermique de 5000 W/(m.K), qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées rapportées pour les nanotubes de carbones à simple-parois ^[85]. Il présente une très haute conductivité électrique pouvant atteindre 6000 S/cm ^[86], une forte surface spécifique (la valeur mesurée théoriquement est de 2600 m²/g) et une grande imperméabilité aux molécules gazeuses ^[87].

Les propriétés exceptionnelles offertes par le graphène indiquent le fort potentiel de ce matériau pour améliorer toutes les caractéristiques des matrices polymères par la préparation de nanocomposites polymères/graphène. Du coup, une attention considérable a été prêtée pour le développement de nouvelles méthodes de production de graphène et de ses dérivés.

I.4.2.2/ Méthodes de production du graphène

Les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite (OG). L'oxyde de graphite est composé d'empilement de feuilles d'oxyde de graphène, dont l'espace entre ces derniers est compris entre 6 et 10 Å [83]. Il a été préparé pour la première fois en 1859, par **Brodie et al.** [88]. Des années plus tard, il a été produit par des méthodes alternatives développées par **Staudenmaier** [89] ou **Hummer** [90] dans lesquelles le graphite est oxydé en utilisant les oxydants forts tels que KMnO_4 , KClO_3 et NaNO_2 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de son mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3).

Depuis sa découverte en 2004, plusieurs procédés de synthèse de graphène ont été développés. En effet, la production de ce matériau peut être menée en utilisant l'une des méthodes citées ci-dessous:

- Le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) [91];
- La conversion chimique [92];
- La réduction du monoxyde de carbone (CO) [93];
- La décompression de nanotubes de carbone [94];
- La séparation/exfoliation de graphite ou de dérivés de graphite (l'oxyde de graphite (OG) ou graphite fluorure [95].

En général, ces méthodes sont adaptées à la production à grande échelle requise pour les applications des polymères nanocomposites. Les principales méthodes sont décrites ci-dessous.

I.4.2.2.1/ Exfoliation mécanique

Elle a été utilisée pour la première fois par **Novoselov et al.** [81] en 2004, pour produire du graphène de haute qualité. Cependant, la basse productivité, la petite taille des flocons et le temps consommé lors de la préparation ne répondent pas aux besoins d'expérience au laboratoire.

I.4.2.2.2/ Dépôt chimique en phase vapeur

Un défi a été relevé afin d'orienter le graphène obtenu par la méthode de Hummer. A cet effet, des méthodes diverses ont été développées comme par exemple le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) d'une source gazeuse de carbone sur des substrats

métalliques [96]. Après la croissance, le graphène peut être facilement transféré sur un substrat arbitraire en utilisant un polymère. La croissance du graphène par la DCV utilise comme source de carbone les hydrocarbures gazeux à des températures élevées, tels que le méthane et l'éthylène à 1000°C et l'acétylène à 650°C [97].

Liu et al. [98] ont étudié le dépôt chimique de graphène en phase vapeur sur un substrat de silicium qui se compose d'un film de nickel de 500 nm d'épaisseur, déposé sur le substrat de SiO₂/Si dans un vaporisateur faisceau-électron. Les auteurs ont optimisé les trois paramètres clés de la croissance de graphène par DCV qui produisent des monocouches de graphène d'environ 100 μm² et qui sont: la température de croissance, le temps et la vitesse de refroidissement. Quelques tentatives récentes de la croissance du graphène avec des précurseurs liquides sont apparues. **Guermoune et al.** [99] ont étudié la croissance de dépôt chimique en phase vapeur du graphène sur des plaques de cuivre (Cu) en utilisant des alcools aliphatiques (méthanol, éthanol et 1-propanol) comme sources de carbone. Les résultats de la spectroscopie Raman et les photographies MEB du graphène cultivé par l'alcool indiquent la formation du graphène de grande surface et de haute qualité.

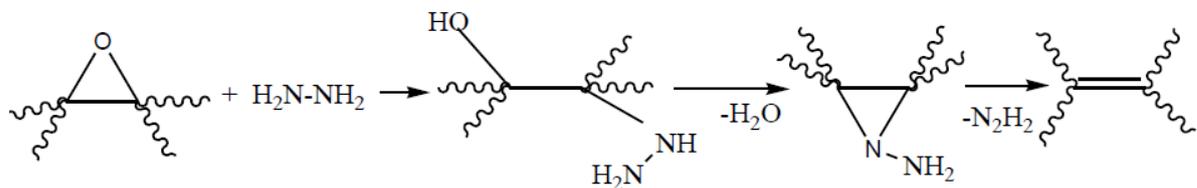
Cependant, l'inconvénient majeur d'un point de vue économique de la croissance du graphène avec des précurseurs liquides est la température élevée de synthèse. Pour résoudre ce problème, **Gan** [100] a développé une méthode simple de croissance de graphène à basse température, basée sur le principe de DCV sur plaque de cuivre (Cu), en utilisant l'hexa chlorobenzène (HCB) comme source de carbone, où le cuivre agit non seulement en tant que substrat catalytique mais également en tant que réducteur qui réagit avec le HCB et forme un produit C6 (unité de base de l'auto-assemblage du graphène).

I.4.2.2.3/ Exfoliation et réduction chimique de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène peut être exfolié dans des solvants polaires aprotiques sous l'action des composés organiques tels que l'iso-cyanate [101], l'octadecylamine [102] ou par un traitement avec des agents tensio-actifs (surfactants). Ces suspensions peuvent être employées pour la production des polymères composites. Cependant, la basse conductivité électrique et la faible stabilité thermique de l'oxyde de graphène limitent leurs applications.

La structure colloïdale de l'oxyde de graphène peut être réduite chimiquement, en utilisant l'hydrazine [101], la diméthylhydrazine, le sodium borohydride suivi de

l'hydrazine et l'hydroquinone [103]. Par exemple, afin de dégager la fonction époxyde de l'oxyde de graphène en utilisant 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 attaché au côté opposé de l'oxygène. Le transfert d'un atome d'hydrogène du groupe hydrazine à l'oxygène de l'époxyde forme un hydrazino alcool. Enfin un autre hydrogène se transfère à partir du groupe hydrazino ($-HNNH_2$) au groupe hydroxyle ($-OH$). Ceci donne une molécule d'eau (H_2O), un diazène cis (N_2H_2 cis) et le produit désoxygéné [104], comme le montre le mécanisme ci-dessous proposé par **Stankovich et al.** [101].



La réduction chimique de l'oxyde de graphène fournit un chemin efficace pour la production des feuilles de graphène réduites chimiquement (GRC). La nature dangereuse et le coût des produits chimiques utilisés dans la réduction peuvent limiter son application. Afin de palier à ce problème, **Kuila et al.** [105] ont proposé un mécanisme économique et environnemental basé sur la réduction d'oxyde de graphène en utilisant la racine de la carotte sous l'action des micro-organismes endophytes.

I.4.2.2.4/ Exfoliation et réduction thermique de l'oxyde de graphène

La réduction thermique de l'oxyde de graphène peut être produite par un chauffage rapide d'oxyde de graphène séché dans un environnement inerte à haute température. Le chauffage d'oxyde de graphène dans un environnement inerte à $1000^{\circ}C$ pendant 30s, conduit à sa réduction et son exfoliation, produisant les feuilles de graphène réduites thermiquement (GRT).

L'exfoliation a lieu lorsque la pression générée par le gaz carbonique (CO_2) augmente en raison de la décomposition des sites époxydes et hydroxyles d'OG et qui dépasse les forces de Van der Waals. Environ 30% de perte en masse est associée à la décomposition des groupements à base d'oxygène et à l'évaporation d'eau.

L'exfoliation conduit à un volume d'expansion de 100 à 300%, produisant des feuilles de GRT de densité très basse. En raison des défauts structuraux causés par la perte de CO₂, 80% des feuilles de GRT sont des monocouches avec une taille moyenne d'environ 500 nm [106]. L'avantage de cette méthode est sa capacité à produire des feuilles de graphène chimiquement modifiées sans la nécessité d'une dispersion dans un solvant. Le rapport C/O est d'environ 10/1 pour les feuilles de GTR et de 2/1 pour l'OG [106]. Les feuillets de graphène possèdent une grande surface spécifique théorique de 2630 m²/g [107]. Ils peuvent être bien dispersés dans des solvants organiques tels que le N,N-diméthylformamide (DMF) et le tétrahydrofuranne (THF).

I.4.3/ Méthodes de mise en œuvre des matériaux nanocomposites

L'intercalation des chaînes macromoléculaires entre les feuillets des renforts peut se réaliser, essentiellement, par trois différentes approches:

I.4.3.1/ Préparation en solution

Cette méthode est basée sur la dissolution du polymère (ou pré-polymère) et la dispersion de la nanocharge dans un solvant commun. Le renfort est dispersé dans un premier temps dans le solvant permettant son exfoliation puis mélangées avec la solution contenant la matrice polymère dans un second temps [108]. Cette opération va permettre aux chaînes polymères de s'insérer entre les feuillets de la nanocharge grâce à la désorption des molécules de solvant. Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation de solvant.

Cette technique nécessite l'utilisation de solvants organiques ce qui limite son application industrielle liée aux problèmes environnementaux et à l'aspect économique de ce procédé [11].

I.4.3.2/ Préparation par polymérisation in situ

Dans cette technique, le graphène ou la montmorillonite sont dispersés dans la solution de monomère et les chaînes macromoléculaires peuvent se former entre les feuillets de la nanocharge. La polymérisation peut être initiée par un simple chauffage ou par des radiations. Dans le cas des montmorillonites, l'initiation peut se faire par des

molécules organiques ou catalyseurs localisés dans leurs espaces interlamellaires par la réaction d'échange cationique [11].

I.4.3.3/ Préparation à l'état fondu

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

Cette méthode est de plus en plus utilisée car les nanocomposites résultants peuvent être obtenus par des méthodes conventionnelles telles que l'extrusion et le moulage par injection et elle est plus respectueuse à l'environnement [11].

I.4.4/ Propriétés des nanocomposites à matrice biodégradable

L'association des polymères biodégradables au graphène et aux différentes montmorillonites est généralement accompagnée par l'amélioration des propriétés fonctionnelles des matrices. En effet, les propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et barrières sont sensiblement influencées montrant ainsi un grand potentiel industriel de ces matériaux nanocomposites.

I.4.4.1/ Nanocomposites polymère/OMMT

Les nanocomposites PLA/OMMT, PCL/OMMT et PLA/PCL/OMMT ont été largement étudiés dans des travaux antérieurs et d'excellentes propriétés ont été obtenues.

La stabilité thermique de la matrice PLA a été affectée par la présence de nanocharges argileuses. **Fiejoo et al.** [109] ont préparé à l'état fondu des nanocomposites à base de PLA renforcé avec deux argiles modifiées (DELLITE 72T et DELLITE 43B). Les auteurs ont obtenu une meilleure tenue thermique en présence de 4% en masse de l'OMMB, liée à la bonne dispersion de cette dernière dans la matrice PLA (**Figure I-13**). Un résultat similaire a été rapporté pour des nanocomposites binaire PLA/Cloisite®30B [110].

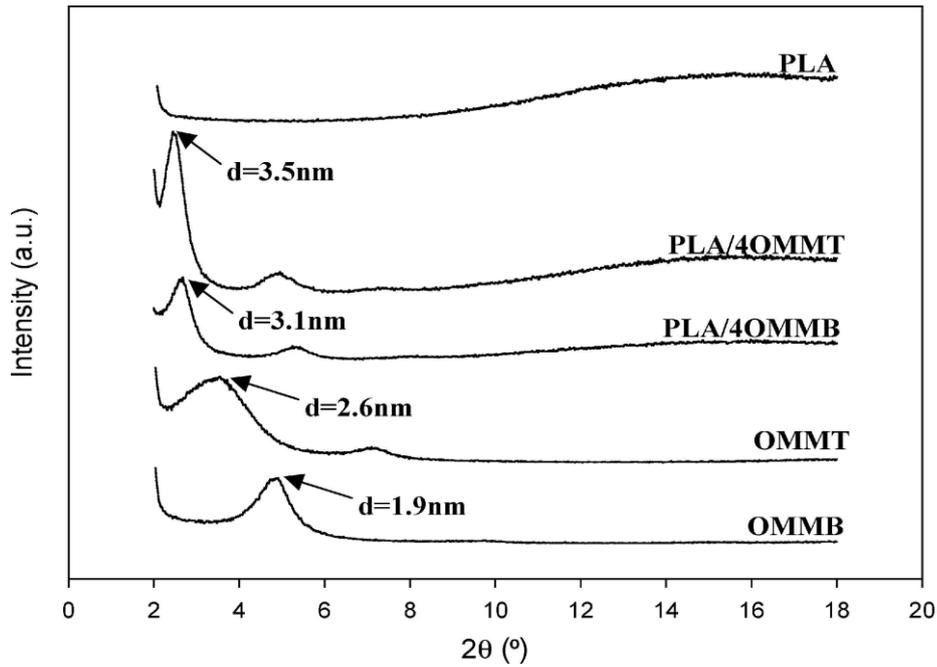


Figure I-13: Diffractogrammes des rayons X relatifs aux nanocomposites à base de PLA renforcé par DELLITE 72T (OMMT) et DELLITE 43B (OMMB) ^[109].

La préparation des matériaux nanocomposites PLA/OMMT avec différents types d'argiles a amélioré considérablement les propriétés barrières et mécaniques ainsi que la stabilité thermique de la matrice PLA. En effet, une diminution de la perméabilité à l'oxygène et une nette amélioration du module d'Young ont été obtenues ^[111].

Dans une autre étude, **Mohapatra et al.** ^[112] ont rapporté que l'argile polaire C30B présente une meilleure dispersion que l'argile apolaire Cloisite[®]93A (C93A) dans la matrice PLA, attribué à la présence de groupements hydroxyles dans son surfactant ce qui conduit à l'amélioration de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques (**Figure I-14**).

Une série de nanocomposites binaires à matrice PCL a été préparée à l'état fondu contenant 1, 3 et 5 % en masse de trois types de montmorillonites organophiles: Nanofil2, Nanofil5 et Cloisite[®]30B (C30B). De meilleures propriétés thermiques et mécaniques ont été enregistrées dans le cas des argiles apolaires par rapport à celle contenant un surfactant polaire (C30B) ^[113].

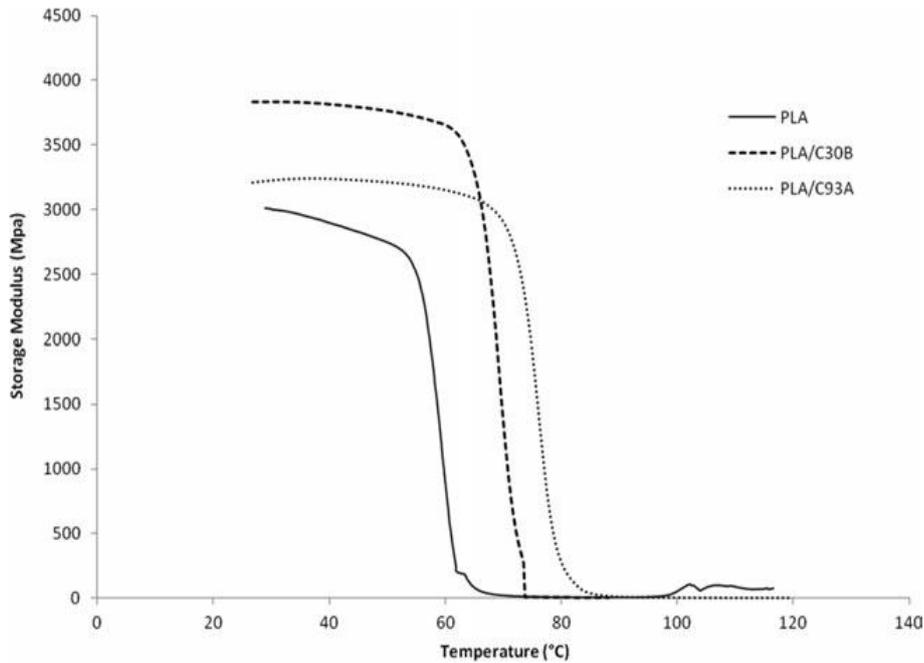


Figure I-14: Effet de la C30B et de la C93A sur le module de stockage du PLA ^[112].

Une étude comparative a été menée sur des matériaux PCL/C30B préparés par voie fondue et par voie de mélange en solution. Les résultats ont montré que les deux méthodes de mise en œuvre conduisent à la formation de nanocomposites de structures mixtes intercalés/exfoliés. Cependant, les propriétés mécaniques des mélanges obtenus à l'état fondu sont meilleures que celles des nanocomposites préparés en solution ^[114].

L'effet de la polarité du surfactant de deux argiles commerciales, l'une polaire Cloisite[®]30B et l'autre apolaire Cloisite[®]93A (C93A), sur la dispersion dans la matrice PCL a été déjà élucidé. Des structures intercalées avec la coexistence de feuillets exfoliés ont été obtenus dans le cas de la C30B contrairement à la C93A, où seulement une morphologie intercalée est observée. Ces résultats ont été assignés à l'existence de fortes interactions entre les groupements hydroxyles du surfactant de la C30B et les fonctions carbonyles des chaînes de la PCL. Les résultats de la caractérisation thermomécanique, thermique et rhéologique ont indiqué des améliorations significatives de toutes les propriétés de la matrice en présence de la C30B (**Figure I-15**) ^[115]. Cependant, **Zheng et Wilkie** ^[116] ont rapporté, lors de la préparation in situ et par voie fondue des nanocomposites PCL/OMMT, que le mélange binaire PCL/Cloisite[®]30B a une structure exfoliée caractérisé par l'absence de pic de diffraction dans les angles les plus bas.

Cependant, un nanocomposite de type intercalé est obtenu dans le cas de l'argile Cloisite®15A (C15A).

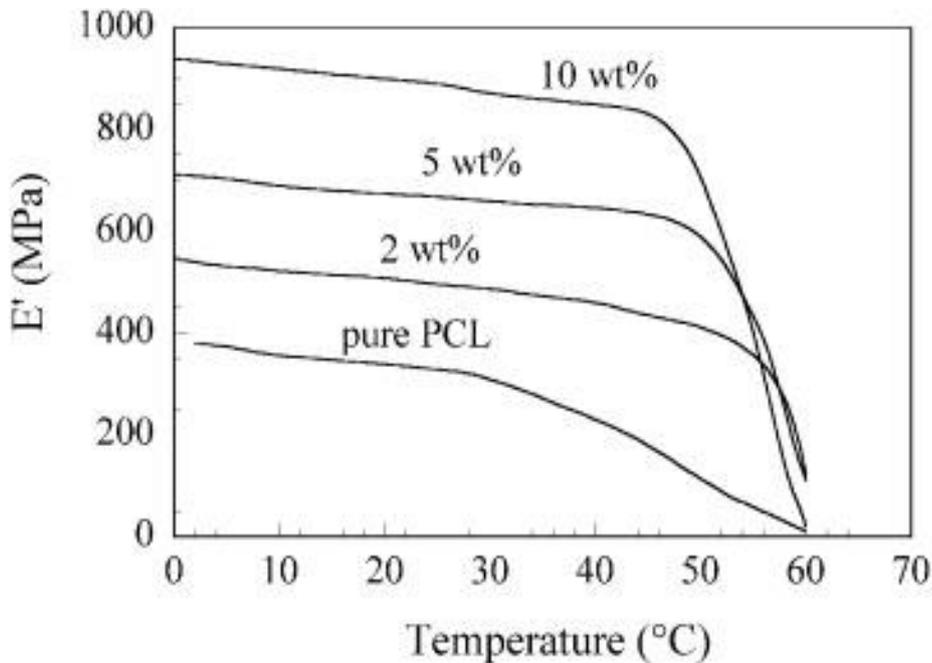


Figure I-15: Variation du module de stockage de la PCL et de ses nanocomposites [115].

Le type de nanocharge introduite dans la matrice PCL influe sur les propriétés finales du matériau nanocomposite. **Ludueña et al.** [117] ont étudié les mélanges PCL/OMMT contenant 5% en masse de Cloisite®20A (C20A) et de Cloisite®30B et ils ont montré qu'un meilleur niveau de distribution est obtenu avec la C20A induisant ainsi des améliorations considérables dans toutes les propriétés déterminées. Les auteurs ont attribué ce résultat à l'hydrophobicité/hydrophilicité des systèmes PCL/OMMT, à la stabilité des surfactants durant la mise en œuvre et à l'espace interfoliaire initiale des deux argiles.

L'incorporation de 1, 2 et 4% en masse de la montmorillonite sodique (MMT-Na⁺) dans la matrice biodégradable (polycaprolactone) grâce à un processus à deux étapes dans un solvant organique a nettement amélioré la stabilité thermique de la matrice. Ce résultat a été attribué aux propriétés barrières des argiles qui réduisent la diffusion de l'oxygène et des produits volatils au sein de la matrice [118] (**Figure I-16**).

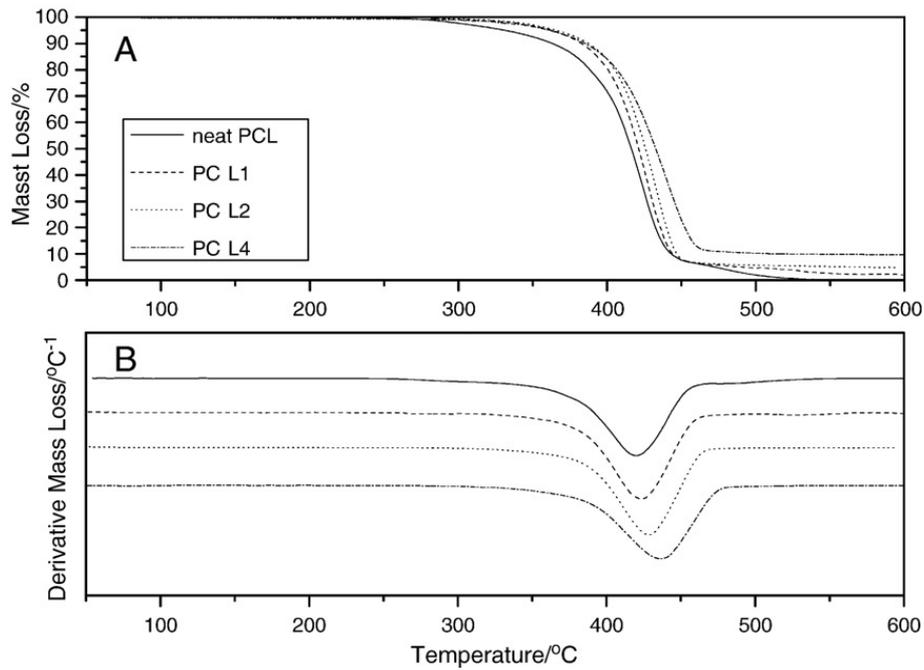


Figure I-16: Thermogrammes ATG (A) et DTG (B) de la PCL et de ses nanocomposites PCL/MMT-Na⁺ [118].

Plusieurs auteurs ont axé leur recherche sur l'amélioration des propriétés de la matrice PLA en l'associant avec des polymères flexibles comme la PCL et renforcés avec différentes argiles. Les nanocomposites ternaires à matrice PLA/PCL contenant des faibles taux de charge sont caractérisés par de meilleures propriétés mécaniques et thermiques en comparaison avec le mélange PLA/PCL vierge. La présence des feuillets d'argile dans le mélange immiscible PLA/PCL a provoqué la diminution de la taille des modules de la phase dispersée PCL (**Figure I-17**). Ce phénomène a été expliqué par la présence d'interactions entre les deux polymères et la nanocharge C30B qui provoque l'augmentation de la viscosité et retarde la coalescence des nodules [119].

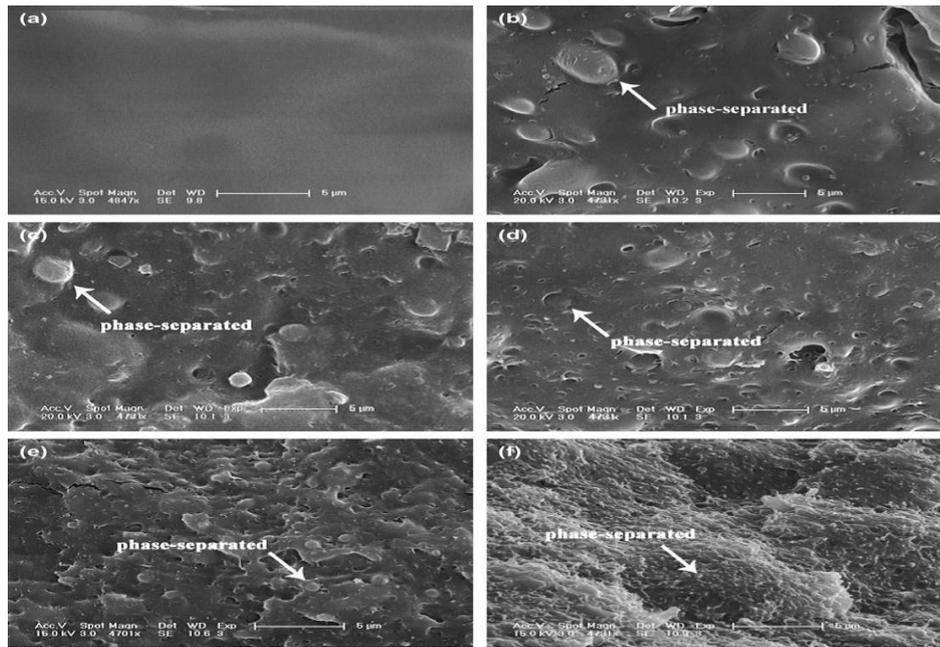


Figure I-17: Clichés MEB du PLLA (a) et des mélanges PLA/PCL contenant différents taux de l'OMMT: (b) 0%, (c) 1%, (d) 3%, (e) 5% et (f) 10% [119].

Les propriétés barrières et la compatibilité (**Figure I-18**) de la matrice PLA/PCL ont été significativement améliorées en présence d'une argile commerciale (DK2). Le comportement viscoélastique du mélange PLA/PCL passe de pseudo-liquide vers un comportement pseudo-solide en présence des feuillets d'argile indiquant leur bonne dispersion [120].

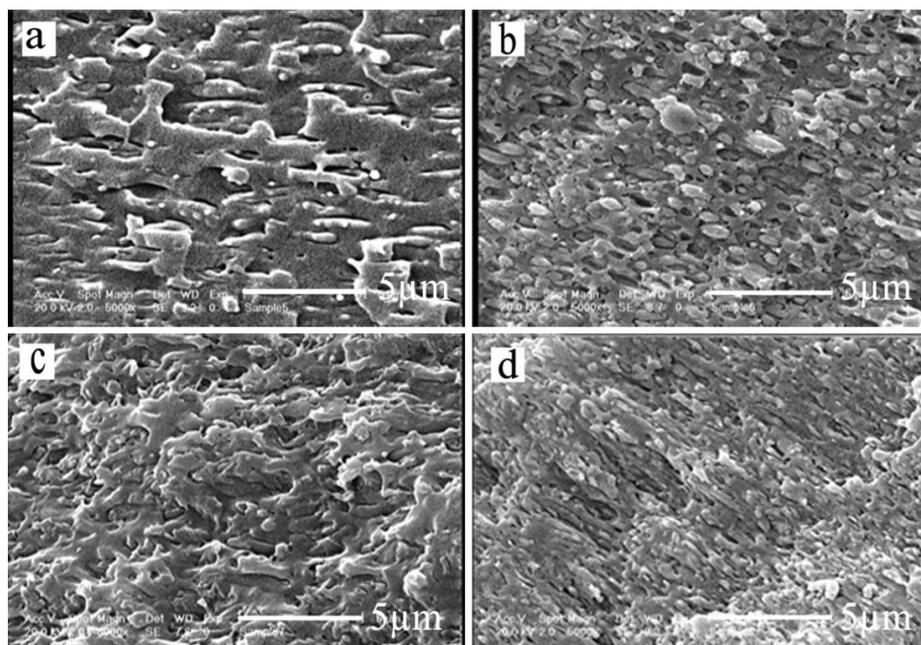


Figure I-18: Photos MEB du mélange (a) PLA/PCL (80/20), (b) PLA/PCL (80/20)/DK2, (c) PLA/PCL (80/20)/DK2/Licocene et (d) PLA/PCL (80/20)/DK2/Polybond 3200 [120].

Deux nanocharges ont été utilisées (MMT-FA et MMT-ODA) pour l'obtention des nanocomposites ternaires PLA/PCL/argiles modifiées par voie fondu et par mélange en solution en utilisant le chloroforme comme solvant. Ces matériaux ont affiché une nette amélioration des propriétés thermiques, mécanique et morphologiques, qui dépendent à la fois du type de la nanocharge introduite dans la matrice PLA/PCL et du procédé de mise en œuvre [121].

I.4.4.2/ Nanocomposites polymère/graphène

Il existe dans la littérature récente plusieurs travaux liés à l'étude des mélanges hybride à base de PLA et PCL renforcés avec différents types de renforts graphitiques.

L'association du graphène avec la matrice PLA [122] et PLA plastifié [123,124] a conféré d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques attribuées à la bonne distribution des nanofeuillets de graphène dans ces matrices (**Figure I-19**). **Manafi et al.** [125] ont montré que les nanocomposites obtenus avec un graphène fonctionnalisé sont caractérisés par des énergies d'activations élevées comparées à celles du PLA et des nanocomposites préparés avec le graphène non modifié.

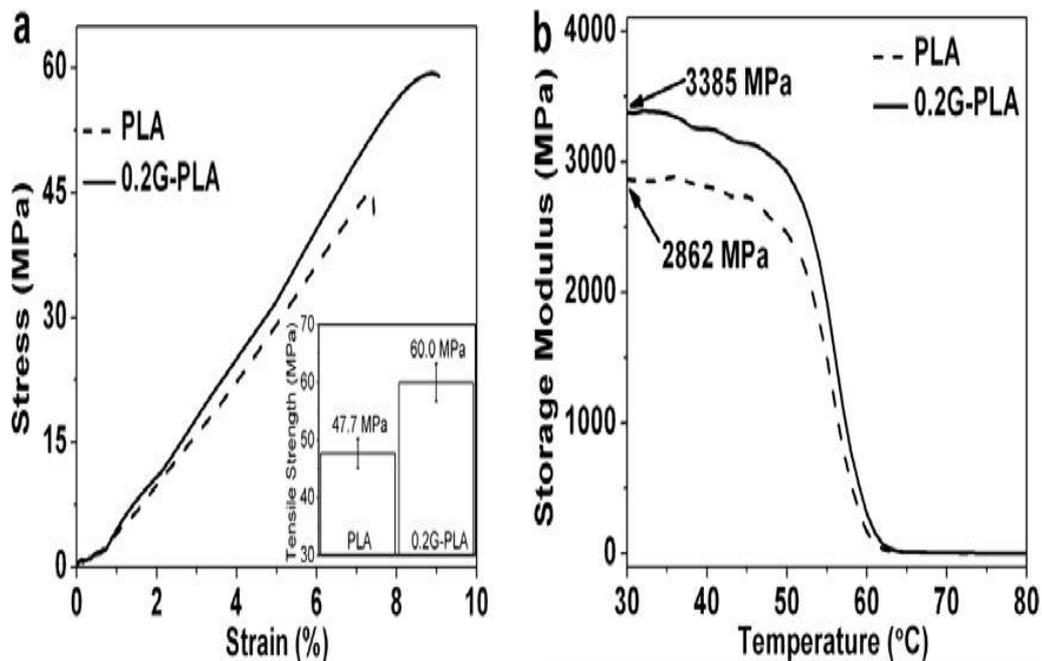


Figure I-19: Comportement mécanique déterminé par les essais de traction (a) et par l'analyse mécanique dynamique (b) [122].

De meilleures propriétés électriques, mécaniques et thermiques lorsque la matrice PLA est mélangée avec un faible taux de graphène expansé sont attribuées à la bonne distribution du renfort au sein de la matrice [126].

Une tendance similaire a été signalée par **Tong et al.** [127] lors de la préparation des différents nanocomposites à base du PLA renforcés avec du graphène réduit thermiquement, en présence et en absence d'un compatibilisant (PLA fonctionnalisé avec du pyrène). Les résultats obtenus confirment l'intérêt de la compatibilisation des systèmes PLA/graphène sur les paramètres thermiques et mécaniques. L'incorporation du graphène réduit thermiquement a amélioré la conductivité électrique du PLA et celle-ci reste élevée en présence du compatibilisant (**Figure I-20**).

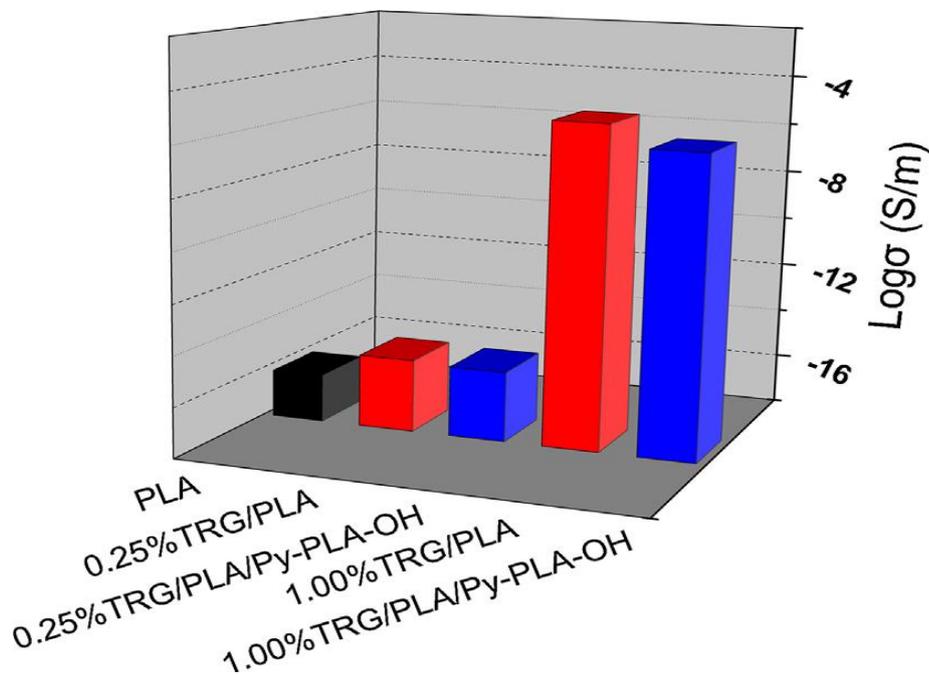


Figure I-20: Evolution de la conductivité électrique du PLA dans les différents systèmes hybrides [127].

La fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par l'octadécyle amine (ODA) a amélioré sa dispersabilité dans les matrices PLA et PLA greffée anhydride maléique (PLAgMA). Par conséquent, la conductivité thermique et ionique du PLAGMA [128] ainsi que les propriétés thermiques du PLA [129] ont été sensiblement améliorées.

Les propriétés barrières à l'oxygène, à l'azote et au dioxyde de carbone de la matrice biodégradable PLA sont influencées par la présence des feuillets de graphène [130,131] (Gr) et de ses oxydes [131] (OG). **Huang et al.** [131] ont attribué des résultats semblables à

l'imperméabilité et à l'exfoliation des nanofeuillets d'OG et à l'existence d'une bonne adhésion interfaciale entre le renfort et la matrice PLA (**Figure I-21**).

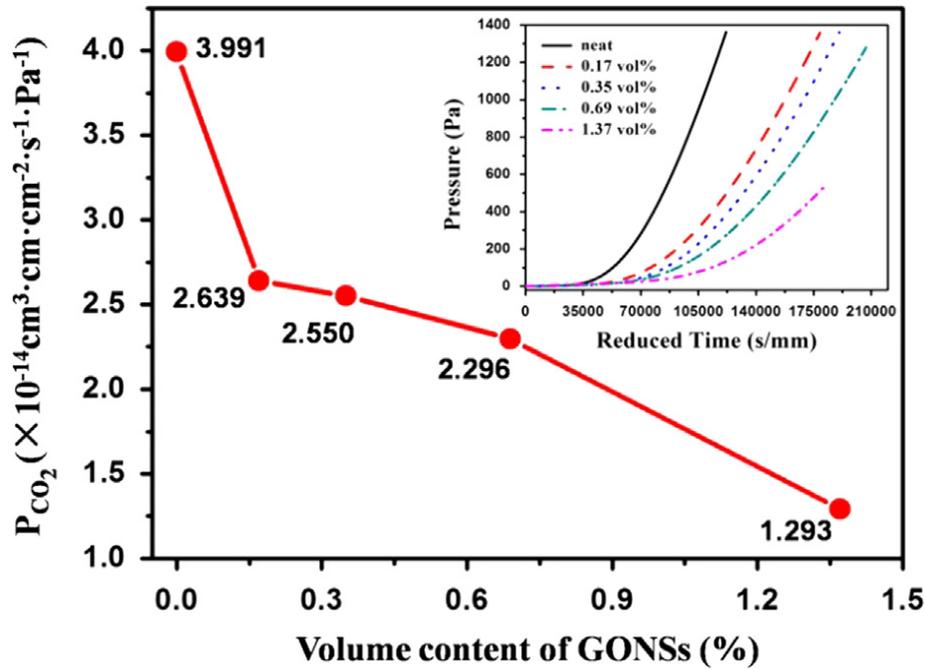


Figure I-21: Coefficient de perméabilité au dioxyde de carbone pour le PLA et ses nanocomposites [131].

Une nouvelle approche pour améliorer la dispersion des feuillets de l'oxyde de graphène réduit (OGr) dans la matrice PLA a été réalisée par **Shen et al.** [132] en incorporant du polyéthylène-co-acétate de vinyle (EVA). En raison de la bonne dispersion de particules de la phase EVA et l'adsorption des feuillets d'OGr sur ces dernières, le nanocomposite ternaire PLA/EVA/OGr ont montré une diminution de 10 fois de la résistance électrique accompagnée d'un faible seuil de percolation électrique par rapport au mélange binaire PLA/OGr (**Figure I-22**).

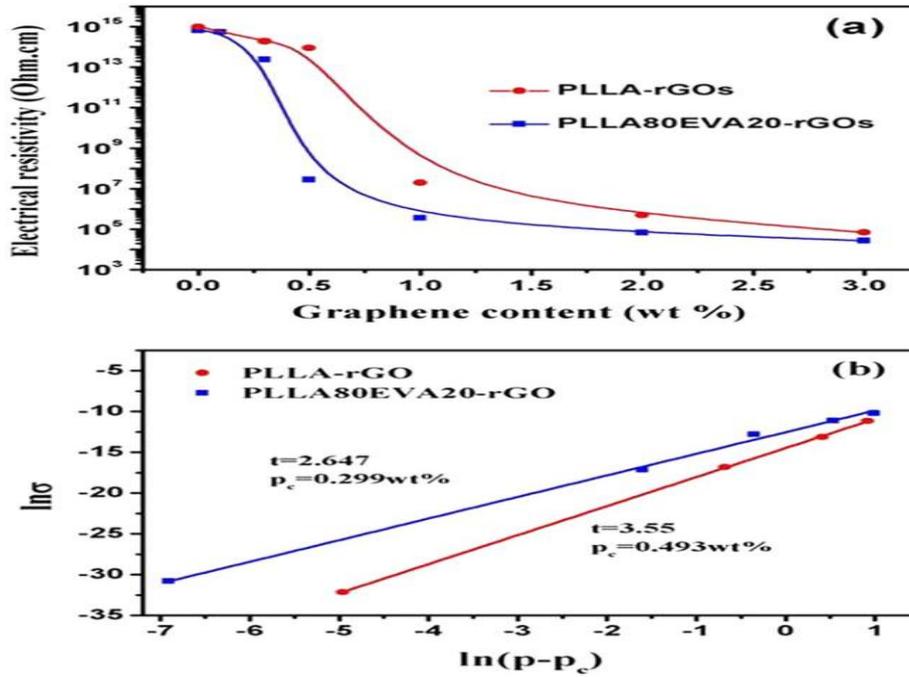


Figure I-22: Evolution de la résistivité et de la conductivité électriques au sein des matériaux PLA/OGR et PLA/EVA/OGR [132].

La tenue mécanique de la matrice PCL a été nettement améliorée pour des faibles concentrations en OG grâce à la préparation des nanofibres biocompatibles PCL/OG en utilisant le procédé d'électrofilage (**Figure I-23**), assignée à la dispersion uniforme d'OG dans la PCL, aux interactions de la phase organique PCL avec la phase inorganique d'OG et aux propriétés intrinsèques du renfort introduit [133].

Deux voies de préparation des mélanges polycaprolactone/graphène ont été introduites par **Sayyar et al.** [134]. Dans le premier procédé, les mélanges ont été obtenus par voie solution et dans le second, les matériaux ont été préparés par une réaction d'estérification des chaînes de la polycaprolactone de manière covalente aux groupements carboxyles libres présents sur les feuilles du graphène. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de la deuxième méthode donnant lieu à un meilleur état de dispersion et par conséquent, une meilleure élévation des propriétés mécanique et électrique de la matrice PCL a été enregistrée. De plus, ces matériaux ont montré une bonne biocompatibilité ce qui permettent leur utilisation comme substrats conducteurs pour la stimulation électrique de la croissance des cellules.

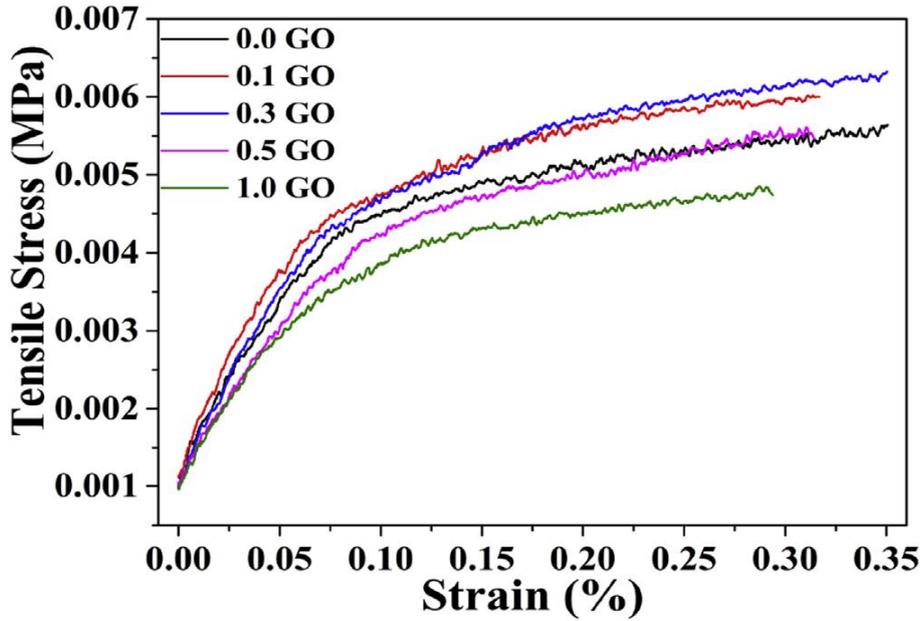


Figure I-23: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PCL/OG à différents taux de charge [133].

Les nanocomposites à base de polycaprolactone renforcés avec de l'oxyde de graphène préparés par polymérisation in situ ont montré que la stabilité thermique, la résistance à la traction et le module d'Young de la matrice PCL ont été remarquablement augmentés sans perte significative de l'allongement à la rupture (**Figure I-24**). Les auteurs ont obtenu, par l'analyse MEB, non seulement une bonne dispersion des feuillets d'OG mais aussi une très forte adhésion interfaciale entre l'OG et la matrice PCL [135].

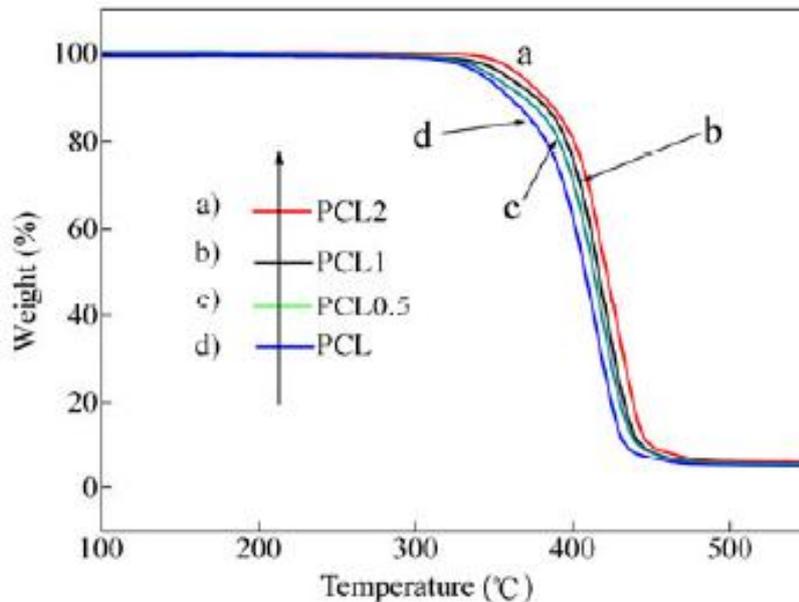


Figure I-24: Courbes ATG des mélanges binaires PCL/OG contenant différents taux d'OG [135].

Il existe peu de littérature traitant les mélanges PLA/PCL en présence des particules de graphène ou de ses oxydes. Récemment, **Forouharshad et al.** [136] ont proposé une nouvelle stratégie pour l'obtention des mélanges ternaires à matrice immiscible PLA/PCL (70/30% en masse) renforcés par différents taux de graphite à surface spécifique élevé (HSAG). Les résultats obtenus ont montré qu'à une concentration égale à 0,1 en HSAG, la compatibilité du mélange PLA/PCL est significativement améliorée attribuée à la bonne adhésion interfaciale entre les phases PLA et PCL (**Figure I-25**). La morphologie des matériaux PLA/PCL/HSAG, favorisée par la présence de HSAG à l'interface, a considérablement améliorée et de façon simultanée l'allongement à la rupture et le module d'Young du mélange PLA/PCL (**Figure I-26**).

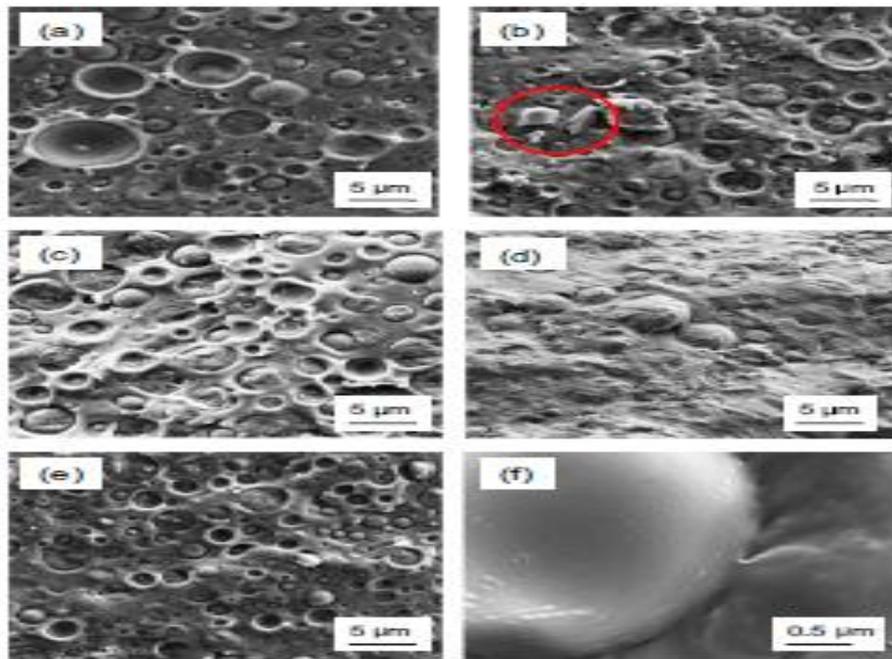


Figure I-25: Clichés MEB pour les mélanges: (a) PLA/PCL, (b) PLA/PCL/HSAG-sans sonification, (c) PLAPCL/0,5%HSAG, (d) PLAPCL/1%HSAG, (e) PLAPCL/2%HSAG et (f) zoom de PLAPCL/1%HSAG [136].

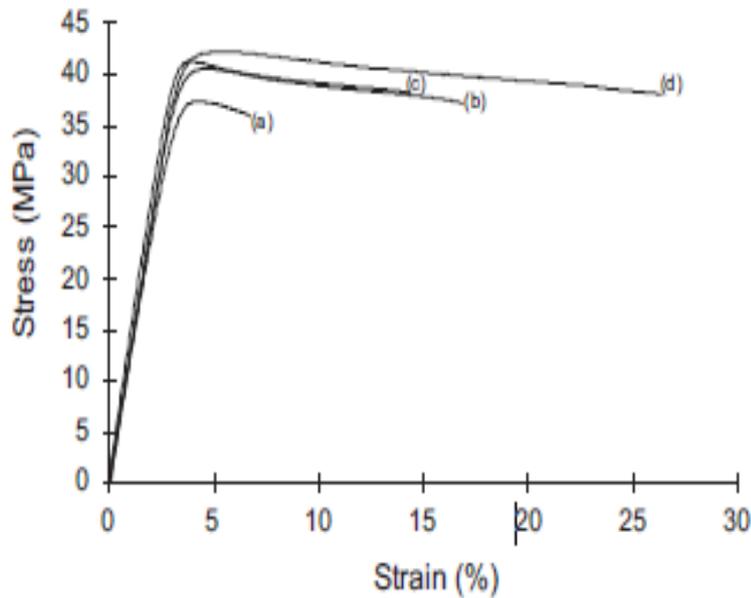


Figure I-26: Courbes contrainte-déformation pour les mélanges: (a) PLA/PCL, (b) PLA/PCL/0,5%HSAG (c) PLA/PCL/2%HSAG et (d) PLA/PCL/1%HSAG [136].

I.4.4.3/ Nanocomposites à matrice polymère renforcés par des mélanges de charges

La dispersion des nanotubes de carbone, qui est un matériau carboné similaire au graphène, dans les matrices polymères peut être améliorée par son association avec des renforts nanométriques lamellaires, cas des montmorillonites. En effet, les matériaux nanocomposites résultants présentent des propriétés supérieures par rapport à ceux obtenus par les mêmes nanocharges prises séparément en raison de l'effet synergique [137,138].

Les mélanges de nanocharges MMT/Gr ou OMMT/Gr sont très peu utilisés dans la préparation de matériaux nanocomposites. **Fukushima et al.** [139] ont étudié l'effet de l'association de deux nanocharges à savoir, le graphite expansé (GE) et la montmorillonite organophile C30B sur les propriétés de la matrice PLA. Les auteurs ont attribué l'amélioration de la stabilité thermique (**Figure I-27**), des propriétés au feu et des propriétés mécaniques en traction à la bonne co-dispersion et au renforcement important obtenu avec les mélanges GE/C30B.

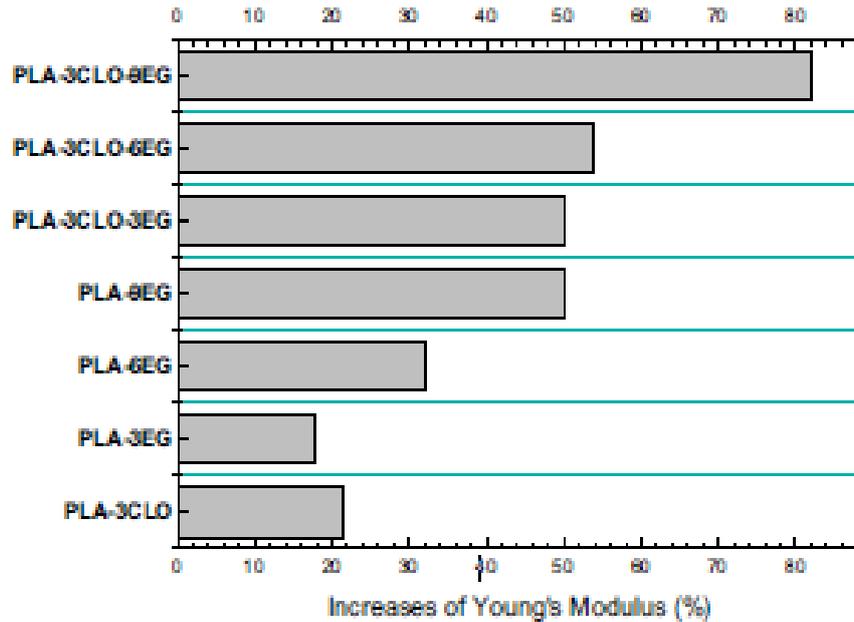


Figure I-27: Effet des nanocharges et de leurs mélanges sur le module d'Young du PLA [139].

L'intérêt de mélanger le graphène aux différents types d'argiles a été aussi observé pour d'autres matrices non biodégradables. En effet, **Longun et al.** [140] ont signalé des améliorations significatives dans les propriétés viscoélastiques et thermiques de la matrice polyimide (PI) en présence des mélanges OMMT/Gr comparés aux mélanges binaires PI/Gr et PI/OMMT. Un plus grand renforcement a été obtenu pour des nanocomposites ternaires polyalcool de vinyle (PVA)/argile/Gr attribué à la bonne dispersion des mélanges de charges et à la présence de plus fortes interactions interfaciales confirmées par les caractérisations morphologiques et thermiques [141].

I.5/ Conclusion

La production mondiale de polymères biodégradables ne cesse d'augmenter accompagnée d'une chute du prix de revient ce qui rend leur utilisation très prometteuse. L'amélioration des propriétés fonctionnelles de cette nouvelle classe de matériaux reste le vrai challenge à l'avenir.

La modification des polymères biodégradables par la voie mélange et la préparation de nanocomposites offre beaucoup d'avantages en améliorant leurs propriétés thermiques, mécaniques, barrières et la processabilité. En effet, plusieurs travaux de recherches ont vu le jour ces dernières années rapportant un grand potentiel de ces deux voies.

Les propriétés dépendent de la morphologie des matériaux obtenus. Plusieurs méthodes de compatibilisation ont été appliquées afin de d'améliorer la compatibilité des mélanges de polymères immiscibles et d'assurer la bonne dispersabilité des renforts au sein des matrices polymères.

L'utilisation des couples de nanocharges semble avoir un grand impact sur les propriétés thermiques et mécaniques des polymères, indiquant l'existence de synergie entre les renforts. Il est dès lors intéressant d'étudier et de rechercher cette synergie dans d'autres propriétés telles que les propriétés rhéologiques et barrières.

Références Bibliographiques

- [1] Elphine R. 2004. Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain? *Chimie Nouvelle*. 86, 66-75.
- [2] Wang, Q. A., 2010. Survey of Biodegradable Plastics in the US. *Bio-plastics Revue*. 36, 18-23.
- [3] Carli, L. N., Bianchi, O., Machado, G., Crespo, J. S., Mauler, R. S., 2013. Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering. *Mater. Sci. Eng. C* 33, 932-937.
- [4] Jiang, L., Zhang, J., Wolcott, M. P., 2007. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer* 48, 7632-7644.
- [5] Santangelo, S., Gorrasi, G., Di Lieto, R., De Pasquale, S., Patimo, G., Piperopoulos, E., Lanza, M., Faggio, G., Mauriello, F., Messina, G., Milone, C., 2011. Polylactide and carbon nanotubes/smectite-clay nanocomposites: Preparation, characterization, sorptive and electrical properties. *Appl. Clay. Sci.* 53, 188-194.
- [6] Ma, T., Chang, P. R., Zheng, P., Ma, X., 2013. The composites based on plasticized starch and graphene oxide/reduced graphene oxide. *Carbohydr. Polym.* 94, 63-70.
- [7] Peregrino, P.P., Sales, M. J. A., da Silva, M. F.P., Soler, M. A. G., da Silva, L. F.L., Moreira, S. G. C., Paterno, L. G., 2014. Thermal and electrical properties of starch-graphene oxide nanocomposites improved by photochemical treatment. *Carbohydr. Polym.* 106, 305-311.
- [8] Yoon, J. T., Lee, S. C., Jeong, Y. G., 2010. Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 70, 776-782.
- [9] Jin, F-L., Pang, Q-Q., Zhang, T-Y., Park, S-J., 2015. Synergistic reinforcing of poly(lactic acid)-based systems by polybutylene succinate and nano-calcium carbonate. *J. Ind. Eng. Chem.* 32, 77-84.

- [10] Oksman, K., Mathew, A.P., Bondeson, D., Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 66, 2776-2784.
- [11] Ray, S. S., Bousmina, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.* 50, 962-1079.
- [12] Muller, R., 2003. Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing. In *Biopolymers*, Steinbuchel A., Eds.; Wiley: Weinheim, 10, 365-374.
- [13] Huang, S.J., 1984. Biodegradable polymers. In *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, Herman F.; Bikales, N., Eds; Wiley: New York, 2, 220-241.
- [14] Rutot, D., Dubois, P., Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut.
- [15] Lindblad, M.S., Liu, Y., Albertsson, A-C., Ranucci, E., Karlsson, S., 2002. Polymer from renewable resources. *Adv. Polym. Sci.* 157, 139-161.
- [16] Leaysersuch, R., 09/05/02. Biodegradable polyesters: Packaging goes green. *Plastic technology. Online Article.*
- [17] Bergeret, A., 2011. Quel avenir pour les bioplastiques », Ecole des Mines d'Alès Centre des Matériaux de Grande Diffusion Responsable du Pôle «Matériaux Polymères Avancés».
- [18] European Bioplastics, Bulletin d'informations-Mars 2016, Développement Durable.
- [19] Bastioli, C., 2007. Les bioplastiques.
- [20] European Bioplastics. Driving the evolution of plastics.<http://en.europeanbioplastics.org/wp-content/uploads/2012/publications/Imagebroschuere_Dec2012.pdf>.
- [21] Shen, K., Haufe, J., Patel, M. K., 2009. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Final report of Utrecht University to European Bioplastics.

- [22] Wang, W., Chen, S., Zhang, L., Wu, X., Wang, J., Chen, J-F., Le, Y., 2015. Poly(lactic acid)/chitosan hybrid nanoparticles for controlled release of anticancer drug, Mater. Sci. Eng. C 46, 514-520.
- [23] Jelonek, K., Li, S., Kaczmarczyk, B., Marcinkowski, A., Orchel, A., Musiał-Kulik, M., Kasperczyk, J., 2016. Multidrug PLA-PEG filomicelles for concurrent delivery of anticancer drugs-The influence of drug-drug and drug-polymer interactions on drug loading and release properties. Int. J. Pharm. 510, 365-374.
- [24] Li, F. M., Guo, A. H., Wei, H., 1999. Effects of clear plastic film mulch on yield of spring wheat. Field. Crop. Res. 63, 79-86
- [25] Mukhopadhyay, P., 2002. Emerging trends in plastic technology. Plast. Eng. 58, 28-35.
- [26] Kokubo, T., Kim, H., Kawashita, M., 2003. Novel bioactive materials with different mechanical properties. Biomaterials 24, 2161-2175.
- [27] Sakiyama-Elbert, S., Hubbell, J., 2001. Functional biomaterials: design of novel biomaterials. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 183-210.
- [28] Chau, H., Yu, P., 1999. Production of biodegradable plastics from chemical waste water: A treatment. Water. Sci. Technol. 39, 273-280.
- [29] Fomin, V. A., Guzeev, V. V., 2001. Biodegradable polymers, their present state and future prospects. Prog. Rub. Plast. Technol. 17, 186-204.
- [30] Lammers, P., Kromer, K., 2002. Competitive natural fiber used in composite materials for automotive parts. ASAE Paper No. 026167, Illinois, ASAE, Chicago.
- [31] Fayt, R., Jerome, R., Teyssie, P., 1989. In Multiphase Polymers: Blends and Ionomers. Utracki and Weiss, Eds., ACS Symp. Ser. 395, 38-66.
- [32] Koning, C., Van Duin, M., Pagnouille, C., Jerome, R., 1998. Strategies for compatibilization of polymer blends. Prog. Polym. Sci. 23, 707-757.
- [33] Utracki, L. A., 1998. Commercial Polymer Blends. Chapman and Hall, London, 98.
- [34] Favis, B. F., 1991. Can. J. Chem. Eng, 69, 619.

- [35] Koning, C., Van Duin, M., Pagnouille, C., Jerome, R., Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog. Polym. Sci*, 23, 707-757, 1998.
- [36] Deanin, R. D., Manion, M. A., Chuang, C-H., Tejeswi, K.N., 2000. In *Hand Book of Polyolefines*, Marcel Dekker Eds., New York Basel, 633.
- [37] Favis, B., 2000. In *polymer Blends: Formulation*, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 501.
- [38] Wu, S., 1985. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer* 26, 1855-1863.
- [39] Machiels, A.G.C., Denys, K.F.J., Dam, J.V., De Boer, A.P., 1997. Effect of processing history of the morphology and properties of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, 37, 59-72.
- [40] Verhooght, H., Willems, C.R.J., Dam, J.V., De Boer, A.P., 1997. Blends of a thermotropic LCP and a thermoplastic elastomer II: Formation and stability of LCP fibers. *Polym. Eng. Sci.* 34, 453-460.
- [41] Guo., H., Packirisamy, S., Mani, R.S., Aronson, C.S., Gvozdic, N.V., Meier, D.J., 1998. Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends. *Polymer* 39, 2495-2505.
- [42] Paul, D., Bucknall, C., 2000. *Polymer Blends*, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 1.
- [43] Zhang, C-L., Feng, L-F., Gu, X-P., Hoppe, S., Hu, G-H., 2007. Efficiency of graft copolymers as compatibilizers for immiscible polymer blends. *Polymer* 48, 5940-5949
- [44] Chio, W.M., Park, O.O., Lim, J.G., 2004. Effect of dibloc copolymer on morphology and mechanical properties of syndiotactic polystyrene/ethylene-propylene copolymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 3618-3626.
- [45] Hong, B.K., Jo, W.H., 2000. Effects of molecular weight of SEBS triblock copolymer on the morphology, impact strength, and rheological property of syndiotactic polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. *Polymer* 41, 2069-2079.

- [46] Cigana, P., Favis, B.D., 1998. The relative efficacy of diblock and triblock copolymers for a polystyrene/ethylene-propylene rubber interface. *Polymer* 39, 3373-3378.
- [47] Harrats, C., Fayt, R., Jérôme, R., 2002. Effect of block copolymers of various molecular architecture on the phase morphology and tensile properties of LDPE rich (LDPE/PS) blends. *Polymer* 43, 863-873.
- [48] López-Rodríguez, N., López-Arraiza, A., Meaurio, E., Sarasua, J.R., 2006. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polym. Eng. Sci.* 46, 1299-308.
- [49] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2009. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-Llactate) polymeric blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1784-92.
- [50] Wu, D., Zhang, Y., Yuan, L., Zhang, M., Zhou, W., 2010. Viscoelastic interfacial properties of compatibilized poly(ϵ -caprolactone)/polylactide blend. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48, 756-65.
- [51] Kim, C-H., Cho, K.Y., Choi, E-J., Park J-K.. 1999. Effect of P(LLA-co-eCL) on the compatibility and crystallization behavior of PCL/PLLA blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 226-31.
- [52] Tsuji, H., Yamada, T., Suzuki, M., Itsuno, S., 2003. Blends of aliphatic polyesters. Part 7. Effects of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) on morphology, structure, crystallization, and physical properties of blends of poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polym. Int.* 52, 269-275.
- [53] Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: Influence of the addition of a poly(L-lactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946-950.

- [54] Dell'Erba, R., Groeninckx, G., Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., 2001. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer* 42, 7831-40.
- [55] Na, Y-H., He, Y., Shuai, X., Kikkawa, Y., Doi, Y., Inoue, Y., 2002. Compatibilization effect of poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(ethylene glycol) block copolymers and phase morphology analysis in immiscible poly(lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Biomacromolecules* 3, 1179-1186.
- [56] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2010. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer. *Mater. Sci. Eng. A* 527, 6930-6937.
- [57] Hideto, T., Ikada, Y., 1996. Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly(DL-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 2367-2375.
- [58] Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P (LLA-co- ϵ CL) or P (LLA-b- ϵ CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892-1898.
- [59] Entezam, M., Khonakdar, H., Yousefi, A., Jafari, S., Wagenknecht, U., Heinrich, G., 2013. On nanoclay localization in polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends: Correlation with thermal and mechanical properties. *Mater. Des.* 45, 110-117.
- [60] Goffin, A-L., Habibi, Y., Raquez, J-M., Dubois, P., 2012. Polyester-grafted cellulose nanowhiskers : a new approach for tuning the microstructure of immiscible polyester blends. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* 4, 3364-3371.
- [61] Takayama, T., Todo, M., 2006. Improvement of Impact Fracture Properties of PLA/PCL Polymer Blend Due to LTI Addition. *J. Mater. Sci.* 41, 4989-4992.
- [62] Harada, M., Iida, K., Okamoto, K., Hayashi, H., Hirano, 2008. K., Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents. *Polym. Eng. Sci.* 48, 1359-1368.

- [63] Lin, S., Guo, W., Chen, C., Ma, J., Wang, B., 2012. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. *Mater. Des.* 36, 604-608.
- [64] Youssef, A. M., 2013. Polymer Nanocomposites as a New Trend for Packaging Applications. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 52: 635-660.
- [65] Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E.P., 1993. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.* 5, 1694-1696.
- [66] Balakrishnan, H., Hassan, A., Imran, M., UzirWahit, M., 2012. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 51, 175-192.
- [67] Ray, S. S., Okamoto M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.
- [68] Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montarges, E., Prelot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F., 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids. Surf. A* 159, 351-358.
- [69] Spuito, G., Grasso, D., 1999. Electrical double layer structure, and fields at the clay-water interface. *Surfactant Science Series* 85, 207-249.
- [70] Le Pluart, L., Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2002.
- [71] Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 1992. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chem. Mater.* 4, 1395-403.
- [72] Greenland, D.J., 1963. Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite. *J. Colloid. Sci.* 18, 647-64.
- [73] Logaly, G., 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* 22, 43-51.

- [74] Blumstein, A., 1965. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. *J. Polym. Sci. A* 3, 2665-73.
- [75] Krishnamoorti, Vaia, R. A., Giannelis, E. P., 1996. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.* 8,1728-34.
- [76] Issaadi, K., Thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2015.
- [77] Al Achaby, M., Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, 2012.
- [78] Geim, A. K., Novoselov. K. S., 2007. The rise of graphene. *Nature. Mater.* 6, 183-191.
- [79] Wallace. P. R., 1947. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71, 622-634.
- [80] Eizenberg, M., 1979. Carbon monolayer phase condensation on Ni (111). *Surf. Sci.* 82, 228-236.
- [81] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V, Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666-669.
- [82] Chen, G., 2004. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. *Carbon* 42, 753-759.
- [83] Kim H. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2010;43:6515–6530.
- [84] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321, 385-388.
- [85] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Lau, J., 2008. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano. Lett.* 8, 902-907.
- [86] Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E. Y., 2008. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature. Nanotechnol.* 3, 491-495.
- [87] Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., Zande, A.M.V.D., Parpia, J.M., Craighead, H.G., McEuen, P.L., 2008. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano. Lett.* 8, 2458-2462.

- [88] Brodie, B.C., 1859. On the Atomic Weight of Graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 149, 249-259.
- [89] Staudenmaier, L., 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitslure. BerDtschChemGes 31, 1481-1487.
- [90] Hummers, JWS., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc. 80, 1339-1339.
- [91] Wang, X., 2009. Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. Chem Vap Deposition 15, 53-56.
- [92] Carissan, Y., 2006. Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals: A quantum chemical study. Chem. Phys. Chem. 7, 1770-1778.
- [93] Kim, C., 2009. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. Carbon 47, 1605-1612.
- [94] Jiao, L., 2009. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. Nature 458, 877-780.
- [95] Worsley, KA., 2007. Soluble graphene derived from graphite fluoride. Chem. Phys. Lett. 445, 51-56.
- [96] Li, X., 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. Science 324, 1312-1314.
- [97] Nandamuri, G., 2010. Chemical vapor deposition of graphene films. Nanotechnology 21, 1-4.
- [98] Liu, W., 2010. Chemical vapor deposition of large area few layer graphene on Si catalyzed with nickel films. Thin Solid Films S18, S128–S132.
- [99] Guermoune, A., 2011. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. Carbon 49, 4204-4210.
- [100] Gan, X., 2012. A simple method to synthesize graphene at 633K by dechlorination of hexachlorobenzene on Cu foils. Carbon 50, 306-310.

- [101] Stankovich, S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45, 1558-1565.
- [102] Wang, G., 2009. Synthesis and characterization of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon* 47, 1359-1364.
- [103] Wang, G., 2008. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C* 112, 8192-8195.
- [104] Gao, X., 2010. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *J. Phys. Chem. C* 114, 832-842.
- [105] Kuila, T., 2012. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon* 50, 914-921.
- [106] McAllister, M., 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 19, 4396-43404.
- [107] Eigler, S., 2014. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists *Angewandte Chemie International Edition*. 53, 7720-7738.
- [108] Kashyap, S., Pratihar, S. K., Behera, S. K., 2016. Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites. *J. Alloys. Compd.* 684, 254-260.
- [109] Feijoo, J. L., Cabedo, L., Gimenez, E., Lagaron, J., Saura, J., 2005. Development of Amorphous PLA-Montmorillonite Nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 40, 1785-1788.
- [110] Parakalan, K., Zhang, J., Yan, J., Shahbazi, A., Uitenham, L., Lou, J., 2009. Thermal Characterization of Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Clay Nanocomposites. *Proceedings of the National Conference on Environmental Science and Technology*, 219-225.
- [111] Chang, J., An, Y., Sur, G., 2003. Poly(lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability. *J. Polym. Sci. Part B: Pol. Phys.* 41, 94-103.

- [112] Mohapatra, A., Mohanty, S., Nayak, S., 2012. Poly(Lactic Acid) and Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Mixing: Thermomechanical and Morphological Properties. *Polym. Compos.* 33, 2095-2104.
- [113] Labidi, S., Azema, N., Perrin, D., Cuesta, J.M.L., 2010. Organo-modified montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 382-388.
- [114] Ludueña, L. N., Alvarez, V. A., Vazquez, A., 2007. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 460-461, 121-129.
- [115] Yingwei, D., Iannace, S., Di Maio, E., Nicolais, L., 2003. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 41, 670-678.
- [116] Zheng, X., Wilkie, C.A., 2003. Nanocomposites based on poly (ϵ -caprolactone) (PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 82, 441-450.
- [117] Ludueña, L. N., Kenny, J. M., Vázquez, A., Alvarez, V. A., 2011. Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 529, 215-223.
- [118] Wu, T., Xie T., Yang, G., 2009. Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 45, 105-110.
- [119] Yu, Z., Yin, J., Yan, S., Xie, Y., Ma, J., Chen, X., 2007. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer* 48, 6439-6447.
- [120] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [121] Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616.

- [122] Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834-3839.
- [123] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Loo, Y., 2014. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly(lactic acid) nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 3, 1551-1559.
- [124] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., Loo, Y., 2014. Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): A Comparative study. *Polymers* 6, 2232-2246.
- [125] Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Manafi, M., Ehsaninamin, P., 2015. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly (lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polym. Bull.* 72, 1095-1112.
- [126] Kim, I., Jeong, Y., 2010. Polylactide/Exfoliated Graphite Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrical Conductivity. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 48, 850-858.
- [127] Tong, X-Z., Song, F., Li, M-Q., Wang, X-L., Chin, I-J., Wang, Y-Z., 2013. Fabrication of graphene/polylactide nanocomposites with improved properties. *Compos. Sci. Technol.* 88, 33-38.
- [128] Wang, Y., Lin, C-S., 2014. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J. Polym. Res.* 21, 334.
- [129] Zhang, L., Li, Y., Wang, H., Qiao, Y., Chen, J., Cao, S., 2015. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem. Eng. J.* 264, 538-546.
- [130] Pinto, A., Cabral, J., Tanaka, D., Mendes, A., Magalhaes, F., 2013. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polym. Int.* 62, 33-40.

- [131] Huang, H-D., Ren, P-G., Xu, J-Z., Xu, L., Zhong, G-J., Hsiao, B., Li, Z-M., 2014. Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets. *J. Membr. Sci.* 464, 110-118.
- [132] Shen, Y., Yang, J., Zhang, N., Huang, T., Wang, Y., Li, M., Li, S., Zhang, C., 2014. Well Dispersion of rGOs in PLLA Matrix Mediated by Incorporation of EVA and its Resultant Electrical Property. *Polym. Compos.* 35, 1051-1059.
- [133] Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., Wang, Y., 2015. The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocompositenanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors. *Carbon* 95, 1039-1050.
- [134] Sayyar, S., Murray, E., Thompson, B. C., Gambhir, S., Officer, D. I., Wallace G. G., 2013. Covalently linked biocompatible graphene/polycaprolactone composites for tissue engineering. *Carbon* 52, 296-304.
- [135] Wang, G-S., Wei, Z-Y., Sang, L., Chen, G-Y., Zhang, W-X., Dong X-F., Qi, M., 2013. Morphology, crystallization and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide nanocomposites, *Chin. J. Polym. Sci.* 31, 1148-1160.
- [136] Forouharshad, M., Gardella, L., Furfaro, D., Galimberti, M., Monticelli, O., 2015. A low-environmental-impact approach for novel biocomposites based on PLLA/PCL blends and high surface area graphite. *Eur. Polym. J.* 70, 28-36.
- [137] Gorrasi, G., D'Ambrosio, S., Patimo, G., Pantani, R., 2014. Hybrid Clay-Carbon Nanotube/PET Composites: Preparation, Processing, and Analysis of Physical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 40441, 1-7.
- [138] Roy, S., Srivastava, S., Pionteck, J., Mittal, V., 2014. Montmorillonite-Multiwalled Carbon Nanotube Nanoarchitecture Reinforced Thermoplastic Polyurethane. *Polym. Compos.* 1-11.
- [139] Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1063-1076.

[140] Longun, J., Walker, G., Iroh, J., 2013. Surface and mechanical properties of graphene-clay/polyimide composites and thin films. *Carbon* 63, 9-22.

[141] Li, C., Li, Y., She, X., Vongsvivut, J., Li, J., She, F., Gao, W., Kong, L., 2015. Reinforcement and deformation behaviors of Polyvinyl Alcohol/Graphene/Montmorillonite clay composites. *Compos. Sci. Technol.* 118 1-8.

Chapitre II

Matériaux et Techniques de Caractérisation

Chapitre II

Matériaux et Techniques de Caractérisation

Cette partie a pour objectif de présenter les différents matériaux (polymères et nanocharges), la procédure de mélangeage ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Nous avons fait appel à plusieurs techniques pour examiner le niveau de dispersion des renforts dans les différentes matrices biodégradables (PLA, PCL et PLA/PCL), de mettre en avant l'existence de synergie entre les argiles-graphène et d'évaluer les performances des matériaux élaborés.

II.1/ Matériaux

II.1.1/ Polyacide lactique (PLA)

Le polylactide (PLA) utilisé, dont la structure est donnée sur la **Figure II-1**, est fourni par Nature Works LLC sous l'appellation commerciale d'Ingeo biopolymer 7001D. Ce biopolymère possède une masse moléculaire en poids M_w de 113000 g/mol.

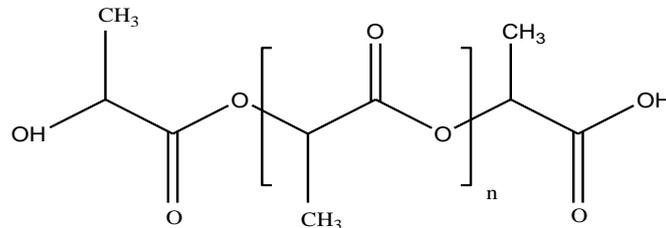


Figure II-1: Structure moléculaire du polyester polyacide lactique.

Selon la **Figure II-2**, le PLA présente un processus de dégradation en une seule étape avec une température de début de dégradation localisé à 295°C. Cela nous laisse supposer que ce matériau sera stable durant les différentes étapes de mise en œuvre réalisées à la température de 180°C.

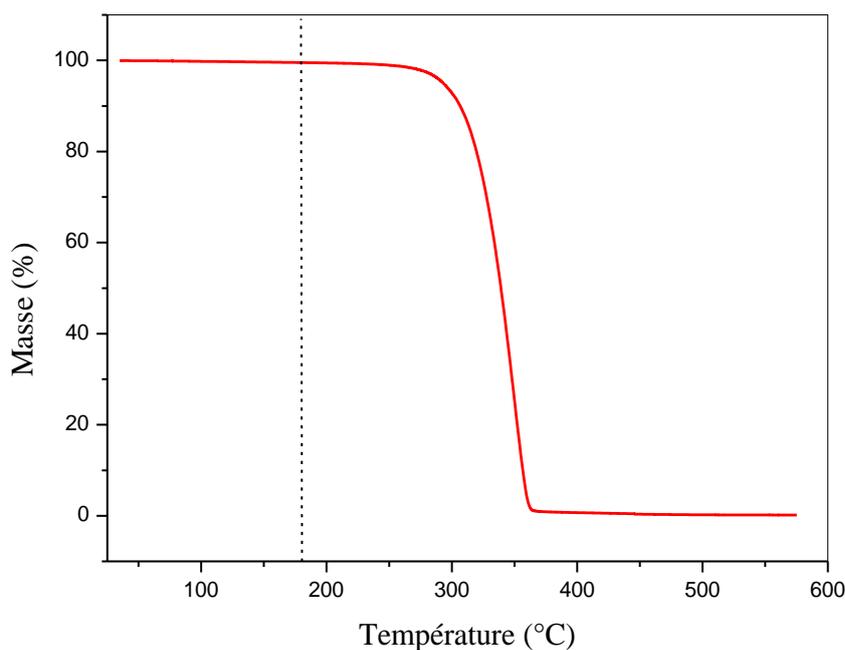


Figure II-2: Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de la matrice polyacide lactique.

Les propriétés du polyacide lactique de grade 7001D sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Tableau II-1: Propriétés physiques de PLA 7001D

Propriétés physiques	Ingeo 7001D
Densité	1,24
Indice de fluidité g/10 min (210°C, 2.16kg)	6
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Température de fusion (°C)	145-160
Clarté	Transparent

II.1.2/ Polycaprolactone (PCL)

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

Tableau II-2: Propriétés physico-chimique de la polycaprolactone

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) (5 Kg et T=160°C)	4,03-2,01
Déformation à la rupture	800%

La **Figure II-3** représente la courbe ATG de la polycaprolactone. Pareil au PLA, la PCL est stable thermiquement aux températures de préparation des différents matériaux étudiés.

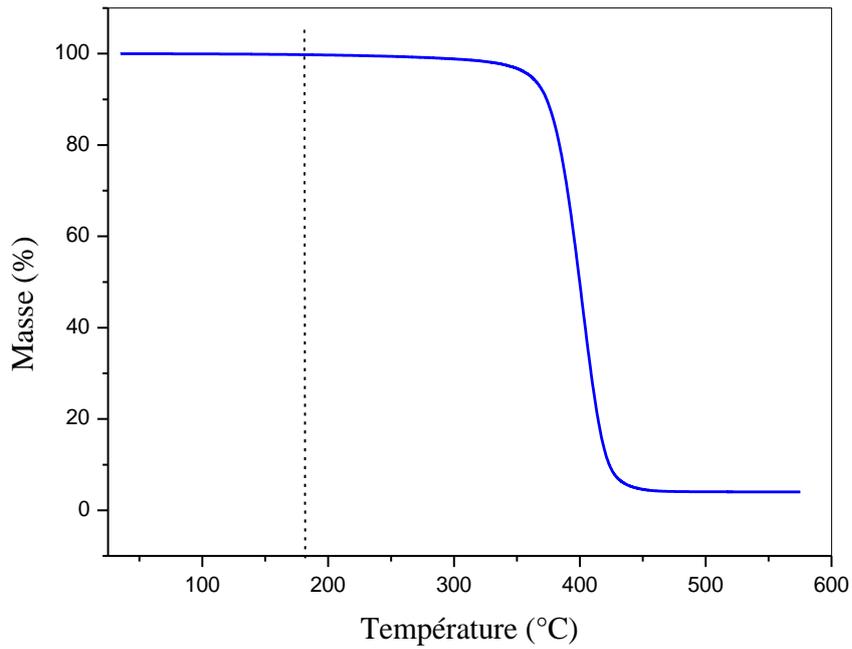


Figure II-3: Thermogramme ATG sous atmosphère inerte de la matrice polycaprolactone.

II.1.3/ Nanocharges

II.1.3.1/ Argiles organophiles (OMMT)

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types d'argiles organophiles commercialisées par la société Southern Clay Product (Texas, USA) sous le nom de Cloisite[®]30B (C30B) et Cloisite[®]15A (C15A). Les deux alkylammoniums localisés dans les espaces interfoliaires des deux OMMT sont donnés dans la figure ci-dessous:

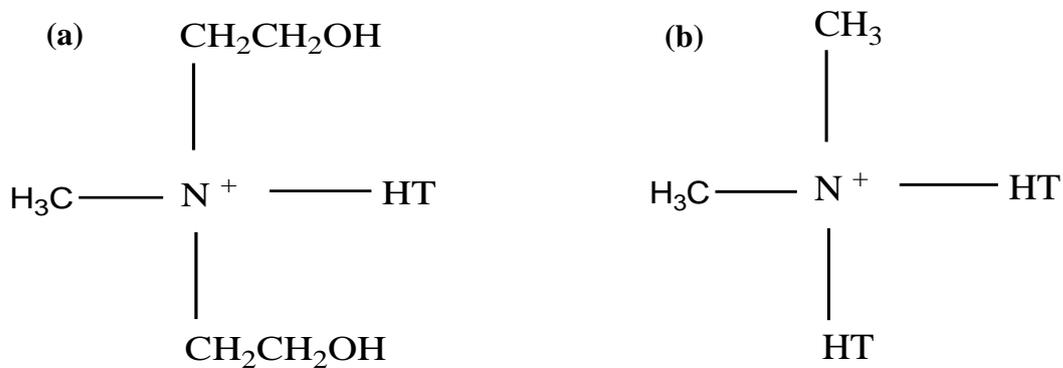


Figure II-4: Structure de l'ion modifiant de la Cloisite[®]30B (a) et de la Cloisite[®]15A (b).

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

L'ensemble des propriétés physico-chimiques des deux argiles commerciales sont illustrées dans le tableau ci-dessous:

Tableau II-3: Caractéristiques physico-chimiques de la 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 (% en poids)	< 2%	< 2%
Surface spécifique (m ² /g)	750	-
Nom d'agent modifiant	Methyl Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl Ammonium	Diméthyle Dihydrogenated Tallow Ammonium

II.1.3.2/ Graphène

Le second type de renfort utilisé pour la préparation des nanocomposites est un graphène fonctionnalisé époxy (Gr). Cette nanocharge, fournie par la société NANOVIA sous un nom commercial GFP-1, a une surface spécifique de 750 m²/g.

La stabilité thermique des nanocharges a été aussi étudiée avant de procéder à leur mélange avec les différentes matrices polymères. La **Figure II-5** représente l'évolution de la masse en fonction de la température pour les deux OMMT et le

graphène. Il apparaît bien que les deux argiles sont plus stables dans les températures voisines à la température de mise en œuvre qui peut être assignée à la décomposition de groupements acides présents sur les feuillets de graphène. Aux températures les plus élevées, un effet catalytique peut être détecté sur les thermogrammes relatifs aux deux argiles attribué à la décomposition des cations alkylammoniums localisés dans les espaces interlamellaires des OMMT.

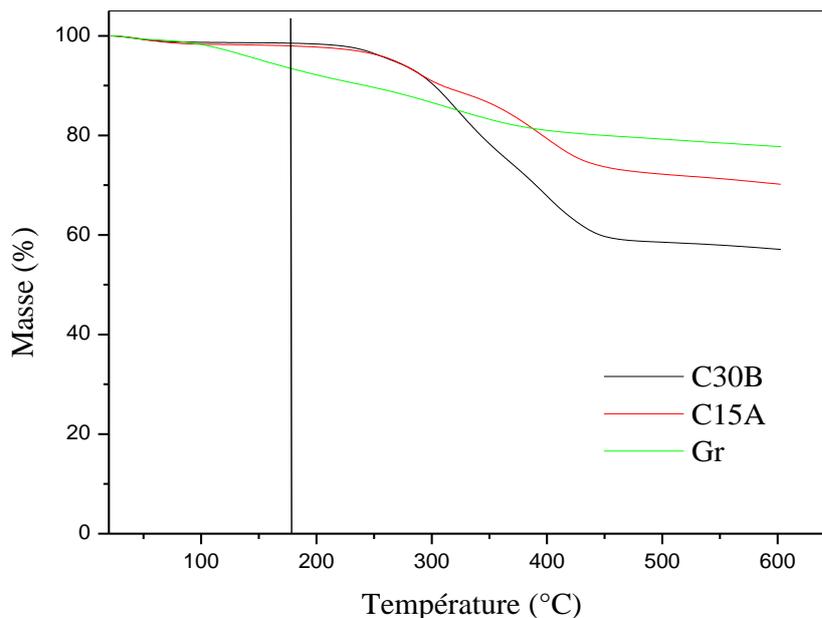


Figure II-5: Thermogramme ATG sous atmosphère inerte des nanocharges.

II.2/ Mise en œuvre des matériaux

La préparation des nanocomposites à base de matrices biodégradables (PLA, PCL et leur mélange PLA/PCL) est réalisée à l'état fondu par un procédé d'extrusion-injection.

Trois séries de matériaux ont été préparés à savoir les nanocomposites à base de la matrice polyacide lactique (contenant 3% en masse de Cloisite® et/ou 1, 3, 5, et 7% de graphène fonctionnalisé époxy), les matériaux à matrice PCL renforcés avec 3% en masse d'argile modifiée et/ou 3% de graphène fonctionnalisé et les nanocomposites préparés avec le mélange PLA/PCL (70/30 % en masse) et un même taux de Cloisite® et/ou de graphène (3% en masse).

La composition massique et les codes utilisés dans ce travail sont donnés dans le tableau II-4.

Tableau II-4: Composition massique et codes des différentes formulations préparées

Formulations	PLA (%)	PCL (%)	C30B (%)	C15A (%)	Gr (%)
PLA	100	-	-	-	-
PLA/1Gr	99	-	-	-	1
PLA/C30B	97	-	3	-	-
PLA/C15A	97	-	-	3	-
PLA/C30B/1Gr	96	-	3	-	1
PLA/C15A/1Gr	96	-	-	3	1
PLA/3Gr	97	-	-	-	3
PLA/C30B/3Gr	94	-	3	-	3
PLA/C15A /3Gr	94	-	-	3	3
PLA/5Gr	95	-	-	-	5
PLA/C30B/5Gr	92	-	3	-	5
PLA/C15A/5Gr	92	-	-	3	5
PLA/7Gr	93	-	-	-	7
PLA/C30B/7Gr	90	-	3	-	7
PLA/C15A/7Gr	90	-	-	3	7
PCL	-	100	-	-	-
PCL/Gr	-	97	-	-	3
PCL/C30B	-	97	3	-	-
PCL/C15A	-	97	-	3	-
PCL/Gr/C30B	-	94	3	-	3
PCL/Gr/C15A	-	94	-	3	3
PLA/PCL	70	30	-	-	-
PLA/PCL/Gr	68,5	28,5	-	-	3
PLA/PCL/C30B	68,5	28,5	3	-	-
PLA/PCL/C15A	68,5	28,5	-	3	-
PLA/PCL/C30B/Gr	67	27	3	-	3
PLA/PCL/C15A/Gr	67	27	-	3	3

Les deux polymères (PLA et PCL) ont été étuvés respectivement à 60 et 40°C sous vide pendant 24h. Les nanocharges (C30B, C15A et Gr) ont subi la même opération pendant 24h à une température de 80°C.

Les matrices polymères ainsi que les nanocharges sont préalablement mélangés à l'état solide puis introduits dans une mini-extrudeuse bis-vis de marque 5&15 Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005 (**Figure II-6**) dont les vis tournent à une vitesse de 32 tr/min pendant 5 min, puis à 64 tr/min pendant 3 min ^[1]. Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et de deux vis co-rotatives. Un levier dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu: la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal pour retourner par le haut dans l'extrudeuse. La température de malaxage a été fixée à 180°C pour le PLA ainsi que les mélanges PLA/PCL ^[2] (avec ou sans renforts) et à 120°C ^[3] pour la PCL (avec ou sans nanocharges).

Enfin, des éprouvettes haltères sont obtenues après injection de la matière fondue à la même température de mélangeage (120°C ou 180°C). La pression d'injection et la température du moule sont respectivement égales à 0,5 MPa et 20°C.



Figure II-6: Mini-extrudeuse de marque Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005.

Pour réaliser les expériences de rhéologie en mode dynamique et les mesures de diffusion aux molécules de vapeurs d'eau, une presse hydraulique a été utilisée. Cette dernière est constituée d'un moyen de contrôle de température, d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants (**Figure II-7**).

La matière, préalablement étuvée pendant 24h, est répartie de façon homogène sur les deux plaques afin d'obtenir des films de faible épaisseur et des disques de 25 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (en utilisant un moule circulaire) adéquats respectivement pour les essais de perméabilité à la vapeur d'eau et les mesures rhéologiques.

La température de compression a été réglée à la même température de mise en œuvre des matériaux. La compression est réalisée sous une pression de 100 bars pendant trois minutes, puis l'ensemble est refroidi à la température ambiante.



Figure II-7: Presse hydraulique de type Daraggon.

II.3/ Méthodes de caractérisation

La caractérisation des différents matériaux élaborés a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques d'analyses.

II.3.1/ Analyse de la morphologie et de la dispersion des renforts

II.3.1.1/ Mesures rhéologiques

Des études récentes ont montré que le comportement viscoélastique linéaire des nanocomposites à matrice polymères en fonction de la fréquence et de la température constitue un outil de choix pour caractériser l'état de dispersion de l'argile et/ou graphène dans la matrice polymère [4,5].

Avant de réaliser les mesures, la limite du domaine linéaire a été déterminée en mesurant le module de conservation en fonction de la déformation (de 0,01 jusqu'à 10%) à une fréquence fixe de 1Hz. La fin du domaine viscoélastique linéaire correspond au début de la chute du module [6].

La **Figure II-8** représente la variation du module de stockage (G') en fonction de la déformation du PLA et de la PCL. La valeur de G' de ces deux matrices reste inchangée dans le domaine des déformations comprises entre 0,01 et 10% indiquant que dans cet intervalle la réponse viscoélastique obtenue est linéaire.

Un rhéomètre plan-plan Anton Paar, CTD 450, Physica MCR 301 ayant un diamètre de 25 mm (**Figure II-9**) a été utilisé pour l'étude du comportement rhéologique en mode dynamique à 180°C pour les échantillons à base de PLA et PLA/PCL et à 120°C pour les formulations à matrice PCL. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à la même température des tests, en utilisant la presse à plateaux, puis séchés à 60°C pendant 12h.

La viscosité complexe η^* , le module de perte G'' et le module élastique G' ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,001 Hz et sous une déformation de 0,5%.

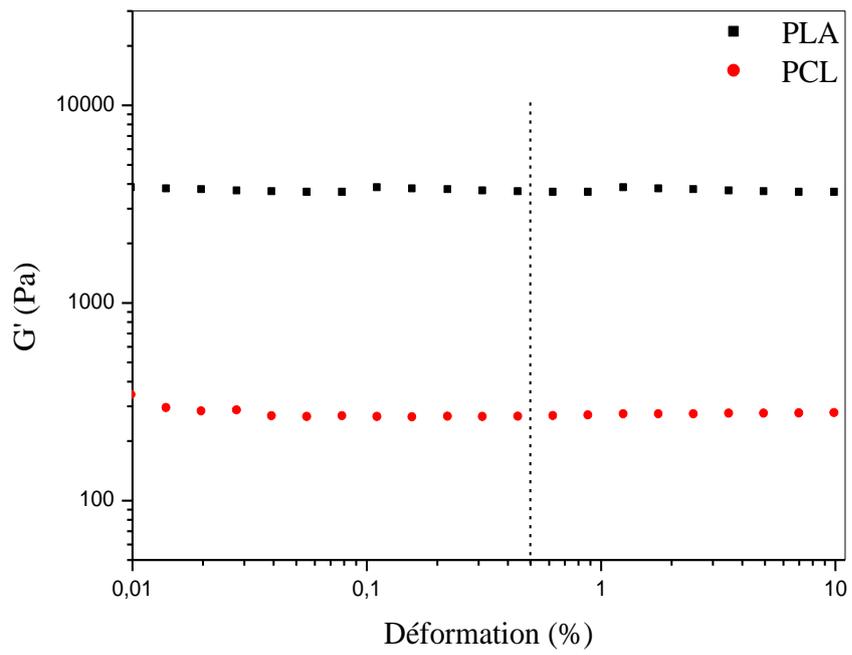


Figure II-8: Evolution du module G' du PLA et de la PCL en fonction de la déformation.



Figure II-9: Rhéomètre Anton Paar MCR 301.

II.3.1.2/ Microscopie électronique à transmission (MET)

L'observation directe de la dispersion des nano-renforts dans les matrices polymères a été réalisée grâce à un microscope électronique à transmission. Cette technique fournit des informations supplémentaires à celles observées par le rhéomètre en nous renseignant sur le degré d'intercalation et/ou d'exfoliation des nanofeuillets dans la matrice polymère.

Les échantillons ont été découpés à température ambiante par un ultramicrotome Leica UC7/FC7 (2010) équipé d'un couteau diamant avec réservoir d'eau. Les coupes ont une épaisseur de l'ordre de 100 nm. Elles ont été déposées sur des grilles en cuivre 300 Mesh, recouvertes d'une membrane en carbone type Lacey.

II.3.2/ Miscibilité des mélanges PLA/PCL

L'étude de la compatibilité du mélange PLA/PCL en absence et en présence des différentes nanocharges (Cloisite® et/ou graphène) a été effectuée à l'aide d'un MEB de marque JEOL JMS 6460 LV (**Figure II-10**). Chaque échantillon est préalablement fracturé dans l'azote liquide afin d'obtenir une surface sans contraintes. Avant analyse, ces surfaces ont été métallisées avec une poudre Au/Pd.



Figure II-10: Microscope électronique à balayage de Jeol JSM-6031.

II.3.3/ Evaluation des propriétés thermiques

II.3.3.1/ Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température. La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température.

L'appareil utilisé pour l'étude de la stabilité thermique ainsi que la vitesse de dégradation des matériaux est de marque METTLER STARe SW 11.00. Les différents échantillons ont été soumis à une rampe de température de 25 à 600°C réalisée à 10°C/min sous un flux d'azote. La masse des échantillons introduite est de l'ordre de 20 mg.

II.3.3.2/ Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Cette technique, connue principalement sous sa dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimetry), consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement.

Dans le cadre de cette étude, une DSC de marque METTLER TOLEDO DSC 822^e (**Figure II-11**) a été utilisée. Les capsules sont soumises à un flux d'azote afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène.

Les échantillons à matrice PLA ont été étudiés sur une plage de température comprise entre 25 et 200°C. Les tests ont été effectués à la vitesse de 10°C/min selon le cycle suivant:

- ✚ Isotherme à 25°C pendant 2 min;
- ✚ Premier chauffage de 25 à 200°C;
- ✚ Isotherme à 200°C pendant 1min;
- ✚ Premier refroidissement de 200 à -100°C;
- ✚ Isotherme à -100°C pendant 1min;
- ✚ Second chauffage de -100 à 200°C;
- ✚ Isotherme à 200°C pendant 1min;
- ✚ Deuxième refroidissement de 200 à 25°C



Figure II-11: Calorimètre différentiel à balayage METTLER TOLEDO DSC 822^e.

II.3.4/ Perméabilité aux vapeurs d'eau (PVE)

L'incorporation des nano-renforts dans les matériaux polymères contribue à l'amélioration de l'ensemble des propriétés physiques à savoir les propriétés barrières en oxygène, l'azote, dioxyde de carbone et vapeurs d'eau. Il se trouve que certains paramètres liés à la dispersion, à l'orientation, à la fraction massique et à la longueur des nano-feuillets influencent considérablement cette caractéristique importante des matériaux plastiques [7-9].

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

Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la masse de perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23^{\circ}\text{C}$, humidité = 48%, HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium (CaCl_2)) et obturé par le film à tester.

Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs du taux de perméabilité

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

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

Avec:

PVE: perméabilité à la vapeur d'eau;

Δm : gain de masse en (g);

e: épaisseur du film polymère en (m);

A: surface du film séparant l'intérieur de la cellule et l'extérieur en (m²);

t: temps en (s);

ΔP : différence de pression entre amont et en aval du film polymère en (Pa) ($\Delta P = 1400,315$ Pa).

II.3.5/ Analyse mécanique dynamique (DMA)

La spectrométrie mécanique permet d'obtenir les propriétés mécaniques (modules dynamiques) aux petites déformations dans le domaine linéaire. L'analyse mécanique dynamique a été réalisée à l'aide d'une machine METRAVIB 50 sur des échantillons rectangulaires ayant 40 x 10 x 1 mm³ de dimensions. L'appareil a été utilisé sous un seul mode de sollicitation: traction-compression à une fréquence de 1 Hz dans la plage de température de 25 jusqu'à 100°C. Les tests ont été réalisés sous une atmosphère inerte avec une rampe de 3°C/min et à une déformation de 0,05%.

Références Bibliographiques

- [1] Yu, Z., Yin, J., Yan, S., Xie, Y., Ma, J., Chen, X., 2007. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer* 48, 6439-6447.
- [2] Takayama, T., Todo, M., 2006. Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition. *J. Mater. Sci.* 41, 4989-4992.
- [3] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2009. Characterization of the Mechanical and Thermal Properties and Morphological Behavior of Biodegradable Poly(L-lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(L-lactide)/Poly(butylenes succinate-co-L-lactate) Polymeric Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1784-1792.
- [4] Bouakaz, B.S., Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77.
- [5] Issaadi, K., Habi, A., Grohens, Y., Pillin, I., 2015. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl. Clay. Sci.* 107, 62-69.
- [6] Rinawa, K., Maiti, S., Sonnier, R., Lopez Cuesta, J-M., 2015. Dynamic rheological studies and applicability of time-temperature superposition principle for PA12/SEBS-g-MA blends. *Polym. Bull.* 72, 3305-3324.
- [7] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [8] Yourdkhani, M., 2013. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide-organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 82, 47-53.
- [9] Bhatia, A., 2012. Analysis of Gas Permeability Characteristics of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Succinate) Nanocomposites. *J. Nanomater.* 2012, 1-11.

Chapitre III

Nanobiocomposites ternaires PLA/Cloisite[®]/Graphène fonctionnalisé époxy: Effet de synergie

Chapitre III

Nanobiocomposites ternaires PLA/Cloisite®/Graphène fonctionnalisé époxy: Effet de synergie

III.1/ Introduction

La présente partie traite et met en avant l'effet d'associer deux différentes nanocharges sur l'ensemble des propriétés fonctionnelles de la matrice biodégradable polyacide lactique (PLA). De nombreuses techniques ont été utilisées afin d'examiner la morphologie mais aussi de déterminer l'existence d'une éventuelle synergie entre les deux types d'argiles (Cloisite®) et le graphène fonctionnalisé époxy (Gr), induisant une forte amélioration des propriétés par rapport à la matrice de base et aux différents nanocomposites binaires (PLA/Cloisite® et PLA/Graphène). Les résultats obtenus feront l'objet d'une discussion détaillée et seront confrontés à ceux déjà rapportés par d'autres auteurs sur les nanobiocomposites à base de PLA

III.2/ Comportement rhéologique des matériaux nanocomposites à base de la matrice PLA

Les propriétés rhéologiques des nanocomposites à base de matrices polymères sont très sensibles à leur structure multi-échelle et dépendent fortement de la taille, de la forme et aussi du traitement de surface des renforts. Par conséquent, le rhéomètre est un outil de choix afin de caractériser l'état de dispersion des nanocharges dans les matrices polymères.

Afin d'étudier l'influence du graphène fonctionnalisé époxy sur les propriétés rhéologiques du PLA, avec ou sans montmorillonites (C30B et C15A), l'évolution de la viscosité complexe et du module de stockage (G') en fonction de la fréquence (ω) a été étudiée et rapportée sur les **Figures III-1 (a,b)** et **III-2 (a,b)**, respectivement.

La viscosité complexe de la matrice PLA présente, comme dans le cas de tous les polymères non chargés, une évolution Newtonienne caractérisée par l'apparition d'un

pallier dans le domaine des basses fréquences (comportement Newtonien) [1]. Il est aussi à noter que l'incorporation de 3% en masse de graphène au sein du PLA a une évolution similaire, indiquant que le comportement viscoélastique des chaînes macromoléculaires du PLA n'est pas affecté par les particules du graphène fonctionnalisé époxy.

La présence des argiles organiquement modifiées dans la matrice PLA (PLA/C30B et PLA/C15A) contribue à l'augmentation de sa viscosité tout en sauvegardant le plateau Newtonien observé dans le cas du PLA vierge. Cependant, aux basses fréquences, le système PLA/C15A montre des valeurs très élevées et une remontée de la viscosité par rapport à celles du PLA. Ce résultat est attribué à une transition du comportement viscoélastique pseudo-liquide de la matrice vers un comportement de type pseudo-solide en présence de la Cloisite® apolaire C15A [2].

Dans la gamme des hautes fréquences et contrairement au mélange binaire PLA/C30B, une diminution de la viscosité par rapport au PLA est observée attribuée à l'absence de groupements fonctionnels sur le surfactant de la Cloisite®15A qui peuvent interagir avec les fonctions carbonyles des chaînes macromoléculaires de la matrice PLA.

Les interactions charge-polymère et charge-charge induisent généralement l'augmentation de la viscosité. En effet, dans tous les systèmes ternaires PLA/Cloisite®/Gr une amélioration considérable de la viscosité a été enregistrée dans la région terminale par rapport aux systèmes PLA, PLA/Cloisite® et PLA/Gr. Il est à noter aussi que la composition massique de la phase graphène dans le mélange influence ces valeurs. Ce comportement est la conséquence de la différence dans la surface spécifique des deux nanocharges (Cloisite® et graphène) lorsqu'elles sont mélangées à l'état fondu avec la matrice PLA. Meilleure est le degré de dispersion des renforts dans la matrice PLA, plus importante sera l'interface entre les composantes du mélange. Cela offre une possibilité à une fraction très importante des chaînes polymères d'interagir avec les nanofeuillets des deux types de renfort, en augmentant leur volume hydrodynamique. Par conséquent, les chaînes polymères confinées par les nanocharges, présentent une diminution dans leur mobilité [3].

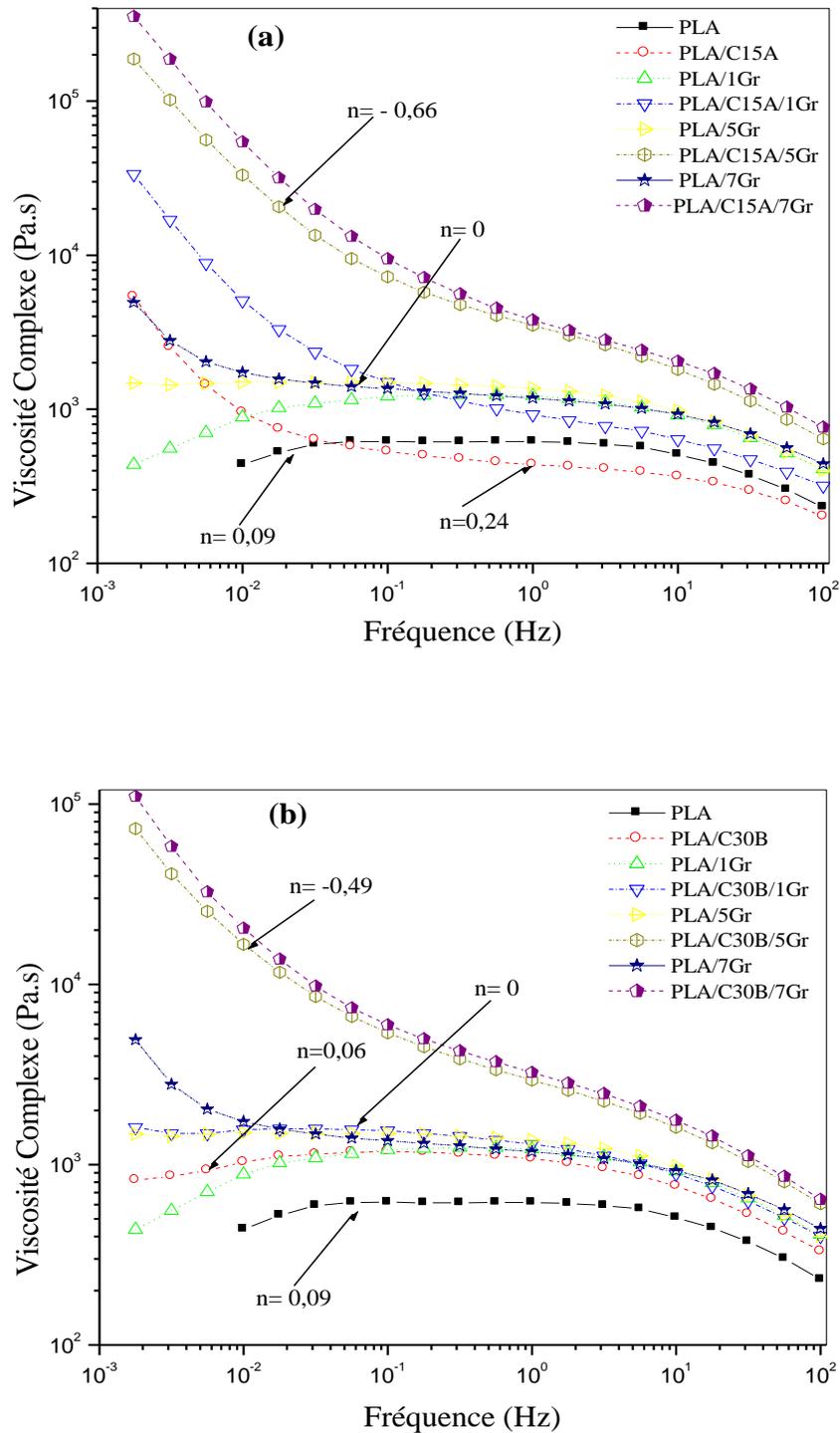


Figure III-1: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PLA/C15A/Gr (a) et PLA/C30B/Gr (b). (n est le coefficient de fluidisation par cisaillement).

La compatibilité de la matrice PLA avec les différents types de renfort utilisés pour la préparation des nanobiocomposites a été étudiée par le biais du coefficient de fluidisation par cisaillement n , obtenu à partir des courbes présentées dans les **Figures III-1a** et **III-1b** (dans la région 0,01-0,1 Hz) en utilisant l'expression suivante [4,5]:

$$\eta = k\omega^n \quad (1)$$

où,

η est la viscosité dynamique;

k est un facteur spécifique à l'échantillon;

ω est la déformation angulaire;

n est le coefficient de fluidisation par cisaillement.

Pour la détermination de "n", la viscosité complexe a été tracée en fonction de celle de l'amplitude pour les matériaux PLA, PLA/5Gr, PLA/C30B, PLA/C15A, PLA/C30B/5Gr et PLA/C15A/5Gr (**Figure III-1**) selon l'équation suivante:

$$\log(\eta) = \log(k) + n \log(\omega) \quad (2)$$

A partir des valeurs du coefficient n , le PLA vierge et le nanocomposite binaire PLA/5Gr présentent un comportement Newtonien caractérisé respectivement par des valeurs de 0,09 et 0.

Cependant, les mélanges binaires PLA/Cloisite®30B et PLA/Cloisite®15A donnent respectivement des valeurs de 0,06 et 0,24, indiquant une meilleure compatibilité de l'argile apolaire avec la matrice PLA. **Zhu et al.** [1] ont étudié la morphologie et les propriétés rhéologiques des systèmes nanocomposites à base de la matrice polypropylène (PP) renforcés à l'état fondu par différentes argiles modifiées (OMMT). Les auteurs ont attribué les valeurs élevées du coefficient n des mélanges PP/OMMT à l'existence de fortes interactions entre les plaquettes de la montmorillonite modifiée et la matrice ainsi qu'à la bonne dispersion du renfort argileux.

Les systèmes de nanobiocomposites ternaires (PLA/Cloisite®/graphène) donnent lieu à des valeurs élevées de n en valeur absolue. Des valeurs de -0,66 et -0,49 ont été obtenues respectivement pour les matériaux PLA/C15A/5Gr et PLA/C30B/5Gr traduisant l'existence d'une synergie entre le graphène fonctionnalisé époxy et les Cloisite® qui provoque une meilleure dispersion des deux renforts dans la matrice PLA.

La détection des changements de la structure interne dans les matériaux renforcés avec des nanocharges peut se faire par l'analyse des courbes du module de conservation (G') en fonction de la fréquence [6,7]. Le module de conservation (G') de la matrice PLA augmente avec l'augmentation de la fréquence et varie avec le carré de la fréquence dans la région terminale [8]. Ce comportement pseudo-liquide est propre aux matériaux polymères.

Les valeurs de G' des systèmes PLA/Gr sont identiques à celles de la matrice et l'allure des courbes montre un comportement pseudo-liquide de ces matériaux aux basses fréquences. Le comportement inchangé du PLA après l'introduction des différents pourcentages massiques de graphène fonctionnalisé époxy révèle que ce dernier est mal dispersé dans la matrice en utilisant le procédé de préparation en fusion [9].

Contrairement aux mélanges préparés avec le graphène, la présence de 3% en masse d'argiles dans le PLA modifie le comportement rhéologique de ce dernier, essentiellement dans le cas du nanobiocomposite PLA/C15A. En effet, aux basses fréquences, la dépendance du module de conservation de la fréquence est absente et un second plateau est observé. Un tel résultat est généralement assigné à la formation d'une structure tridimensionnelle (exfoliation) dans les composites obtenus avec des argiles [6]. Un résultat similaire a été évoqué par **Issaadi et al.** [7] sur des mélanges PLA/Argiles préparés à l'état fondu. Les auteurs concluent, en utilisant des tests rhéologiques, que la Cloisite®20A (apolaire comme la C15A) se disperse mieux que la Cloisite®30B dans la matrice PLA compatibilisée avec un PLA greffé anhydride maléique (PLAgMA) et attribuent ce résultat au phénomène de pelage (peeling-of).

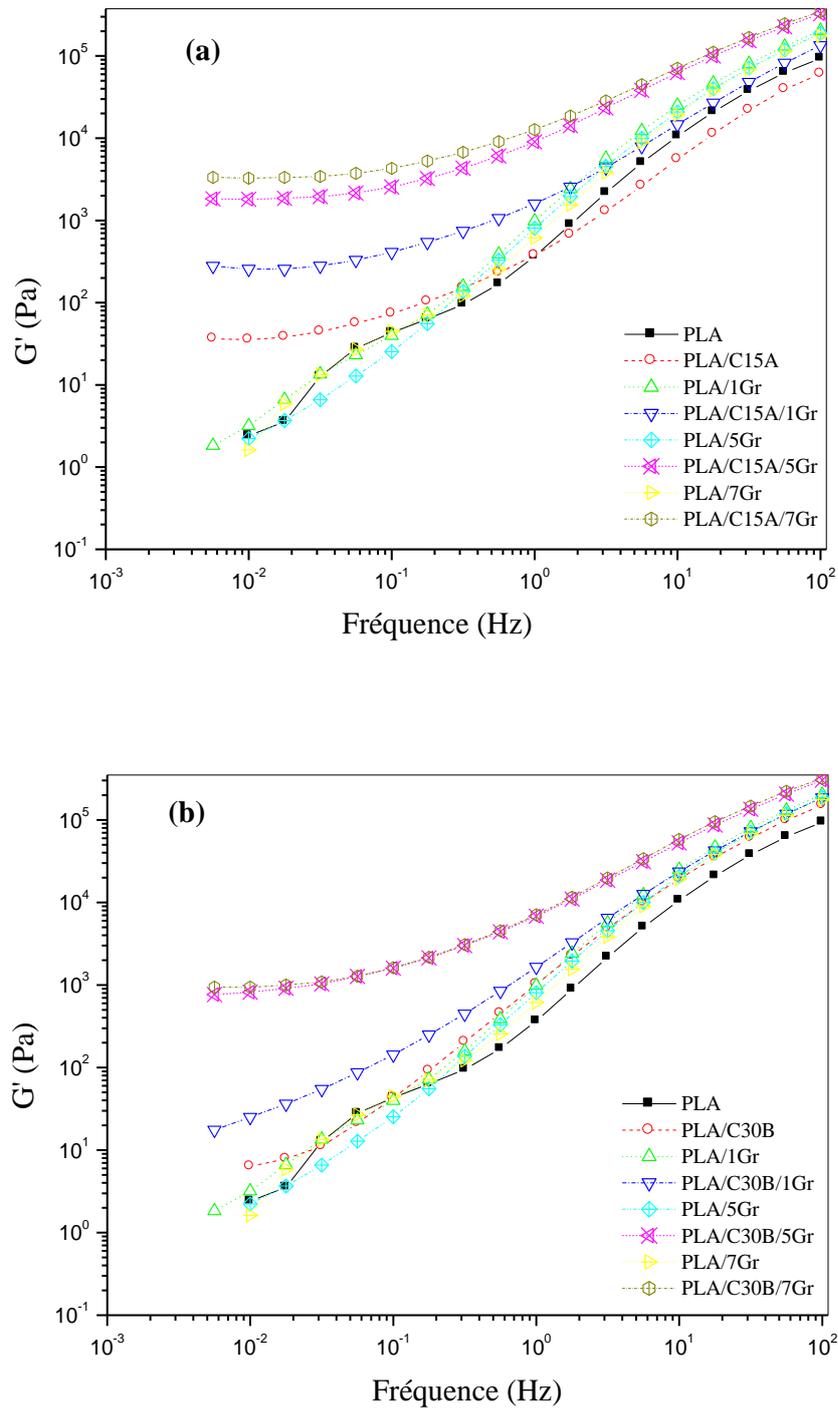


Figure III-2: Effet des nanocharges et de leurs mélanges sur le module de conservation pour les nanocomposites PLA/C15A/Gr (a) et PLA/C30B/Gr (b).

Des améliorations très intéressantes en terme de valeur de G' sont obtenues par un simple mélangeage à l'état solide des Cloisite® avec le graphène pour préparer des nanobiocomposites ternaires PLA/Cloisite®/Gr. De plus, les courbes présentées en **Figure III-2** montrent une diminution progressive de la pente donnant lieu à la formation d'un plateau aux fréquences les plus basses. La quasi non-dépendance du module de conservation des nanobiocomposites ternaires PLA/Cloisite®/Gr de la fréquence lorsque cette dernière est très basse est une caractéristique évidente d'un comportement rhéologique pseudo-solide. L'augmentation significative du module de stockage G' et l'obtention d'un plateau dans la région des basses fréquences est une indication de la bonne dispersion de ces mélanges de charges (Cloisite® + Gr) dans la matrice PLA.

Les résultats des mesures rhéologiques (valeurs de G' dans la région des faibles fréquences) obtenus dans le cas des systèmes ternaires sont très proches de ceux rapportés dans une étude réalisée par **Fu et al.** [10]. Ces derniers ont indiqué que l'ajout du compatibilisant éthylène/n-butyl acrylate/glycidyl méthacrylate et la modification de l'oxyde de graphène améliorent la dispersion de ce dernier dans la matrice PLA. Cela démontre l'intérêt d'associer le graphène fonctionnalisé époxy aux argiles dans l'amélioration de son état de dispersion dans la matrice PLA, sans aucune modification chimique et/ou compatibilisation.

L'incorporation de 3% en masse de Cloisite®15A et 5% en masse de graphène dans la matrice PLA fait augmenter le module de stockage G' dans la fréquence 0,06Hz de 8300 décades (**Figure III-2a**) et de 4700 décades dans le cas du mélange PLA/C30B/5Gr (**Figure III-2b**). Ces valeurs peuvent être attribuées au degré de dispersion du couple de nanocharges C15A/Gr par rapport à celui C30B/Gr dans la matrice PLA et à la formation de larges réseaux 3D dans le mélange PLA/C15A/5Gr.

Grâce à la structure chimique des alkylammoniums des deux argiles traitées (C15A et C30B), l'augmentation obtenue avec les mélanges C15A/Gr dans le cas des nanocomposites ternaires peut être assignée aux interactions répulsives entre l'ion modificateur apolaire de la Cloisite®15A et les fonctions époxy polaires du graphène fonctionnalisé époxy, qui affecte positivement leur dispersion dans la matrice PLA [6].

Sur la **Figure III-3** est représentée l'évolution du facteur de renforcement en fonction de la fréquence pour les différents nanobiocomposites étudiés. Dans cette étude, le facteur

de renforcement est défini comme étant le rapport entre le module de stockage (G') du nanobiocomposite et celui de la matrice PLA mesuré à l'aide du rhéomètre [6,7].

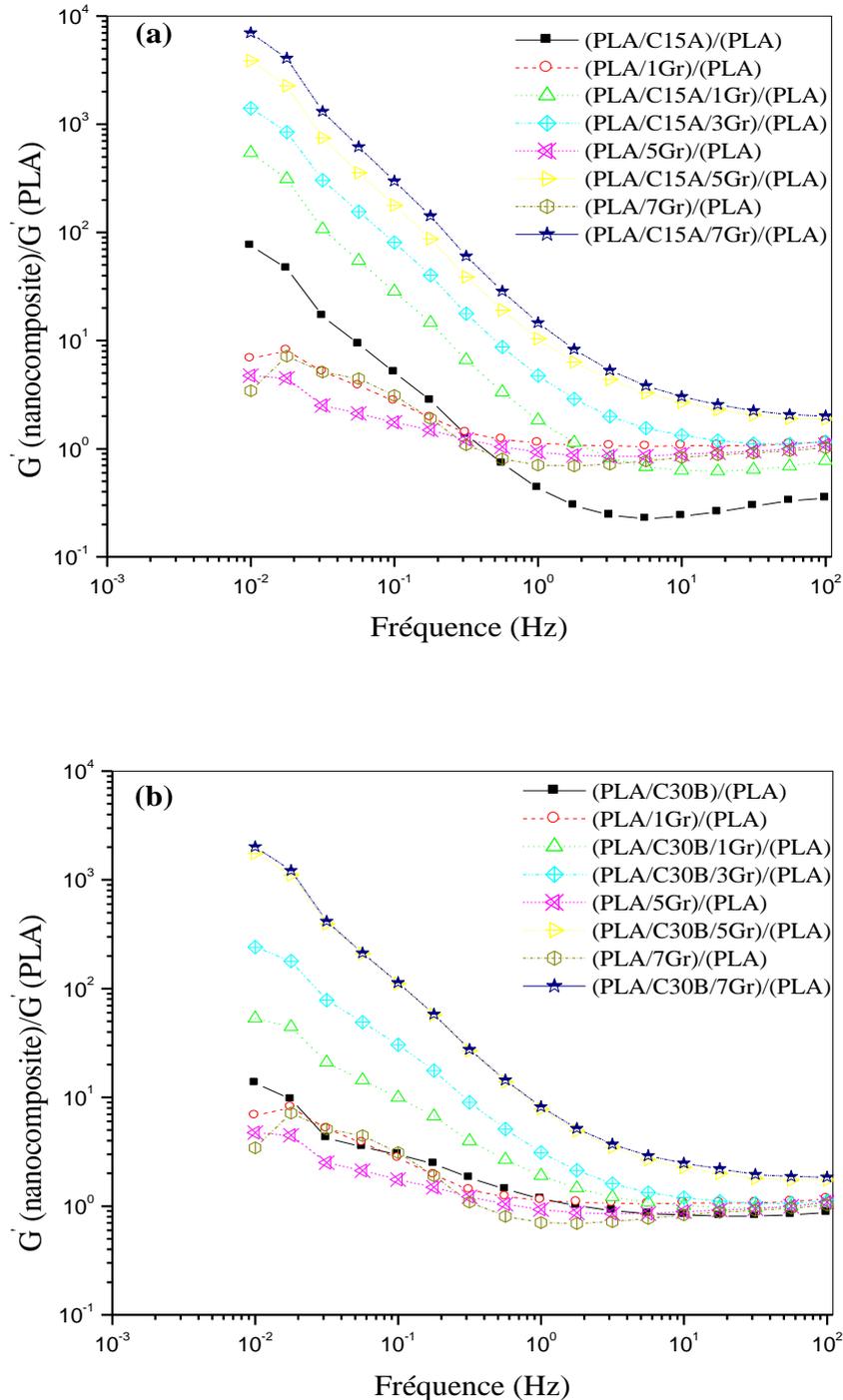


Figure III-3: Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les nanobiocomposites PLA/C15A/Gr (a) et PLA/C30B/Gr (b).

Aux faibles fréquences, le facteur de renforcement des mélanges PLA/Gr est très faible, ce qui pourrait être attribué à la mauvaise dispersion et à l'agrégation du graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PLA. Les systèmes obtenus avec les Cloisite® (PLA/C15A et PLA/C30B) offrent un renforcement plus important au PLA que le graphène, provoqué par leur bonne dispersion dans la matrice.

Dans le cas des mélanges ternaires PLA/C15A/Gr (**Figure III-3a**) et PLA/C30B/Gr (**Figure III-3b**), des améliorations significatives du facteur de renforcement ont été obtenues par rapport à celles des matériaux PLA/Gr, PLA/C15A et PLA/C30B. Ces résultats peuvent être dus au niveau élevé de dispersion (exfoliation/intercalation) des feuillets d'argiles et de graphène dans la matrice PLA. En outre, le facteur de renforcement des nanobiocomposites à base de PLA est plus important en présence des mélanges C15A/Gr, comparé à ceux obtenu avec le mélange C30B/Gr (**Figure III-4**).

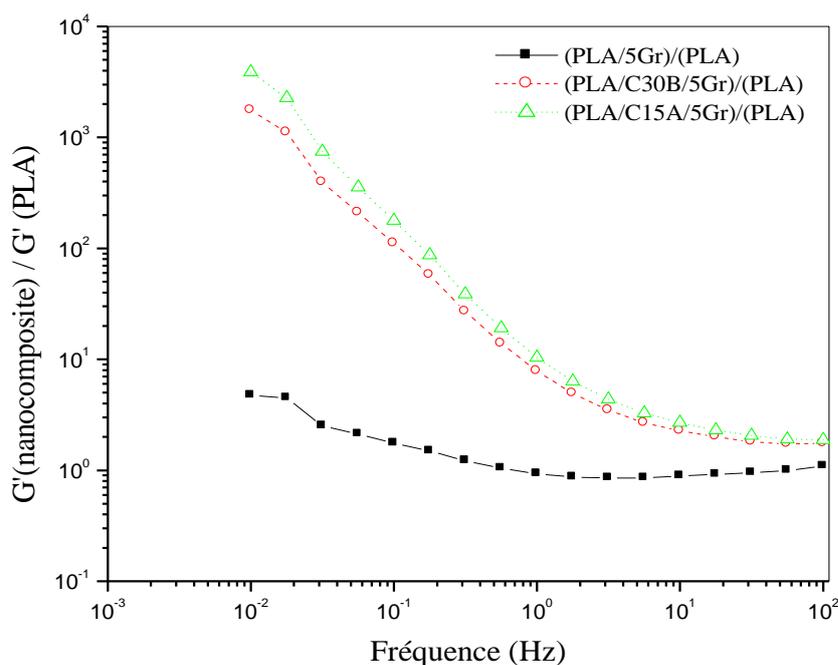


Figure III-4: Courbe comparative de la variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les deux nanobiocomposites ternaires.

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles qui relient les phénomènes de renforcement au degré de dispersion des charges dans des matrices polymères. L'équation de **Guth** (équation 3) est généralement appliquée pour les élastomères renforcés avec des inclusions sphériques rigides. Cette théorie a été utilisée dans cette étude parce que les

mesures rhéologiques ont été déterminées à 180°C, où la matrice PLA a perdu toute sa rigidité [6,7].

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 0,67 f V_p + 1,62 f^2 V_p^2 \quad (3)$$

où,

E_c et E_m sont le module de la matrice chargée et non chargée, respectivement;

V_p est la fraction volumique du renfort;

f est un facteur de forme.

Selon cette théorie, la valeur du module d'élasticité du composite est étroitement liée à celle du facteur de forme « f ». En effet, le module d'élasticité est d'autant plus élevé que le facteur de forme f est plus grand. Dans ce cas, le facteur de forme serait plus important lorsque l'exfoliation des nanofeuillets est atteinte, ce qui entraîne un module de conservation supérieur, et par conséquent, un facteur de renfort supérieur.

III.3/ Etat de dispersion et structures des nanobiocomposites à base de PLA

Pour compléter et confirmer les résultats obtenus par rhéologie, la dispersion des nanocharges (Cloisite® et/ou graphène) dans la matrice PLA a été étudiée en utilisant la microscopie électronique à transmission (MET).

Les clichés MET des systèmes binaires PLA/3Gr et PLA/C30B sont présentés sur la **Figure III-5**.

L'image MET du mélange PLA/Gr contenant 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy est reportée sur la **Figure III-5a**. Sur ce cliché, il peut être observé la mauvaise dispersion du graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice, donnant lieu à la formation d'agrégats de taille micrométrique et de quelques couches intercalées de graphite en raison de la bonne compatibilité entre le graphène fonctionnalisé époxy et la matrice PLA. Ce résultat est provoqué par les interactions attractives qui se produisent entre le graphène et les chaînes macromoléculaires de la matrice PLA. En effet, **Fukushima et al.** [11] ont observé la coexistence de feuillets individualisés de graphite et des tactoïdes dans la matrice PLA et attribuent ce fait aux bonnes interactions des particules de graphite avec la matrice. Cependant, **Narimissa et al.** [9] ont rapporté des résultats dissimilaires et assignent la formation d'agrégats et tactoïdes aux fortes

interactions entre les couches de graphite, ce qui restreint leur exfoliation partielle dans la matrice PLA.

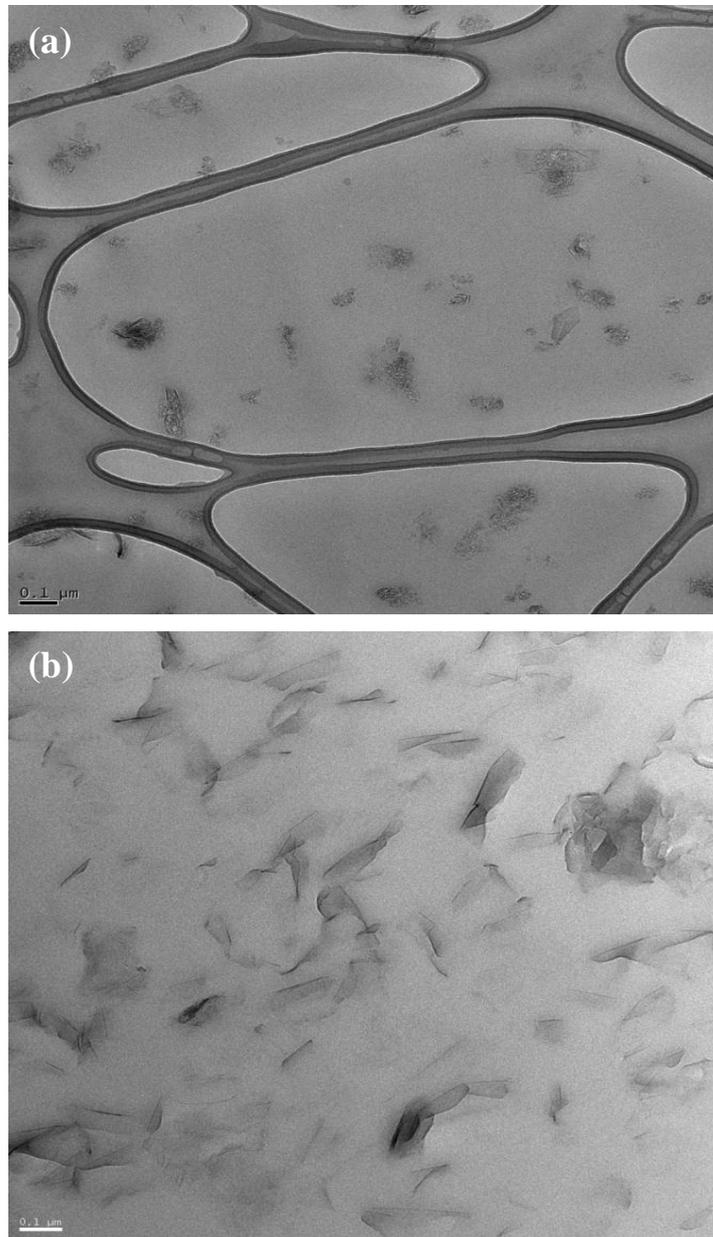


Figure III-5: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges binaires PLA/Gr (a) et PLA/C30B (b).

L'intercalation à l'état fondu des argiles commerciales (C15A et C30B) utilisées dans la préparation des nanobiocomposites PLA/Cloisite® est bien différente et meilleure que le graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PLA et corrobore les résultats des mesures rhéologiques. A titre d'exemple, l'image MET du nanobiocomposite binaire

PLA/Cloisite®30B est donnée dans la **Figure III-5b**. Sur cette dernière, il peut être observé clairement la présence d'un grand nombre de feuillets isolés, intercalés et aussi l'empilement de quelques couches de cette nanocharge. Cela est dû à la nature organophile de ce type d'argile et à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyles de la chaîne principale du PLA et les fonctions hydroxyles présentes dans le surfactant de la Cloisite®30B. Des résultats similaires ont déjà été signalés par **Mohapatra et al.** [12] lorsque 3% en masse de la Cloisite®30B sont introduites et mélangées à l'état fondu avec le PLA. **Singla et al.** [13] ont préparé des nanocomposites PLA/Argiles en utilisant la polymérisation in situ par ouverture cycle sous irradiation micro-ondes. Ils ont constaté que des nanocomposites exfoliés sont obtenus pour des faibles taux de charges et principalement ceux préparés avec la Cloisite®30B.

La **Figure III-6** illustre les deux clichés MET des nanobiocomposites ternaires PLA/Cloisite®/Gr obtenus sous un grossissement de 0,1µm.

L'incorporation des Cloisite® dans les mélanges binaires PLA/Gr améliore la dispersion et réduit significativement les dimensions des tactoïdes de graphène dans la matrice de base. Ce comportement peut être attribué au fait que les feuillets de la Cloisite®15A et Cloisite®30B interagissent et différemment, en fonction de la polarité de leurs surfactants localisés dans l'espace interfoliaire, avec les agrégats formés par les particules de graphène fonctionnalisé époxy.

La micrographie MET du système ternaire PLA/C15A/3Gr montre un bon niveau d'exfoliation de la Cloisite®15A et une répartition homogène des feuillets intercalés et des tactoïdes du graphène fonctionnalisé époxy, conduisant ainsi à la formation d'un nanobiocomposite ayant une structure mixte exfoliée/intercalée. Il peut être observé aussi sur cette image (**Figure III-6a**) l'existence de quelques feuillets individualisés de graphène associés à ceux isolés de la C15A. Cette bonne dispersion des particules de graphène et de la Cloisite®15A peut être attribuée aux interactions répulsives qui se produisent entre l'ion modificateur apolaire de la C15A et les fonctions époxy polaires du graphène fonctionnalisé époxy.

Les interactions apolaires sont éventuellement renforcées par une force d'attraction dipolaire localisée au niveau des bords des couches de silicates de la Cloisite®15A et sur les feuillets de graphène fonctionnalisé époxy.

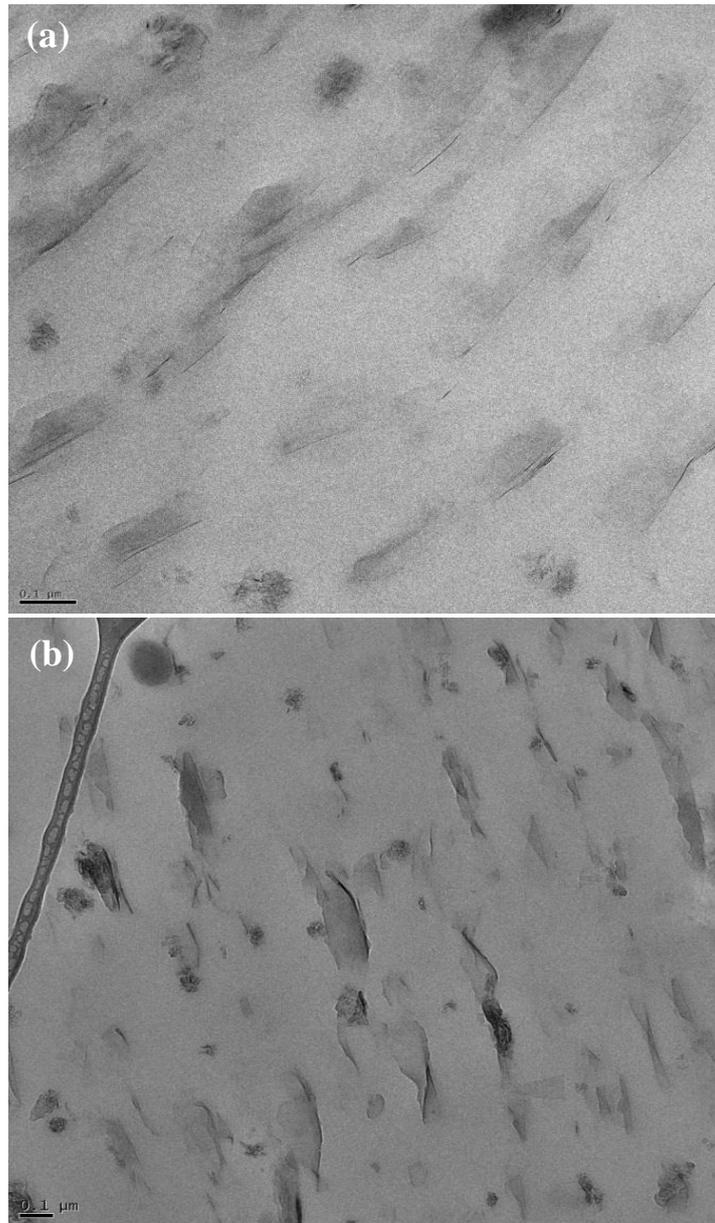


Figure III-6: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges binaires PLA/C15A/3Gr (a) et PLA/C30B/3Gr (b).

Cependant, les interactions attractives non localisées entre les groupements hydroxyles présents sur le surfactant de Cloisite®30B et les fonctions époxy induisent une structure intercalée pour les nanofeuillets de la Cloisite®30B et une distribution moins homogène des particules de graphène dans le PLA (**Figure III-6b**), avec des feuillets isolés de la C30B ou graphène fonctionnalisé époxy. Nous pouvons aussi remarquer que certains feuillets intercalés d'argile sont liés aux tactoïdes de graphène, en raison des

fortes interactions attractives entre les groupements fonctionnels des deux nanocharges, ce qui empêche ou limite leur exfoliation dans la matrice PLA.

Fukushima et al. [11] ont rapporté que l'utilisation des mélanges de charges, constitués de graphite expansé et de la Cloisite®30B comme renforts dans la matrice PLA conduit à l'amélioration de l'état de dispersion des deux nanocharges. Les auteurs renvoient cet état de fait à la présence de certains groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, carboxyles, carbonyles, etc., sur les plaquettes de graphite.

La combinaison de graphène fonctionnalisé époxy avec les Cloisite® crée une synergie qui conduit à leur meilleure dispersion, corroborant les résultats des mesures rhéologiques.

III.4/ Propriétés barrières aux vapeurs d'eau (PVE) des nanobiocomposites à matrice PLA

L'ajout de renforts inorganiques dans les matrices polymères a un effet significatif sur les propriétés de perméabilité aux gaz comme par exemple la diffusion des vapeurs d'eau (PVE). En effet, les matériaux nanocomposites obtenus par l'association de nanocharges avec les matrices polymères ont généralement une perméabilité beaucoup plus faible aux différents gaz, attribuée au facteur de forme élevé et aussi à la bonne dispersion (exfoliation/intercalation) des nanocharges [14,15].

Les coefficients de perméabilité aux vapeurs d'eau de la matrice PLA et ceux des différents nanobiocomposites sont rassemblés dans le **tableau III-1**.

Tableau III-1: Perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanocomposites contenant de la Cloisite® et/ou du graphène

Matériaux	PVE.10 ⁻¹¹ (g/m.s.Pa)				
	0 % Gr	1 % Gr	3 % Gr	5 % Gr	7 % Gr
PLA	2,56 ± 0,05	2,42± 0,03	2,29± 0,07	2,2± 0,09	2,22± 0,05
PLA/Cloisite®15A	1,86 ± 0,04	1,78± 0,02	1,75 ± 0,02	1,61 ± 0,04	1,58 ± 0,01
PLA/Cloisite®30B	1,80 ± 0,06	1,90 ± 0,03	1,84 ± 0,02	1,66 ± 0,06	1,72 ± 0,05

La matrice polyacide lactique pure donne une valeur en PVE de 2,56.10⁻¹¹g/m.s.Pa qui est en bon accord avec celle rapportée dans la littérature [7].

L'un des avantages du graphène par rapport aux autres nanocharges inorganiques est son facteur de forme élevé, ce qui donne une tortuosité plus importante aux nanocomposites obtenus à partir de ce renfort et par conséquent un chemin de diffusion plus long aux molécules gazeuses.

Toutefois, dans le cas des mélanges binaires contenant différents pourcentages de graphène fonctionnalisé époxy (PLA/Gr), le coefficient de perméabilité du PLA reste pratiquement inchangé et l'amélioration est insignifiante par rapport aux nanobiocomposites binaires PLA/argiles contenant le même taux de charge (3% en masse).

Il est à noter aussi que l'accroissement de la fraction graphène, jusqu'à 7% en masse, dans les mélanges PLA/Gr provoque une faible diminution de la diffusion des molécules de la vapeur d'eau à travers la matrice.

Cela ne peut être attribué qu'à la mauvaise dispersion des feuillets de graphène dans le PLA et corrobore très bien les résultats déjà discutés par la rhéologie et par la microscopie électronique à transmission. Les structures des particules de graphène observées directement sur l'image MET du mélange PLA/3Gr (**Figure III-5a**) confirme bien que la tortuosité de la matrice PLA n'est améliorée que légèrement, donnant lieu à un faible effet barrière par rapport aux nanobiocomposites PLA/argiles (**Figure III-5b**).

Les résultats obtenus montrent que la présence des nanofeuillets de la Cloisite®30B fait baisser la diffusion des vapeurs d'eau à travers le PLA, similaires à ceux rapportés par **Duan et al.** [16] en travaillant sur le même type de matériau. L'amélioration de la perméabilité à la vapeur d'eau est assignée à plusieurs paramètres tels que la polarité, l'état de dispersion, le facteur de forme des renforts, le taux d'argile dans le nanocomposite et aussi la cristallinité de la matrice polymère [17,18].

De la même manière que le mélange binaire PLA/C30B, l'ajout de 3% en masse de Cloisite®15A dans le PLA réduit la perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice de $2,56.10^{-11}$ à $1,86.10^{-11}$ g/m.s.Pa. L'amélioration des propriétés barrières observée dans les polymères chargés est généralement attribuée à l'augmentation de la longueur du chemin (tortuosité) suivie par les molécules, résultant de l'excellente dispersion des charges nanométriques dans la matrice [15].

La PVE des mélanges ternaires de nanobiocomposites PLA/Cloisite®/Gr est résumée dans le **tableau III-1**. Pour tous ces matériaux hybrides, la perméabilité de la matrice

PLA pure se trouve inférieure de 30 à 40% avec l'ajout de mélanges Cloisite®/Gr. Ces résultats sont probablement dus à la bonne dispersion à l'état fondu des deux nanocharges (Cloisite® et graphène fonctionnalisé époxy) dans la matrice PLA.

De plus, il apparaît clairement que l'incorporation des mélanges de charges constitués de Cloisite®15A et de graphène dans la matrice PLA induit un effet barrière plus important que les mélanges constitués de Cloisite®30B et de graphène. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par MET (**Figure III-6**) ainsi que par rhéologie où des valeurs élevées du module de stockage (G') aux basses fréquences ont été obtenues pour les matériaux PLA/C15A/Gr comparés aux nanocomposites PLA/C30B/Gr (**Figure III-2**).

Il est important de signaler que la PVE des mélanges PLA/Cloisite®/Gr, pour un taux fixe d'argiles (3% en masse), diminue avec l'augmentation de la composition du graphène fonctionnalisé époxy. En effet et à titre d'exemple, elle passe de $1,78.10^{-11}$ à $1,58.10^{-11}$ g/m.s.Pa lorsque la fraction massique de graphène passe de 1 à 7% en masse dans le mélange PLA/C15A/Gr.

Les propriétés barrières aux gaz des matrices polymères semi-cristallines dépendent fortement de leur structure cristalline [19-21]. Le taux de cristallinité mesuré par l'analyse calorimétrique différentielle de la matrice PLA, des mélanges binaires (PLA/Cloisite® et PLA/3Gr) et ternaires PLA/Cloisite®/3Gr sont présentés dans le **tableau III-2**.

La valeur du taux de cristallinité (X_c) est obtenue grâce à l'expression suivante:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0(1-\Phi)} \quad (4)$$

où,

ΔH_m est l'enthalpie de fusion du PLA dans le matériau;

ΔH_0 est l'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin ($\Delta H_0 = 93,60$ J/g) [22];

Φ est la fraction massique du renfort.

La présence du graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PLA et dans les mélanges PLA/Cloisite® n'améliore pas leur taux de cristallinité. Cela est en accord avec les résultats rapportés par **Pinto et al.** [23] qui ont travaillé sur les nanocomposites PLA

renforcés par l'oxyde de graphène et les nanofeuillets de graphène. Par conséquent, la diminution de la PVE observée dans le cas des mélanges binaires PLA/Cloisite® et ternaires PLA/Cloisite®/Gr est attribuée à la bonne dispersion des nanocharges dans le PLA, plutôt qu'à l'augmentation de la cristallinité de la matrice après l'introduction des différentes nanocharges (Cloisite® et graphène) ainsi que leurs mélanges (Cloisite® + graphène). **Hwang et al.** [24] ont préparé en solution une série de nanocomposites à base de PLA contenant différents pourcentages d'oxyde de graphène. L'amélioration des performances de ces matériaux nanobiocomposites en termes de propriétés barrières aux gaz a été expliquée par la présence de feuillets imperméables d'oxyde de graphène et par l'existence de fortes interactions à l'interface entre la matrice et le renfort, où aucune évolution de la morphologie cristalline n'a été détectée par la diffraction des rayons X et l'analyse calorimétrique différentielle.

Tableau III-2: Taux de cristallinité (X_c) pour les systèmes chargés avec 3% en masse de Cloisite® et/ou graphène

Matériaux	X_c (%)	
	0 % Gr	3 % Gr
PLA	26,60	00,30
PLA/Cloisite®15A	03,50	06,50
PLA/Cloisite®30B	22,80	02,20

III.5/ Propriétés thermomécaniques des nanobiocomposites à base de PLA

L'analyse thermomécanique est une technique utilisée pour étudier les propriétés viscoélastiques des polymères, à savoir le module de conservation qui exprime la rigidité en mode dynamique de la réponse élastique du matériau testé. La **Figure III-7** représente l'évolution du module de conservation G' en fonction de la température à une fréquence fixe de 1Hz et une déformation de 0,05% pour le PLA et ses nanobiocomposites.

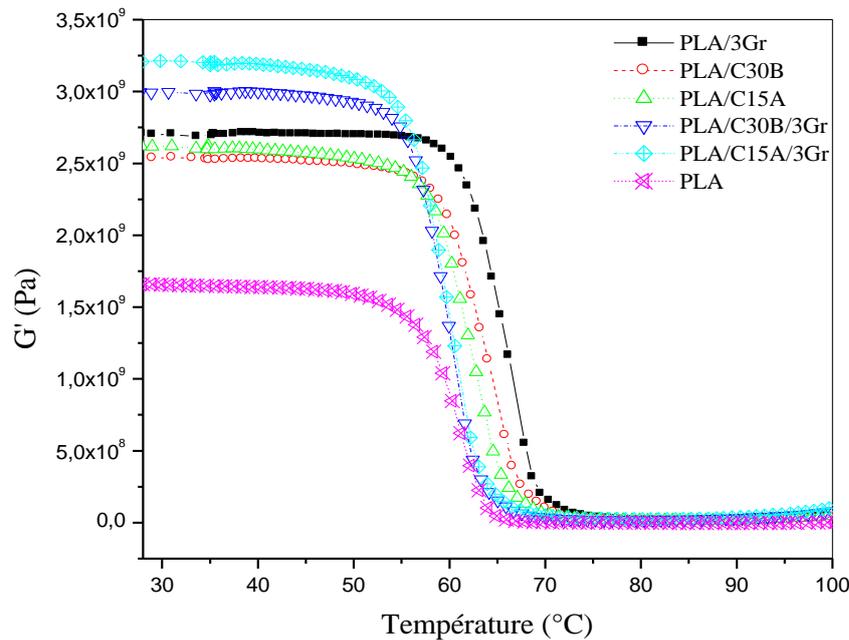


Figure III-7: Variation du module de conservation mesuré par DMA en fonction de la température pour le PLA et ses différents nanocomposites.

Le module élastique de la matrice PLA évolue avec l'addition des différentes nanocharges et de leurs mélanges, où une nette augmentation peut être observée sur la quasi-totalité des plages de températures. En effet, l'incorporation de 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy, Cloisite®15A et Cloisite®30B provoque une augmentation de la valeur du module (à 30°C) de 1,66 GPa à environ 2,65 GPa. Ces résultats peuvent être dus à l'effet renforçant des nanofeuillets des argiles et de graphène fonctionnalisé époxy sur la matrice PLA.

L'augmentation de la rigidité (G') du PLA est nettement remarquée dans la gamme de température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g) caractéristique du PLA, contrairement à ce qui a été rapporté dans le cas des nanocomposites polypropylène/graphène [25].

Dans le domaine de la T_g du PLA, une chute rapide des valeurs de G' des différents matériaux est observée. Ce résultat est conforme à celui obtenu par **Singh et al.** [2] qui ont préparé des nanocomposites PLA/C30B à différents taux de charge où une amélioration des propriétés viscoélastiques du PLA a été enregistrée.

Pour les nanobiocomposites ternaires préparés avec des couples de nanocharges (Cloisite® + graphène), les valeurs du module de stockage ont sensiblement été améliorées comparées à la matrice PLA et aux nanocomposites binaires PLA/Gr et PLA/Cloisite®. En effet, un facteur de 2 et de 1,8 (à 30°C) a été enregistré lorsque les mélanges Cloisite®15A/graphène et Cloisite®30B/graphène ont été associés au PLA respectivement. Ces résultats peuvent être assignés au degré significatif d'intercalation des chaînes polymères dans les couches silicates et celle du graphène. **Cao et al.** [26] ont expliqué ce même comportement par la présence de fortes interactions entre les nanofeuillets d'oxyde de graphène et le PLA qui assurent un meilleur transfert de contraintes entre les constituants du mélange PLA/oxyde de graphène.

Une autre explication a été donnée par **Wang et Lin** [27] qui ont préparé des mélanges binaires PLA greffé anhydride maléique (PLAgMA)/oxyde de graphène en solution dans le tétrahydrofurane (THF). Les auteurs ont attribué l'amélioration du module d'élasticité au phénomène d'exfoliation et à la bonne dispersion du graphène fonctionnalisé (GOAS) dans la matrice PLAGMA, suite aux interactions des groupements fonctionnels présents dans le GOAS et l'anhydride maléique.

L'association des Cloisite® avec le graphène fonctionnalisé époxy pour obtenir des mélanges ternaires PLA/Cloisite®/Gr a un effet bénéfique et synergique sur les propriétés mécaniques de la matrice PLA. Néanmoins, la propriété mécanique étudiée ici par DMA (G') est plus élevée dans le cas des mélanges PLA/C15A/3Gr. Cela confirme une fois de plus les observations notées dans l'étude de la morphologie et des propriétés barrières aux vapeurs d'eau.

Afin de quantifier l'efficacité de toutes les nanocharges et leurs mélanges sur le module de conservation de la matrice PLA, nous avons fait appel au coefficient d'efficacité de la charge C_{FE} . Ce dernier est défini par l'expression suivante [28,29]:

$$C_{FE} = \frac{\left(\frac{G'_g}{G'_r}\right)_{\text{composite}}}{\left(\frac{G'_g}{G'_r}\right)_{\text{matrix}}} \quad (5)$$

Où,

G'_r et G'_g sont les modules de stockage déterminés respectivement dans la région caoutchouteuse et vitreuse pour la matrice et les différents mélanges nanobiocomposites.

La valeur la plus élevée du coefficient d'efficacité de renfort (C_{FE}) correspond à la plus faible efficacité de la nanocharge [28,29]. Pour le calcul du coefficient C_{FE} , le module de stockage à 30°C et 100°C ont été considérés respectivement comme G'_g et G'_r . Les données expérimentales (G') et les valeurs du coefficient C_{FE} pour les systèmes étudiés sont résumées dans le **tableau III-3**.

Tableau III-3: Module de conservation dans le domaine vitreux et caoutchouteux ainsi que l'efficacité des charges et leurs mélanges

Matériaux	G'_g (MPa) à 30°C	G'_r (MPa) à 100°C	C_{FE}
PLA	1650	30,5	-
PLA/C15A	2620	47	1,03
PLA/C30B	2530	38	1,23
PLA/3Gr	2700	42,4	1,18
PLA/C15A/3Gr	3210	99,2	0,60
PLA/C30B/3Gr	3000	78,3	0,71

Les valeurs du coefficient C_{FE} pour les nanobiocomposites binaires indiquent que la Cloisite®15A est plus efficace en tant que renfort pour la matrice polyacide lactique que la Cloisite® polaire C30B. En effet, des valeurs de 1,03 et 1,23 sont obtenues respectivement pour les mélanges PLA/C15A et PLA/C30B. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en rhéologie, indiquant un meilleur état d'intercalation des nanofeuillets de la C15A.

Les systèmes ternaires PLA/Cloisite®15A/3Gr et PLA/Cloisite®30B/3Gr sont caractérisés respectivement par un C_{FE} égale à 0,60 et 0,71. L'utilisation des mélanges de deux nanocharges (Cloisite® et graphène) semble avoir un meilleur effet renforçant pour le PLA que les deux renforts pris séparément, donnant lieu à des C_{FE} très faibles. Cependant, il apparaît clairement que la combinaison (C15A+graphène) est le renfort le plus efficace dans le renforcement des propriétés mécaniques du PLA.

III.6/ Stabilité thermique des nanobiocomposites à matrice PLA

L'étude de la stabilité thermique de la matrice PLA pure et de ses différents nanobiocomposites a été faite par le biais de l'analyse thermogravimétrique sous une atmosphère inerte (N₂) dans l'intervalle des températures comprises entre l'ambiante et 650°C. La comparaison entre les différentes formulations a été réalisée à la base de certains paramètres:

- La température de début de décomposition définie comme étant la température à laquelle 5% de la masse initiale de la prise d'essai a disparu (T_{5%});
- La température à laquelle 20 et 50% de la masse initiale de la prise d'essai est perdue (T_{20%} et T_{50%});
- La température qui correspond à la vitesse maximale de dégradation du matériau analysé (T_{v max}).

La **Figure III-8a et III-8b** représente respectivement les courbes ATG et DTG pour les mélanges binaires PLA/argiles et PLA/3Gr.

Le Thermogramme ATG du PLA nous a permis de déduire sa température de début de dégradation située à 293°C. L'apparition d'un seul pic sur la courbe DTG (**Figure III-8b**) aux alentours de 349°C pour le PLA, est une indication que la dégradation de ce biopolymère s'effectue par un processus en une seule étape. En effet, **Sivalingam et al.** [30] ont signalé le même comportement thermique pour le PLA (une seule étape), avec une température à la vitesse maximale de dégradation de 295°C. Les auteurs ont indiqué qu'au sein de cette étape, deux principaux mécanismes ont lieu : le premier se déroule à basse température lié aux phénomènes de scission de chaînes macromoléculaires, et au fur-à-mesure que la température augmente, un second mécanisme aura lieu assigné à la formation de monomères et des composés volatiles tels que le CO₂, CO,...

Dans le cas du mélange PLA/3Gr, une augmentation d'environ 47°C est enregistrée sur la température T_{5%} par rapport à la matrice PLA. Cela montre bien que le graphène fonctionnalisé époxy améliore la stabilité thermique du PLA, en dépit de son mauvais état de dispersion. Ce résultat peut être dû aux propriétés intrinsèques de ce type de renfort. Des résultats similaires concernant l'effet du graphène sur le comportement thermique du

PLA ont été précédemment rapportés par d'autres auteurs dans quelques travaux récents [22,26].

Il est bien connu que l'utilisation des particules argileuses comme charges dans les matériaux polymères a un grand effet sur la dégradation thermique de ces derniers en agissant en tant que barrière à la diffusion des molécules volatiles produites lors du processus de dégradation. L'incorporation des Cloisite® commerciales améliore la stabilité thermique du PLA. En effet, la température de début de décomposition du PLA se trouve décalée vers les températures les plus élevées en présence des Cloisite®. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par rhéologie et MET et est attribué à la bonne distribution des plaquettes des argiles dans la matrice PLA en formant des nanocomposites mixtes de structures intercalées/exfoliées. Ce même comportement a été rapporté par **Parakalan et al.** [31], qui ont étudié les nanocomposites binaires PLA/C30B. Les auteurs ont montré par l'analyse ATG que la température de dégradation de la matrice PLA suit la quantité de la C30B, et ont obtenu un gain de 44°C sur la température maximale de dégradation en présence de 3% en masse de C30B. Ils ont attribué ce résultat à la structure exfoliée de cette argile. Cependant, **Mohapatra et al.** [12] ont montré que l'incorporation de la C30B fait baisser la température de début (T_i) et de fin (T_f) de décomposition de la matrice PLA. Ils ont expliqué cela par la décomposition accélérée de l'ion modificateur de la Cloisite®30B (methyl tallow bis-2-hydroxyethyl) contenant les groupements hydroxyles qui catalyse par la suite la décomposition de la matrice.

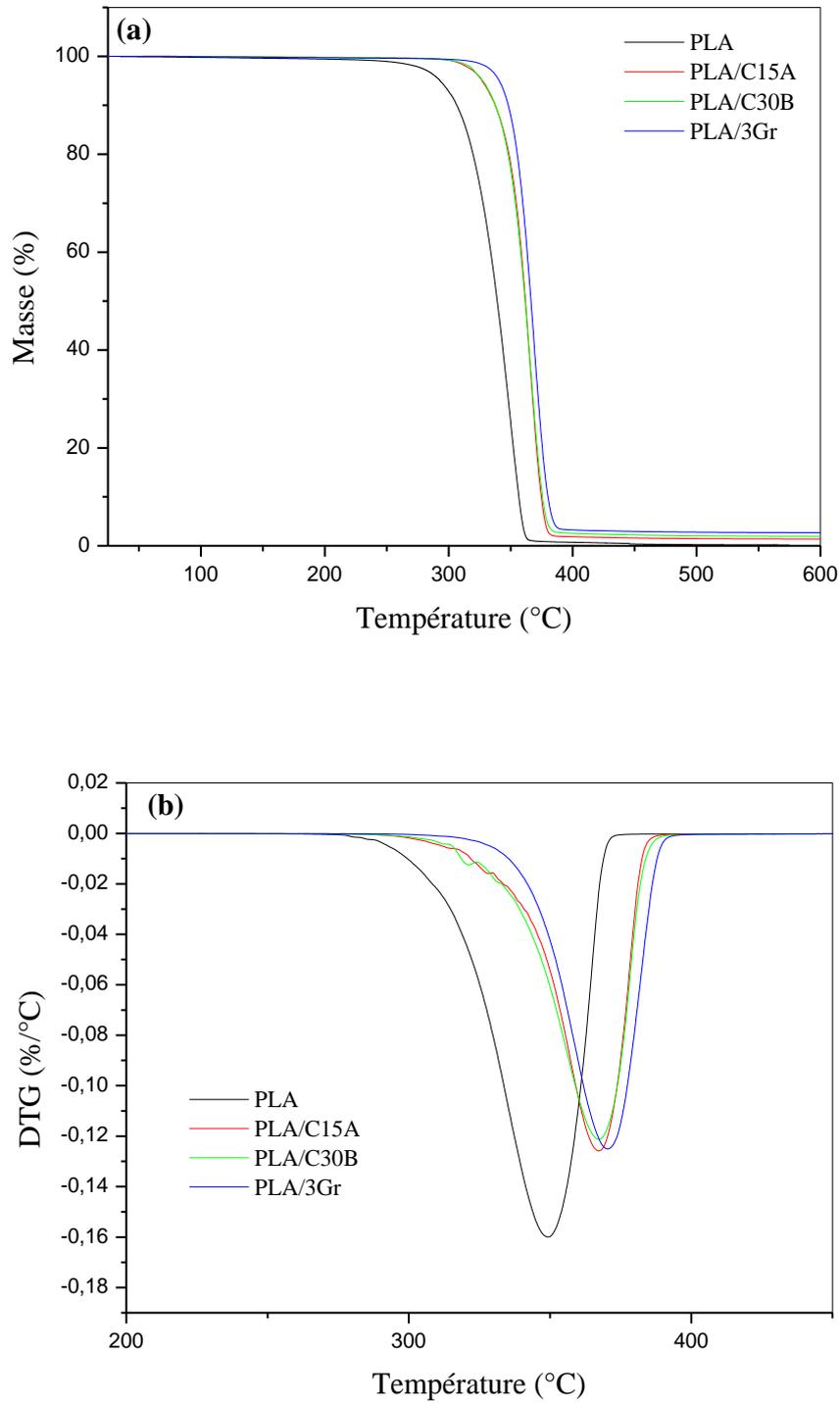


Figure III-8: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) pour la matrice PLA et ses nanobiocomposites binaires.

Le **tableau III-4** regroupe tous les paramètres thermiques relevés à partir des courbes ATG et DTG.

L'augmentation du pourcentage massique du graphène fonctionnalisé époxy n'a aucun effet supplémentaire sur les paramètres thermogravimétriques de la matrice PLA qui peut être dû à la mauvaise dispersion de ce renfort. En effet, la $T_{5\%}$ passe de 293 à 337 et 338°C respectivement dans les mélanges binaires PLA/1Gr et PLA/7Gr. Il est à noter que la meilleure tenue thermique est obtenue avec l'addition de 3% en masse de graphène dans la matrice PLA.

Le mécanisme de dégradation de tous les mélanges binaires se fait en une seule étape sur la plage de températures allant de 300 à 400°C, comme illustré sur la **Figure III-8b**.

La température à laquelle la vitesse de décomposition est maximale se trouve décalée vers les hautes valeurs en comparaison à la matrice PLA vierge, indiquant un effet stabilisant des nanocharges dans tous les mélanges binaires.

Tableau III-4: Paramètres thermiques déterminés sur les courbes ATG et DTG

Matériaux	T_{5%} (°C)	T_{20%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{v max} (°C)
PLA	293	320	340	349
PLA/C15A	327	348	362	366
PLA/C30B	327	348	361	367
PLA/1Gr	337	351	365	367
PLA/3Gr	340	355	366	369
PLA/5Gr	339	353	364	364
PLA/7Gr	338	355	366	366
PLA/C15A/1Gr	336	354	366	365
PLA/C30B/1Gr	335	353	367	368
PLA/C15A/3Gr	339	357	371	377
PLA/C30B/3Gr	338	354	367	372
PLA/C15A/5Gr	339	359	378	379
PLA/C30B/5Gr	338	356	373	370
PLA/C15A/7Gr	337	358	378	377
PLA/C30B/7Gr	336	356	372	374

La **Figure III-9** montre la variation de la masse et de la vitesse de décomposition en fonction de la température des nanobiocomposites ternaires. La dégradation des mélanges nanocomposites ternaires a lieu selon un processus en une seule étape (**Figure III-9b**), similaire à ce qui a été observé pour les autres matériaux déjà abordés.

L'utilisation de la Cloisite®15A en mélange avec le graphène fonctionnalisé époxy dans le PLA n'a pas d'effet supplémentaire sur la stabilité de ce dernier au début de la dégradation. En effet, le mélange PLA/Cloisite®15A/3Gr a des valeurs en $T_{5\%}$ et $T_{20\%}$ très proches de celles des nanocomposites binaires PLA/Cloisite®15A et PLA/3Gr. Cependant, la synergie entre les deux différents types de renforts apparaît à des températures élevées de décomposition de la matrice PLA. La $T_{50\%}$ passe de 362 et 366°C respectivement dans les mélanges PLA/C15A et PLA/3Gr à environ 371°C dans le cas du nanobiocomposite PLA/C15A/3Gr (**tableau III-4**). Aussi, une augmentation de 8°C est enregistrée sur la $T_{v \max}$ par rapport aux mélanges binaires indiquant l'efficacité du mélange (C15A+Gr) dans le ralentissement de la vitesse de décomposition. L'état de dispersion, sensiblement amélioré, peut être la cause de cette stabilisation de la dégradation, en se basant sur l'observation microscopique de la structure nanométrique et le comportement rhéologique du nanocomposite.

La stabilité thermique ainsi que les propriétés au feu des mélanges polyalcool de vinyle (PVA)/argile/graphène ont été discutés dans un travail mené par **Huang et al.** [32]. En associant une argile sodique au graphène, les auteurs ont signalé un effet complémentaire et synergique entre ces deux renfort dans la stabilisation thermique de la matrice PVA. Cependant, **Fukushima et al.** [11] ont signalé que l'association de 3% en masse de C30B aux différents taux de graphite expansé n'a aucun effet supplémentaire sur la stabilisation du PLA par rapport à la tenue thermique offerte par les deux nanocharges ajoutées séparément. **Raoult et al.** [33] qui ont préparé à l'état fondu des nanocomposites à matrice polypropylène renforcés par la C15A et/ou le graphite. Ils ont conclu, grâce à l'ATG réalisée sous différentes atmosphères, que l'association des particules de graphite à la Cloisite®15A n'apporte aucune stabilisation thermique supplémentaire par rapport à celle observée lors de l'utilisation de chacune des deux charges toutes seules.

Un comportement différent de celui du nanocomposite ternaire PLA/C15A/3Gr est obtenu dans le cas du mélange PLA/C30B/3Gr. Tous les paramètres thermiques indiquent

la supériorité du mélange (C15A + Gr) dans la stabilisation de la matrice de base PLA par rapport au mélange (C30B + Gr), assignée à la microstructure des deux nanocomposites ternaires discutée par rhéologie et la MET.

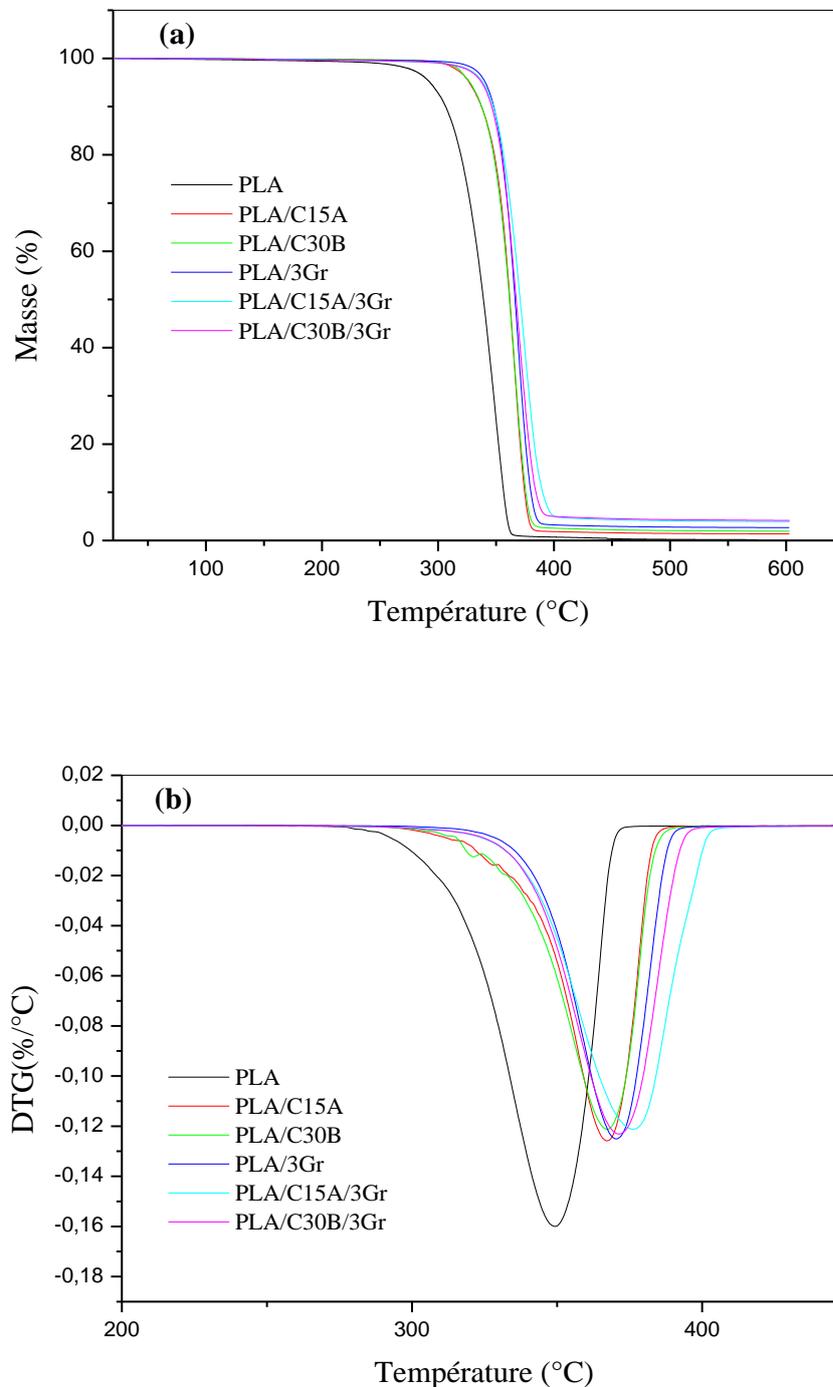


Figure III-9: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) pour la matrice PLA et ses nanobiocomposites.

III.7/ Conclusion

Des mélanges nanobiocomposites à base de PLA renforcés par 3% en masse d'argile (Cloisite®15A et Cloisite®30B) et/ou différents pourcentages de graphène fonctionnalisé époxy ont été préparés à l'état fondu et caractérisés.

La relation qualitative structure-propriétés a été mise en évidence pour tous les matériaux grâce aux mesures rhéologiques, la microscopie MET, les tests de PVE, l'analyse mécanique dynamique, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse enthalpique différentielle. La présence de synergie entre ces deux renforts a été mise en avant pour la première fois lors de cette étude.

L'association des deux renforts (argiles et graphène) a amélioré la viscosité et le module de stockage du PLA comparés aux mélanges de nanocomposites binaires. Les résultats indiquent une transition de comportement rhéologique de pseudo-liquide vers pseudo-solide et une augmentation du module (G') dans le domaine des basses fréquences pour les mélanges PLA/Gr en présence des argiles, attribués à un meilleur état de dispersion confirmé par la microscopie électronique à transmission.

Les propriétés barrières aux vapeurs d'eau du PLA ont été significativement améliorées, particulièrement en présence des mélanges argile/graphène et montrent un grand intérêt de ces matériaux dans les différentes applications existantes.

Le comportement mécanique et thermique de la matrice PLA a été affecté par la présence des nanocharges incorporées. Les valeurs du coefficient C_{FE} et les paramètres déterminés en ATG confirment l'existence de synergie entre les argiles et le graphène fonctionnalisé époxy, particulièrement dans le cas de la Cloisite® apolaire C15A.

Références Bibliographiques

- [1] Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., 2013. Effect of Polymer Matrix/Montmorillonite Compatibility on Morphology and Melt Rheology of Polypropylene Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 3876-3884.
- [2] Singh, S., Ghosh, A., Maiti, S., Raha, S., Gupta, R., Bhattacharya, S., 2012. Morphology and Rheological Behavior of Polylactic Acid/Clay Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 52, 225-232.
- [3] Lee, C., Wei, X., Kysar, J., Hone, J., 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* 321, 385-388.
- [4] Samyn, F., Bourbigot, S., Jama, C., Bellayer, S., Nazare, S., Hull, R., Fina, A., Castrovinci, A., Camino, G., 2008. Characterisation of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 44, 1631-1641.
- [5] Zhao, J., Morgan, A., Harris, J., 2005. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer* 46, 8641-8660.
- [6] Bouakaz, B.S., Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77.
- [7] Issaadi, K., Habi, A., Grohens, Y., Pillin, I., 2015. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl. Clay. Sci.* 107, 62-69.
- [8] Jiang, L., Wolcott, M., Zhang, J., 2006. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* 7, 199-207.
- [9] Narimissa, E., Gupta, R., Kao, N., Choi, H., Jollands, M., Bhattacharya, S., 2014. Melt Rheological Investigation of Polylactide-Nanographite Platelets Biopolymer Composites. *Polym. Eng. Sci.* 5, 175-188.

- [10] Fu, Y., Liu, L., Zhang, J., Hiscox, W., 2014. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites. *Polymer* 55, 6381-6389.
- [11] Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1063-1076.
- [12] Mohapatra, A., Mohanty, S., Nayak, S., 2012. Poly(Lactic Acid) and Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Mixing: Thermomechanical and Morphological Properties. *Polym. Compos.* 33, 2095-2104.
- [13] Singla, P., Mehta, R., Upadhy, S., 2014. Microwave assisted in situ ring-opening polymerization of polylactide/clay nanocomposites: Effect of clay loading. *Appl. Clay. Sci.* 95, 67-73.
- [14] Chang, J., An, Y., Sur, G., 2003. Poly(lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties, Morphology, and Gas Permeability. *J. Polym. Sci. Part B : Pol. Phys.* 41, 94-103.
- [15] Olewnik, E., Richert, J., 2015. Influence of the Compatibilizing Agent on Permeability and Contact Angle of Composites Based on Polylactide. *Polym. Compos.* 36, 17-25.
- [16] Duan, Z., 2013. Water vapor permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. *J. Membr. Sci.* 445, 112-118.
- [17] Yourdkhani, M., 2013. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide-organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 82, 47-53.
- [18] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.

- [19] Hu, Y., Liu, R., Zhang, L., Rogunova, M., Schiraldi, D., Nazarenko, S., Hiltner, A., Baer, E., 2002. Oxygen Transport and Free Volume in Cold-Crystallized and Melt-Crystallized Poly(ethylene naphthalate). *Macromolecules* 35, 7326-7337.
- [20] Drieskens, M., Peeters, R., Mullens, J., Franco, D., Lemstra, J., Hristova- Bogaerds, G., 2009. Structure versus properties relationship of poly(lactic acid) I. Effect of crystallinity on barrier properties. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 47, 2247-2258.
- [21] Wang, H., Keum, K., Hiltner, A., Baer, E., Freeman, B., Rozanski, A., Galeski, A., 2009. Confined crystallization of polyethylene oxide innanolayer assemblies, *Science* 323,757-760.
- [22] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., Loo, Y., 2014. Effects of Graphene Nanoplatelets and Reduced Graphene Oxide on Poly(lactic acid) and Plasticized Poly(lactic acid): A Comparative Study. *Polymers* 6, 2232-2246.
- [23] Pinto, A., Cabral, J., Tanaka, D., Mendes, A., Magalhaes, F., 2013. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polym. Int.* 62, 33-40.
- [24] Huang, H-D., Ren, P-G., Xu, J-Z., Xu, L., Zhong, G-J., Hsiao, B., Li, Z-M., 2014. Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets. *J. Membr. Sci.* 464, 110-118.
- [25] Milani, M., González, D., Quijada, R., Basso, N., Cerrada, M., Azambuja, D., Galland, G., 2013. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Compos. Sci. Technol.* 84, 1-7.
- [26] Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834-3839.
- [27] Wang, Y., Lin, C-S., 2014. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J. Polym. Res.* 21, 334.

- [28] Pothan, L., Oommen, Z., Thomas, S., 2003. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* 63, 283-293.
- [29] Pracella, M., Haque, M., Puglia, D., 2014. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bionanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer* 55, 3720-3728.
- [30] Sivalingam, G., Madras, G., 2004. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(ϵ -caprolactone), poly(D, L-lactide), poly(glycolide) *Polym. Degrad. Stab.* 84, 393-398.
- [31] Parakalan, K., Zhang, J., Yan, J., Shahbazi, A., Uitenham, L., Lou, J., 2009. Thermal Characterization of Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Clay Nanocomposites. *Proceedings of the National Conference on Environmental Science and Technology*, 219-225.
- [32] Huang, G., Chen, S., Liang, H., Wang, X., Gao, J., 2013. Combination of graphene and montmorillonite reduces the flammability of poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 80-81, 433-437.
- [33] Rault, F., Campagne, C., Rochery, M., Giraud, S., Devaux, E., 2010. Polypropylene multifilament yarn filled with clay and/or graphite: Study of a potential synergy. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 48, 1185-1195.

Chapitre IV

**Etude du comportement rhéologique et des propriétés
thermiques et barrières des nanocomposites binaires
et ternaires à matrice poly (ϵ -caprolactone)**

Chapitre IV

Etude du comportement rhéologique et des propriétés thermiques et barrières des nanocomposites binaires et ternaires à matrice poly (ϵ -caprolactone)

IV.1/ Introduction

Les propriétés viscoélastiques, thermiques et barrières des nanocomposites binaires PCL/Gr et PCL/OMMT et ternaires PCL/OMMT/Gr seront étudiées, discutées et comparées avec des résultats rapportés dans d'autres travaux antérieurs. A cette fin, la matrice PCL et ses nanocomposites ont été élaborés par le procédé d'extrusion-injection en utilisant une micro-extrudeuse bi-vis.

L'objectif de ce travail est celui d'améliorer la dispersion à l'état fondu des nanofeuillets du graphène dans la matrice PCL par la préparation de nanocomposites ternaires PCL/OMMT/Gr. Cette approche, qui repose sur un simple mélangeage de nanocharges, ne nécessite aucune opération de modification chimique que ce soit sur la matrice PCL ou les renforts introduits.

La caractérisation, la mise en évidence de l'intérêt des matériaux ternaires préparés (PCL/OMMT/Gr) et de l'approche proposée ont été réalisées grâce à plusieurs techniques expérimentales. En effet, l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice PCL a été analysé par des mesures rhéologiques dynamiques à faible déformation. Les propriétés barrières ont été étudiées par la détermination de la perméabilité aux vapeurs d'eau. La stabilité thermique a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique.

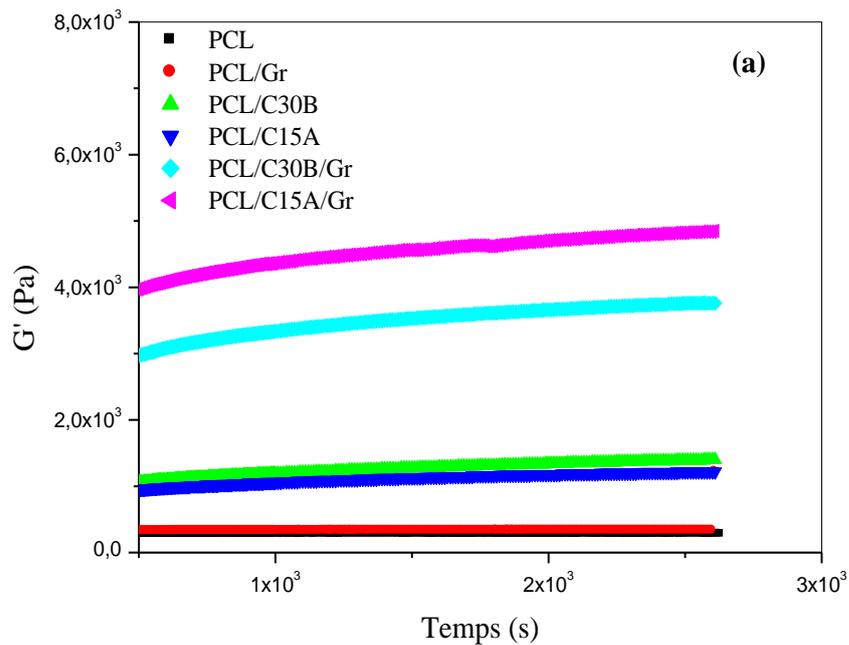
IV.2/ Comportement rhéologique des matériaux hybrides à matrice PCL

La mise en œuvre de matériaux nanocomposites à base de polymères en utilisant le graphène comme renfort reste un défi à soulever dû à la présence de très fortes interactions entre ses nanofeuillets qui sont à l'origine de la mauvaise qualité de dispersion de cette nanocharge au sein des matrices polymères ^[1].

La mesure des propriétés viscoélastiques des différents matériaux a été effectuée dans le but de caractériser l'état de dispersion, la compatibilité et le degré de renforcement du graphène fonctionnalisé époxy et des argiles commerciales (C30B et C15A) dans la matrice PCL.

Des expériences rhéologiques dans le temps à une fréquence de 1Hz et une déformation de 0,5% ont été effectuées afin d'étudier la stabilité à l'état fondu ($T=120^{\circ}\text{C}$) des matériaux pendant la période d'expérimentation. La dépendance du module élastique, du module visqueux et de la viscosité complexe du temps pour la matrice et ses différents mélanges est présentée sur la **Figure IV-1**.

Les paramètres viscoélastiques mesurés sont invariables au cours du temps. Ces résultats montrent bien que les échantillons sont stables et aucune altération chimique ou changement structurel au cours de l'essai n'a lieu.



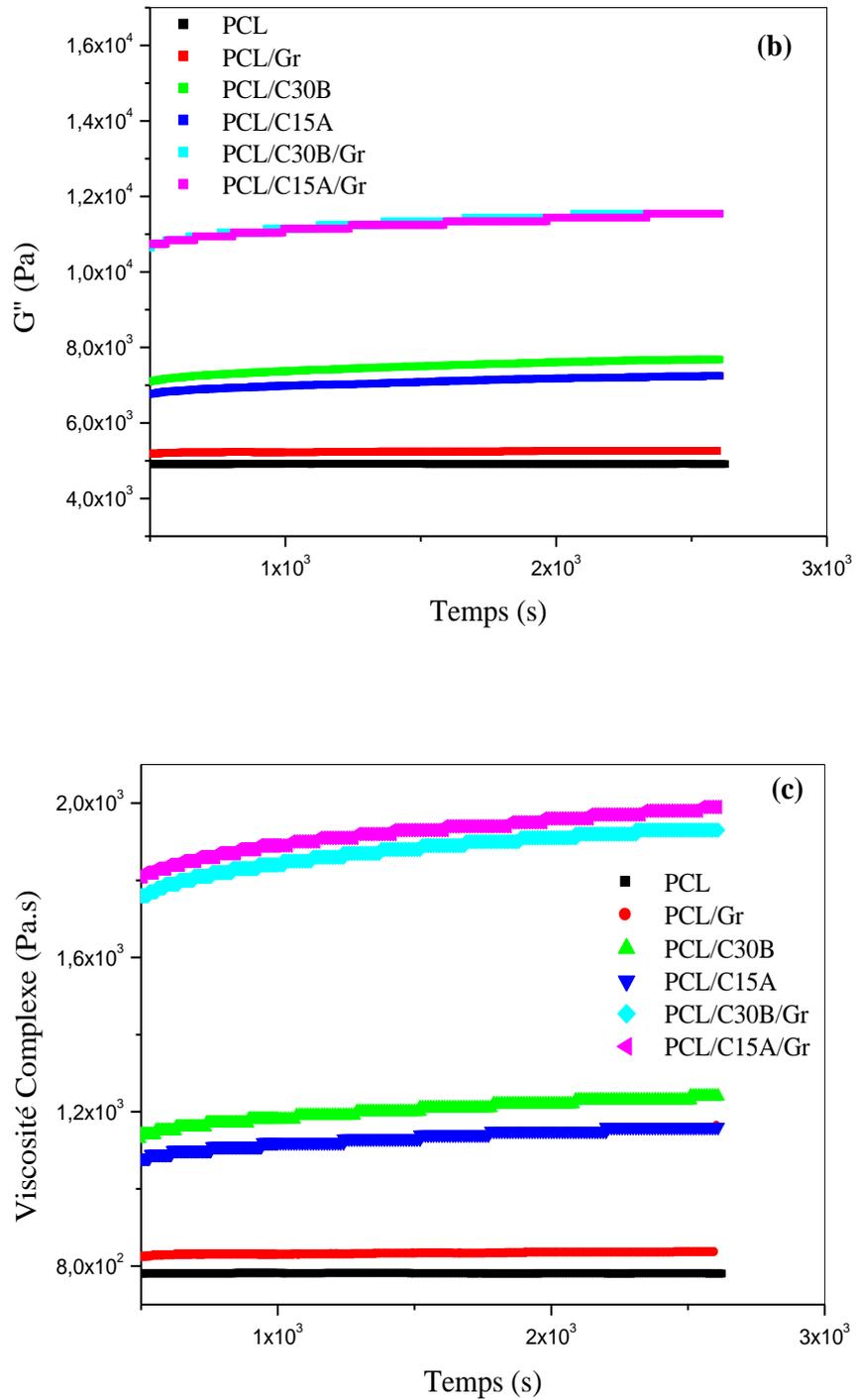


Figure IV-1: Variation du module de stockage (a), du module visqueux (b) et de la viscosité complexe (c) des matériaux en fonction du temps.

La détermination de la région linéaire viscoélastique est nécessaire avant de commencer des essais de balayage en fréquence et cela pour confirmer la stabilité de la microstructure de l'échantillon sous les contraintes de cisaillement.

Le changement des propriétés rhéologiques en fonction de la déformation a été étudié afin de choisir une déformation appropriée pour l'analyse du comportement viscoélastique linéaire des systèmes PCL, PCL/Gr, PCL/OMMT et PCL/OMMT/Gr. En effet, ces tests ont été réalisés à une fréquence constante de 1Hz et à la température de mise en œuvre de cette série de matériaux. La **Figure IV-2** montre la variation du module G' , G'' et de η^* en fonction de la déformation pour la PCL pure et ses mélanges binaires et ternaires.

Dans la région linéaire, où le plateau est observé, la déformation appliquée est insuffisante pour affecter la microstructure du matériau tandis que l'augmentation de la déformation jusqu'à une valeur d'amplitude critique va initier des perturbations au sein de la microstructure qui se traduisent par la diminution de G' , G'' et η^* . En effet, ce résultat est dû à l'alignement des chaînes macromoléculaires dans la direction d'écoulement en cisaillement [2].

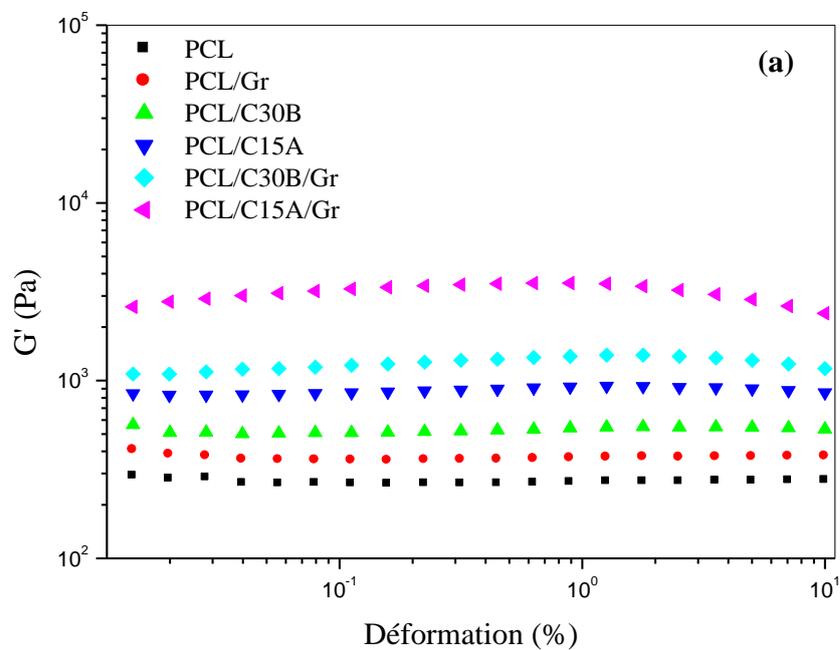
En effet, pour la matrice PCL, le module G' , le module G'' et la viscosité η^* restent constants dans l'intervalle 0,01-10%, ce qui indique que la structure de la PCL n'a pas été détruite sous l'effet de la déformation et que la valeur de la déformation critique est supérieure à 10%.

Pour une déformation bien déterminée du domaine choisi pour ces tests, il apparaît bien que l'incorporation des différentes nanocharges et leurs mélanges améliore toutes les caractéristiques viscoélastiques de la matrice PCL en raison de l'effet de renforcement. Dans le cas des systèmes binaires PCL/Gr et PCL/OMMT, une totale indépendance de tous les paramètres rhéologiques est observée indiquant un comportement viscoélastique linéaire et semblable à la PCL dans le domaine de déformation compris entre 0,01 et 10%.

Pour les mélanges ternaires PCL/OMMT/Gr, une déformation critique peut être détectée aux alentours de 5%, où les différents paramètres rhéologiques commencent à chuter indiquant le passage de la région viscoélastique linéaire à celle non linéaire. Ce résultat laisse supposer que la microstructure des matériaux contenant les mélanges de nanocharges OMMT/Gr se détruit plus rapidement que la matrice PCL et ses mélanges binaires. Un tel résultat peut être assigné au processus d'agglomération-désagglomération

[3], appelé effet Payne [4-6], éventuellement provoqué par les interactions polymère-nanocharges et nanocharges-nanocharges, qui est aussi lié à la surface spécifique de la charge [3]. En effet, ce phénomène augmente avec l'augmentation de la surface de la nanocharge.

Par conséquent, une déformation de 0,5% a été choisie pour étudier le comportement viscoélastique linéaire en fréquence pour la matrice PCL et ses mélanges binaires et ternaires. Le module de stockage (G'), le module de perte (G'') et la viscosité complexe (η^*) ont été mesurés en fonction de la fréquence dans le domaine compris entre 0,001 et 100Hz à la température de mise en œuvre (120°C).



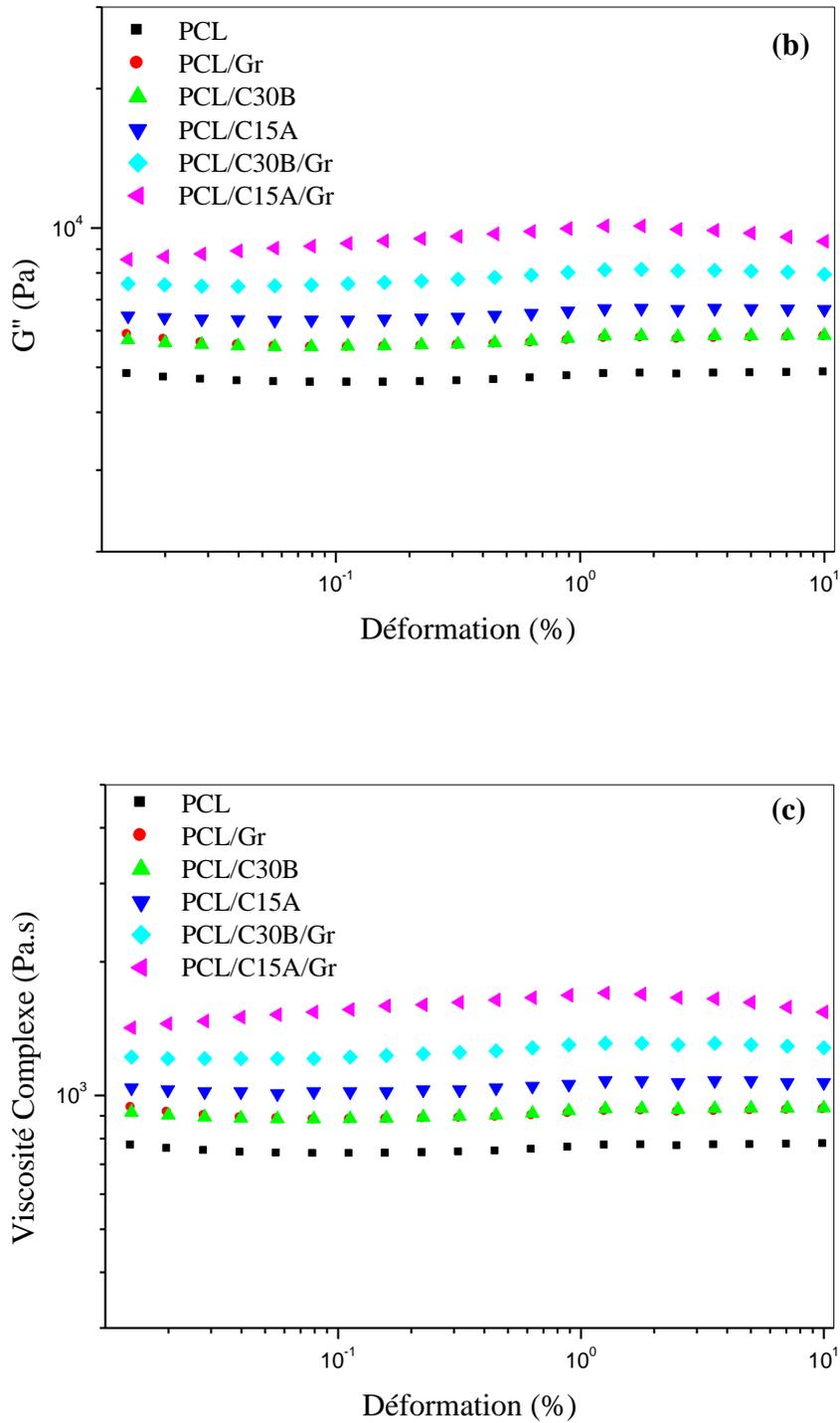


Figure IV-2: Evolution du module de stockage (a), du module visqueux (b) et de la viscosité complexe (c) des matériaux en fonction de la déformation.

La viscosité complexe d'un polymère fondu non chargé comporte deux comportements différents en fonction de la fréquence. Le premier est un comportement Newtonien qui est généralement observé dans les fréquences les plus basses indiquant l'indépendance de la viscosité de la fréquence. Le deuxième est un comportement rhéofluidifiant détecté dans le domaine des hautes fréquences et caractérisé par une décroissance linéaire de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence.

L'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence de la matrice PCL et de ses mélanges hybrides est illustrée sur la **Figure IV-3**.

La matrice PCL vierge montre bien un comportement purement Newtonien [7], caractérisé par les deux régions, la newtonienne à basses fréquences (inférieures à 10Hz) et la rhéofluidifiante aux fréquences les plus élevées (supérieures à 10Hz). Cette tendance représente un comportement typique des matériaux polymères.

Dans le cas du mélange binaire PCL/Gr, un comportement semblable avec une faible augmentation dans la région terminale ont été enregistrés. Ce résultat peut être attribué à la dispersion médiocre, due à l'absence d'interactions favorables entre les nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy et les chaînes macromoléculaires de la matrice PCL.

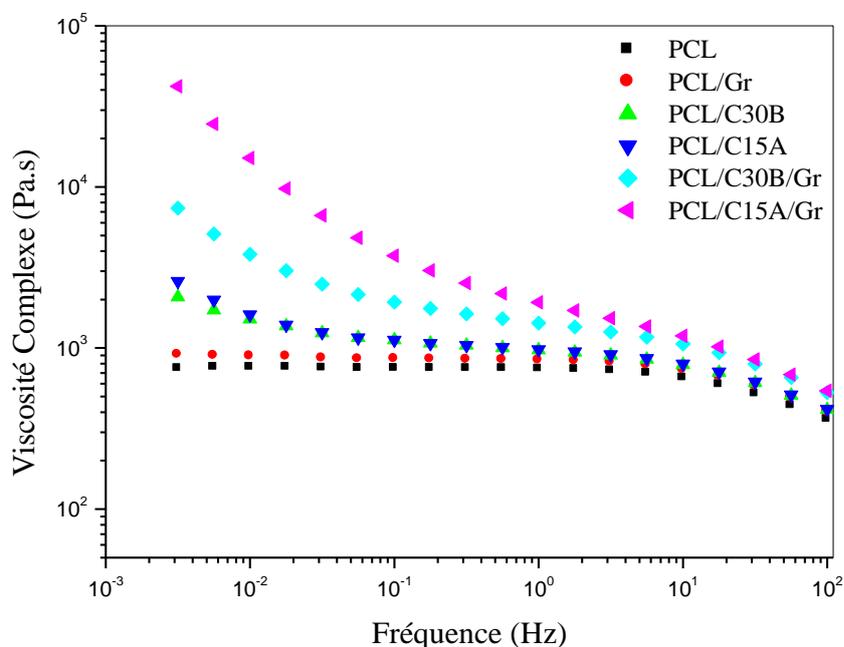


Figure IV-3: Evolution de la viscosité complexe de la PCL et des matériaux hybrides en fonction de la fréquence.

Un comportement différent a été obtenu dans le cas des mélanges binaires PCL/OMMT. En effet, l'addition de 3% en masse des Cloisite® augmente la viscosité de la matrice plus particulièrement dans le domaine des basses fréquences. Il est à noter aussi l'absence du palier Newtonien sur leurs courbes d'écoulement dans les fréquences inférieures à 0,1Hz assignée à la présence de plus fortes interactions au sein de ces mélanges [7,8]. **Labidi et al.** [9] ont étudié le comportement rhéologique des nanocomposites à base de PCL contenant des argiles commerciales de polarité différentes et ont obtenu une nette amélioration de la valeur de la viscosité dans la région terminale. Les auteurs ont assigné cet état de fait à l'existence de fortes interactions à l'interface polymère-charge.

L'utilisation des mélanges OMMT/Gr pour la préparation des matériaux hybrides PCL/OMMT/Gr semble avoir un plus grand impact sur le comportement rhéologique de la matrice PCL. Cet effet se traduit par une montée significative des valeurs de la viscosité sur toute la gamme des fréquences étudiées. Il est bien connu que la présence de fortes interactions entre les phases d'un matériau composite, tels que les interactions charge-polymère et les interactions charge-charge conduit de façon évidente à une augmentation de la viscosité dans les basses fréquences. Par ailleurs, le matériau PCL/C15A/Gr montre approximativement une montée linéaire de la viscosité particulièrement dans le domaine des basses fréquences, qui peut être attribuée à une bonne dispersion du mélange C15/Gr au sein de la matrice PCL, à une forte interaction interfaciale entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires et aussi à la formation d'un réseau homogène continu des nanocharges au sein de la matrice [10,11].

Afin de mettre en évidence la compatibilité de la matrice PCL avec les différents types de renforts utilisés pour la fabrication des mélanges binaires et ternaires, le coefficient de fluidisation par cisaillement « n » a été calculé. Les valeurs obtenues pour ce dernier ont été portées dans le **tableau IV-1**.

La matrice PCL non chargée ainsi que son composite contenant 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy donnent un coefficient approximativement nul, indiquant un comportement Newtonien de ces deux matériaux.

Tableau IV-1: Coefficient de fluidisation par cisaillement (n) de la PCL et de ses nanocomposites

Systèmes	Coefficient (n)
PCL	0,002
PCL/Gr	0,02
PCL/C30B	0,17
PCL/C15A	0,24
PCL/C30B/Gr	0,39
PCL/C15A/Gr	0,71

Dans le cas des mélanges PCL/C30B et PCL/C15A, des coefficients positifs de 0,17 et 0,24 ont été obtenus respectivement. Ce résultat peut être expliqué par une meilleure compatibilité entre les argiles organiquement modifiées et les chaînes de la PCL contrairement à la nanocharge de type graphène. Il peut être noté que l'argile modifiée avec un surfactant apolaire (C15A) est plus compatible que celle contenant un alkyl ammonium polaire (C30B).

Luduena et al. [12] ont montré que l'insertion des chaînes macromoléculaires dans les galeries d'une argile dépend de l'hydrophobicité/hydrophilicité du système et de la distance interfoliaire initiale de l'argile.

En effet, meilleur est l'état de dispersion des renforts dans la matrice polymère, plus grande sera la valeur du coefficient n.

Dans une étude réalisée sur l'effet de la polarité de trois argiles (Nanofil2, Nanofil5 et C30B) sur les propriétés de la PCL, **Labidi et al.** [9] ont conclu à une meilleure dispersion de l'argile apolaire Nanofil2 par rapport à la C30B.

Dans le cas des mélanges ternaires PCL/OMMT/Gr, des valeurs supérieures à celles des mélanges binaires PCL/Gr et PCL/OMMT ont été obtenues.

D'après ces valeurs, il peut être conclu qu'une meilleure compatibilité des nanofeuillets avec les chaînes de la PCL et une distribution plus homogène des nanocharges OMMT et Gr sont obtenues grâce à cette nouvelle approche de mise en œuvre. Ce résultat est attribué à la présence de fortes interactions entre les nanofeuillets

du mélange OMMT/Gr et les chaînes macromoléculaires de la matrice d'une part, et à la bonne distribution des mélanges de nanocharges incorporés dans la PCL d'autre part.

Par ailleurs, l'association de l'argile apolaire C15A avec le graphène fonctionnalisé époxy donne un meilleur coefficient de fluidisation que le mélange Cloisite®30B/graphène, qui peut être lié au niveau de dispersion élevé des feuillets du mélange C15A/Gr dans la matrice PCL.

L'évolution de la microstructure des matériaux hybrides à matrice polymère peut être suivie par l'analyse des courbes du module de conservation (G') en fonction de la fréquence [7,8,13,14]. La variation du module élastique (G') de la PCL pure et des systèmes binaires et ternaires en fonction de la fréquence est présentée dans la **Figure IV-4**. Le module G' de la PCL augmente avec la fréquence et traduit une relaxation totale des chaînes macromoléculaires donnant lieu à un comportement fluide ou pseudo-liquide caractéristique d'un polymère.

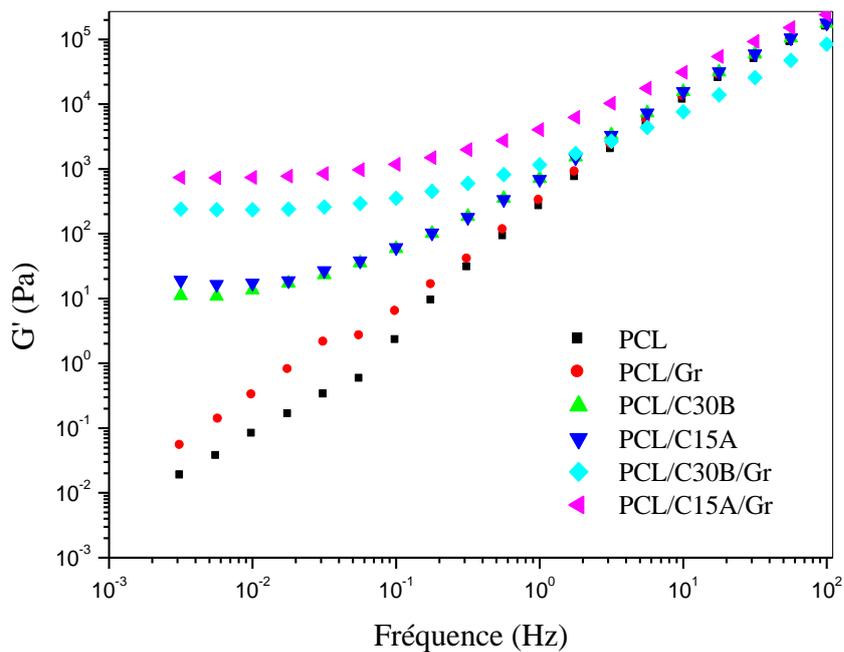


Figure IV-4: Evolution du module élastique de la PCL et de ses matériaux nanocomposites en fonction de la fréquence.

En présence de 3% en masse de graphène au sein de la PCL, une légère augmentation de G' est observée sur la gamme des basses fréquences, tout en sauvegardant le

comportement rhéologique pseudo-liquide de la matrice. Ce résultat montre que ce renfort ne contribue pas à la restriction des relaxations des chaînes macromoléculaires du polymère. Par ailleurs, l'inexistence d'un plateau secondaire dans la région terminale est une indication de la mauvaise dispersion des nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice biodégradable PCL. Il a été montré que la dispersion du graphène dans les matrices polymères biodégradables est très difficile à atteindre par la voie fondu [1,13]. Par conséquent, de nombreux travaux ont vu le jour afin d'améliorer la dispersion des nanocharges de type graphène dans ces matrices en apportant des modifications chimiques (fonctionnalisation) sur ce renfort [15-18].

Dans le cas des mélanges binaires fabriqués avec les argiles organiquement modifiées (C15A et C30B), un comportement rhéologique différent de celui de la PCL pure est observé. Dans le domaine des basses fréquences, une amélioration considérable de G' est obtenue. Par ailleurs, un plateau secondaire apparaît dans la région terminale pour les mélanges PCL/OMMT, attribué à une transition du comportement de type pseudo-liquide vers le comportement de type pseudo-solide. Une telle transition a lieu dans le cas de la bonne dispersion des renforts introduits et à la formation de réseaux tridimensionnels (3D) dans les matrices polymères conduisant à la formation de nanocomposites intercalés et/ou exfoliés [7,8,13,14].

L'utilisation des mélanges de nanocharges constitués de Cloisite® et de graphène a provoqué des changements considérables sur l'allure générale des courbes et les valeurs du module de conservation en fonction de la fréquence.

Des valeurs de module G' plus élevées que celles de la PCL vierge et des nanocomposites binaires ont été obtenues pour les deux matériaux PCL/C30B/Gr et PCL/C15A/Gr (**Figure IV-4**). Par ailleurs, il apparaît une diminution progressive de la pente donnant lieu à la formation d'un plateau secondaire aux fréquences les plus basses correspondant au comportement non-terminal et pseudo-solide des nanocomposites ternaires PCL/OMMT/Gr. Ce résultat peut être dû à la formation d'un réseau 3D et un niveau de dispersion très élevé des mélanges OMMT/Gr dans la matrice. Dans la littérature, des explications similaires ont été données pour des comportements viscoélastiques dynamiques semblables à ceux rencontrés dans le cas des matériaux hybrides PCL/C30B/Gr et PCL/C15A/Gr [13-15,19].

Il peut être remarqué que l'augmentation du module de stockage est beaucoup plus prononcée pour le nanocomposite obtenu avec le mélange C15A/Gr, indiquant que le niveau de dispersion est meilleur dans ce système. Cet état de fait est probablement lié à la structure du surfactant localisé dans les galeries des argiles et à la présence de fonctions époxy dans le graphène utilisé.

La dépendance du module visqueux (G'') de la fréquence pour la matrice PCL et ses différents nanocomposites binaires et ternaires est présentée sur la **Figure IV-5**.

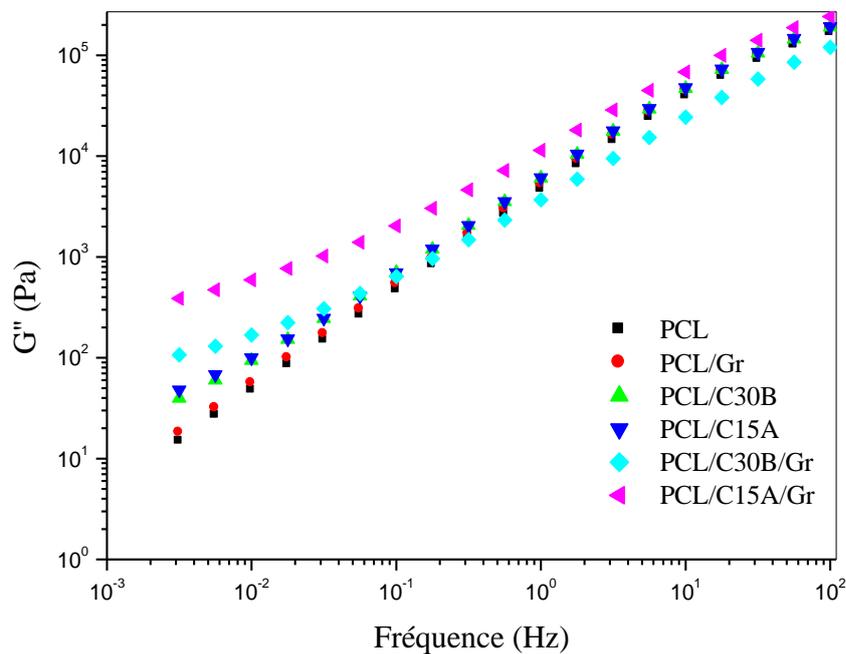


Figure IV-5: Evolution du module visqueux de la PCL et des matériaux hybrides en fonction de la fréquence.

Le module G'' de la PCL pure augmente avec la fréquence et varie linéairement avec elle dans la région terminale. L'évolution du module de perte est similaire à celle du module de stockage G' , qui est affectée par le niveau de distribution des différentes nanocharges au sein de la matrice PCL. Dans le cas du mélange PCL/Gr, un comportement viscoélastique similaire à la matrice vierge a été retrouvé.

L'incorporation de 3% en masse des argiles organophiles (C15A et C30B) offre un certain renforcement à la PCL qui se traduit par l'augmentation de G'' dans le domaine des basses fréquences. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature pour les

systèmes nanocomposites à base de la PCL renforcés avec de la C15A [7] et de la C30B [8].

L'accroissement du module G'' est plus significatif dans les nanocomposites ternaires PCL/OMMT/Gr suggérant l'existence d'une très forte synergie entre les nanocharges et un niveau de dispersion élevé des mélanges OMMT/Gr dans la matrice biodégradable PCL. Toutefois, les augmentations obtenues du module G'' dans la région terminale sont faibles comparées à celles observées pour le module G' . Cette observation peut être expliquée en considérant que la structure de ces nanocomposites se reflète de manière plus sensible par le module élastique que par le module visqueux [20,21].

La formation d'un réseau percolant de charges dans les nanocomposites (transition liquide-solide) peut être mise en évidence par le tracé de la variation de la composante élastique G' en fonction de la composante visqueuse G'' appelé communément diagramme Cole-Cole modifié [7,8]. Les résultats de la représentation Cole-Cole modifiée sont illustrés sur la **Figure IV-6**, afin d'examiner les changements structuraux dans tous les matériaux préparés à une température constante (120°C).

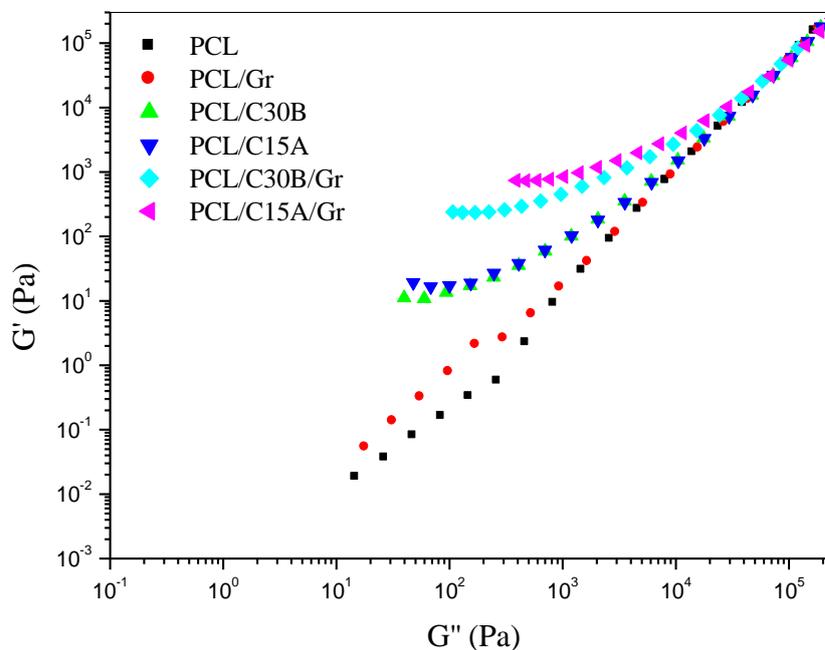


Figure IV-6: Représentation Cole-Cole pour la matrice PCL et ses différents nanocomposites.

La matrice PCL et le mélange binaire PCL/Gr donnent une variation approximativement linéaire du module de stockage en fonction du module de perte, ce qui indique l'absence de réseaux percolants dans le composite binaire obtenu avec le graphène fonctionnalisé époxy.

Cependant, une déviation à la linéarité est retrouvée pour les mélanges PCL/OMMT dans les basses fréquences, attribué à la formation de réseaux percolants des nanofeuillets d'argiles dans la matrice biodégradable PCL [7].

Dans les nanocomposites ternaires obtenus avec les mélanges OMMT/Gr, la déviation est beaucoup plus marquée traduisant la formation de systèmes percolants. Ces résultats corroborent les différents paramètres viscoélastiques déjà discutés illustrant l'existence de synergie entre les montmorillonites organophiles et le graphène fonctionnalisé époxy.

L'évolution du facteur de renforcement en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites est donnée sur la **Figure IV-7**. Il peut être remarqué que le renforcement des nanofeuillets de graphène est presque négligeable sur tout le domaine de fréquence, traduisant la mauvaise dispersion et l'agrégation du graphène dans la matrice PCL. Par ailleurs, la bonne distribution des argiles organophiles (C15A et C30B) contribue considérablement au renforcement de la matrice PCL.

Pour les nanocomposites ternaires PCL/OMMT/Gr, des améliorations significatives sur les valeurs du facteur de renforcement par rapport à celles des mélanges binaires PCL/Gr, PCL/C30B et PCL/C15A ont été obtenues. Ce résultat peut être expliqué par le niveau élevé de la dispersion des feuillets des Cloisite® et de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice conduisant à la formation de structures intercalées et/ou exfoliées.

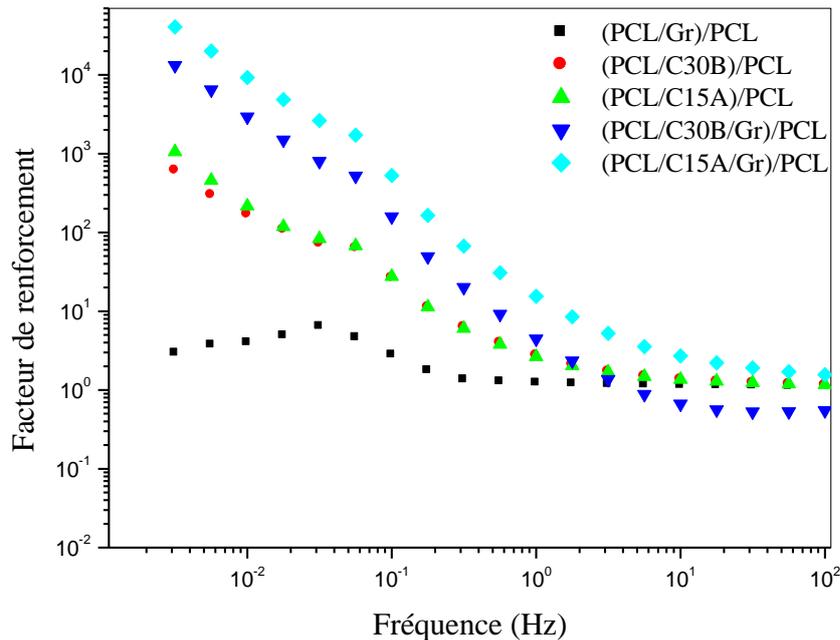


Figure IV-7: Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites.

IV.3/ Propriétés barrières aux vapeurs d'eau des nanocomposites à matrice PCL

La préparation de matériaux à base de polymères contenant des renforts de taille nanométrique tels que les montmorillonites et le graphène réduit considérablement la perméabilité de la matrice vis-à-vis les molécules gazeuses. En effet, l'un des paramètres clef de cette diminution est l'état de dispersion de la nanocharge qui affecte la tortuosité de la matrice.

Les coefficients de perméabilité aux vapeurs d'eau de la matrice biodégradable PCL et ceux des différents nanocomposites sont rapportés dans le **tableau IV-2**.

La matrice PCL pure est caractérisée par un coefficient de PVE de $2,38.10^{-11}$ (g/m.s.Pa).

La présence des différents renforts au sein de la matrice PCL affecte différemment la perméabilité de la matrice vis-à-vis les vapeurs d'eau. Dans le cas du mélange PCL/Gr, la valeur du coefficient de perméabilité reste pratiquement égale à celle de la matrice non chargée. Cet état de fait indique que le graphène fonctionnalisé époxy n'affecte pas la

tortuosité de la matrice, due à sa mauvaise dispersion et corrobore les résultats de rhéologie.

Tableau IV-2: Effet des nanocharges et de leurs mélanges sur la perméabilité aux vapeurs d'eau de la matrice PCL

Matériaux	PVE.10 ⁻¹¹ (g/m.s.Pa)	
	0 % Gr	3 % Gr
PCL	2,38 ± 0,02	2,36 ± 0,03
PCL/Cloisite®15A	2,02 ± 0,01	1,55 ± 0,04
PCL/Cloisite®30B	2,16 ± 0,03	1,9 ± 0,01

Il est bien connu que la diffusion des vapeurs d'eau dans les matrices polymères peut considérablement être diminuée en raison de l'augmentation du chemin de diffusion au sein des matériaux nanocomposites polymère/OMMT [22-26].

Les résultats résumés sur le **tableau IV-2** montrent clairement que la perméabilité de la matrice biodégradable PCL aux vapeurs d'eau diminue en présence des argiles organophiles. Il peut être observé l'existence d'une certaine différence entre les deux nanocomposites PCL/OMMT. En effet, l'addition de la C15A donne un meilleur résultat que la C30B. Une tendance similaire a été obtenue par **Luduena et al.** [12] en utilisant les Cloisite® C20A et C30B comme renforts dans la préparation des mélanges binaires PCL/OMMT. Les propriétés barrières ont été optimisées avec l'argile apolaire C20A ayant un surfactant semblable à celui de la C15A et différenciée par l'espace interfoliaire initiale.

L'association du graphène fonctionnalisé époxy aux argiles commerciales a provoqué une diminution significative de la PVE de la matrice PCL. Ce résultat peut être dû à l'existence d'un chemin de diffusion plus long pour les vapeurs d'eau dans la matrice, en raison de la bonne distribution et de co-dispersion de ces nanocharges. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les tests rhéologiques, où des valeurs élevées de module de stockage, module de perte et de viscosité complexe ont été retrouvées pour ces mélanges ternaires.

IV.4/ Stabilité thermique des nanocomposites à matrice PCL

L'étude de la stabilité thermique de la matrice PCL pure et ses mélanges binaires et ternaires a été faite par l'analyse thermogravimétrique sous une atmosphère inerte contenant de l'azote (N₂) et dans l'intervalle des températures allant de l'ambiante à 650°C.

Les courbes ATG et DTG des mélanges binaires et ternaires en fonction de la température sont présentées sur la **Figure IV-8**. La matrice PCL se décompose en une seule étape caractérisée par une température de début de dégradation de 362°C. Ce début de décomposition est défini pour 5% de perte de masse pour chaque matériau considéré. En effet, l'obtention d'un pic unique sur le thermogramme DTG aux alentours de 411°C pour la PCL, montre bien que la dégradation thermique de ce polymère biodégradable s'effectue en un processus à une seule étape [27].

La dégradation des mélanges nanocomposites binaires et ternaires a lieu selon un processus en une seule étape (**Figure IV-8b**), similaire à celle de la matrice PCL vierge.

Les nanofeuillets de graphène offrent une meilleure stabilité thermique à la matrice PCL, où la température de début de dégradation est décalée vers les valeurs les plus élevées. En effet, tous les paramètres thermogravimétriques présentés dans le **tableau IV-3** montrent une nette amélioration de la tenue thermique de la PCL en présence du graphène malgré sa mauvaise dispersion à l'état fondu dans la matrice PCL.

De tels résultats peuvent être dus aux propriétés intrinsèques du graphène qui contribuent à l'amélioration des propriétés thermiques des matrices polymères. Il est bien connu dans la littérature que les nanocharges de type graphène agissent comme des inhibiteurs de dégradation pour les matrices biodégradables [28-33].

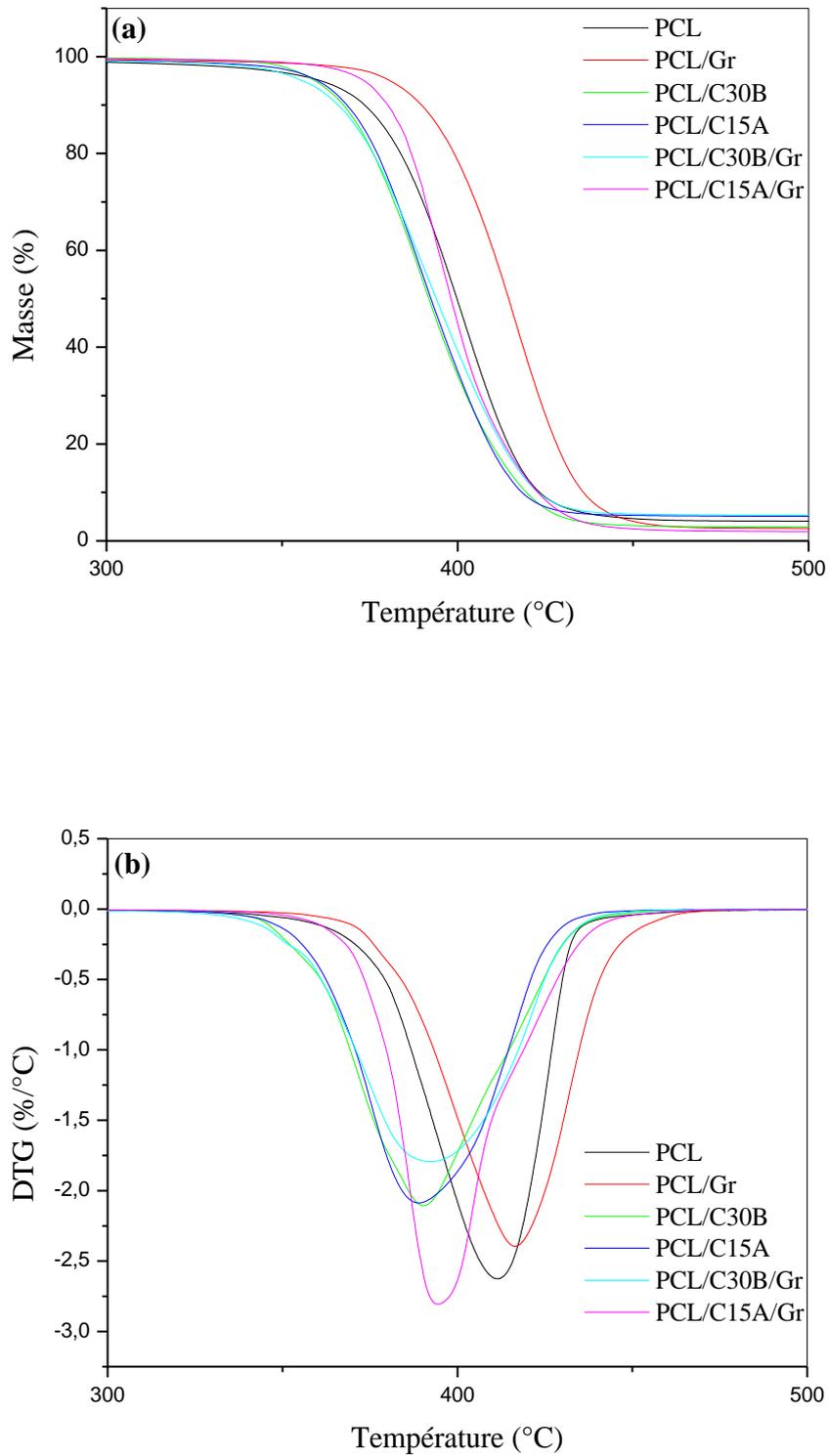


Figure IV-8: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) pour la matrice PCL et ses mélanges binaires et ternaires.

Tableau IV- 3: Paramètres thermiques déterminés sur les courbes ATG et DTG

Matériaux	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
PCL	362	372	399
PCL/Gr	380	391	414
PCL/C30B	359	367	392
PCL/C15A	360	368	392
PCL/C30B/Gr	354	365	394
PCL/C15A/Gr	375	382	397

L'incorporation de 3% en masse des argiles n'affecte pas le comportement thermique de la matrice. En effet, une légère diminution de la température de décomposition a été observée pour les mélanges PCL/OMMT comparée à celle de la matrice vierge. Cette instabilité peut être expliquée par l'effet catalytique provoquée par la dégradation des ions modifiants localisés dans l'espace interfoliaire des deux argiles. La dégradation des mélanges PCL/OMMT est accentuée aux températures élevées ce qui confirme l'hypothèse que les argiles agissent comme catalyseurs de dégradation. Des explications similaires ont été données par **Labidi et al.** [9] pour les nanocomposites binaires PCL/C30B.

L'effet des mélanges de charges OMMT/Gr sur le comportement thermique de la matrice dépend de la nature de l'argile. Dans le cas du nanocomposite PCL/C30B/Gr, la température de début de décomposition de la PCL est diminuée d'environ 8°C. Ce résultat peut être dû à l'instabilité du surfactant de l'argile qui catalyse la dégradation de la matrice.

Cependant, l'association de l'argile apolaire C15A au graphène a engendré une amélioration de la tenue thermique de la matrice, où une augmentation d'environ 13°C est enregistrée sur la T_{5%}. Cela peut être expliqué par la bonne distribution du mélange C15A/Gr qui agit comme une barrière physique à la diffusion des produits volatiles dans la matrice PCL.

IV.5/ Conclusion

Dans cette partie, des mélanges binaires PCL/OMMT et PCL/Gr et ternaires PCL/OMMT/Gr ont été préparés à l'état fondu puis caractérisés.

La stratégie présentée dans ce travail permet de faciliter la dispersion du graphène à l'état fondu dans la PCL en l'associant aux renforts argileux.

Les propriétés rhéologiques ont montré que les mélanges ternaires PCL/OMMT/Gr présentent un comportement viscoélastique pseudo-solide traduisant la formation de réseaux tridimensionnels et la bonne distribution des renforts dans la matrice.

L'incorporation des différentes nanocharge dans la matrice biodégradable PCL a sensiblement amélioré sa perméabilité à la vapeur d'eau. Cette propriété est sensiblement liée à la dispersion où un meilleur effet barrière est enregistré dans le cas des couples des nanocharges OMMT/Gr.

La tenue thermique de la matrice PCL est affectée en présence des argiles et/ou graphène fonctionnalisés époxy donnant lieu à des matériaux plus stables thermiquement.

La présence de synergie entre le graphène et les argiles, nous laisse supposer que les nanocomposites ternaires PCL/OMMT/Gr vont permettre d'élargir le domaine d'application de la PCL grâce aux propriétés additionnelles qu'ils renferment.

Références Bibliographiques

- [1] Narimissa, E., Gupta, R., Kao, N., Choi, H., Jollands, M., Bhattacharya, S., 2014. Melt Rheological Investigation of Polylactide-Nanographite Platelets Biopolymer Composites. *Polym. Eng. Sci.* 5, 175-188.
- [2] Rinawa, K., Maiti, S., Sonnier, R., Lopez Cuesta, J-M., 2015. Dynamic rheological studies and applicability of time-temperature superposition principle for PA12/SEBS-g-MA blends. *Polym. Bull.* 72, 3305-3324.
- [3] Vargas, A. F., Orozco, V. H., Rault, F., Giraud, S., Devaux, E., López, B. L. 2010. Influence of fibre-like nanofillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn. *Compos. Part A-Apl. S.* 41, 1797-1806.
- [4] Payne, A. R., 1962. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. part I. *J. Appl. Pol. Sci.* 6, 57-63.
- [5] Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., Besco, S., 2006. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polym. Deg. Stab.* 91, 672-680.
- [6] Vladkov, M., Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2007.
- [7] Janigova, I., Lednický, F., Moskova, D. J., Chodak, I., 2011. Nanocomposites with biodegradable poly (ϵ -caprolactone) matrix. *Macromol. Symp.* 301, 1-8.
- [8] Yingwei, D., Iannace, S., Di Maio, E., Nicolais, L., 2003. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 41, 670-678.
- [9] Labidi, S., Azema, N., Perrin, D., Cuesta, J.M.L., 2010. Organo-modified montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 382-388.

- [10] Du, F., Scogna, R. C., Zhou, W., Brand, S., Fischer, J. E., Winey, K. I., 2004. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* 37, 9048-9055.
- [11] P. Pötschke, M. A. Goad, I. Alig, Dudkin, S., Lellinger, D., 2004. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer* 45, 8863-8870.
- [12] Ludueña, L. N., Vazquez, A., Alvarez, V. A., 2013. 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.* 5, 2648–2657.
- [12] Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., 2013. Effect of polymer matrix/montmorillonite compatibility on morphology and melt rheology of polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 3876-3884.
- [13] Bouakaz, B.S, Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77.
- [14] Issaadi, K., Habi, A., Grohens, Y., Pillin, I., 2015. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl. Clay. Sci.* 107, 62-69.
- [15] Fu, Y., Liu, L., Zhang, J., Hiscox, W., 2014. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites. *Polymer* 55, 6381-6389.
- [16] Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Manafi, M., Ehsaninamin, P., 2015. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly (lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polym. Bull.* 72, 1095-1112.
- [17] Wang, Y., Lin, C-S., 2014. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J. Polym. Res.* 21, 334-347.

- [18] Zhang, L., Li, Y., Wang, H., Qiao, Y., Chen, J., Cao, S., 2015. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem. Eng. J.* 264, 538-546.
- [19] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [20] Pötschke, P., Fornes, T. D., Paul, D. R., 2002. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer* 43, 3247-3255.
- [21] Sung, Y.T., Han, M.S., Song, K.H., Jung, J.W., Lee, H.S., Kum, C.K., Joo, J., Kim, W.N., 2006. Rheological and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer* 47, 4434-4439.
- [22] Rhim, J. W., 2007. Potential use of biopolymer-based nanocomposite films in food packaging applications *Food. Sci. Biotechnol.* 16, 691-709.
- [23] Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., Ng, P. K. W., 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food. Chem.* 54, 5814-5822.
- [24] Park, H. M., Lee, W. K., Park, C. Y., Cho, W. J., Ha, C. S., 2003. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *J. Mat. Sci.* 38, 909-915.
- [25] Bharadwaj, R. K., 2001. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules.* 34, 9189-9192.
- [26] Zenkiewicz, M., Richert, J., 2008. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. *Polym. Test.* 27, 835-840.
- [27] Sivalingam, G., Madras, G., 2004. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(ϵ -caprolactone), poly(d, l-lactide), poly(glycolide) *Polym. Degrad. Stab.* 84, 393-398.

- [28] Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834-3839.
- [29] Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., Wang, Y., 2015. The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors. *Carbon* 95, 1039-1050.
- [30] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Loo, Y., 2014. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly(lactic acid) nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 3, 1551-1559.
- [31] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., Loo, Y., 2014. Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): A Comparative study. *Polymers* 6, 2232-2246.
- [32] Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., Wang, Y., 2015. The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors. *Carbon* 95, 1039-1050.
- [33] Wang, G-S., Wei, Z-Y., Sang, Lin., Chen, G-Y., Zhang, W-X., Dong, X-F., Qi, M., 2013. morphology, crystallization and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide nanocomposites. *Chin. J. Polym. Sci.* 31, 1148-1160.

Chapitre V

Nanocomposites PLA/PCL/Cloisite[®]/Graphène: une nouvelle stratégie pour améliorer la miscibilité et les propriétés fonctionnelles du mélange immiscible PLA/PCL

Chapitre V

Nanocomposites PLA/PCL/Cloisite®/Graphène: une nouvelle stratégie pour améliorer la miscibilité et les propriétés fonctionnelles du mélange immiscible PLA/PCL

V.1/ Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du mélange immiscible PLA/PCL de composition 70/30 (% en masse) en présence de différents types de nanocharges. En effet, deux types de montmorillonite organiquement modifiée (OMMT) ayant des polarités différentes (C15A et C30B) et le graphène fonctionnalisé époxy (Gr) ont été utilisés pour préparer à l'état fondu des composites ternaires PLA/PCL/nanocharges dans un premier temps, et des composites quaternaires à matrice PLA/PCL contenant les mélanges de charges OMMT/Gr dans un deuxième temps.

Des tests rhéologiques, des caractérisations morphologiques, thermiques et barrières ont été utilisés pour discuter l'état de dispersion des nanocharges et leurs mélanges dans la matrice PLA/PCL d'une part, et pour comprendre l'effet des mélanges OMMT/Gr sur les différentes propriétés étudiées d'autre part.

V.2/ Etude du comportement rhéologique du mélange biodégradable PLA/PCL et ses différents nanocomposites ternaires et quaternaires

Le suivi des paramètres rhéologiques (module de conservation (G'), module de perte (G'') et viscosité complexe (η^*)) mesurés à 180°C contribue à la compréhension de la relation structure-propriétés gouvernée par le niveau de dispersion des nanocharges dans un nanocomposite donné.

La **Figure V-1** illustre l'évolution du module de stockage des différents matériaux préparés en fonction de la fréquence dans le domaine 0,001-100 Hz. Le mélange PLA/PCL montre clairement un comportement rhéologique pseudo-liquide similaire à celui observé dans le cas de l'homopolymère PLA caractérisé dans les mêmes conditions

[1]. En effet, le module de conservation (G') de la matrice PLA/PCL suit l'augmentation de la fréquence et varie avec le carré de la fréquence dans le domaine des basses fréquences de l'étude [2]. Une telle évolution de G' est généralement obtenue dans le cas de tous les matériaux polymères.

Cependant, il peut être observé une légère augmentation du module d'élasticité, qui est un peu plus prononcée dans le domaine des basses fréquences, tel que rapporté dans la littérature pour ce mélange et plusieurs autres types de mélanges de polymères [3-6]. Ce résultat est généralement attribué à la phase dispersée formée par la phase PCL, conduisant à un processus de relaxation plus long des chaînes macromoléculaires du polymère [3].

L'incorporation à l'état fondu de 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy au sein de la matrice PLA/PCL induit une certaine modification dans la valeur du module G' . En effet, une légère augmentation de G' est observée en présence des particules de graphène sur toute la gamme de fréquence, tout en sauvegardant le caractère viscoélastique pseudo-liquide de la matrice PLA/PCL. L'absence d'un plateau secondaire dans le domaine des basses fréquences est une indication de la mauvaise dispersion des nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy dans le mélange PLA/PCL. De nombreux auteurs ont essayé d'améliorer la dispersabilité des nanocharges de types graphène dans les matrices biodégradables en apportant des modifications chimiques afin de fonctionnaliser ce renfort [7-10].

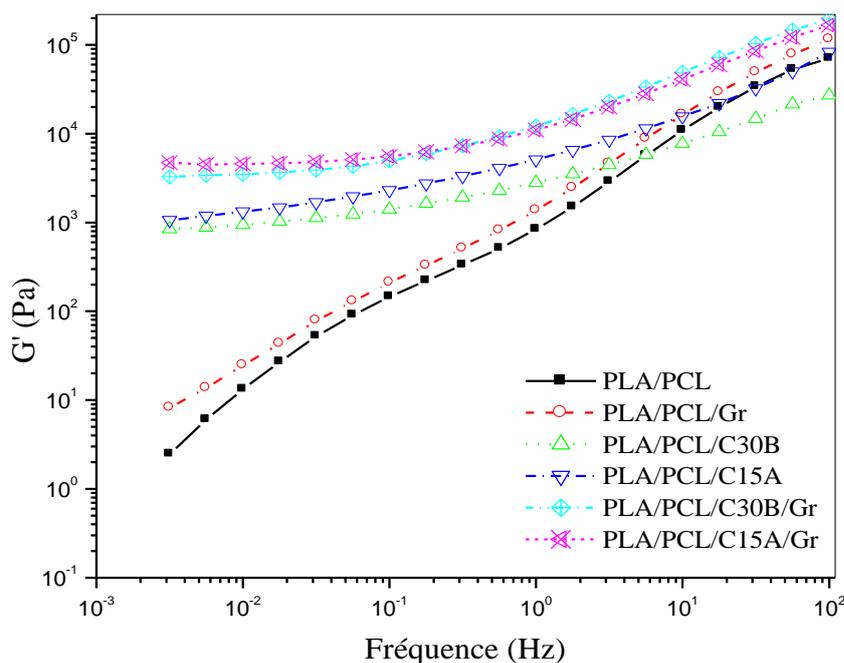


Figure V-1: Evolution du module de stockage G' en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.

Les résultats des mesures rhéologiques des mélanges ternaires préparés avec les argiles commerciales (C15A et 30B) montrent un comportement viscoélastique différent de celui de la matrice PLA/PCL et du mélange ternaire PLA/PCL/Gr. En effet, une amélioration considérable du module G' dans la partie terminale est enregistrée sur les courbes correspondant aux mélanges PLA/PCL/C15A et PLA/PCL/C30B.

De plus, il est à noter que le module de conservation est indépendant de la fréquence pour les matériaux PLA/PCL/OMMT et qu'un plateau secondaire apparaît dans la région terminale, assignés à un passage du comportement pseudo-liquide vers un comportement viscoélastique pseudo-solide. Ce dernier est généralement obtenu dans le cas de la bonne dispersion des renforts introduits (Cloisite® et/ou graphène) dans les matrices polymères conduisant à la formation de nanocomposites intercalés et/ou exfoliés [1,11,12].

Des résultats similaires ont été déjà rapportés par **Sabet et Ketbab** [12] pour le mélange PLA/PCL ayant une composition massique de 80/20 et renforcé par une argile polaire organiquement modifiée (DK2). Les auteurs ont attribué le comportement pseudo-

solide des mélanges renforcés par l'argile DK2 à la formation de systèmes percolés induits par les couches minérales de l'argile.

Par ailleurs, les valeurs de G' aux basses fréquences du nanocomposite PLA/PCL/C15A sont supérieures à celles du mélange PLA/PCL/C30B traduisant une meilleure dispersion de la C15A dans la matrice PLA/PCL.

Récemment, il a été montré par des caractérisations rhéologiques que les Cloisite® commerciales ayant un surfactant apolaire (cas de la Cloisite®15A et de la Cloisite®20A) donnent un meilleur degré de renforcement que la Cloisite®30B dans les matrices PLA et PLA greffé par l'anhydride maléique (PLAgMA). En effet, le comportement rhéologique pseudo-solide du nanocomposite binaire PLA/Cloisite®15A et l'obtention d'un module de stockage supérieur à celui du mélange préparé avec la Cloisite®30B ont été attribués à une meilleure répartition des couches d'argiles minérales apolaires dans la matrice PLA [1,11].

Les interactions entre les surfactants des argiles et les fonctions carbonyles existantes dans les chaînes principales du PLA et de la PCL peuvent expliquer les différences enregistrées entre les systèmes hybrides obtenus avec la C15A et la C30B. Les interactions attractives ayant lieu entre les groupements hydroxyles de la C30B et les fonctions carbonyles de la matrice PLA/PCL vont permettre dans un premier temps aux chaînes macromoléculaires de s'insérer entre les feuillets de la C30B provoquant l'augmentation de la distance interfoliaire. Une fois que les chaînes macromoléculaires ont occupé l'espace interlamellaire de l'argile, les interactions attractives sont de plus en plus faibles et limitent l'insertion d'autres chaînes dans l'espace interfoliaire. Dans ce cas, des nanocomposites intercalés sont formés. Dans le cas des mélanges contenant la C15A, l'insertion des chaînes macromoléculaires est essentiellement due au fait que l'espace interfoliaire ($d_0 = 31,5\text{\AA}$) de la C15A est plus grand que celui de la C30B ($d_0 = 18,5\text{\AA}$). Au fur et à mesure que les chaînes s'insèrent dans l'espace interfoliaire, la distance entre les feuillets augmente du fait des interactions répulsives entre les groupements apolaires du surfactant de la C15A et les groupements carbonyles contenus dans la matrice PLA/PCL. Dans ce cas, des nanocomposites intercalés et exfoliés sont obtenus. **Ludueno et al.** [13] ont montré que l'insertion des chaînes macromoléculaires dans les galeries d'une argile dépend de l'hydrophobicité/hydrophilicité du système et de la distance interfoliaire initiale de l'argile.

Issaadi et al. [11] ont étudié l'effet de la polarité du surfactant de deux Cloisite® (Cloisite®20A et Cloisite®30B) sur leur dispersion dans les matrices PLA, PLAgMA et PLA/PLAgMA. Les auteurs ont montré, par plusieurs techniques de caractérisation incluant la rhéologie, que la Cloisite® apolaire C20A est mieux dispersée que la Cloisite® polaire C30B et ont attribué ce résultat au phénomène de pelage qui se produit après la diffusion des chaînes macromoléculaires du PLA dans l'espace interfoliaire de la Cloisite®20A.

L'utilisation des mélanges de charges constitués de Cloisite® et de graphène fonctionnalisés époxy a induit des changements significatifs sur les valeurs du module de stockage G' dans le domaine des basses fréquences. En effet, sur tout le domaine de fréquences, des valeurs plus élevées que celles de la matrice PLA/PCL et des nanocomposites ternaires ont été obtenues pour les deux nanocomposites quaternaires à base de PLA/PCL renforcés par les mélanges de nanocharges OMMT/Gr (**Figure V-1**).

Par ailleurs, une diminution progressive de la pente donnant lieu à la formation d'un plateau secondaire est observée aux fréquences les plus basses correspondant au comportement non-terminal et pseudo-solide des deux différents types de matériaux PLA/PCL/OMMT/Gr. Ce résultat observé dans la région terminale peut être dû à la formation d'un réseau tridimensionnel (3D) et un niveau de dispersion très élevé des mélanges OMMT/Gr dans la matrice PLA/PCL.

Dans la littérature, des explications similaires ont été données pour des comportements rhéologiques en mode dynamique semblables à ceux rencontrés dans le cas des nanocomposites quaternaires PLA/PCL/C15A/Gr et PLA/PCL/C30B/Gr [1,7,11,12].

Le type de l'alkyl ammonium localisé dans l'espace interlamellaire des deux Cloisite® affecte les propriétés viscoélastiques des mélanges quaternaires. Il peut être remarqué que l'augmentation du module de stockage est beaucoup plus prononcée pour le nanocomposite contenant le mélange C15A/Gr, indiquant que le niveau de dispersion est meilleur dans le cas du système quaternaire PLA/PCL/C15A/Gr.

En se basant sur la structure chimique du surfactant et la présence de fonctions époxy dans le graphène utilisé, l'obtention d'un module G' plus élevé dans le cas du nanocomposite PLA/PCL/C15A/Gr peut être attribué aux interactions répulsives entre l'ion modifiant apolaire de la C15A et les groupements époxy du graphène. Ce

phénomène a été observé dans le cas des mélanges ternaires PLA/OMMT/Gr préparés à l'état fondu [1].

La variation du module de perte (G'') en fonction de la fréquence du mélange immiscible PLA/PCL et de ses différents nanocomposites ternaires et quaternaires préparés avec le graphène fonctionnalisé époxy et/ou Cloisite® est illustrée sur la **Figure V-2**.

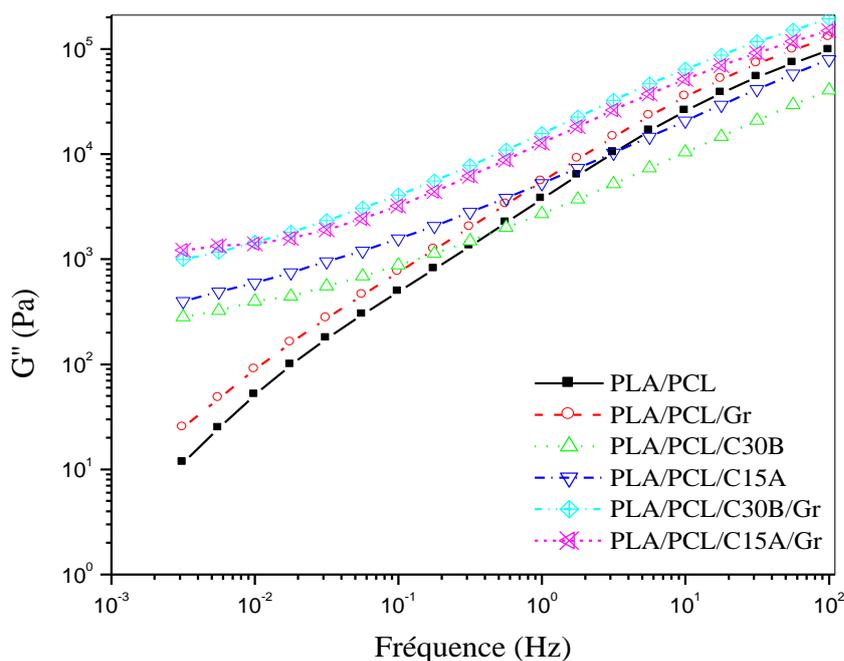


Figure V-2: Evolution du module de perte G'' en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.

Le module G'' de la matrice PLA/PCL vierge augmente avec l'augmentation de la fréquence et varie linéairement avec elle dans la région terminale.

L'ajout de 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy au mélange PLA/PCL donne pratiquement un matériau ayant le même comportement rhéologique concernant la partie visqueuse. Cependant, une légère amélioration de G'' peut être constatée qui est due probablement au renforcement provoqué par la présence de particules rigides dans la matrice polymère.

Dans le cas des mélanges ternaires obtenus avec les argiles commerciales (C15A et C30B), l'allure des courbes est différente dans le domaine des basses fréquences. En

effet, le degré de renforcement se trouve remarquablement élevé par rapport à la matrice dans les deux types de nanocomposites ternaires PLA/PCL/OMMT contrairement aux résultats obtenus pour le mélange PLA/PCL/Gr. Cette différence peut être due au niveau de distribution élevé des renforts de type OMMT dans la matrice PLA/PCL.

La variation du module de perte G'' est similaire à celle du module de stockage G' , qui est affectée par l'état de dispersion des nanocharges incorporées dans la matrice biodégradable PLA/PCL. De meilleures propriétés rhéologiques ont été obtenues pour les matériaux quaternaires PLA/PCL/OMMT/Gr par rapport à la matrice de base et aux nanocomposites ternaires, ce qui suggère l'existence d'une très forte synergie et un niveau de distribution élevé des mélanges OMMT/Gr dans la matrice PLA/PCL.

Un autre paramètre important à examiner est la viscosité car elle détermine le comportement rhéologique des polymères lors de leur mise en œuvre.

La **Figure V-3** représente la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL ainsi que pour les différents nanocomposites ternaires et quaternaires.

Le mélange vierge montre bien un comportement purement Newtonien, caractérisé par l'apparition d'un palier dans la région terminale et suivi par un comportement rhéofluidifiant aux fréquences les plus élevées. Cette tendance représente un comportement typique des matériaux polymères.

Dans le cas du mélange PLA/PCL/Gr, une légère augmentation de la viscosité complexe de la matrice sur toute la gamme des fréquences est enregistrée. Cependant, ce mélange ne montre aucune différence de comportement rhéologique par rapport à la matrice PLA/PCL. Cet état de fait peut être relié à la mauvaise dispersion des particules de graphène fonctionnalisés époxy.

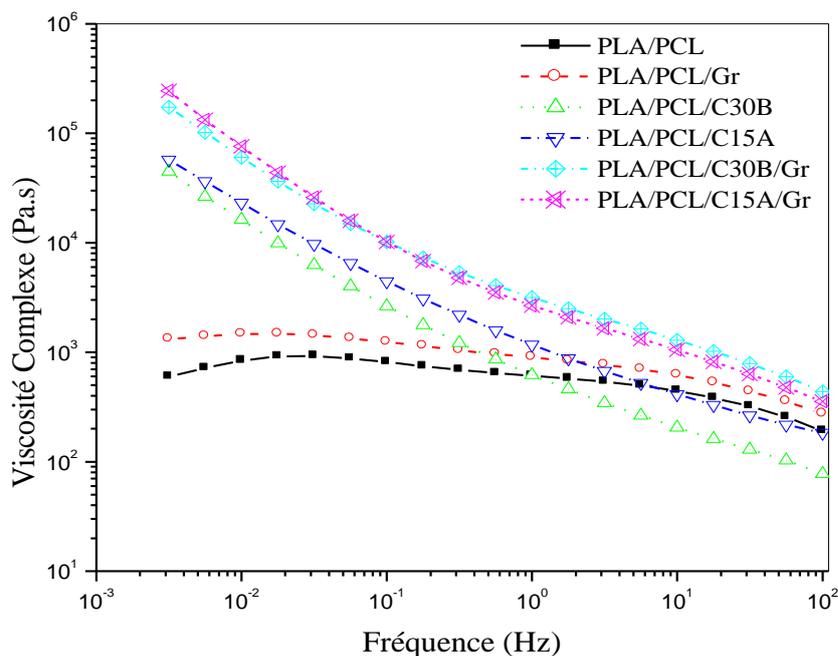


Figure V-3: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.

Contrairement au premier mélange ternaire PLA/PCL/Gr et à la matrice PLA/PCL vierge, un comportement différent est observé dans le cas des nanocomposites PLA/PCL/Cloisite®. En effet, une nette amélioration de la valeur de la viscosité complexe de la matrice PLA/PCL est obtenue après l'introduction de 3% en masse des argiles organophiles (C15A et C30B). Aux basses fréquences, l'absence du palier Newtonien qui est remplacé par une montée rapide dans les valeurs de la viscosité complexe indique un comportement pseudo-solide de ces matériaux [14].

L'association de chacune des argiles organophiles (C30B et C15A) avec le graphène fonctionnalisé époxy affecte de manière significative la viscosité complexe du mélange immiscible PLA/PCL dans le domaine des fréquences comprises entre 0,001 et 100Hz (**Figure V-3**). Il est bien connu que la présence de fortes interactions entre les composants d'un mélange, telles que les interactions charge-polymère et les interactions charge-charge conduit de façon évidente à une augmentation des valeurs de la viscosité complexe, notamment au niveau de la région terminale.

Aux basses fréquences, les nanocomposites quaternaires donnent lieu à une amélioration de la viscosité par rapport aux mélanges ternaires, attribuée à l'augmentation de la surface spécifique des deux nanocharges lorsqu'elles sont incorporées simultanément sous forme de mélanges (OMMT/Gr) dans la matrice biodégradable PLA/PCL.

En effet, meilleur est l'état de dispersion des renforts dans la matrice polymère, plus grande sera la surface de contact à l'interface entre les composants du mélange. Ainsi, nous obtenons une fraction plus élevée de chaînes macromoléculaires en interaction avec les nanocharges, en augmentant leur volume hydrodynamique. Les chaînes polymères confinées par ces nanocharges peuvent à leur tour présenter une restriction de leur mobilité [1,15].

Afin d'expliquer les différences enregistrées dans le comportement rhéologique observé sur les courbes reliant le module élastique G' , le module visqueux G'' et la viscosité complexe η^* à la fréquence, le coefficient de fluidisation par cisaillement n a été évalué.

Le **tableau V-1** illustre la valeur du paramètre de fluidisation par cisaillement de tous les mélanges étudiés. Le mélange PLA/PCL vierge et son nanocomposite ternaire obtenu avec l'incorporation de 3% en masse de graphène donnent un coefficient « n » nul, indiquant un comportement Newtonien de ces deux mélanges.

Les deux autres nanocomposites ternaires renforcés par les argiles montrent des coefficients positifs de 0,74 et 0,82 respectivement pour les systèmes PLA/PCL/C30B et PLA/PCL/C15A. Ce résultat peut être assigné à une meilleure compatibilité entre les argiles et les deux polymères contrairement aux nanoparticules de type graphène.

L'association des Cloisite® au graphène pour la préparation des systèmes quaternaires donne des valeurs supérieures à celles des mélanges ternaires. D'après ces valeurs, il peut être conclu qu'une meilleure compatibilité et une dispersion additionnelle des deux nanocharges sont obtenues grâce à leur association (OMMT/Gr) pour la préparation des nanocomposites. Il est à noter aussi que la combinaison de la Cloisite® apolaire C15A avec le graphène fonctionnalisé époxy donne un meilleur résultat que le mélange Cloisite®30B/graphène. **Zhu et al.** [16] ont expliqué les valeurs élevées du coefficient n pour les systèmes polypropylène/argile (PP/OMMT) par la présence de fortes interactions entre les nanofeuillets de l'argile organophile et les chaînes

macromoléculaires de la matrice d'une part et par la bonne distribution du renfort argileux incorporé dans la matrice PP d'autre part.

Tableau V-1: Coefficient de fluidisation pour le mélange PLA/PCL et ses nanocomposites

Matériaux	Coefficient de fluidisation (n)
PLA/PCL	0
PLA/PCL/Gr	0
PLA/PCL/C30B	0,74
PLA/PCL/C15A	0,82
PLA/PCL/C30B/Gr	0,82
PLA/PCL/C15A/Gr	0,92

Afin de mettre en évidence la formation de réseaux 3D dans les nanocomposites, une autre méthode est généralement utilisée: il s'agit du tracé de la variation de la composante élastique G' en fonction de la composante visqueuse G'' appelé communément diagramme Cole-Cole modifié. Cette approche est utilisée pour la description des systèmes hétérogènes [17,18].

Les résultats de la représentation Cole-Cole modifiée sont illustrés sur la **Figure V-4**, afin d'examiner les changements structurels des matériaux. Le mélange PLA/PCL ainsi que le système PLA/PCL/Gr donnent une variation proche de la linéarité du tracé du module de stockage G' en fonction du module de perte G'' . Ce résultat démontre l'absence de réseaux percolants dans le composite ternaire obtenu avec le graphène.

Une déviation à la linéarité est retrouvée pour les mélanges PLA/PCL/OMMT confirmant l'existence de changements structurels au sein de ces matériaux. Ces derniers passent du comportement de type pseudo-liquide au comportement pseudo-solide, attribué à la formation de réseaux percolants des feuillets d'argiles dans la matrice biodégradable PLA/PCL [19]. Dans les mélanges quaternaires PLA/PCL/OMMT/Gr, la déviation est beaucoup plus marquée traduisant la formation de systèmes percolants. Ces résultats confirment bien ceux discutés ci-dessus, montrant l'intérêt d'associer les argiles OMMT avec le graphène afin d'atteindre une meilleure dispersion des différents renforts qui conduiraient à un meilleur degré de renforcement.

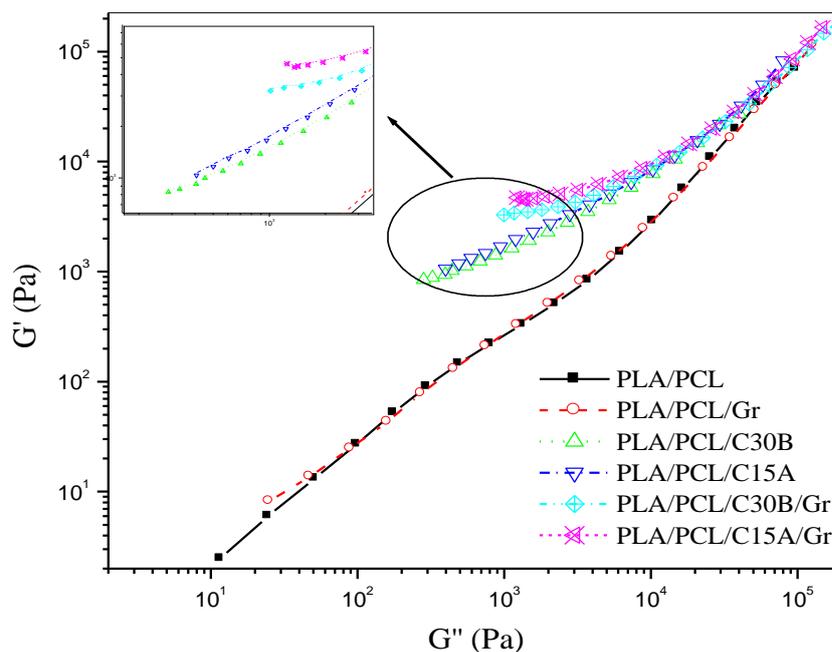


Figure V-4: Représentation Cole-Cole pour le mélange PLA/PCL et ses différents nanocomposites.

Le degré de renforcement des différents renforts en fonction de la fréquence est mis en avant grâce au calcul du facteur de renforcement. La **Figure V-5** représente l'évolution du facteur de renforcement en fonction de la fréquence pour les différents matériaux. Sur cette figure, il apparaît que le renforcement des particules de graphène est presque nul. Cela peut être dû à la mauvaise dispersion et à l'agrégation du graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PLA/PCL. Cependant, la bonne distribution des argiles (C15A et C30B) contribue au renforcement de la matrice PLA/PCL.

Les nanocomposites quaternaires PLA/PCL/C15A/Gr et PLA/PCL/C30B/Gr donnent des valeurs du facteur de renforcement très importantes par rapport à celles des matériaux ternaires PLA/PCL/Gr, PLA/PCL/C15A et PLA/PCL/C30B. Cet état de fait peut être assigné à la présence de structures exfoliées et/ou intercalées en présence des plaquettes d'argiles et de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice biodégradable PLA/PCL. Selon l'équation de **Guth** (présentée dans le Chapitre III), plus grand est le facteur de forme, plus élevé est le module d'élasticité. Dans ce cas, le facteur de forme serait plus

important lorsque l'exfoliation des nanofeuillets est atteinte, ce qui entraînerait un module de conservation supérieur, et par conséquent, un facteur de renforcement plus élevé [1,11].

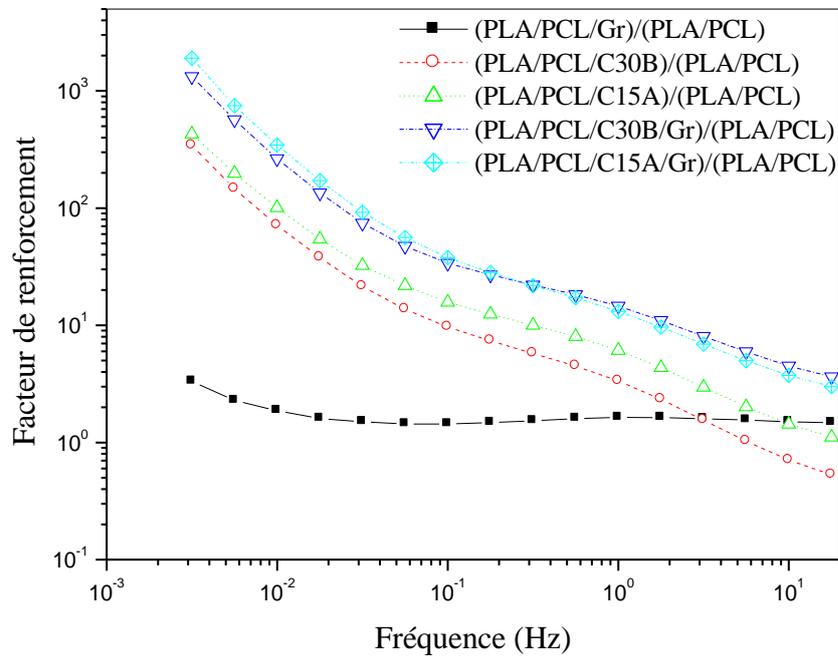


Figure V-5: Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites.

En analysant les différents résultats obtenus, il apparaît bien que l'incorporation de la PCL au sein du PLA a permis d'accroître toutes les propriétés viscoélastiques de ce dernier. En effet, les valeurs du module élastique, du module visqueux et du coefficient de fluidisation par cisaillement sont largement supérieures à celles obtenues dans le cas des nanocomposites à matrice PLA renforcée avec les deux argiles (C15A et C30B) et leurs mélanges avec le graphène fonctionnalisé époxy (OMMT/Gr), montrant ainsi l'intérêt de préparer des nanocomposites quaternaires à matrice biodégradable PLA/PCL.

V.3/ Etude de la morphologie des mélanges ternaires et quaternaires à matrice PLA/PCL

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée afin de confirmer l'état de dispersion dans la matrice PLA/PCL du graphène fonctionnalisé époxy et/ou des Cloisite®. Cette technique offre la possibilité de visualiser à l'échelle du nanomètre la distribution des feuillets et aussi d'estimer la distance qui les sépare. Les clichés MET des mélanges ternaires PLA/PCL/Gr et PLA/PCL/OMMT et des mélanges quaternaires PLA/PCL/OMMT/Gr sont présentés respectivement sur les **Figures V-6** et **V-7**.

La **Figure V-6a** représentant la micrographie du mélange PLA/PCL/Gr montre la difficulté à délaminer les nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PLA/PCL en utilisant le procédé de mélangeage en fusion. En effet, il apparaît clairement sur ce cliché que le renfort de taille nanométrique introduit forme des agrégats, qui peuvent être attribués à la présence de fortes interactions attractives entre les nanofeuillets de graphène, ce qui empêcheraient leur bonne répartition dans la matrice de base [1,20].

La micrographie du mélange ternaire obtenu avec l'argile apolaire (C15A) est donnée sur la **Figure V-6b** comme un exemple typique des mélanges PLA/PCL/OMMT. Les lignes noires désignent la section transversale des feuillets de la Cloisite®15A qui sont bien dispersés dans la matrice PLA/PCL. En effet, des structures intercalées avec la coexistence de quelques feuillets individualisés de C15A peuvent être observées sur cette image, corroborant ainsi le comportement pseudo-solide de ce nanocomposite.

Des observations similaires ont été rapportées pour le mélange PLA/PCL renforcé avec une OMMT apolaire (Cloisite®20A), comparable à la Cloisite®15A [21]. Les auteurs ont obtenu un degré élevé d'exfoliation lorsque la C20A est fonctionnalisée avec des groupements chimiques époxy. La présence de surfactants organiques dans l'espace interfoliaire des argiles est considérée généralement comme l'explication possible de la meilleure répartition de ces renforts lamellaires dans les matrices polymères.

Yu et al. [22] ont montré, en utilisant la microscopie électronique à transmission, que les deux états intercalés et exfoliés coexistaient dans le nanocomposite PLA/PCL/C30B.

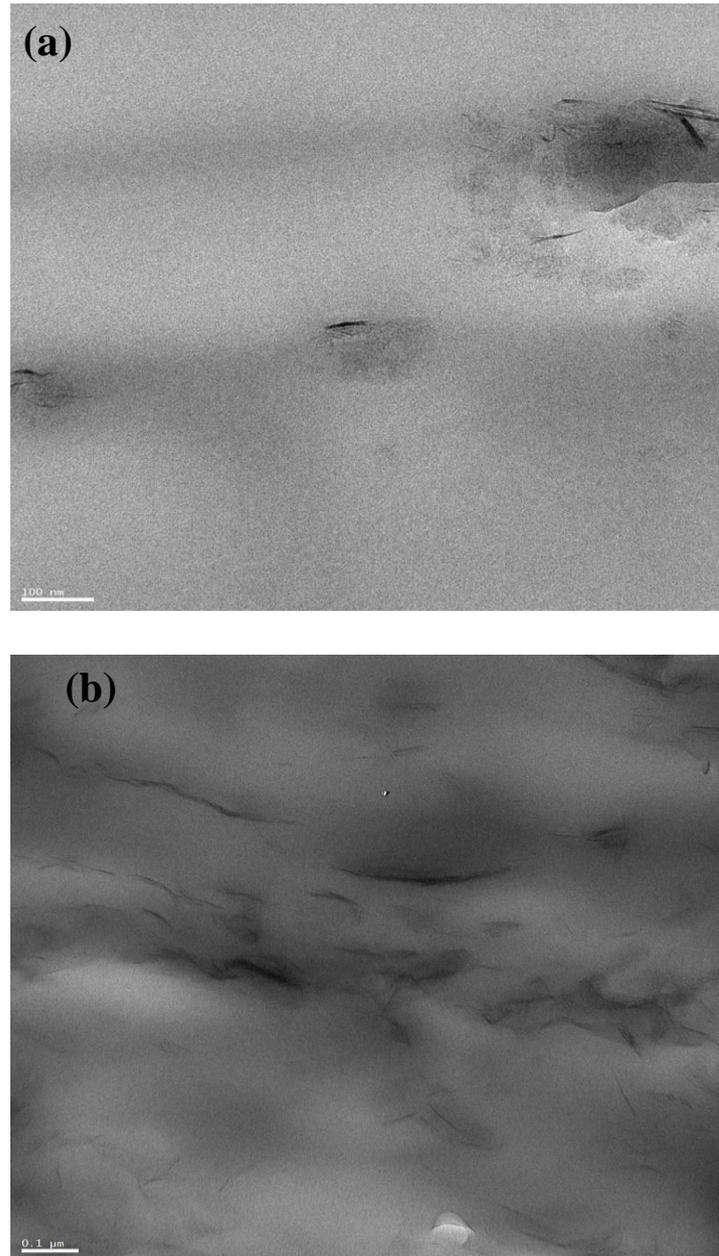


Figure V-6: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges ternaires PLA/PCL/Gr (a) et PLA/PCL/C15A (b).

La distribution des couples de nanocharges OMMT/Gr dans les des deux types de nanocomposites quaternaires PLA/PCL/OMMT/Gr est également illustrée dans les micrographies MET données sur la **Figure V-7**.

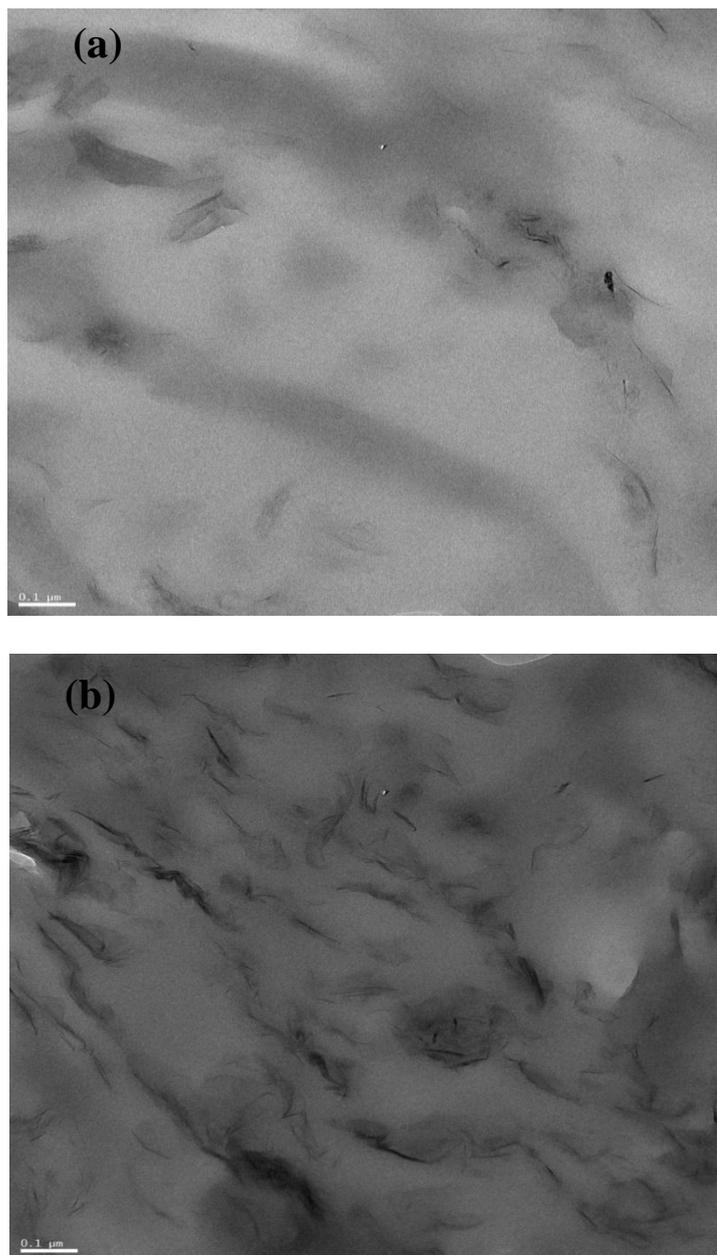


Figure V-7: Clichés de microscopie électronique à transmission des mélanges quaternaires PLA/PCL/C15A/Gr (a) et PLA/PCL/C30B/Gr (b).

La morphologie obtenue montre bien une répartition plus fine et plus uniforme des nanofeuillets d'argiles et ceux de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice biodégradable PLA/PCL comparée à celle des ternaires PLA/PCL/Gr et PLA/PCL/C15A. En effet, un grand nombre de feuilletts individualisés de l'OMMT et de graphène peut être observé avec la coexistence de structures intercalées générées par la présence des interactions charge-charge. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par rhéologie.

L'amélioration de l'état de dispersion des nanocharges OMMT et Gr quand elles sont associées peut être due principalement à deux types de mécanismes: les interactions répulsives ayant lieu entre l'alkyl ammonium de l'argile apolaire C15A avec les fonctions époxy du graphène et les interactions attractives non localisées entre les groupements hydroxyles polaires de la Cloisite®30B et les fonctions époxy du graphène [1]. Le dernier mécanisme a provoqué une exfoliation moins importante et moins homogène du mélange C30B/Gr (**Figure V-7b**). Ces observations corroborent les valeurs plus élevées du coefficient de fluidisation par cisaillement (n) indiquant que la synergie est plus prononcée lorsque le graphène fonctionnalisé époxy est associé à la Cloisite® apolaire C15A.

V.4/ Miscibilité du mélange PLA/PCL en présence des nanocharges et de leurs mélanges

L'effet des différentes nanocharges (C15A, C30B et Gr) et de leurs mélanges (C15A/Gr et C30B/Gr) sur la miscibilité du mélange PLA/PCL est examiné à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

Les micrographies du mélange PLA/PCL pur et des nanocomposites à matrice PLA/PCL contenant 3% en masse de Cloisite® et de graphène fonctionnalisé époxy sont présentées sur la **Figure V-8**. Le mélange vierge (**Figure V-8a**) présente une morphologie composée de deux phases et caractérisée par la distribution de particules sphériques (PCL) de tailles différentes sur une phase continue (PLA) traduisant l'immiscibilité de ces deux polymères, due à une faible adhésion interfaciale entre les phases PLA et PCL. Plusieurs auteurs ont rapporté des observations similaires dans plusieurs études antérieures sur les mélanges PLA/PCL [23-28].

Rao et al. [29], qui ont mené une étude sur les mélanges PLA/PCL (en variant la composition de la PCL de 10 à 30 % en masse), ont constaté que la dimension des particules de la phase PCL, observée par microscopie électronique à balayage, augmente avec sa composition sous l'effet de coalescence. Généralement, si le composant minoritaire a une viscosité plus faible que celle du constituant majoritaire, alors il sera dispersé finement et uniformément. Inversement, le composant minoritaire sera dispersé grossièrement si sa viscosité est supérieure à celle du composant majoritaire [30]. **Simoes et al.** [31], en travaillant sur des mélanges PLA/PCL élaborés à l'état fondu, ont obtenu des

systèmes biphasés pour tous les mélanges PLA/PCL. Les nodules du PLA présentent un diamètre moins important que ceux de la PCL, en raison des viscosités différentes des deux polymères.

D'un point de vue thermodynamique, ce phénomène d'immiscibilité peut être attribué à la différence des paramètres de solubilité entre les deux polymères [25] conduisant à un paramètre d'interaction de Flory-Huggins positif, qui régit la miscibilité dans les mélanges de polymères [32].

La morphologie du nanocomposite ternaire PLA/PCL/Gr est comparable à celle du mélange PLA/PCL pur comme le montre la **Figure V-8b**. Cependant, il peut être observé une légère diminution du diamètre des particules de la phase dispersée de la PCL. Ce résultat confirme que la dispersion à l'état fondu de ce renfort est médiocre dans le mélange PLA/PCL, corroborant ainsi les résultats des mesures rhéologiques et les observations morphologiques obtenues par MET.

Forouharshad et al. [33] ont constaté que la préparation de mélanges ternaires à base de PLA/PCL renforcés avec du graphite ayant une large surface spécifique (HSAG) a considérablement amélioré la morphologie du mélange incompatible PLA/PCL, en augmentant l'adhésion à l'interface des deux phases immiscibles. L'effet de compatibilisation de cette nanocharge a été observé à faible concentration (0,1% en masse) et lors de la sonification du mélange PCL/HSAG (réalisation de pré-mélanges) avant son introduction dans la matrice PLA.

L'incorporation des argiles C15A et C30B au sein du mélange PLA/PCL (**Figures V-8c** et **V-8d**) a entraîné une évolution importante de la morphologie du mélange immiscible PLA/PCL et a réduit de manière significative la taille de la phase dispersée PCL dans la phase continue PLA donnant naissance à une morphologie moins hétérogène. Ce résultat pourrait être dû à la diminution de l'énergie interfaciale et à l'inhibition du phénomène de coalescence provoqué par la présence des couches silicates d'argiles, agissant comme une barrière autour de la phase dispersée, ou par leur localisation à l'interface entre les phases immiscibles de PLA et de la PCL. Ces observations démontrent l'efficacité de ce type d'additif dans l'amélioration de la compatibilité des mélanges PLA/PCL [12,22,34] en particulier, et d'autres mélanges de polymères non miscibles en général [35,36].

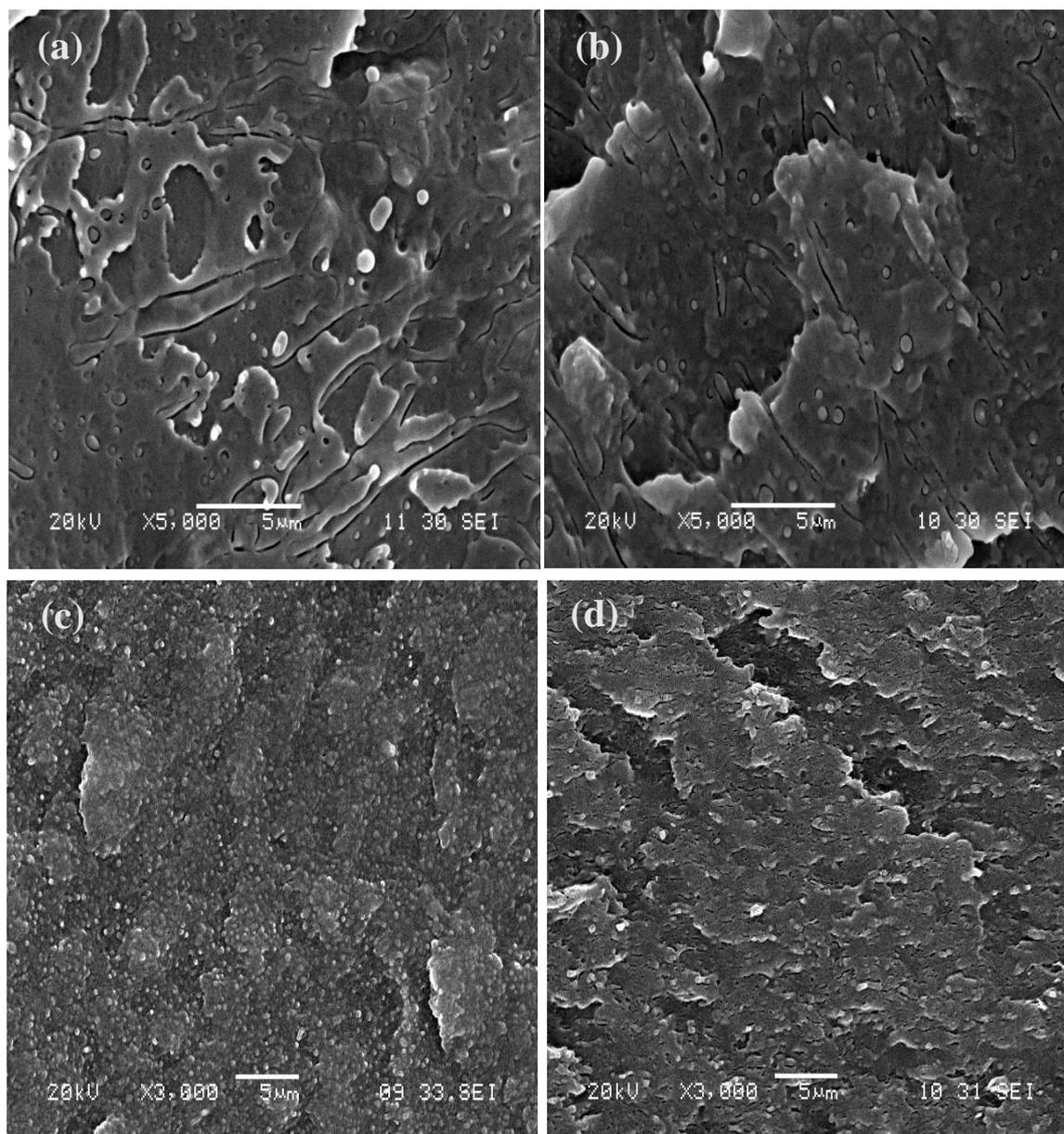


Figure V-8: Clichés de microscopie électronique à balayage du mélange PLA/PCL (a) et des mélanges ternaires PLA/PCL/Gr (b), PLA/PCL/C30B (c) et PLA/PCL/C15A (d).

La localisation sélective des feuillets de l'OMMT à l'interface et/ou dans la phase PLA est considérée comme la principale raison de l'effet compatibilisant de ce genre de nanocharges. Afin d'étudier la localisation à l'équilibre des argiles organophiles dans la matrice PLA/PCL, nous introduisons le paramètre de mouillabilité (W_a) défini dans l'expression suivante [37]:

$$W_a = \frac{\gamma_{(PLA-Clay)} - \gamma_{(PCL-Clay)}}{\gamma_{(PLA-PCL)}} \quad (1)$$

où,

$\gamma_{(PLA-OMMT)}$ est l'énergie interfaciale entre le PLA et l'argile ; $\gamma_{(PCL-OMMT)}$ est l'énergie interfaciale entre la PCL et l'argile; $\gamma_{(PLA-PCL)}$ est l'énergie interfaciale entre les deux polymères.

Ce paramètre est largement utilisé dans la prédiction de la localisation de certains renforts comme les argiles [34,36], les nanoparticules de calcium [38] et le noir de carbone [39] dans les mélanges immiscibles.

D'après cette théorie, les valeurs de $W_a > 1$, $-1 < W_a < 1$ and $W_a < -1$ impliquent que l'argile est préférentiellement localisée dans la phase PCL, à l'interface et dans la phase PLA respectivement.

L'énergie interfaciale entre deux matériaux peut être calculée grâce aux énergies de surface des constituants. Deux différentes approches sont utilisées: l'équation harmonique, qui est plus adéquate pour des constituants présentant de faibles énergies de surfaces et l'équation géométrique qui est applicable dans le cas d'un matériau de faible énergie de surface et un autre ayant une énergie plus élevée [40].

Equation harmonique

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

Equation géométrique

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 * \left[\sqrt{\gamma_1^d * \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p * \gamma_2^p} \right] \quad (3)$$

où,

γ_1 et γ_2 sont les énergies de surfaces du composant 1 et 2 ;

γ_1^d , γ_2^d sont les composantes dispersives du composant 1 et 2 ;

γ_1^p , γ_2^p sont les composantes polaires du composant 1 et 2.

Les énergies de surface du PLA [41], de la PCL [42] et des argiles [34] (**tableau V-2**) sont calculées à la température de mise en œuvre (180°C) en utilisant les équations (4) et (5) [43] et résumées dans le **tableau V-3**.

$$\frac{-d\gamma}{dT} = \left(\frac{11}{9}\right) * \left(\frac{\gamma_0}{T_c}\right) * \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{9}} \quad (4)$$

$$\gamma = \gamma_0 * \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{11}{9}} \quad (5)$$

Où, γ_0 est la tension de surface à 0K, T_c est la température critique et T est la température du polymère en K. Pour la majorité des polymères, T_c est de 1000K.

Tableau V-2: Tension de surface des différents constituants

Energies de Surface (mN/m)	PLA ^a	PCL ^b	C15A ^c	C30B ^c
γ_d	17,5	42	16,16	19,21
γ_P	17,3	10,2	5,68	8,44
γ	34,8	52,2	21,84	27,65

(^a): à 180°C ; (^b): à 23°C ; (^c): à 230°C.

Tableau V-3: Tension de surface des différents constituants à la température de mise en œuvre

Energies de surface (mN/m)	PLA	PCL	C15A	C30B
γ_d	17,5	30,85	18,17	21,6
γ_P	17,3	7,49	6,39	9,49
γ	34,8	38,34	24,56	31,09

Les énergies interfaciales entre les polymères et les argiles ont été calculées par le biais des équations (2) et (3) et données sur le **tableau V-4**. En utilisant l'équation (1), la

valeur du coefficient de mouillabilité pour les systèmes PLA/PCL/OMMT a été obtenue (**tableau V-5**).

Le coefficient W_a calculé pour les deux matériaux ternaires PLA/PCL/C15A et PLA/PCL/C30B en utilisant la méthode géométrique et harmonique a donné des valeurs comprises entre -1 et 1, prévoyant théoriquement que les renforts argileux sont localisés à l'interface entre les deux phases immiscibles du PLA et de la PCL.

Tableau V-4: Tension interfaciales pour les différents systèmes

Energie Interfaciale (mN/m)	Equation harmonique	Equation géométrique
$\gamma_{(PLA-PCL)}$	7,57	3,9
$\gamma_{(PLA-C30B)}$	2,71	1,38
$\gamma_{(PCL-C30B)}$	1,87	0,94
$\gamma_{(PLA-C15A)}$	5,04	2,67
$\gamma_{(PCL-C15A)}$	3,37	1,71

Tableau V-5: Coefficient de mouillabilité des systèmes ternaires PLA/PCL/OMMT

Matériaux	Méthode Harmonique	Méthode Géométrique
PLA/PCL/C30B	0,11	0,11
Localisation	<i>Interface</i>	<i>Interface</i>
PLA/PCL/C15A	0,22	0,24
Localisation	<i>Interface</i>	<i>Interface</i>

La **Figure V-9** représente les images MEB des nanocomposites quaternaires contenant les mélanges de nanocharges OMMT/Gr. Les clichés MEB de ces nanocomposites quaternaires présentent des morphologies différentes et plus complexes que celles obtenues avec les mélanges ternaires à base de PLA/PCL. De plus, une diminution du diamètre de la phase dispersée relative à la PCL est observée, assignée à une meilleure compatibilité des phases polymères en présence, résultant d'une plus grande adhésion interfaciale.

Le mélange PLA/PCL vierge ainsi que ses différents mélanges ternaires montrent des morphologies nodulaires (**Figure V-8**). Une évolution vers la morphologie presque co-continue est enregistrée pour les deux nanocomposites PLA/PCL/OMMT/Gr, indiquant que ces mélanges de charges peuvent agir comme de vrais compatibilisants pour les phases immiscibles PLA et PCL. En outre, le nanocomposite PLA/PCL/C15A/Gr montre une morphologie plus fine que celui préparé en utilisant le mélange C30B/Gr, corroborant les résultats obtenus par rhéologie et MET.

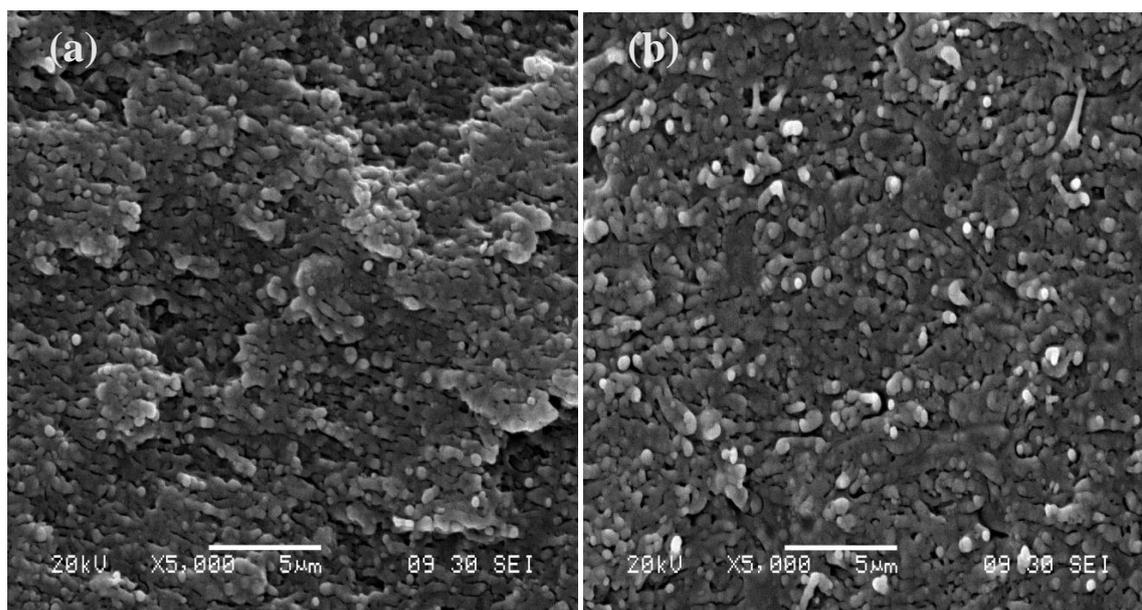


Figure V-9: Clichés de microscopie électronique à balayage des nanocomposites quaternaires PLA/PCL/C15A/Gr (a) et PLA/PCL/C30B/Gr (b).

V.5/ Propriétés barrières aux vapeurs d'eau (PVE) du mélange immiscible PLA/PCL en présence des nanocharges et de leurs mélanges

L'une des méthodes les plus prometteuses pour améliorer les propriétés barrières aux différentes molécules gazeuses est la préparation des nanocomposites à matrices polymères renforcées avec des nanocharges imperméables et bien dispersées telles que le graphène et les argiles organophiles [1,12,44].

Les tests de perméabilité aux vapeurs d'eau sont réalisés sur tous les matériaux préparés et les résultats sont présentés dans le **tableau V-6**.

Le mélange PLA/PCL donne une valeur de $2,38.10^{-11}$ (g/m.s.Pa) en PVE, qui est inférieure à celle de la matrice PLA rapportée dans la littérature [1].

Tableau V-6: Propriétés barrières aux vapeurs d'eau pour le mélange PLA/PCL et ses nanocomposites

Matériaux	PVE.10 ⁻¹¹ (g/m.s.Pa)	
	0 % Gr	3 % Gr
PLA/PCL	2,38 ± 0,02	2,33± 0,01
PLA/PCL/Cloisite®15A	2,00 ± 0,03	1,75 ± 0,02
PLA/PCL/Cloisite®30B	2,05 ± 0,01	1,72 ± 0,01

Selon le type du renfort introduit dans la matrice PLA/PCL, les nanocomposites ternaires présentent une tendance différente liée au degré de dispersion et à la microstructure de ces matériaux hétérogènes. En effet, la valeur du coefficient de perméabilité du système PLA/PCL/Gr est très proche de celle du mélange vierge, indiquant que les nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy sont mal dispersés après mélangeage à l'état fondu avec la matrice polymère.

Cependant, le coefficient de PVE de la matrice PLA/PCL passe de $2,38.10^{-11}$ à $2,00.10^{-11}$ et $2,05.10^{-11}$ g/m.s.Pa dans les mélanges renforcés avec 3% en masse de C15A et C30B respectivement. Ces valeurs démontrent l'amélioration des propriétés barrières de la matrice liées à leurs microstructures. En effet, l'état de dispersion des nanocharges argileuses dans la matrice PLA/PCL joue un rôle clé dans le retardement de la diffusion des molécules gazeuses à travers la matrice polymère.

Sabet et Ketbab [12] ont rapporté que la perméabilité à l'oxygène du matériau PLA/PCL diminue en introduisant à l'état fondu une argile commerciale (DK2), avec et sans compatibilisant. Les auteurs ont indiqué que cette propriété est étroitement liée au degré d'intercalation des couches silicates de l'argile organophile dans la matrice, mais aussi au type de compatibilisant.

L'utilisation des couples de nanocharges constitués de 3% en masse de Cloisite® et de 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy induit une diminution très importante de la valeur du coefficient de PVE.

Cette diminution est d'environ 30% pour les nanocomposites quaternaires par rapport au mélange PLA/PCL non chargé. Ces résultats peuvent être attribués à l'existence d'un

chemin de diffusion plus long pour les molécules H₂O vapeurs dans la matrice, en raison de la bonne distribution et co-dispersion des mélanges OMMT/Gr.

Une tendance similaire a été rapportée récemment dans la littérature pour le PLA renforcé avec différents mélanges d'OMMT/Gr [1]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les tests rhéologiques, où des valeurs élevées de module de stockage, module de perte et de viscosité complexe ont été retrouvées pour les nanocomposites quaternaires.

V.6/ Stabilité thermique du mélange PLA/PCL en présence des nanocharges et de leurs mélanges

La stabilité thermique sous atmosphère inerte (azote) du mélange PLA/PCL, des mélanges ternaires et quaternaires est évaluée par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les thermogrammes ATG du PLA, de la PCL et de leur mélange sont présentés sur la **Figure V-10a**. Le PLA et la PCL se dégradent selon un processus à une seule étape avec des températures de début de dégradation de 293 et 362°C respectivement. Par ailleurs, il apparaît que la PCL est plus stable thermiquement que le PLA. Cette différence peut être attribuée à la cristallinité élevée de la PCL par rapport au PLA.

L'apparition d'un seul pic sur le thermogramme DTG (**Figure V-10b**) aux alentours de 349°C pour le PLA et 411°C pour la PCL, montre bien que la dégradation thermique de ces deux polymères biodégradables s'effectue en une seule étape. **Sivalingam et al.** [45] ont signalé le même comportement thermique pour ces deux polymères, avec une température à la vitesse maximale de dégradation de 401°C pour la PCL et de 348°C pour le PLA. Les auteurs ont indiqué qu'au sein de cette étape deux principaux mécanismes ont lieu: Le premier se déroule aux basses températures avec la scission des chaînes polymères, et au fur-à-mesure que la température augmente, un deuxième mécanisme aura lieu en formant des molécules de monomères et des substances volatiles tels que le CO₂ et le CO.

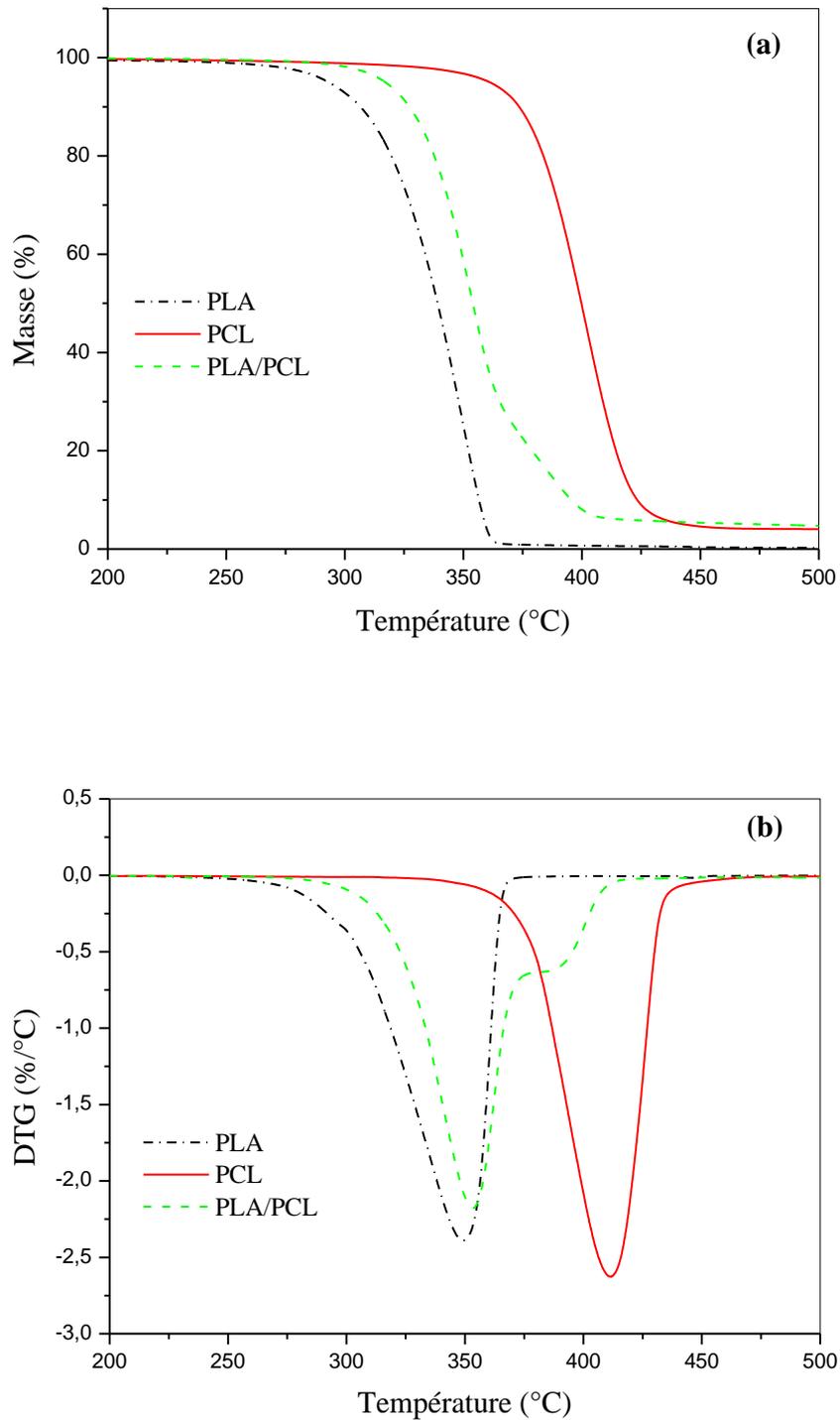


Figure V-10: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des polymères PLA, PCL et de leur mélange PLA/PCL obtenus sous atmosphère inerte.

Dans le cas du mélange PLA/PCL vierge, la température de début de la dégradation est localisée à 317°C, ce qui démontre que l'incorporation de la PCL dans le PLA permet d'améliorer de manière significative sa stabilité thermique.

Contrairement aux deux polymères pris séparément, le thermogramme DTG du mélange biodégradable PLA/PCL affiche clairement deux pics dans le domaine [250-450°C], où chaque pic correspond à la dégradation de l'un des deux polymères traduisant un processus de décomposition à deux étapes. Le premier pic localisé à 353°C est attribué à la décomposition de la phase PLA alors que le second situé à 390°C est attribué à la dégradation de la phase PCL. Il est à noter que les deux $T_{V \max}$ dans le mélange ont été décalées comparées à celles des constituants purs PLA et PCL pris séparément. En effet, une tendance au rapprochement des deux $T_{V \max}$ est observée, attribuée aux interactions pouvant se développer entre les constituants du mélange. Des résultats similaires ont été obtenus par **Vilay et al.** [46], en travaillant sur le même type de mélange et ont attribué l'apparition des deux pics à l'existence de deux phases.

La **Figure V-11** représente les courbes ATG et DTG des nanocomposites ternaires et quaternaires en fonction de la température. La présence des nanocharges dans les systèmes ternaires a une influence positivement sur la stabilité thermique de la matrice PLA/PCL.

Le mélange ternaire PLA/PCL/Gr affiche une meilleure stabilité thermique que le mélange vierge. En effet, tous les paramètres thermogravimétriques présentés dans le **tableau V-7** montrent l'efficacité des particules de graphène fonctionnalisé époxy indépendamment de sa mauvaise dispersabilité dans la matrice PLA/PCL. Par conséquent, ces résultats peuvent être attribués aux propriétés intrinsèques du graphène qui contribuent à l'amélioration des propriétés thermiques des matrices polymères. Il est bien connu dans la littérature que les nanocharges de type graphène agissent comme des inhibiteurs de dégradation [47-50].

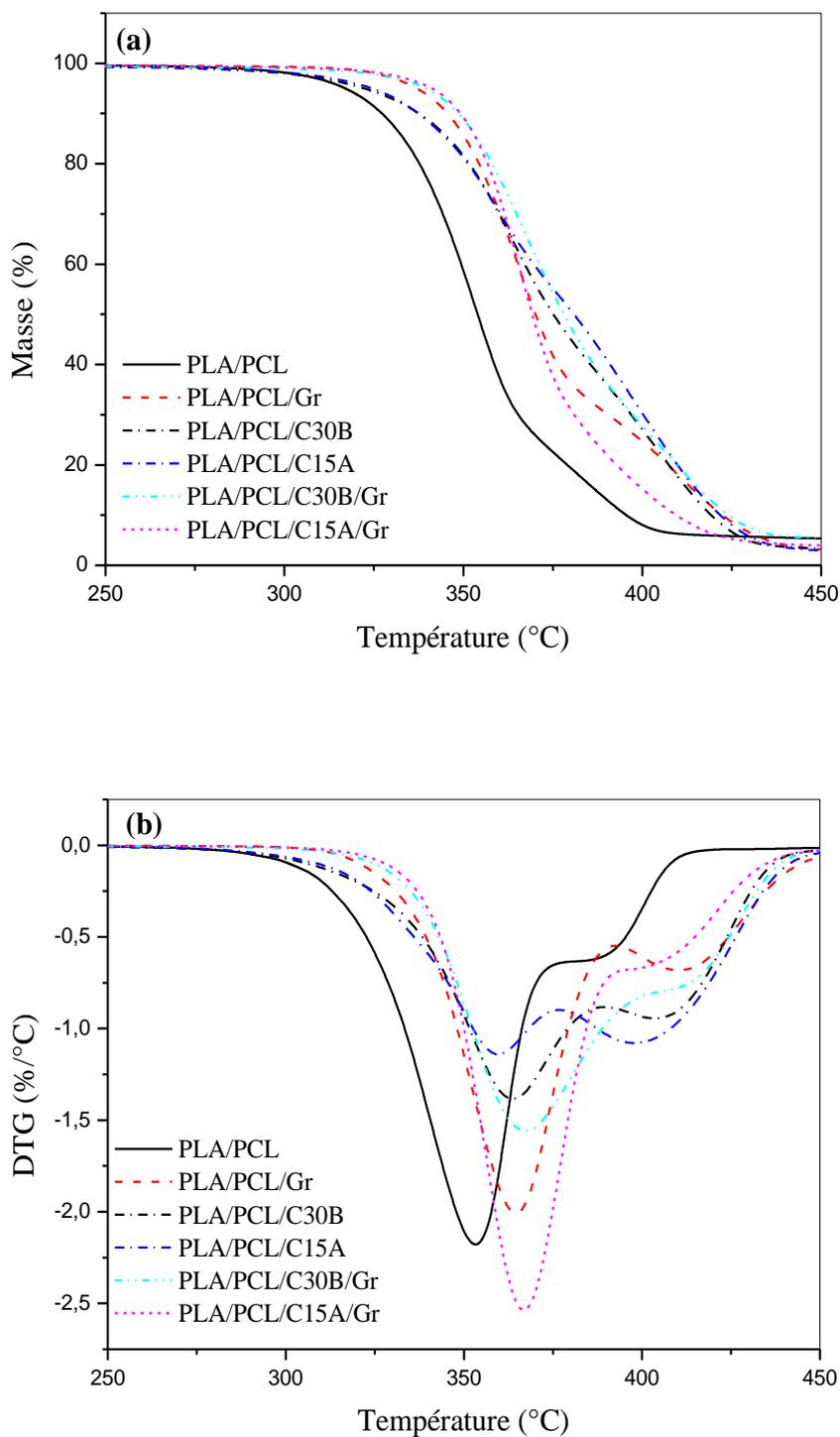


Figure V-11: Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) des mélanges ternaires et quaternaires obtenus sous atmosphère inerte.

Dans le cas des systèmes PLA/PCL/OMMT, la température de début de décomposition du mélange vierge est décalée vers les températures les plus élevées. Ce résultat est habituellement attribué à la dispersion de nanofeuillets d'argiles dans les matrices polymères, en formant des nanocomposites de structures intercalées et/ou exfoliées [21,22]. **Yu et al.** [22] ont mené une étude sur le mélange PLA/PCL (90/10% en masse) contenant différents taux de C30B (3, 5, 7.5, 10% en masse). Les auteurs ont enregistré une amélioration de la stabilité thermique, qui suit la teneur en C30B. La température de début de dégradation passe de 361,4°C pour le mélange PLA/PCL à 372,9°C pour le nanocomposite PLA/PCL/C30B contenant 5% en masse de C30B.

Tableau V-7: Paramètres thermogravimétriques du mélange PLA/PCL et de ses différents nanocomposites

Formulations	T_{5%} (°C)	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)
PLA/PCL	317	327	353
PLA/PCL/Gr	337	345	370
PLA/PCL/C30B	322	337	375
PLA/PCL/C15A	324	337	381
PLA/PCL/C30B/Gr	340	348	378
PLA/PCL/ C15A/Gr	342	350	370

L'utilisation des couples de nanocharges OMMT/Gr dans la préparation de nanocomposites influence le processus de dégradation de la matrice PLA/PCL et une certaine synergie peut être détectée due aux interactions entre les deux types de renforts, contribuant à la meilleure stabilité de ces matériaux quaternaires [51].

La température de début de décomposition de la matrice PLA/PCL est décalée de 23°C et de 25°C en présence des mélange C30B/Gr et C15A/Gr respectivement. Ce décalage confirme une fois de plus les différents résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation, où une dispersion additionnelle a lieu grâce à l'association des renforts argileux au graphène fonctionnalisé époxy.

Il est important de signaler que les résultats rapportés dans le cadre de cette étude pour les mélanges quaternaires sont meilleurs que ceux obtenus pour des nanocomposites à matrices biodégradables renforcés par des argiles ou du graphène [7,21,22,52].

Les données de l'analyse ATG montrent bien que la présence de la phase PCL dans le mélange PLA/PCL a significativement amélioré la tenue thermique de la phase PLA dans tous les matériaux étudiés, où tous les paramètres thermogravimétrique ont été décalés vers les hautes températures. Cet effet confirme l'avantage de préparer des mélanges de polymères afin d'obtenir des gains sur les propriétés et par conséquent élargir le champ d'application des polymères.

V.7/ Conclusion

Des nanocomposites à base du mélange biodégradable PLA/PCL renforcés avec différents types d'argiles commerciales et/ou de graphène fonctionnalisé époxy ont été mis en œuvre à l'état fondu et caractérisés par différentes techniques.

Les propriétés viscoélastiques de la matrice PLA/PCL, déterminées par des mesures rhéologiques, restent pratiquement inchangées en présence du graphène seul où un comportement pseudo-liquide est obtenu indiquant un mauvais état de dispersion de cette nanocharge. Dans la région terminale, le module de stockage, le module de perte et la viscosité complexe des mélanges PLA/PCL/OMMT ont été améliorés et montrent un comportement pseudo-solide lié à la bonne dispersion des renforts argileux dans la matrice PLA/PCL.

L'addition des couples OMMT/Gr a provoqué des changements significatifs dans le comportement rhéologique de la matrice PLA/PCL donnant lieu à un plus grand degré de renforcement et à l'apparition d'un second plateau dans le domaine des basses fréquences attribués à la formation de réseaux percolants.

La visualisation directe de la surface transversale des matériaux hybrides confirme les résultats de rhéologie où une mauvaise dispersion des nanofeuillets de graphène a été enregistrée. Des structures intercalées avec la présence de quelques feuillets exfoliés de la C15A ont été obtenus dans le cas du nanocomposite ternaire PLA/PCL/C15A traduisant la bonne dispersion à l'état fondu de la C15A comparé au graphène.

Une meilleure intercalation et/ou exfoliation des renforts dans le mélange PLA/PCL a été observée en combinant les deux nanocharges (OMMT + Gr), montrant l'intérêt de

cette nouvelle approche de mise en œuvre sur l'amélioration de l'état de dispersion des argiles et du graphène dans la matrice PLA/PCL.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage ont montré que la miscibilité du mélange PLA/PCL a été améliorée en présence des deux argiles et des mélanges OMMT/Gr, contrairement au mélange binaire PLA/PCL/Gr.

Les propriétés des matériaux nanocomposites dépendent énormément du niveau de distribution des renforts dans les matrices polymères. Par conséquent, de meilleures propriétés barrières et thermiques ont été obtenues pour les systèmes quaternaires PLA/PCL/OMMT/Gr dues principalement à l'existence de synergie entre les nanofeuillets d'argiles et de graphène.

Références Bibliographiques

- [1] Bouakaz, B-S., Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 116-117, 69-77.
- [2] Jiang, L., Wolcott, M., Zhang, J., 2006. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylensadipate-co-terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* 7, 199-207.
- [3] Abdolrasouli, M., Nazockdast, H., Sadeghi, G., Kaschta, J., 2015. Morphology development, melt linear viscoelastic properties and crystallinity of polylactide/polyethylene/organoclay blend nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* DOI: 10.1002/APP.41300.
- [4] Graebing, D., Muller, R., Paliarne, J., 1993. Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules* 26, 320-329.
- [5] Huitric, J., Mederic, P., Moan, M., Jarrin, J., 1998. Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. *Polymer* 39, 4849-4856.
- [6] Souza, A., Demarquette, N., 2002. Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends. *Polymer* 43, 1313-1321.
- [7] Fu, Y., Liu, L., Zhang, J., Hiscox, W., 2014. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites. *Polymer* 55, 6381-6389.
- [8] Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Manafi, M., Ehsaninamin, P., 2015. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly (lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polym. Bull.* 72, 1095-1112.
- [9] Wang, Y., Lin, C-S., 2014. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J. Polym. Res.* 21, 334-347.

- [10] Zhang, L., Li, Y., Wang, H., Qiao, Y., Chen, J., Cao, S., 2015. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem. Eng. J.* 264, 538-546.
- [11] Issaadi, K., Habi, A., Grohens, Y., Pillin, I., 2015. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl. Clay. Sci.* 107, 62-69.
- [12] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [13] Ludueña, L. N., Vazquez, A., Alvarez, V. A., 2013. 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.* 5, 2648-2657.
- [14] Singh, S., Ghosh, A., Maiti, S., Raha, S., Gupta, R., Bhattacharya, S., 2012. Morphology and rheological behavior of polylactic acid/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 52, 225-232.
- [15] Lee, Y., Kuboki, T., Park, C., Sain, M., 2011. The effects of nanoclay on the extrusion foaming of wood fiber/polyethylene nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 51, 1014-1022.
- [16] Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., 2013. Effect of polymer matrix/montmorillonite compatibility on morphology and melt rheology of polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 3876-3884.
- [17] Verma, P., Verma, M., Gupta, A., Chauhan, S.S., Malik, R. S., Choudhary, V., 2016. Multi walled carbon nanotubes induced viscoelastic response of polypropylene copolymer nanocomposites: Effect of filler loading on rheological percolation. *Polym. Test.* 55, 1-9.

- [18] Montazeri, A., Montazeri, N., 2011. Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites with different nanotube content. *Mater. Des.* 32, 2301-2307.
- [19] As'habi, L., Jafari, S., Khonakdar, H., Boldt, R., Wagenknecht, U., Heinrich, G., 2013. Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence. *eXPRESS Polymer Letters* 7, 21-39.
- [20] Narimissa, E., Gupta, R., Kao, N., Choi, H., Jollands, M., Bhattacharya, S., 2014. Melt rheological investigation of polylactide-nanographite platelets biopolymer composites. *Polym. Eng. Sci.* 5, 175-188.
- [21] Li, Q., Yoon, J., Chen, G., 2011. Thermal and biodegradable properties of poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) compounded with functionalized organoclay. *J. Polym. Environ.* 19, 59-68.
- [22] Yu, Z., Yin, J., Yan, S., Xie, Y., Ma, J., Chen, X., 2007. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer* 48, 6439-6447.
- [23] Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892-1898.
- [24] Harada, M., Iida, K., Okamoto, K., Hayashi, H., Hirano, K., 2008. Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents, *Polym. Eng. Sci.* 1359-1368.
- [25] Maglio, G., Malinconico, M., Migliozzi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(L-lactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946-950.

- [26] Monticelli, O., Calabrese, M., Gardella, L., Fina, A., Giuffredi, E., 2014. Silsesquioxanes: Novel compatibilizing agents for tuning the microstructure and properties of PLA/PCL immiscible blends. *Eur. Polym. J.* 58, 69-78.
- [27] Shen, T., Lu, M., Liang, L., 2013. Modification of the properties of polylactide/polycaprolactone blends by incorporation of blocked polyisocyanate. *J. Macromol. Sci., Pure. Appl. Chem.* 50, 547-554.
- [28] Takayama, T., Todo, M., 2006. Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition. *J. Mater. Sci.* 41, 4989-4992.
- [29] Rao, R., Suman, K., Rao, V., Bhanukiran, K., 2011. Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends. *Int. J. Eng. Sci. Technol* 3, 6259-6265.
- [30] Ibrahim, N., Chieng, B., Yunus, W. W., 2010. Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nanocomposites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 49:1571-1580.
- [31] Simoes, C., Viana, J., Cunha, A., 2009. Mechanical Properties of Poly(ϵ -caprolactone) and Poly(lactic acid) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 345-352.
- [32] Rinawa, K., Maiti, S., Sonnier, R., Lopez Cuesta, J-M., 2015. Dynamic rheological studies and applicability of time-temperature superposition principle for PA12/SEBS-g-MA blends. *Polym. Bull.* 72, 3305-3324.
- [33] Forouharshad, M., Gardella, L., Furfaro, D., Galimberti, M., Monticelli, O., 2015. A low-environmental-impact approach for novel biocomposites based on PLLA/PCL blends and high surface area graphite. *Eur. Polym. J.* 70, 28-36.
- [34] Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616.
- [35] Gomari, S., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., 2012. Organoclay localization in polyamide 6/ethylene-butene copolymer grafted maleic anhydride blends: the effect of different types of organoclay. *J. Polym. Res.* 19, 9769-9780.

- [36] Mortazavi, S., Ghasemi, I., Oromiehie, A., 2013. Prediction of tensile modulus of nanocomposites based on polymeric blends. Iran. Polym. J. 22, 437-445.
- [37] Wu, S., Polymer Interface and Adhesion, New York: Marcel Dekker, 1982, March 31.
- [38] Zou, Z., Sun, Z., An, L., 2014. Effect of fumed silica nanoparticles on the morphology and rheology of immiscible polymer blends. Rheol. Acta. 53, 43-53.
- [39] Katada, A., Buys, Y., Tominaga, Y., Asai, S., Sumita, M., 2005. Relationship between electrical resistivity and particle dispersion state for carbon black filled poly (ethylene-co -vinyl acetate)/poly (L-lactic acid) blend. Colloid. Polym. Sci. 284, 134-141.
- [40] Wu, S., Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, 1973, J. Adhesion, 5, 39-55.
- [41] Otsuka, H., Nagasaki, Y., Kataoka, K., 2000. Dynamic wettability study on the functionalized PEG layer on polylactide surface constructed by the coating of aldehyde-ended poly(ethylene glycol) (PEG)/polylactide (PLA) block copolymer, Sci. Technol. Adv. Mater. 1, 21-29.
- [42] Taghizadeh, A., Favis, B., 2013. Carbon nanotubes in blends of polycaprolactone/thermoplastic starch. Carbohydr. Polym. 98, 189-198.
- [43] Koysuren, O., Yesil, S., Bayram, G., 2010. Effect of solid state grinding on properties of PP/PET blends and their composites with carbon nanotubes. J. Appl. Polym. Sci. 118, 3041-3048.
- [44] Pinto, A., Cabral, J., Tanaka, D., Mendes, A., Magalhaes, F., 2013. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. Polym. Int. 62, 33-40.
- [45] Sivalingam, G., Madras, G., 2004. Thermal degradation of binary physical mixtures and copolymers of poly(ϵ -caprolactone), poly(d, l-lactide), poly(glycolide) Polym. Degrad. Stab. 84, 393-398.
- [46] Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2009. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of

biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylenes succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1784-1792.

[47] Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834-3839.

[48] Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., Wang, Y., 2015. The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocompositenanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors. *Carbon* 95, 1039-1050.

[49] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Loo, Y., 2014. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly(lactic acid) nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 3, 1551-1559.

[50] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., Loo, Y., 2014. Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): A Comparative study. *Polymers* 6, 2232-2246.

[51] Longun, J., Walker, G., Iroh, J., 2013. Surface and mechanical properties of graphene-clay/polyimide composites and thin films. *Carbon* 63, 9-22.

[52] Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1063-1076.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les travaux de recherche réalisés durant cette thèse ont permis de contribuer à la compréhension de l'effet d'associer deux différents types de renforts de tailles nanométriques sur les propriétés des nanocomposites à base de matrices biodégradables.

L'étude a porté, d'une part, sur des nanocomposites extrudés à matrices polyacide lactique (PLA) et poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et d'autre part, sur des nanocomposites à base du mélange immiscible PLA/PCL (70/30% en masse) produits à l'état fondu. Les argiles (Cloisite[®]30B et Cloisite[®]15A) et le graphène fonctionnalisé époxy incorporés dans les différentes matrices ont été fournis respectivement par les sociétés Southern Clay Product (USA) et NANOVIÀ (France).

Dans le premier volet de ce travail, nous nous sommes focalisés à étudier l'effet de l'association des argiles organophiles avec le graphène sur la dispersion globale des nanocharges dans les nanobiocomposites à base de PLA. Les réponses viscoélastiques obtenues par les mesures rhéologiques dynamiques ont montré des améliorations significatives des caractéristiques thermomécaniques de la matrice. En effet, une nette augmentation des valeurs du module de conservation accompagnées par l'apparition de plateaux secondaires a été obtenue pour les nanobiocomposites PLA/OMMT et les systèmes ternaires PLA/OMMT/Gr. La microscopie électronique à transmission a montré que l'association des nanofeuillets de graphène avec ceux des argiles a permis d'améliorer la dispersion des nanocharges dans la matrice PLA conduisant à l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières aux vapeurs d'eau et de la stabilité thermique pour ces matériaux ternaires par rapport aux différents nanocomposites binaires.

L'objectif de la seconde partie était d'étudier la relation structure-propriétés des nanocomposites à matrice PCL. L'étude rhéologique dans le domaine linéaire a confirmé l'intérêt de combiner les nanocharges OMMT et graphène. En effet, la valeur et la non-dépendance du module de stockage de la fréquence dans la région terminale pour les mélanges ternaires PCL/OMMT/Gr indiquent la présence de réseaux percolants aussi confirmés par la représentation Cole-Cole. Cette bonne dispersion a conduit de façon systématique à un plus grand effet barrière vis-à-vis les molécules d'eau vapeurs.

Conclusion Générale |

La dispersion des nanocharges et leurs effet sur la miscibilité a fait l'objet de la dernière partie consacrée aux matériaux hybrides à base du mélange incompatible PLA/PCL de composition 70/30% en masse. De meilleures propriétés viscoélastiques en termes de module de conservation, de module de perte et de la viscosité ont été atteintes après l'association du graphène fonctionnalisé époxy avec les argiles commerciales, indiquant l'existence d'un bon niveau de distribution des renforts dans la matrice. La synergie existante entre les charges OMMT et le graphène fonctionnalisé époxy a provoqué l'amélioration des propriétés barrières et la stabilité thermique de la matrice PLA/PCL. La compatibilité du mélange PLA/PCL a été sensiblement affectée en présence des argiles due à leur localisation à l'interface. Une tendance à la morphologie co-continue du mélange PLA/PCL a été enregistrée en présence des couples OMMT/Gr illustrant une meilleure adhésion entre les phases PLA et PCL.

La polarité du surfactant localisé dans l'espace interfoliaire des argiles a considérablement affecté l'état de dispersion des mélanges OMMT/Gr dans les différentes matrices étudiés. Des propriétés meilleures ont été obtenues pour les nanocomposites renforcés par les couples de charges C15A/Gr attribuée aux interactions répulsives entre les alkyles ammoniums de la C15A et les fonctions époxy du graphène.

La présence de la phase PCL dans le PLA et l'existence de synergisme entre les argiles et le graphène ont contribué à l'apparition de meilleures propriétés qui peuvent élargir les applications futures de la matrice rigide (PLA), notamment dans les emballages.

Les travaux rapportés dans cette thèse ont aboutis à plusieurs résultats prometteurs. Néanmoins, de nombreux points doivent être étudiés dans le futur:

- Etude des interactions en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman et la diffraction de rayons X afin de comprendre le mécanisme de dispersion des mélanges OMMT/Gr.
- Détermination des propriétés diélectriques des nanocomposites par la mesure de la conductivité pour une éventuelle application dans le domaine électronique.
- Evaluation de l'effet des nanocharges sur la biodégradabilité des matrices biodégradables PLA, PCL et PLA/PCL, qui est l'un des avantages de ces polymères par rapport aux résines classiques utilisées dans le secteur des emballages.

Annexe



Research paper

Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene–PLA nanocomposites

Boubkeur Seddik Bouakaz^{a,b}, Isabelle Pillin^b, Abderrahmane Habi^{a,*}, Yves Grohens^b^a Laboratoire des Matériaux Organiques, Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira, Route de Targa Ouzemour, 06000 Bejaia, Algeria^b Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, EA4250, Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, F-56100 Lorient, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 May 2015

Received in revised form 8 August 2015

Accepted 11 August 2015

Available online 22 August 2015

Keywords:

Polylactic acid

Graphene

Cloisites®

Nanocomposites

Morphology

Properties

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites filled with two organomontmorillonites (Cloisite® 15A and 30B), graphene functionalized epoxy (Gr) and montmorillonites–graphene mixtures were prepared via melt blending method. The main objective of this research was to study the synergetic effect of organically modified layered silicates with graphene when they are incorporated together into a PLA matrix. For this purpose, the rheological, morphological, barriers, and mechanical properties of elaborated materials were investigated. In contrast to binary composites containing different amounts of graphene (Gr–PLA), the addition of 3 phr of Cloisites® into Gr–PLA systems improved their elasticity and a secondary plateau was observed at the low frequencies in rheological measurements. Transmission electronic microscopy (TEM) images showed an enhancement of dispersion and exfoliation of two nanofillers (organomontmorillonite and graphene) in ternary nanocomposites attributed to a right combination of repulsive and attractive interactions between Cloisite® 15A–graphene and Cloisite® 30B–graphene systems, respectively. Dynamical Mechanical property (storage modulus) and water vapor permeability (WVP) were significantly improved by the microstructure development of materials; hence very interesting values of elastic modulus (G') and WVP coefficient were obtained in the case of organomontmorillonite/graphene–PLA systems and particularly for Cloisite® 15A/graphene–PLA nanocomposites.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) is a kind of linear aliphatic polyester derived from renewable resources such as corn, sugar, potato and other agricultural products (Araújo et al., 2014). This biopolymer is one of the most promising biodegradable materials that can replace the conventional polyesters and synthetic polymers in packaging and other engineering applications thanks to its properties (Gupta and Kumar, 2007; Lim et al., 2008). To improve PLA's properties and overcome its shortcomings such as poor thermal stability and processability, several studies have been performed using some fillers such as clay minerals, carbon nanotubes and graphene to obtain nanocomposite materials (Keshtkar et al., 2014; Mai et al., 2013; Narimissa et al., 2014; Wang et al., 2012). Polymer nanocomposites exhibit markedly improved properties when compared to the pure polymers or their traditional composites (Miao and Hamad, 2013; Luddee et al., 2014; Issaadi et al., 2015; Zhang et al., 2015).

Graphene, a single-layer carbon sheet with a hexagonal packed lattice structure, has shown many unique and excellent properties such as high Young's modulus (~ 1.0 TPa) (Lee et al., 2008), large theoretical specific surface area ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), high intrinsic mobility

($200,000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Bolotin et al., 2008; Morozov et al., 2008), good thermal conductivity ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Balandin et al., 2008) and electrical properties and consequently, merits its association with different polymer matrices to prepare graphene-based polymer composites.

Polymers reinforced by graphene and its precursor, especially those based on PLA, have been widely reported in the literature. Cao et al. (2010) reported that the incorporation of 0.2 mass % of lyophilized graphene nanosheets (GNs) into PLA induces a significant enhancement in mechanical and thermal stability of polymer. In another study, Pinto et al. (2013) discussed the effect of small amounts (0.2 to 1 mass %) of graphene oxide and graphene nanosheets on functional properties of polylactic acid films. Their results showed that yield strength, Young's modulus and impermeability of resulting nanocomposites were higher than those of pristine PLA. Recently, many authors concluded that the addition of reduced graphene oxide and graphene nanosheets into PLA or plasticized PLA substantially improved the thermal stability (Cao et al., 2010; Manafi et al., 2015) and tensile strength without deteriorating elasticity (Chieng et al., 2014a,b). However, the use of this kind of filler and thus the development of new nanocomposites may be restricted by the tendency of graphene nanosheets to agglomerate, preventing their good dispersion in the polymer matrices when they are blended in the melt. Much research has been carried out to improve its compatibility with polymer matrices, because the properties of the

* Corresponding author.

E-mail address: abderhabi@yahoo.fr (A. Habi).

resulting composites depend strongly on the fillers state dispersion and the interfacial adhesion between the fillers and the polymers (Kim and Jeong, 2010; Zhan et al., 2013; Fu et al., 2014; Wang and Lin, 2014; Manafi et al., 2015; Zhang et al., 2015).

The final properties of graphene–PLA nanocomposites can be manipulated by the surface modification of filler. Fu et al. (2014) studied the effects of different silanes agents and Ethylene/n-butyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer elastomer (EBAGMA) on the dispersion of graphene oxide (GO) in PLA matrix. The authors attributed the improvement in terms of viscoelasticity properties and thermal stability to the cross linking reaction between the organofunctional groups of the GO and the introduced epoxy-containing rubber phase/PLA matrix. Similarly, Zhang et al. (2015) obtained an increase of 34% in tensile strength, 44% in Young's modulus, and 300% improvement in tensile toughness by the addition of only 0.4 mass % of octadecylamine-functionalized graphene into PLA as a result to homogeneous dispersion of the nanofiller.

Ethylene-co-vinyl acetate (EVA) was incorporated to reduced graphene oxide (rGO)–PLA mixture as a novel way to improve the dispersion of filler. Due to the good dispersion of EVA inclusions and the adsorption of nanoparticles on their surfaces, the ternary nanocomposite showed a 10 orders decrease of electrical resistance with a lower electrical percolation threshold than that of the binary composite (rGO–PLA) (Shen et al., 2014). Significant improvements in dynamical storage modulus were achieved using poly (L-lactide) functionalized with pyrene (Py–PLA–OH) as compatibilizer in the graphene–PLA system (Tong et al., 2013). Wang and Lin (2014) used a PLA grafted with maleic anhydride (PLAgMA), and graphite oxide functionalized by amine surfactant (GOAs) to prepare GOAs–PLAgMA nanocomposites, and reported a good level of dispersion which was confirmed by a high mechanical and thermal stability of a resulting material.

Recent studies have shown that dispersion of carbon nanotubes which is carbonaceous material as graphene in polymer matrices could be enhanced by its hybridization with 2D materials, such as montmorillonites. According to the available literature, these hybrid-filled polymer nanocomposites exhibited superior properties when compared with that obtained by individual fillers due to synergistic effect (Gorrası et al., 2014; Roy et al., 2014). Fukushima et al. (2010) studied the effect of combination of two nanofillers (expanded graphite and Cloisite® 30B) on the properties of polylactic acid. They attributed the improvement observed in thermal stability, fire retardant properties and mechanical properties to the good (co)dispersion and to the co-reinforcement effect of both nanoparticles. In addition, numerous researchers have noted that montmorillonite and organically modified montmorillonite (OMt) reinforced polymer composites exhibited a dramatic increase in modulus, strength, barrier property, flame resistance, and thermal stability compared with conventional composites (Lei et al., 2007; Bendahou et al., 2011; Iman and Maji, 2013; Liu et al., 2014).

The aim of the present paper is to evaluate the benefic effects of hybrids OMt–graphene, at different content, on the exfoliation and dispersion of two commercial organoclays (Cloisite® 30B and 15A) and epoxy functionalized graphene in PLA matrix as well as on the properties of the finally resulting ternary nanocomposites (organoclays/graphene–PLA). The rheological measurements, transmission electronic microscopy, water vapor transmission and dynamical mechanical analysis were performed to evaluate the structural characteristics and properties related to the dispersion enhancement of nanofillers in PLA matrix.

2. Experimental part

2.1. Materials

PLA (Grade 7001D) with melt flow index of 6 g/10 min (210 °C/2.16 kg), density of 1.24 g/cm³, glass transition temperature and a melting point of 60 and 154 °C respectively was supplied by Nature Works

LLC. The molecular weight of the material was 113,000 g/mol; it was dried at 60 °C for 24 h to remove residual moisture before use.

Cloisite® 15A and Cloisite® 30B are organically modified montmorillonites which are commercially available and were supplied by Southern Clay Products (Texas). According to the supplier, natural montmorillonite was modified with methyl tallow bis-2-hydroxyethyl ammonium and dimethylhydrogenated tallow ammonium to synthesize Cloisite® 30B and 15A, respectively.

The graphene functionalized epoxy (NVGEP-1) used in this research was offered by Nanovia (France) manufacturer. Prior to melt blending, all these fillers were dried at 80 °C for one day.

2.2. Fabrication of PLA nanocomposites

The compositions of all samples are listed in Table 1. Cloisites®–polymer, graphene–polymer and Cloisites®/graphene–polymer mixtures with different fillers content were prepared in a co-rotating twin-screw extruder (5&15 Micro Compounder DSM Xplore Model 2005) at 180 °C with a rotation speed of 32 rpm for 5 min, then at 64 rpm for 3 min. After the set extrusion time, the extrudates were collected from the die and transferred into a mini-injection molder by a preheated transfer cylinder to prepare rectangular specimens (or bars) for physical and mechanical property evaluation.

2.3. Characterization

2.3.1. Rheological experiments

The storage modulus (G'), the loss modulus (G'') and the complex viscosity (η^*) were measured as a function of angular frequency (ω), using an Anton Paar CTD 450 Physica MCR 301 rheometer. Before measurements, specimens were dried under vacuum at 60 °C for 12 h and compression molded to the thickness of about 1 mm. The limit of the linear viscoelastic regime was determined by performing a strain sweep at 1 Hz. The rheometer was operated in the dynamic oscillatory mode with parallel plate geometry of 25 mm diameter at 180 °C. A strain of 0.5%, corresponding to the linear viscoelastic domain, was chosen to perform dynamic measurements over a frequency range of 0.001 to 100 Hz. For each material, three tests were made to verify the reproducibility of the results.

2.3.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Ultrathin specimens (thickness in 100 nm) for TEM were cut, using a Leica ultramicrotome UC7/FC7 (2010) with a diamond knife. The TEM micrographs were taken from Hitachi HF2000 TEM under an accelerated voltage of 100 kV.

Table 1
Compositions of the studied composites.

Sample code	PLA (phr) ^a	Clays (phr)	Graphene functionalized epoxy (phr)
PLA	100	0	0
C15A–PLA	100	3	0
C30B–PLA	100	3	0
1Gr–PLA	100	0	1
3Gr–PLA	100	0	3
5Gr–PLA	100	0	5
7Gr–PLA	100	0	7
C15A/1Gr–PLA	100	3	1
C15A/3Gr–PLA	100	3	3
C15A/5Gr–PLA	100	3	5
C15A/7Gr–PLA	100	3	7
C30B/1Gr–PLA	100	3	1
C30B/3Gr–PLA	100	3	3
C30B/5Gr–PLA	100	3	5
C30B/7Gr–PLA	100	3	7

^a Parts per hundred resin (PLA).

2.3.3. Water vapor permeability test

The water vapor permeability tests were realized using the “cups methods”, referring to the standard ISO 7783. The experimental setting consists of a cylindrical vessel filled with a desiccant powder and sealed with the investigated film. 10 g of calcium chloride (CaCl₂) was used as the desiccant powder while temperature was set to 23 ± 1 °C with a relative humidity of 48 ± 2%. The water mass uptake of the desiccant powder was monitored with time. The water vapor transmission rate (WVTR) was calculated from the slope of the mass uptake profile versus time as soon as the steady state was reached, using Eq. (1).

$$WVP = \frac{\Delta M * e}{A * \Delta t * \Delta P} \quad (1)$$

where WVP is the water vapor permeability coefficient, m (g) is the gain of mass, e (m) is the film thickness, A (m²) is the film surface; t (s) is the time and ΔP (Pa) is the water vapor partial pressure difference. From the experimental conditions, the water vapor ΔP is 1400.3 Pa calculated for a temperature of 23 °C and a relative humidity of 48% (Issaadi et al., 2015).

Three measurements were realized for each material and the average values were taken as the results.

2.3.4. Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal characterizations using DSC were performed using a Mettler Toledo DSC 822° apparatus. A heat/cool/heat procedure was applied over a temperature range from 20 to 200 °C at 20 °C/min under nitrogen atmosphere (N₂). The glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m), and melting enthalpy (ΔH_m) were determined from the second heating scans. The degree of crystallinity of PLA and its nanocomposites was calculated as expressed by the following equation:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(1-\Phi)} \quad (2)$$

where ΔH_m represents the heat of fusion (J/g), ΔH_m⁰ represents the theoretical heat of fusion of 100% crystalline PLA (93.60 J/g) (Chieng et al., 2014a) and Φ represents the weight fraction of nanofillers in the nanocomposites.

2.3.5. Dynamical mechanical thermal analysis (DMTA)

Thermomechanical behavior of materials was evaluated using a METRAVIB 50 machine. The loss factor, dynamic storage and loss modulus as a function of temperature (from 25 °C to 100 °C) were determined in traction mode at a constant frequency of 1 Hz and a heating rate of 3 °C/min.

3. Results and discussions

3.1. Linear viscoelasticity of PLA and its nanocomposites

The rheological properties of nanocomposites based on polymer matrices are very sensitive to their multi-scale structure, depending on size, and shape of the particles and also the surface treatment of the dispersed filler phase. The dynamic rheometer is thus a tool of choice to characterize the state of dispersion of nanofillers in the polymeric matrices. To study the effect of epoxy functionalized graphene on the rheological properties of PLA, with and without montmorillonites (C30B and C15A), the evolution of complex viscosity and the storage modulus (G') as a function of frequency (ω) was studied and reported in Figs. 1(a,b) and 2(a,b), respectively.

The frequency dependency of the complex viscosity for PLA and nanocomposites samples is shown in Fig. 1. The complex viscosity of neat PLA and Gr-PLA nanocomposites presented a Newtonian plateau at the terminal region followed by shear-thinning behavior at the

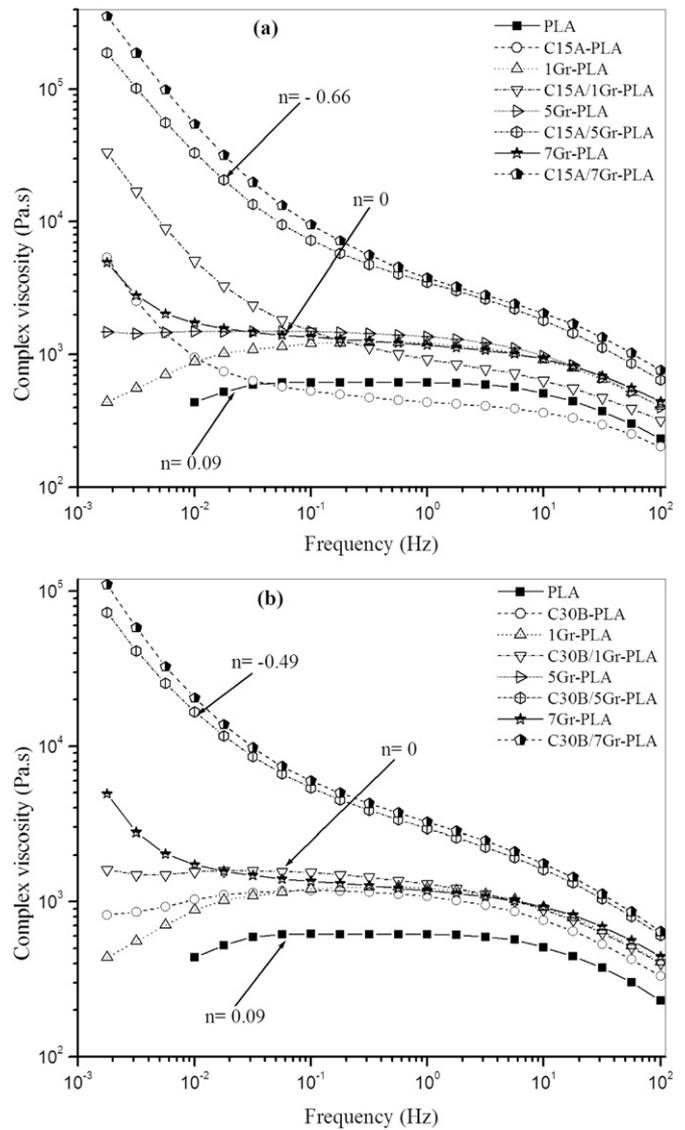


Fig. 1. a. Complex viscosity evolution of PLA nanocomposites prepared with Cloisite® 15A and/or graphene. b. Complex viscosity evolution of PLA nanocomposites prepared with Cloisite® 30B and/or graphene.

highest frequencies, which is a typical behavior of polymer materials (Zhu et al., 2013). For organomontmorillonite-PLA nanocomposites, the Newtonian plateau viscosity was also observed for both of C30B-PLA/ and C15A-PLA systems. However, a slight increase of viscosity for nanocomposite prepared with Cloisite® 15A was observed with decreasing frequency indicating a pseudo-yield-stress behavior at low frequencies (Singh et al., 2012). Conversely to the Cloisite® 30B, the incorporation of the non-polar montmorillonite (C15A) into the PLA matrix reduced its viscosity in the high frequency domain, may be due to the absence of functional groups on C15A surfactant which can interact with carbonyl functions of PLA chains.

The effect of the combination of clay mineral and graphene nanoplatelets on complex viscosity of polylactic acid is represented in Fig. 1. The filler-polymer and filler-filler interactions led to an increase in complex viscosity, in particular at low frequencies. For all ternary nanocomposites (organoclay/graphene-PLA), an increase of viscosity in the terminal region was shown and this depended on the contents of graphene in the composite attributed to the surface area enhancement of both nanofillers when they were incorporated as a mixture (organomontmorillonite + graphene) into the polymer matrix. The better was the dispersion state of nanofillers in the PLA matrix, the

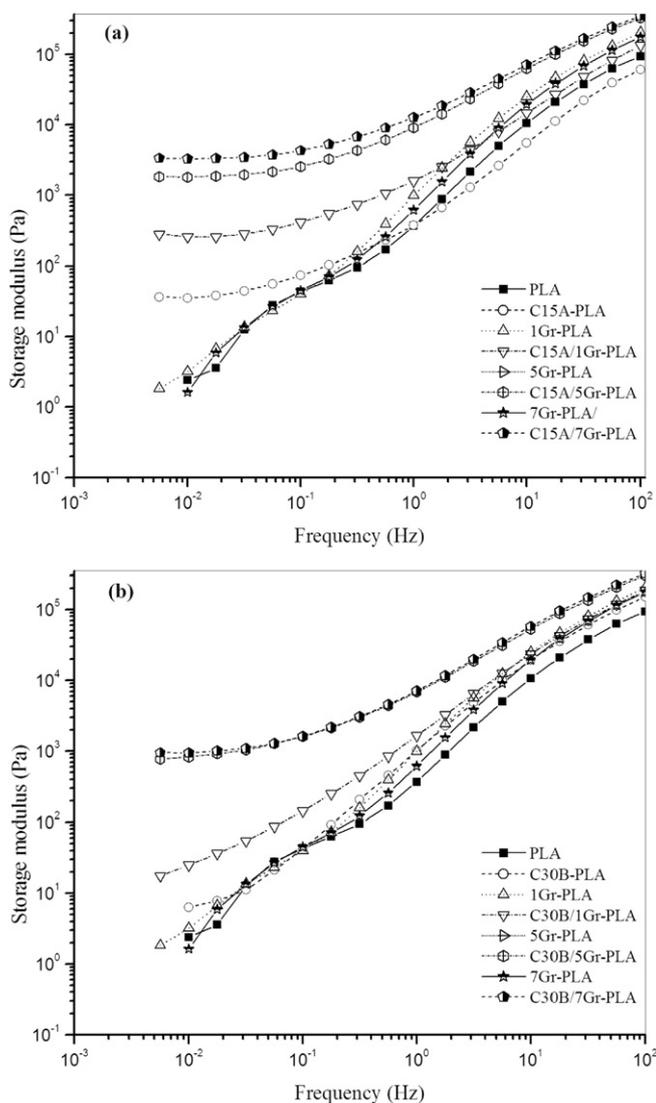


Fig. 2. a. Storage modulus evolution of PLA and its nanocomposites prepared with Cloisite® 15A and/or graphene. b. Storage modulus evolution of PLA and its nanocomposites prepared with Cloisite® 30B and/or graphene.

larger was the interfacial area between the components. This yields a higher fraction of polymer chains to be interacting with filler particles, increasing their hydrodynamic volume. Moreover, polymer chains confined by nanofillers can in turn, exhibit a restriction in their mobility (Lee et al., 2011).

In order to get some information about the compatibility of PLA and the different fillers used to prepare the nanocomposites, the flow curves taken under small amplitude measurement conditions (0.01–0.1 Hz) were fitted to the power law expression:

$$\eta = k\omega^n \quad (3)$$

where η is the dynamic viscosity; k is a sample specific factor; ω is the oscillation frequency and n is the shear thinning exponent (Zhao et al., 2005; Samyn et al., 2008). To determine the values of n , a plot of $\log(\eta)$ versus $\log(\omega)$ was made for PLA, 5Gr-PLA, C15A/5Gr-PLA, and C30B/5Gr-PLA blends (see Fig. 1).

$$\log(\eta) = \log(k) + n \log(\omega) \quad (4)$$

According to the values of n , neat PLA and 5Gr-PLA nanocomposite exhibited the typical Newtonian behavior, resulting in a shear

thinning exponent of 0.09 and 0, respectively. The ternary nanocomposites (organomontmorillonite/graphene-PLA) showed a pronounced shear thinning exponent. The values of the exponent n of C15A/5Gr-PLA and C30B/5Gr-PLA materials were -0.66 and -0.49 , respectively. Zhu et al. (2013) attributed the high absolute value of shear thinning exponent n to the presence of strong interactions between organomontmorillonite layers and polypropylene matrix and also to the good dispersion state of this organomontmorillonite. From there, the addition of both organomontmorillonites into the Gr-PLA composites enhanced the dispersion state of both fillers (organomontmorillonite and graphene) with particular advantage for the non-polar one (Cloisite® 15A).

The internal structural changes in polymers filled with inorganic particles under shear flow can be analyzed using frequency dependences of the storage modulus (G'). The elastic modulus evolution of PLA matrix was significantly affected in different nanocomposites, as shown in Fig. 2(a,b). In neat PLA, chains were fully relaxed and exhibit typical terminal behavior with the scaling properties of about $G' \propto \omega^2$ (power-law) (Jiang et al., 2006).

At the low frequency region, the power-law dependence of PLA's storage modulus was absent and a secondary plateau was observed in organomontmorillonite-PLA systems, especially for Cloisite® 15A-PLA nanocomposite (Fig. 2a). This is commonly associated with the formation of a network structure (exfoliation) of clay layers. Similar results have already been published by Issaadi et al. (2015). They concluded, using rheological tests, that Cloisite® 20A (non-polar as Cloisite® 15A) is better dispersed than Cloisite® 30B in PLA matrix compatibilized with maleated-PLA (PLAgMA) as a consequence to the peeling-of phenomenon. After diffusion of PLA chains in the interlayer spaces of the montmorillonite layers of C20A, the carbonyl groups of maleic anhydride will repel them and cause them to peel.

Unlike the nanocomposites prepared with organically modified clays, storage modulus values of Gr-PLA composites (Fig. 2) were close to or less than those of neat PLA and showed also a liquid viscoelastic behavior at low frequencies. This unchanged rheological behavior is an indication that graphene functionalized epoxy was not well dispersed in PLA matrix using melt blending process (Narimissa et al., 2014).

In all organomontmorillonite/graphene-PLA ternary systems, the storage modulus of PLA was significantly enhanced in all frequencies ranges and secondary plateau were observed in the terminal region, indicating the formation of a three dimensional (3D) network and a good dispersion state of the filler mixtures. The results of the rheological measurements (values of G' in the terminal region) are very close to those of Fu et al. (2014) who reported that the incorporation of EBAGMA terpolymer and modification of graphene oxide improves the dispersion of the latter.

The incorporation of 3 phr of Cloisite® 15A and 5 phr of graphene into PLA increased the storage modulus in the frequency 0.06 Hz by about 8300 decades (Fig. 2a) while incorporation of 3 phr of Cloisite® 30B and 5 phr of graphene yielded an increase in storage modulus by about 4700 decades (Fig. 2b). These values can be ascribed to the extent of 3D network structure formation in Cloisite® 15A/Gr-PLA which is greater than that of Cloisite® 30B/Gr-PLA nanocomposites. According to the chemical structure of montmorillonite's modifiers, the high viscoelastic properties of Cloisite® 15A/Gr-PLA nanocomposites may be induced by the repulsive interactions between the non-polar modifier of Cloisite® 15A and epoxy polar groups of graphene functionalized epoxy, which positively affect their dispersion in PLA matrix.

In Fig. 3, the evolution of the reinforcing factor as function of frequency for different nanocomposites is represented. In this study, the reinforcing factor is defined as the ratio between the storage modulus (G') of the composite and that of its matrix measured using a rheometer (Issaadi et al., 2015).

No enhancement was observed in the reinforcing factor of Gr-PLA composites, and this could be attributed to the aggregation of graphene

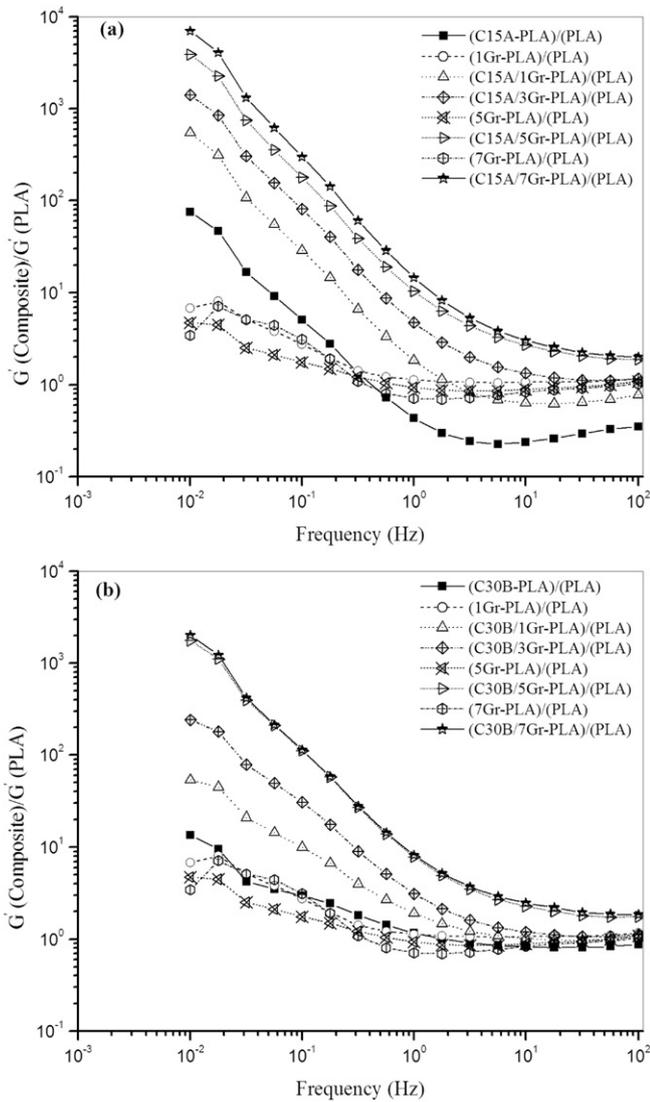


Fig. 3. a. Reinforcing factor of the storage modulus G' as a function of frequency for PLA ternary nanocomposites prepared with Cloisite® 15A. b. Reinforcing factor of the storage modulus G' as a function of frequency for PLA ternary nanocomposites prepared with Cloisite® 30B.

in PLA matrix. There were significant improvements in the values of reinforcing factors of C15A/Gr-PLA (Fig. 3a) and C30B/Gr-PLA (Fig. 3b) compared with those of Gr-PLA materials. These results may be due to the high level of dispersion of clays mineral and graphene in PLA matrix. In addition, the non-polar montmorillonite (C15A) is more efficient than the polar filler (C30B) in the improvement of the reinforcing factor of PLA/Gr composites (Fig. 4).

In the literature, there are several models that connect the reinforcing factor phenomenon to the degree of dispersion of fillers in polymer matrices. Guth equation (Eq. (5)) is generally applied for elastomers filled with spherical rigid inclusions, which was used here because the rheological measurements were determined at 180 °C where the PLA matrix lost its stiffness (Issaadi et al., 2015).

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 0.67f V_p + 1.62f V_p^2 \quad (5)$$

where, E_c and E_m are the modulus of filled and unfilled matrix, respectively; V_p is the filler volume fraction; and f is a shape factor.

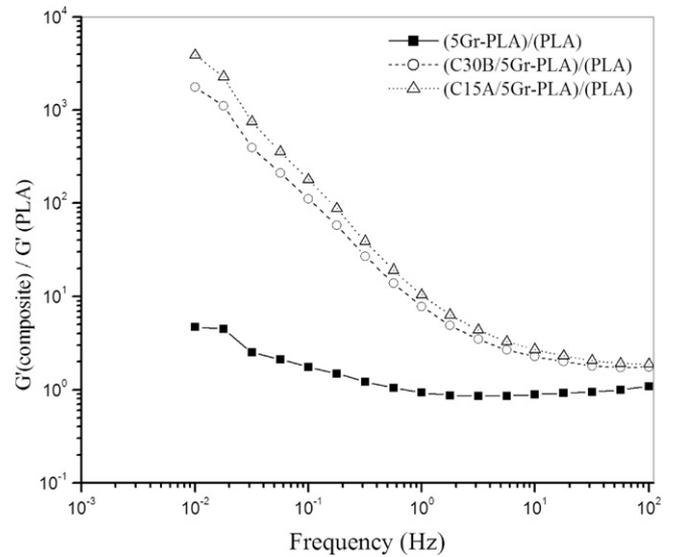


Fig. 4. Effect of clay mineral type on the reinforcing factor of PLA/clays/graphene systems.

According to this theory, the value of the elastic modulus of the composite was closely linked to that of the shape factor f . The greater is the shape factor f , the higher is the elastic modulus. In this case, the shape factor would be greater when the exfoliation of the layers is reached, resulting in a higher storage modulus, and therefore, a higher reinforcing factor.

3.2. TEM microscopy

To explain the rheology results, the state of fillers dispersion was investigated using transmission electron microscopy. The micrographs are shown in Fig. 5.

The TEM image of the Gr-PLA composite containing 3 phr of graphene is given in Fig. 5a. The graphene was dispersed poorly in the PLA matrix, giving rise to the formation of micrometer-sized aggregates and some intercalated layers of graphite sheets due to the good compatibility between epoxy functionalized graphene and PLA matrix induced by the attractive interactions which occur between graphene and PLA matrix. Fukushima et al. (2010) observed the coexistence of single dispersed expanded graphite layers and tactoids in PLA matrix and attributed this fact to the good interactions of the graphite particles with PLA matrix. However, Narimissa et al. (2014) reported dissimilar results and attributed the formation of aggregates and tactoids to the strong interactions between graphite layers, which restricted their partial exfoliation in PLA matrix.

On the other hand, the distribution of organomontmorillonites used to prepare organomontmorillonite-PLA nanocomposites was different and better than graphene in PLA matrix and confirmed the rheological investigations. As a typical example, the state of dispersion of Cloisite® 30B in PLA matrix is shown in Fig. 5b. A high number of intercalated montmorillonite and exfoliated single layers can be observed, which are randomly dispersed in the matrix. This behavior is primarily due to the organophilic nature of this kind of filler, and the formation of hydrogen-bond between the carbonyl groups in the main chain of PLA molecules and the hydroxyl groups in the organic modifier of Cloisite® 30B. Mohapatra et al. (2012) showed an identical trend when 3 mass % of Cloisite® 30B was melt blended with PLA. Similar results were already reported by Singla et al. (2014) in OMT-PLA nanocomposites prepared through in situ ring opening polymerization under microwave irradiation. They found that exfoliated nanocomposites are formed at low Cloisites® loading and especially with Cloisite® 30B.

The incorporation of both Cloisites® into Gr-PLA composite enhanced the dispersion and reduced the dimensions of graphene tactoids

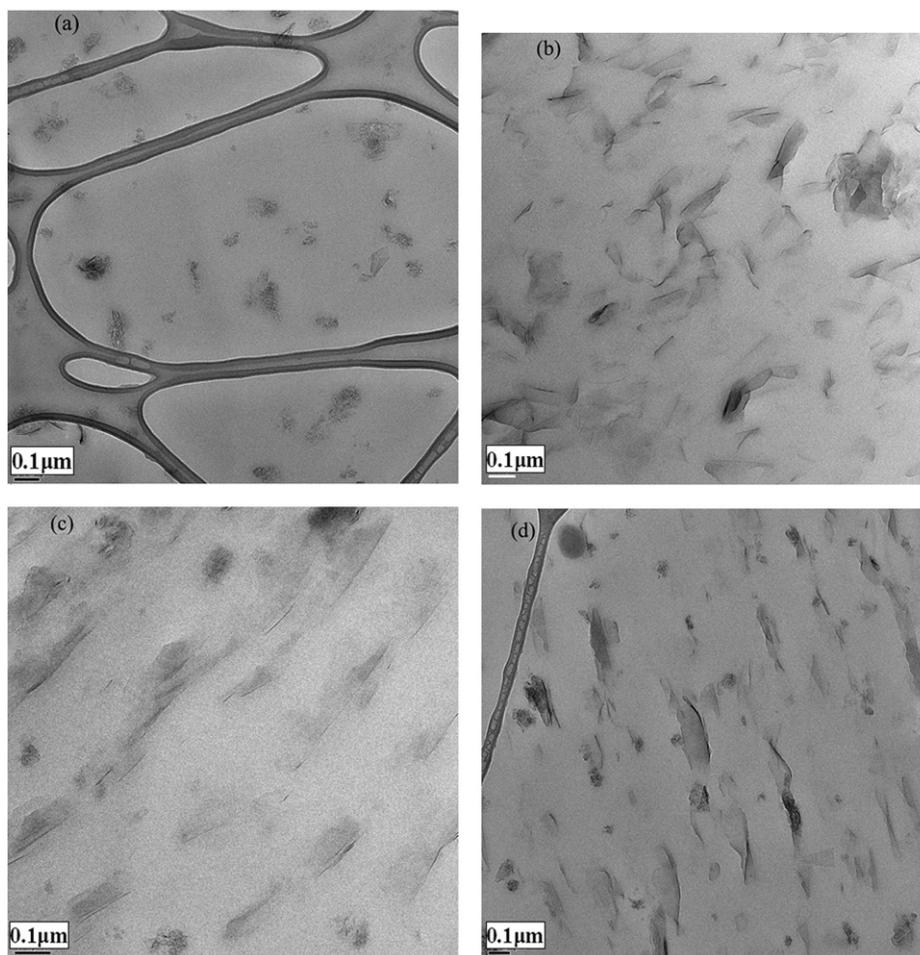


Fig. 5. a. TEM micrographs of 3Gr-PLA composite. b. TEM micrographs of C30B-PLA composite. c. TEM micrographs of C15A/3Gr-PLA composite. d. TEM micrographs of C30B/3Gr-PLA composite.

in the matrix (Fig. 5(c,d)). This behavior can be attributed to the fact that Cloisite® 15A and Cloisite® 30B layers interact differently with graphene aggregates depending on their modifier's polarity. The TEM micrograph of Cloisite® 15A/3Gr-PLA ternary nanocomposite shows a good dispersion level of the Cloisite® 15A and a homogenous distribution of the epoxy functionalized graphene tactoids leading to the formation of an intercalated structure. Some isolated layers of graphene associated with isolated C15A layered silicates were also observed (Fig. 5c). This good dispersion of graphene and Cloisite® 15A can be attributed to the repulsive interactions occurring between the non-polar C15A modifier and the polar epoxy functions of graphene. The non-polar interactions are potentially strengthened by dipolar localized attractive force at edges of the clay layers and graphene epoxy. Conversely, the non-localized attractive interactions between the hydroxyl groups of Cloisite® 30B and the epoxy functions induced an intercalated structure for Cloisite® 30B layers and less homogenous distribution of graphene in PLA matrix (Fig. 5d), with some isolated layers of C30B or graphene. On the other hand, some clay stacks are closed to graphene tactoids or layers, due to the strong attractive interactions between the functional groups of the two nanofillers, which prevent or restrict their exfoliation into PLA matrix. The combination of functionalized graphene with Cloisites® created a synergy that led to their better dispersion corroborating the rheological results. Fukushima et al. (2010) reported that the use of a mixture of expanded graphite with Cloisite® 30B in the PLA matrix lead to the enhancement of the dispersion level of both Cloisite® 30B and expanded graphite nanofillers, and attributed the high distribution and dispersion level of the expanded graphite to

the presence of some functional groups such as hydroxyl, carboxyl, carbonyl, etc. on the graphite layers.

3.3. Water vapor permeability (WVP)

The addition of inorganic materials into polymer matrices has a clear effect on their gas permeability as shown by water vapor permeability. Nanofillers–polymers nanocomposites have generally much lower permeability attributed to the presence of a high aspect ratio and good dispersion (exfoliation/intercalation) of the nanofillers (Chang et al., 2003; Olewnik and Richert, 2015). Water vapor permeability coefficients of PLA and that of different nanocomposites are reported in Table 2.

The water vapor permeability values measured on pure PLA are in good agreement with those reported in the literature (Issaadi et al., 2015). With the addition of 3 phr of Cloisites®, the water vapor

Table 2

Water vapor permeability (WVP) of pure PLA and PLA nanocomposites containing Cloisite® and graphene.

Materials	WVP.10 ⁻¹¹ (g/m.s.Pa)				
	0 phr Gr	1 phr Gr	3 phr Gr	5 phr Gr	7 phr Gr
PLA	2.56 ± 0.05	2.42 ± 0.03	2.29 ± 0.07	2.2 ± 0.09	2.22 ± 0.05
Cloisite® 15A-PLA	1.86 ± 0.04	1.78 ± 0.02	1.75 ± 0.02	1.61 ± 0.04	1.58 ± 0.01
Cloisite® 30B-PLA	1.80 ± 0.06	1.90 ± 0.03	1.84 ± 0.02	1.66 ± 0.06	1.72 ± 0.05

permeabilities of PLA matrix decreased from 2.56×10^{-11} to 1.86×10^{-11} g/m.s.Pa for Cloisite® 15A-PLA (Table 2) and to 1.80×10^{-11} g/m.s.Pa for Cloisite® 30B-PLA (Table 2) binary nanocomposites. The enhancement observed in barrier properties of filled polymers is generally attributed to the increase in the lengths of the tortuous paths followed by the water vapor molecules resulting from the high level of dispersion of the nanofiller in the matrix (Olewnik and Richert, 2015).

One of the advantages of graphene over other inorganic fillers is its high aspect ratio, which extends the tortuosity of the path of diffusing gas molecules in the nanocomposites. However, in the case of binary composites containing graphene functionalized epoxy (Gr-PLA), the differences in water vapor permeability as compared with PLA matrix were insignificant. An increase in graphene nanoparticles loading up to 7 phr caused a reduction in water vapor permeability only by approximately 13% in comparison with pure PLA. From there, it can be concluded that graphene nanosheets are not well dispersed in PLA matrix as already shown using rheology and TEM microscopy.

The WVP of Cloisite® 15A/Gr-PLA ternary nanocomposites are given in Table 2. For all hybrid materials, the permeability values were 30–40% lower than the corresponding value for pure PLA. Similar behavior was observed for those fabricated with Cloisite® 30B (Table 2). These results are probably due to the good dispersion of the two nanofillers (organomontmorillonite and graphene), principally for (Cloisite® 15A + graphene), when they are incorporated together into PLA matrix and consequently induced a high barrier effect toward water vapor molecules. These results are in good agreement with those obtained by rheological measurements where high values of storage modulus were observed at low frequencies for C15A/Gr-PLA blends.

The gas barrier properties of semi-crystalline polymers depend strongly on their crystalline morphology (Hu et al., 2002). The thermal properties of PLA, Cloisites®-PLA, 3Gr-PLA, and Cloisites®/3Gr-PLA materials were determined by DSC analysis and are shown in Table 3. The values of the degree of crystallinity (X_c) indicate that all nanocomposites were in the amorphous state, in agreement with the results of Pinto et al. (2013) for PLA filled with graphene oxide and graphene nanolayers. The decrease in the WVP is attributed to the good dispersion of nanofillers in PLA, rather than changes in crystallinity ratio and crystalline morphology (Huang et al., 2014).

3.4. Thermo-mechanical properties of PLA and its nanocomposites

The storage modulus G' measured during heating of pure PLA, and samples filled with Cloisite® 15A, Cloisite® 30B, graphene, and hybrid OMT-graphene are reported in Fig. 6.

An increase of the storage modulus of the PLA by the incorporation of different fillers was achieved. This is due mainly to the reinforcing effect of organomontmorillonites and graphene nanosheets. The increase in rigidity (G') was more marked in the range of temperatures lower than glass transition (T_g) of the PLA, contrary to what was reported in the case of the polypropylene/graphene nanocomposites (Milani et al., 2013). At 30 °C, the PLA's modulus increased from 1.66 GPa to approximately 2.65 GPa in PLA filled with 3 phr of Cloisite® 15A, Cloisite® 30B, and graphene. A rapid drop of G' values were observed around T_g of the PLA (Singh et al., 2012).

Table 3

Thermal parameters of unfilled PLA and its nanocomposites.

Materials	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	59.4	151.9	122.2	24.92	26.6
C30B-PLA	60.2	154.4	127.9	21.35	22.8
C15A-PLA	61.2	157.3	137.8	3.24	3.5
3Gr-PLA	60.2	154.6	/	0.25	0.3
C30B/3Gr-PLA	60.5	156.1	/	2.1	2.2
C15A/3Gr-PLA	60.0	154.9	133.1	6.1	6.5

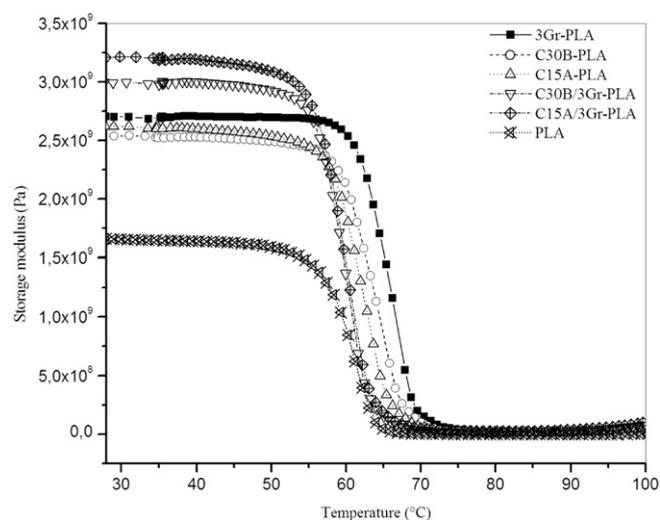


Fig. 6. Storage modulus of the PLA-based nanocomposites.

In ternary nanocomposites prepared with hybrid nanofillers, the values of the storage modulus of PLA matrix were significantly enhanced when compared with binary nanocomposites. A factor of 2 and 1.8 at 30 °C were recorded when (Cloisite® 15A + graphene) and (Cloisite® 30B + graphene) were added into the PLA, respectively. Such behavior is ascribed to the strong interaction between the fillers and PLA and a high stress transfer between different components (Cao et al., 2010). In addition, the association of Cloisites® and graphene has a beneficial and synergetic effect on the mechanical properties of PLA. Wang and Lin (2014) explained the improvement of the elastic modulus by the effective exfoliation/dispersion of functionalized graphite (GOs) in maleated poly(lactic acid) (PLAgMA) as a result of interaction between GOs and MA functional groups.

The mechanical property (G') of C15A/3Gr-PLA was higher than C30B/3Gr-PLA mixtures, suggesting that the dispersion of graphene and Cloisites® was more effective in the presence of 3 phr of the Cloisite® 15A and thus confirms the results of rheological measurements, TEM, and water vapor permeability.

To study the effectiveness of fillers on the storage modulus of the composite materials, C_{FE} coefficient was evaluated using the following expression (Pothan et al., 2003; Pracella et al., 2014):

$$C_{FE} = \frac{\left(\frac{G'_g}{G'_r}\right)_{\text{composite}}}{\left(\frac{G'_g}{G'_r}\right)_{\text{matrix}}} \quad (6)$$

where G'_r and G'_g are the storage modulus in the rubbery and glassy region respectively, for composite and polymer matrix.

The higher value of the coefficient C_{FE} , the lower is the effectiveness of the filler (Pracella et al., 2014). To determine the C_{FE} coefficient, the storage modulus at 30 °C and 100 °C are taken as G'_g and G'_r respectively. The experimental data (G') and the values of C_{FE} coefficient for studied systems are summarized in Table 4.

Table 4

Storage modulus and filler effectiveness coefficients of PLA nanocomposites.

Materials	G'_g (MPa) at 30 °C	G'_r (MPa) at 100 °C	C_{FE}
PLA	1650	30.5	–
C15A-PLA	2620	47	1.03
C30B-PLA	2530	38	1.23
3Gr-PLA	2700	42.4	1.18
C15A/3Gr-PLA	3210	99.2	0.60
C30B/3Gr-PLA	3000	78.3	0.71

Cloisite® 15A, as shown in Table 4, was a more effective filler in binary nanocomposites ($C_{FE} = 1.03$) as compared to Cloisite® 30B and graphene. The association of organomontmorillonites with graphene improved the reinforcement effect of these fillers taken separately and the (C15A + graphene) mixture was more efficacious than (C30B + graphene) in the preparation of ternary nanocomposites (clay mineral/graphene-PLA).

4. Conclusion

A series of nanocomposites based on polylactic acid (PLA) polymer containing 3 phr of modified montmorillonites (Cloisite® 15A and 30B) and different amounts of graphene (Gr) were prepared using melt blending process. The qualitative relationship structure-properties were investigated for all materials using rheological measurements, TEM analysis, water vapor tests (WVP) and dynamical mechanical analysis (DMA). The addition of montmorillonites into PLA enhanced melt viscosity and storage modulus of Gr-PLA mixtures. This synergetic effect between Cloisite® and modified graphene is revealed here for the first time. The results revealed a transition from liquid-like to solid-like behavior and a high value of elastic modulus (at low frequencies) for Gr-PLA systems in the presence of Cloisite® 30B and 15A, attributed to the better dispersion of hybrids clay mineral-graphene in the PLA matrix. Due to the high degree of exfoliation of two Cloisite® and graphene in different ternary nanocomposites showed on TEM images, the WVP of these materials shifted toward the lower values than from binary systems. All tested PLA nanocomposites, using DMA technique, show high enhancement of mechanical properties when compared with the PLA which ascribed to the reinforcing effect of different fillers. Furthermore, the C_{FE} values show efficiency and a synergism of montmorillonites, especially Cloisite® 15A, with graphene to prepare high performances clay mineral/Gr-PLA nanocomposites.

Acknowledgments

The authors are pleased to express their grateful acknowledgements to Dr. Mickael Castro, Anthony Magueresse, Françoise Peresse, and Hevê Bellegou for their help in the experimental work.

References

Araújo, A., Botelho, G., Oliveira, M., Machado, A., 2014. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 144–150.

Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C., 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* 8, 902–907.

Bendahou, A., Kaddami, H., Espuche, E., Gouanve, F., Dufresne, A., 2011. Synergism effect of montmorillonite and cellulose whiskers on the mechanical and barrier properties of natural rubber composites. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 760–769.

Bolotin, K., Sikes, K., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* 146, 351–355.

Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834–3839.

Chang, J., An, Y., Sur, G., 2003. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 41, 94–103.

Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Loo, Y., 2014a. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly(lactic acid) nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 3, 1551–1559.

Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., Loo, Y., 2014b. Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): a comparative study. *Polymers* 6, 2232–2246.

Fu, Y., Liu, L., Zhang, J., Hiscox, W., 2014. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites. *Polymer* 55, 6381–6389.

Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1063–1076.

Gorrasi, G., D'Ambrosio, S., Patimo, G., Pantani, R., 2014. Hybrid clay-carbon nanotube/PET composites: preparation, processing, and analysis of physical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 40441, 1–7.

Gupta, A., Kumar, V., 2007. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide: a critique. *Eur. Polym. J.* 43, 4053–4074.

Hu, Y., Liu, R., Zhang, L., Rogunova, M., Schiraldi, D., Nazarenko, S., Hiltner, A., Baer, E., 2002. Oxygen transport and free volume in cold-crystallized and melt-crystallized poly(ethylene naphthalate). *Macromolecules* 35, 7326–7337.

Huang, H.-D., Ren, P.-G., Xu, J.-Z., Xu, L., Zhong, G.-J., Hsiao, B., Li, Z.-M., 2014. Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets. *J. Membr. Sci.* 464, 110–118.

Iman, M., Maji, T., 2013. Effect of crosslinker and nanoclay on jute fabric reinforced soy flour green composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 37713, 3987–3996.

Issaadi, K., Habi, A., Grohens, Y., Pillin, I., 2015. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl. Clay Sci.* 107, 62–69.

Jiang, L., Wolcott, M., Zhang, J., 2006. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules* 7, 199–207.

Keshtkar, M., Nofar, M., Park, C., Carreau, P., 2014. Extruded PLA/clay nanocomposite foams blown with supercritical CO₂. *Polymer* 55, 4077–4090.

Kim, I., Jeong, Y., 2010. Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 48, 850–858.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J., Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321, 385–388.

Lee, Y., Kuboki, T., Park, C., Sain, M., 2011. The effects of nanoclay on the extrusion foaming of wood fiber/polyethylene nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 51, 1014–1022.

Lei, Y., Wu, Q., Clemons, C., Yao, F., Xu, Y., 2007. Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3958–3966.

Lim, L.-T., Auras, R., Rubino, M., 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 33, 820–852.

Liu, R., Cao, J., Peng, Y., Chen, Y., 2014. Physical, mechanical, and thermal properties of micronized organo-montmorillonite suspension modified wood flour/poly(lactic acid) composites. *Polym. Compos.* 1–8.

Luddee, M., Sommai, P., Sirisansaneeyakul, S., Pechyen, C., 2014. Particle size of ground bacterial cellulose affecting mechanical, thermal, and moisture barrier properties of PLA/BC biocomposites. *Energy Procedia* 56, 211–218.

Mai, F., Habibi, Y., Raquez, J.-M., Dubois, P., Feller, J.-F., Peijs, T., Bilotti, E., 2013. Poly(lactic acid)/carbon nanotube nanocomposites with integrated degradation sensing. *Polymer* 54, 6818–6823.

Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Manafi, M., Ehsaninamin, Parvin, 2015. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly(lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polym. Bull.* 72, 1095–1112.

Miao, C., Hamad, W., 2013. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose* 20, 2221–2262.

Milani, M., González, D., Quijada, R., Basso, N., Cerrada, M., Azambuja, D., Galland, G., 2013. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: synthesis, characterization and fundamental properties. *Compos. Sci. Technol.* 84, 1–7.

Mohapatra, A., Mohanty, S., Nayak, S., 2012. Poly(lactic acid) and layered silicate nanocomposites prepared by melt mixing: thermomechanical and morphological properties. *Polym. Compos.* 33, 2095–2104.

Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J., Geim, A., 2008. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.* 100, 016602.

Narimissa, E., Gupta, R., Kao, N., Choi, H., Jollands, M., Bhattacharya, S., 2014. Melt rheological investigation of polylactide-nanographite platelets biopolymer composites. *Polym. Eng. Sci.* 5, 175–188.

Olewnik, E., Richert, J., 2015. Influence of the compatibilizing agent on permeability and contact angle of composites based on polylactide. *Polym. Compos.* 36, 17–25.

Pinto, A., Cabral, J., Tanaka, D., Mendes, A., Magalhaes, F., 2013. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polym. Int.* 62, 33–40.

Pothan, L., Oommen, Z., Thomas, S., 2003. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* 63, 283–293.

Pracella, M., Haque, M., Puglia, D., 2014. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bionanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer* 55, 3720–3728.

Roy, S., Srivastava, S., Pionteck, J., Mittal, V., 2014. Montmorillonite-multiwalled carbon nanotube nanoarchitecture reinforced thermoplastic polyurethane. *Polym. Compos.* 1–11.

Samyn, F., Bourbigot, S., Jama, C., Bellayer, S., Nazare, S., Hull, R., Fina, A., Castrovinci, A., Camino, G., 2008. Characterisation of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 44, 1631–1641.

Shen, Y., Yang, J., Zhang, N., Huang, T., Wang, Y., Li, M., Li, S., Zhang, C., 2014. Well dispersion of rGOs in PLLA matrix mediated by incorporation of EVA and its resultant electrical property. *Polym. Compos.* 35, 1051–1059.

Singh, S., Ghosh, A., Maiti, S., Raha, S., Gupta, R., Bhattacharya, S., 2012. Morphology and rheological behavior of polylactic acid/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 52, 225–232.

Singla, P., Mehta, R., Upadhy, S., 2014. Microwave assisted in situ ring-opening polymerization of polylactide/clay nanocomposites: effect of clay loading. *Appl. Clay Sci.* 95, 67–73.

Tong, X.-Z., Song, F., Li, M.-Q., Wanga, X.-L., Chin, I.-J., Wanga, Y.-Z., 2013. Fabrication of graphene/polylactide nanocomposites with improved properties. *Compos. Sci. Technol.* 88, 33–38.

Wang, Y., Lin, C.-S., 2014. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J. Polym. Res.* 21, 334.

Wang, B., Wan, T., Zeng, W., 2012. Rheological and thermal properties of polylactide/organic montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 125, E364–E371.

- Zhan, Y., Meng, F., Yang, X., Wei, J., Yang, J., Zou, Y., Guo, H., Zhao, R., Liu, X., 2013. Effect of interfacial chemistry on the linear rheology and thermal stability of poly(arylene ether nitrile) nanocomposite films filled with various functionalized graphite nanoplates. *J. Appl. Polym. Sci.* 127, 1827–1833.
- Zhang, L., Li, Y., Wang, H., Qiao, Y., Chen, J., Cao, S., 2015. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem. Eng. J.* 264, 538–546.
- Zhao, J., Morgan, A., Harris, J., 2005. Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer* 46, 8641–8660.
- Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., 2013. Effect of polymer matrix/montmorillonite compatibility on morphology and melt rheology of polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 3876–3884.



Research paper

Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend



Boubkeur Seddik Bouakaz ^{a,b}, Abderrahmane Habi ^{a,*}, Yves Grohens ^b, Isabelle Pillin ^b

^a Laboratoire des Matériaux Organiques, Faculté de Technologie, Université Abderrahmane Mira, Route de Targa Ouzemour, 06000, Bejaia, Algeria

^b Université de Bretagne Sud, FRE CNRS 3744, IRDL, F-56100 Lorient, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2016

Received in revised form 10 January 2017

Accepted 11 January 2017

Available online 26 January 2017

Keywords:

PLA/PCL blend

Nanocomposites

Organomontmorillonite

Graphene

Compatibility

Synergy

ABSTRACT

The aim of this work is to study the effect of combining organomontmorillonites (Cloisite®15A and Cloisite®30B) with epoxy functionalized graphene on the morphology and different properties of a polylactic acid (PLA)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blend. To this end, rheological, morphological, barrier and thermal properties were evaluated. The use of nanofiller mixtures caused significant enhancements in terms of storage and loss modulus of a PLA/PCL matrix, indicating a high degree of co-reinforcement in comparison to that observed when the nanofillers were filled separately. The results from transmission electron microscopy and the non-dependency of the storage modulus in the low frequencies showed that both graphene sheets and clay mineral layers resulted in a fine dispersion and better exfoliation in the PLA/PCL blend matrix. The compatibility of the biodegradable PLA/PCL blend was improved in the presence of organoclays and organoclay/graphene mixtures. PLA/PCL nanofilled blends exhibited higher barrier properties than the pure blend and interesting values were obtained by adding hybrids of organomontmorillonite and graphene, which were linked to their degree of intercalation and also to the existence of synergy between these nanofillers. Melt blending of PLA/PCL and all different nanofillers induced significant improvements of thermal stability. The use of filler mixtures to prepare composite materials is a very interesting way to have the best properties using classical methods of preparation.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, polymer materials are used increasingly, thanks to their intrinsic properties, in several sectors (packaging, transport, health ...) and all the tools facilitating the daily life of humans. The extensive use of such materials has generated major problems related to the management of accumulated non-biodegradable waste, because even if the plastics are very easy to make, they are even more difficult to remove in the environment (Chieng et al., 2014a; Huang et al., 2014). In order to remedy and mitigate the impact of non-biodegradable conventional plastics, the scientists pay much attention to the development and synthesis of new biodegradable materials, which are more respectful to the environment (Bordes et al., 2009; Sinha Ray and Bousmina, 2005). The most popular and studied biodegradable polymers are the commercial aliphatic polyesters, including polycaprolactone (PCL) (Chandra and Rustgi, 1998; Van de Velde and Kiekens, 2002), poly(butylene succinate) (PBS) (Kim et al., 2005, 2006), polylactic acid (PLA) (Kunioka et al., 2006; Lunt, 1998; Van de Velde and Kiekens, 2002) and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) (Kunioka et al., 2006; Reddy et al., 2003; Van de Velde and Kiekens, 2002).

PLA, a kind of linear aliphatic thermoplastic polyester derived from renewable resources such as corn, sugar, potato and other agricultural products (Araújo et al., 2014), possesses some attractive properties which allow it to compete with petroleum-based polymers (Gupta and Kumar, 2007; Lim et al., 2008). The main disadvantage of this biopolymer is brittleness, which limits its large application principally in food packaging. Many authors have tried to overcome this by blending PLA with some low molecular substances such as plasticizers (Shirai et al., 2013; Tee et al., 2014) and flexible polymers (Najafi et al., 2016; Simoes et al., 2009; Yeh et al., 2009).

PCL, a flexible biodegradable polymer obtained through the petrochemical route followed by ring opening polymerization, has been widely used to increase the flexibility of PLA at the ambient temperature by preparing blends based on these two polymers (Rao et al., 2011; Simoes et al., 2009; Vilay et al., 2009; Yeh et al., 2009). A polymer blend strategy is considered a very interesting way to obtain new materials by simple physical blending using classical routes (solution and extrusion). However, because of the fact that most polymer pairs are thermodynamically immiscible, these kinds of materials have poor properties and involve their compatibilization to enhance the adhesion of polymer/polymer immiscible phases. Indeed, many researchers published works on the compatibilization phenomenon of immiscible PLA/PCL mixtures using several molecules in a reactive extrusion method

* Corresponding author.

E-mail address: abderhabi@yahoo.fr (A. Habi).

(Harada et al., 2008; Shen et al., 2013; Takayama and Todo, 2006) and copolymers (Choi et al., 2002; Maglio et al., 2004; Monticelli et al., 2014). Morphological and resulting properties of immiscible PLA/PCL materials have increased considerably by adding lysine triisocyanate (LTI) (Takayama and Todo, 2006), poly(L-lactide)-*co*-poly(ϵ -caprolactone) or poly(L-lactide)-*b*-poly(ϵ -caprolactone) (Choi et al., 2002) and poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(L-lactide) diblock copolymer functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-PCL-*b*-PLLA) (Monticelli et al., 2014), to enhance the compatibility of this immiscible mixture.

In the last few years, many authors have reported that the properties of biodegradable polymers and their blends can be modulated by adding different types of nanofillers as organoclays (OMt), graphene and carbon nanotubes (Bouakaz et al., 2015; Clegg and Breen, 2013; Hoidy et al., 2010; Sabet and Katbab, 2009; Yoon et al., 2010). Indeed, the incorporation of small amounts of different commercial kinds of organomontmorillonites into the PLA and PCL matrices has shown a great enhancement of tensile, barrier and thermal stability, which were related to the degree of dispersion of these nanofillers (Araújo et al., 2014; Bouakaz et al., 2015; Clegg and Breen, 2013; Dlamini et al., 2011; Gonçalves et al., 2014; Neppalli et al., 2014; Tasdelen, 2011). Different strategies were applied to prepare these innovative materials and melt blending processing showed the interesting morphologies leading to the best properties (Hoidy et al., 2010; Luduena et al., 2007).

Recently, composite materials based on biodegradable polymer matrices reinforced with different types of graphene (expanded graphite, graphene oxide and graphene nanoplatelets) were extensively studied and significant improvements were reported (Fu et al., 2014; Manafi et al., 2015; Murray et al., 2015; Ramazani and Karimi, 2015; Shen et al., 2014; Wang and Lin, 2014; Zhang et al., 2015). The yield strength, Young's modulus and impermeability of the PLA matrix were enhanced by its blending with graphene oxide and graphene nanosheets (Pinto et al., 2013). At low graphene oxide (GO) concentration (0.1 or 0.3 mass%), the tensile stress and elastic modulus of the GO-PCL nanofiber scaffolds were higher than those of unfilled PCL and these values decreased at high GO content. This effect was assigned by the authors to the better dispersion of GO nanoplatelets in GO-PCL composites and also to the intrinsic characteristics of this kind of fillers (Song et al., 2015). The addition of reduced graphene oxide and graphene nanosheets into PLA or plasticized PLA substantially enhanced the thermal stability (Cao et al., 2010; Manafi et al., 2015) and tensile strength without deteriorating elasticity (Chieng et al., 2014a,b).

The use of nanofillers in the preparation of nanofilled blends has attracted much interest of the scientific community due to the double role of these fillers in the non-miscible polymer mixtures. In addition to their nano-reinforcement leading to the drastic improvements of the polymer blends' performances, some compatibilization effect of the nanofillers can be detected on incompatible blends using classical techniques such as SEM, DSC and tensile testing. Yu et al. (2007) have shown that the incorporation of Cloisite®30B in a poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) (PLLA/PCL) blend, in addition to the enhancement of mechanical parameters, led to a more refined morphology: the dispersed phase size decreased when the organomontmorillonite (OMt) mass fraction increased. A comparative study of the effect of the processing method and clay type on the final properties of PLLA/PCL blends was reported. A natural clay mineral (Mt) was modified with Octadecylamine (ODA) and Fatty Amide (FA) surfactants to synthesize ODA-Mt and FA-Mt, respectively. The incorporation of ODA-Mt and FA-Mt to the PLLA/PCL mixtures enhanced the dispersion and the interfacial adhesion of the polymer matrix, which were in good agreement with the higher value of tensile strength of OMt-PLA/PCL ternary nanocomposites (Hoidy et al., 2010). Similarly, the preparation of PLA/PCL blends with commercial organoclay (DK2) via melt mixing caused the reduction of the size of the PCL droplets dispersed in the PLA matrix. This phenomenon is explained by the existence of repulsive forces

between the Mt layers which behave as barriers for the coalescence of the PCL droplets (Sabet and Katbab, 2009). Forouharshad et al. (2015) confirmed that the presence of high surface area graphite (HSAG) at 0.1 mass% ameliorated the compatibility of the PLA/PCL blend by its localization at the interface, which induced a significant enhancement of tensile modulus, strength and elongation at break.

The dispersion state of graphite, graphene and its oxides in different polymer matrices could be significantly affected by its mixing with 2D materials, such as montmorillonites and layered double hydroxides (LDH) (Bouakaz et al., 2015; Fukushima et al., 2010; Huang et al., 2014). Recent works showed that these hybrid-filled polymer nanocomposites exhibited superior properties when compared with that obtained by individual fillers due to the existence of a potential synergy (Bouakaz et al., 2015; Fukushima et al., 2010; Huang et al., 2013, 2014; Li et al., 2015; Longun et al., 2013). Fukushima et al. (2010) studied the effect of combining two nanofillers (expanded graphite and Cloisite®30B) on the properties of polylactic acid. They attributed the improvement observed in thermal stability, fire retardant properties and mechanical properties to the good (co)dispersion and to the co-reinforcement effect of both nanoparticles. The association of graphene functionalized epoxy nanoparticles with two commercial Cloisite® was found as a novel way to enhance the mechanical, rheological and water vapor properties of PLA as compared with the same nanofillers taken separately (Bouakaz et al., 2015). Significant enhancement of viscoelastic properties and thermal resistance was reported for organoclay/graphene-polyimide (OMt/Gr-PI) materials in comparison with binary composites and neat matrix. Indeed, the highest increase in storage modulus for the OMt/Gr-PI composite was observed at 4.5 vol.% of Cloisite®, which was about 52.4% and 295% enhancement of the PI/Gr composite and PI matrix, respectively (Longun et al., 2013). Li et al. (2015) attributed the synergetic reinforcement and deformation of Gr/clay-polyvinyl alcohol (PVA) ternary nanocomposites to the good dispersion and effective interfacial interactions as confirmed from morphology investigation, increased glass transition temperature and the shift of the infrared O—H stretching vibration. By preparing Gr/clay-PVA material, the thermal degradation and flammability of the PVA matrix, measured using thermogravimetric analysis (TGA) and cone calorimeter tests respectively, can be reduced by use of a Gr/clay mixture (Huang et al., 2013). Conversely, a dissimilar behavior has been published on the polypropylene matrix loaded with Cloisite®15A and/or graphite where the ternary composites have lower thermal stability than the unfilled polymer (Rault et al., 2010).

The present investigation describes the effect of the combination of two organomodified clays (Cloisite®15A and Cloisite®30B) with epoxy functionalized graphene on the morphology and the properties of a PLA/PCL blend containing 70 mass% of PLA. Different experimental techniques, including rheological measurements, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), water vapor permeability (WVP) and thermogravimetric (TGA) analysis are used to discuss the dispersion state of the different nanofillers and their mixtures and also to understand how the OMt/Gr mixtures affect the phase morphology, the thermo-mechanical, barrier properties and thermal stability of an immiscible PLA/PCL blend.

2. Experimental section

2.1. Materials

The PLA (7001D) used in this study is a commercial product of NatureWorks Co., Ltd. This material has a density of 1.24 g/cm³, a glass-transition temperature of 55–60 °C, and a melting temperature of 154 °C. Commercial-grade poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was supplied by Solvay Chemicals under the trade name CAPA 6800 with a number-average molecular weight of 80,000 g/mol and a melting temperature of 58–60 °C.

The organoclays, Cloisite®15A (C15A) and Cloisite®30B (C30B) were purchased from Southern Clay Products, USA. According to the supplier, natural montmorillonite was modified with methyl tallow bis-2-hydroxyethyl ammonium and dimethylhydrogenated tallow ammonium to synthesize Cloisite®15A and Cloisite®30B, respectively. The graphene functionalized epoxy (NVGEP-1) used in this research was provided by Nanovia (France) manufacturer.

2.2. Samples preparation

To eliminate the hydrolytic degradation which is an undesirable reaction, PCL, PLA and fillers (organoclays and graphene) were dried before the melt mixing process at 40, 60 and 80 °C for one day, respectively, to remove the remaining moisture.

Before the processing step, PLA and PCL pellets were firstly mixed manually with graphene or organoclays to prepare ternary composites. Similarly, filler mixtures (OMt/Gr) were also manually mixed and added to a PLA/PCL solid mixture to obtain OMt/Gr-PLA/PCL. The manually premixed PLA/PCL, OMt-PLA/PCL, Gr-PLA/PCL and OMt/Gr-PLA/PCL were then introduced to the twin-screw extruder to prepare specimens for different characterizations.

A PLA/PCL (70/30 mass%) binary blend and OMt-PLA/PCL, Gr-PLA/PCL and OMt/Gr-PLA/PCL nanofilled blends containing 3 mass% of organomontmorillonite (C30B or C15A) and/or graphene (Gr) were prepared in a co-rotating twin-screw extruder (5&15 Micro Compounder DSM Xplore Model 2005) at 180 °C with a rotation speed of 32 rpm for 5 min, then at 64 rpm for 3 min.

After the set extrusion time, the extrudates were collected from the die and transferred into a mini-injection molder by a preheated transfer cylinder to prepare test specimens for physical evaluation. Products were injected at 180 °C under 0.5 MPa. The temperature of the mould was between 20 and 30 °C.

2.3. Characterization

2.3.1. Rheological experiments

The storage modulus (G'), the loss modulus (G'') and the complex viscosity (η^*) were measured as a function of angular frequency (ω), using an Anton Paar CTD 450 Physica MCR 301 rheometer. Before measurements, specimens were dried under vacuum at 60 °C for 12 h and compression molded to the thickness of about 1 mm. The limit of the linear viscoelastic regime was determined by performing a strain sweep at 1 Hz. The rheometer was operated in the dynamic oscillatory mode with a parallel plate geometry of 25 mm diameter at 180 °C. A strain of 0.5%, corresponding to the linear viscoelastic domain, was chosen to perform dynamic measurements over a frequency range of 0.001 to 100 Hz. For each material, three tests were made to verify the reproducibility of the results.

2.3.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Ultrathin specimens (100 nm) for TEM were cut, using a Leica ultramicrotome UC7/FC7 (2010) with a diamond knife. The TEM micrographs were taken from Hitachi HF2000 TEM under an accelerating voltage of 100 kV.

2.3.3. Scanning electron microscopy (SEM)

The morphology of the blends was observed by scanning electron microscopy (SEM) by using the apparatus JEOL JMS 6460 LV using an accelerating voltage of 20 kV. Before the analysis, the samples were fractured in liquid nitrogen and covered with a thin film of gold/palladium (Au/Pd) powder.

2.3.4. Water vapor permeability test (WVP)

The water vapor permeability tests were realized using the “cups methods”, referring to the standard ISO 7783. The experimental setting consisted of a cylindrical vessel filled with a desiccant powder and

sealed with the investigated film. 10 g of calcium chloride (CaCl_2) was used as the desiccant powder while temperature was set to 23 ± 1 °C with a relative humidity of $48 \pm 2\%$. The water mass uptake of the desiccant powder was monitored with time. The water vapor transmission rate (WVTR) was calculated from the slope of the mass uptake profile versus time as soon as the steady state was reached, using Eq. (1).

$$\text{WVP} = \frac{\Delta m * e}{A * \Delta t * \Delta P} \quad (1)$$

where WVP is the water vapor permeability coefficient, m (g) is the gain of mass, e (m) is the film thickness, A (m^2) is the film surface, t (s) is the time and ΔP (Pa) is the water vapor partial pressure difference. From the experimental conditions, the water vapor ΔP is 1400.3 Pa calculated for a temperature of 23 °C and a relative humidity of 48%.

Three measurements were realized for each material and the average values were taken as the results.

2.3.5. Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermal stability of different samples was evaluated using METTLER STAR® SW 11.00 equipment. The TGA and DTG analyses were done from 30 to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen flow. The sample masses were between 20 and 25 mg.

3. Results and discussion

3.1. Rheological study

The rheological parameters measured at 180 °C including storage modulus (G'), loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) were very sensitive to the morphology development of the PLA/PCL immiscible mixture and its various nanofilled blends. The evolution of the storage modulus as a function of the frequency for various prepared materials is shown in Fig. 1. The neat PLA/PCL blend exhibited a similar behavior to that observed for the PLA single polymer characterized at the same conditions (Bouakaz et al., 2015). However, a small increase of the storage modulus, slightly more pronounced in the low frequency field was observed, as reported in the literature for several polymer blends (Abdolasouli et al., 2015; Huitric et al., 1998; Graebing et al., 1993; Souza and Demarquette, 2002). This result is generally attributed to the PCL dispersed phase leading to a longer relaxation process (Abdolasouli et al., 2015). The incorporation of 3 mass% of epoxy

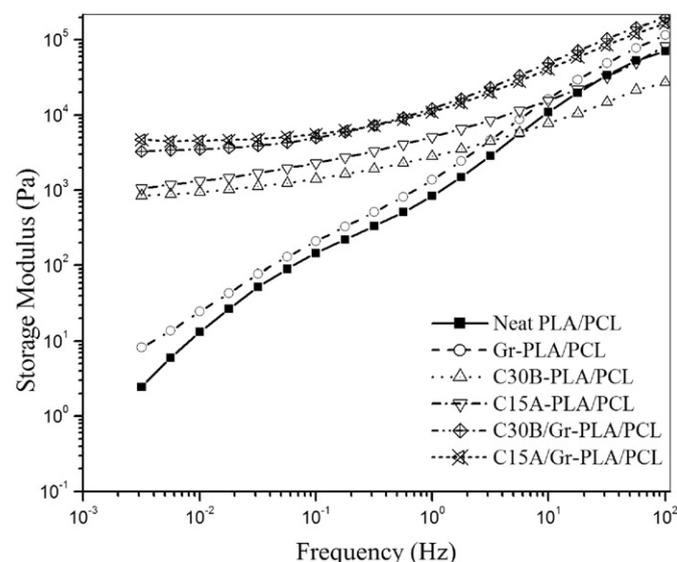


Fig. 1. Evolution of storage modulus versus frequency of an unfilled PLA/PCL blend and its composites.

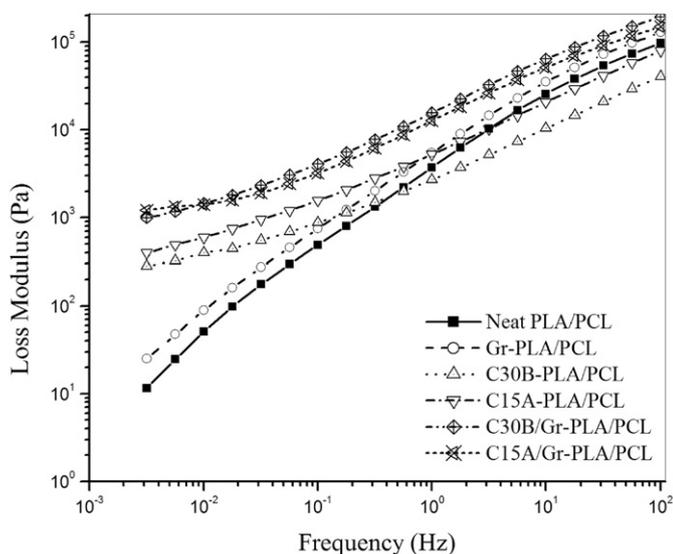


Fig. 2. Evolution of loss modulus versus frequency of an unfilled PLA/PCL blend and its composites.

functionalized graphene within a PLA/PCL matrix improved the elastic modulus G' slightly, but a pseudo-liquid viscoelastic behavior was observed in the low frequency range. The absence of a secondary plateau in the low frequency field is an indication of the poor dispersion of the graphene sheets in the polymer blend matrix. Many recent works reported some difficulties to disperse graphene sheets in polymer matrices (Fu et al., 2014; Manafi et al., 2015; Wang and Lin, 2014; Zhang et al., 2015).

In the ternary nanofilled blends prepared with organomontmorillonite, the power-law dependence of PLA/PCL blend's storage modulus was absent and a secondary plateau appeared in the terminal region, which can be assigned to a better dispersion of the two commercial Cloisite® in the PLA/PCL matrix. Similar results were observed by Sabet and Katbab (2009) for PLA/PCL (80/20) reinforced with organoclay (DK2), with and without compatibilizers. These authors attributed the pseudo-solid-like behavior to the formation of stronger percolated networks by the dispersed clay mineral layers.

The non-polar Cloisite® (C15A) seems to be better dispersed than the polar one (C30B), leading to a high degree of reinforcement (Fig. 1). Recently, it has been reported that the Cloisite®15A-PLA exhibited a pseudo solid-like behavior and a higher storage modulus than that elaborated with Cloisite®30B, which was explained by the better distribution of non-polar clay mineral layers in the PLA matrix (Bouakaz et al., 2015).

The presence of organoclays together with epoxy functionalized graphene induced significant changes on the values and the storage modulus of the matrix, particularly at low frequencies. Higher values were obtained for both quaternary nanocomposites based on PLA/PCL reinforced with mixtures of graphene and organoclays when they are compared to ternary nanocomposites and an unfilled PLA/PCL blend. In addition, a secondary plateau indicating the non-terminal and pseudo-solid-like behavior (Bouakaz et al., 2015; Sabet and Katbab, 2009) is observed in the terminal region, which suggests the formation of a three dimensional (3D) network and a high dispersion level of the OMT/Gr mixtures.

The increase of the storage modulus is much higher for materials prepared with C15A/Gr than that obtained with the C30B/Gr mixture, indicating that the extent of 3D network structure formation in C15A/Gr-PLA/PCL is greater than that of C30B/Gr-PLA/PCL quaternary nanocomposites. Regarding the nature of montmorillonite's alkyl ammonium, these results may be due to the repulsive interactions between the non-polar modifier of Cloisite®15A and epoxy groups of graphene functionalized epoxy, which positively affect

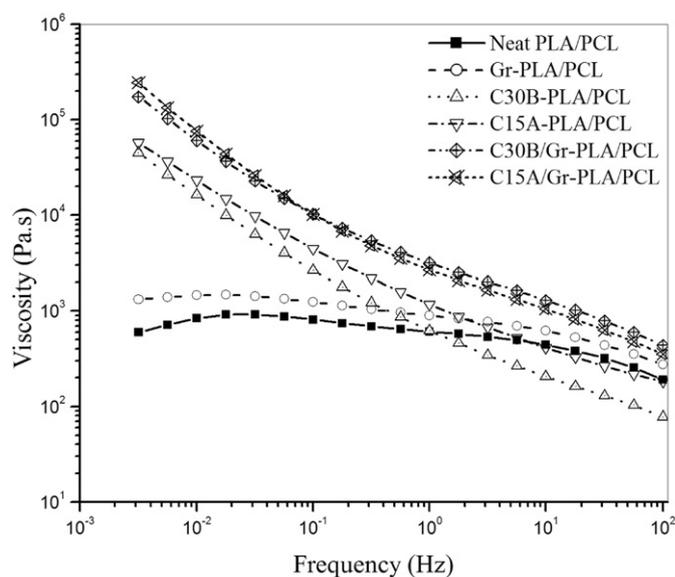


Fig. 3. Evolution of complex viscosity versus frequency of an unfilled PLA/PCL blend and its composites.

their dispersion in the PLA/PCL matrix. This phenomenon has been already discussed for the PLA matrix filled with OMT/graphene mixtures (Bouakaz et al., 2015).

The variation of the loss modulus (G'') as a function of frequency of the PLA/PCL immiscible blend and its different nanocomposites prepared with organomontmorillonites and/or graphene is illustrated in Fig. 2. The values of G'' exhibit a similar trend as G' , which is affected by the dispersion state of the incorporating nanofillers in the polymer blend matrix. The remarkably enhanced elasticity observed in ternary nanocomposites is not present for the Gr-PLA/PCL ternary blend. This may be due to the internal structure of this material as compared to those reinforced with organomodified clays. Additionally, the best property is obtained for the quaternary reinforced blends as compared to the other materials, suggesting a high synergy and a high distribution level of organoclays and epoxy functionalized graphene in the PLA/PCL blend matrix.

The frequency dependency of the complex viscosity for an unfilled PLA/PCL blend and that reinforced with Cloisite®, epoxy functionalized graphene and their mixtures are shown in Fig. 3. The neat PLA/PCL blend and Gr-PLA/PCL composite show a Newtonian behavior with the appearance of the plateau at the terminal region followed by a shear-thinning behavior at the highest frequencies, which is a typical behavior of polymer materials. A dissimilar behavior is observed in the case of Cloisite®-PLA/PCL mixtures. Indeed, a significant improvement of the complex viscosity values is obtained particularly at the low frequencies suggesting a pseudo-yield-stress behavior in this region (Singh et al., 2012).

The association of commercial organoclays (C15A or C30B) and graphene nanosheets significantly affected the complex viscosity of the immiscible PLA/PCL blend (Fig. 3). In general, the presence of a strong interaction between blend components such as filler-polymer and filler-filler interactions led to an increase in the

Table 1
Power law exponent (n) of PLA/PCL and its nanocomposites.

Materials	Power law exponent (n)
Neat PLA/PCL	0
Gr-PLA/PCL	0
C30B-PLA/PCL	0.74
C15A-PLA/PCL	0.82
C30B/Gr-PLA/PCL	0.82
C15A/Gr-PLA/PCL	0.92

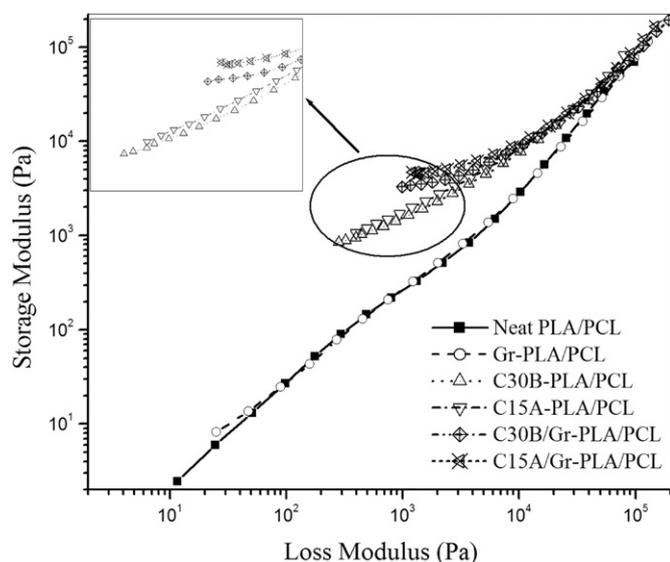


Fig. 4. Cole-Cole plots of an unfilled PLA/PCL blend and its composites.

complex viscosity values, in particular at the terminal region. For both quaternary nanocomposites, an enhancement of viscosity in the lower frequencies is shown in comparison with other studied blends. This can be assigned to the surface area enhancement of both nanofillers when they are simultaneously incorporated as a mixture (organomontmorillonite and graphene) into the polymer blend matrix. Indeed, the better was the dispersion state of nanofillers in the polymer matrix, the larger was the interfacial area between the components. This yields a higher fraction of polymer chains to be interacting with filler particles, increasing their hydrodynamic volume. Moreover, polymer chains confined by nanofillers can in turn, exhibit a restriction in their mobility (Bouakaz et al., 2015; Lee et al., 2011).

The value of the shear thinning exponent (n), which is mostly used for many kinds of nanocomposites, is linked to the polymer/filler compatibility. In this work, the calculation of this parameter is obtained from the flow curves taken under small amplitude measurement conditions (0.003–0.1 Hz) fitted to the power law relation:

$$\eta = k\omega^n \quad (2)$$

where η is the dynamic viscosity; k is a sample specific factor; ω is the oscillation frequency and n is the shear thinning exponent.

The value of the shear thinning exponent of all the studied blends is summarized in Table 1. The n exponent's values for a pristine blend and its ternary composite filled graphene are equal to zero, indicating a typical Newtonian behavior of these two blends. However, a very pronounced shear thinning exponent is observed for blends mixed with organoclays or OMT/Gr fillers. Zhu et al. (2013) ascribed the high absolute value of shear thinning exponent n to the presence of strong interactions between organoclay layers and polypropylene macromolecular chains and to the good dispersion state of the organomodified montmorillonite in a PP matrix. Shear thinning exponent values confirmed that the incorporation of both organoclays in a mixture with epoxy functionalized graphene within a PLA/PCL blend has an additional effect on the dispersion state of both fillers (organomontmorillonite and graphene) with a considerable advantage for the non-polar Cloisite®15A.

Furthermore, the modified Cole-Cole plots are used and shown in Fig. 4 in order to examine the structural changes in all prepared materials at constant temperature (180 °C). Unlike the blend reinforced with 3 mass% of graphene nanoplatelets, the deviation between a neat PLA/PCL blend and that filled with 3 mass% of Cloisite®15A and Cloisite®30B shows structural changes from liquid-like to solid-like behavior, which can be attributed to the formation of network structures in the PLA/PCL blend matrix (As'habi et al., 2013). In quaternary systems, the deviation is much more pronounced, indicating the significant effect of nanofiller mixtures on the formation of a network structure and solid like behavior.

3.2. TEM analysis

TEM analysis was performed in order to confirm the dispersion state of organoclays and/or epoxy functionalized graphene in the prepared nanocomposites. The TEM micrographs of a PLA/PCL matrix loaded with 3 mass% of the non-polar organoclay (Cloisite®15A) at two different magnifications are presented in Fig. 5a and b as a typical example for OMT-PLA/PCL mixtures. The dark lines are the cross section of the Cloisite®15A layers that have been well dispersed in the PLA/PCL matrix. Indeed, intercalated and some exfoliated OMT layers can be seen in this micrograph which corroborate the pseudo-solid-like behavior of this nanocomposite. The presence of an organic modifier in the inter-layer space of organomontmorillonite is generally considered as the possible explanation of its better distribution in the polymer matrices. Similar observations were reported for PLA/PCL reinforced with non-polar OMT (Cloisite®20A) which is comparable to Cloisite®15A (Li et al., 2011). The authors obtained a high level of exfoliation when the C20A was functionalized with epoxy groups. In comparison to the available literature (Sabet and Katbab, 2009; Yu et al., 2007), there is a slight effect of the OMT modifiers' polarity on the distribution of OMT in the

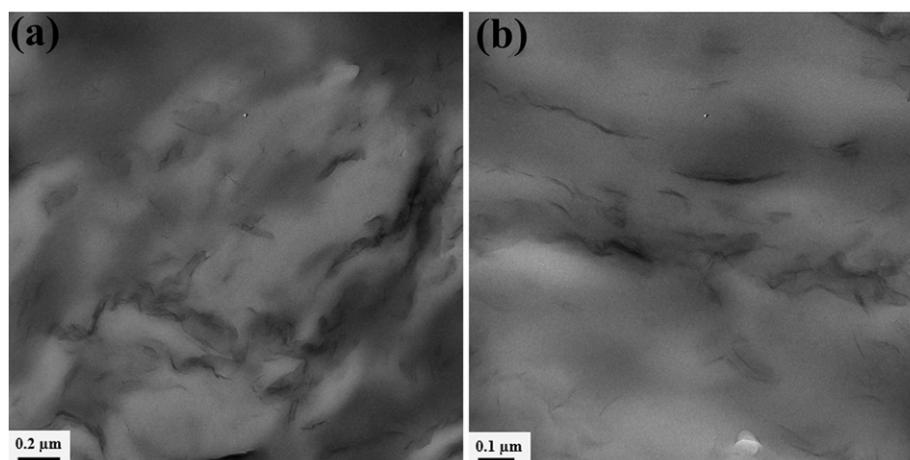


Fig. 5. TEM images of a ternary C15A-PLA/PCL nanocomposite taken at the magnification of 0.2 μm (a) and 0.1 μm (b).

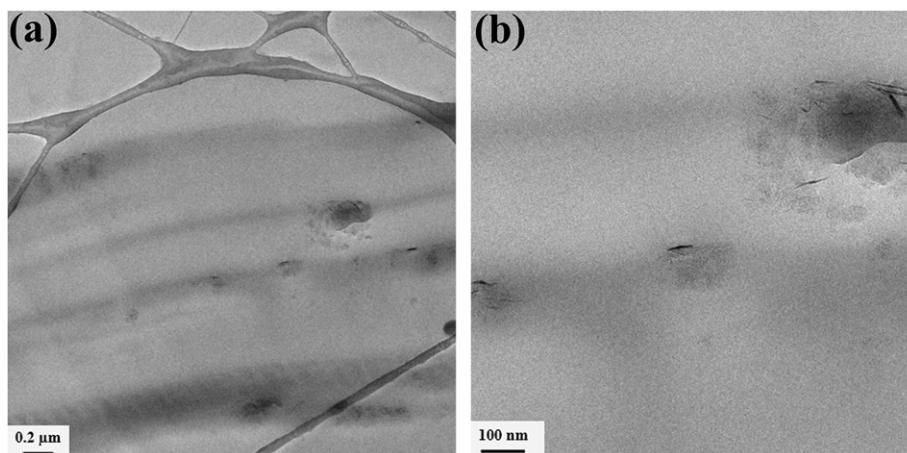


Fig. 6. TEM images of a Gr-PLA/PCL ternary mixture taken at the magnification of 0.2 μm (a) and 100 nm (b).

PLA/PCL matrix. Indeed, Yu et al. (2007) showed, using TEM, that both intercalated and exfoliated states coexisted in the C30B-PLA/PCL nanocomposite.

Unlike the ternary blend obtained with C15A organomontmorillonite, graphene nanosheets have a bad dispersion state in the PLA/PCL matrix using a melt blending process (Fig. 6a and b). The introduced nanofiller formed micrometer aggregates, which can be ascribed to the strong attractive interactions between graphene nanosheets preventing their good distribution in the matrix (Bouakaz et al., 2015; Narimissa et al., 2014).

TEM micrographs of the two quaternary nanocomposites named C15A/Gr-PLA/PCL and C30B/Gr-PLA/PCL are illustrated in Figs. 7 and 8, respectively, at three different magnifications. The morphology of these mixtures shows a finer and more uniform distribution of OMT/Gr pairs within the PLA/PCL matrix in comparison with all the ternary nanocomposites. This observation is consistent with the higher value of the storage modulus and the appearance of the secondary plateaus in the low frequencies shown in Fig. 1. Indeed, a high number of individual OMT and/or graphene layers can be observed with coexistence of intercalated structures generated by the filler-filler interaction.

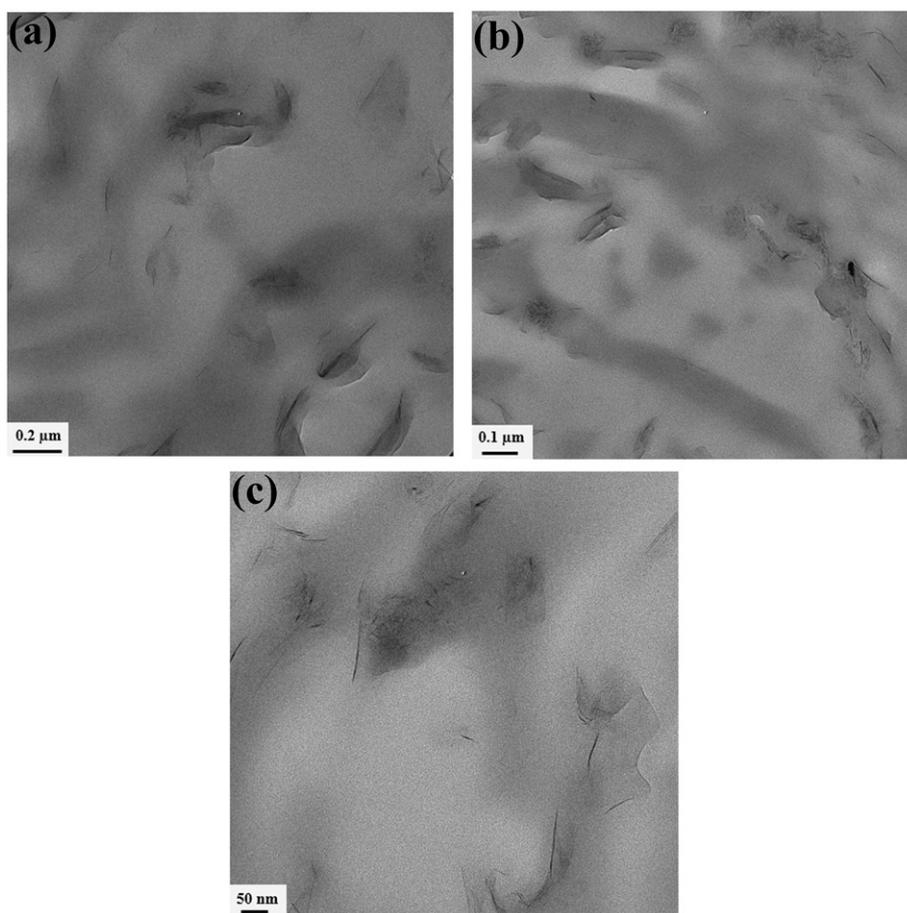


Fig. 7. TEM images of C15A/Gr-PLA/PCL quaternary nanocomposites taken at the magnification of 0.2 μm (a), 0.1 μm (b) and 50 nm (c).

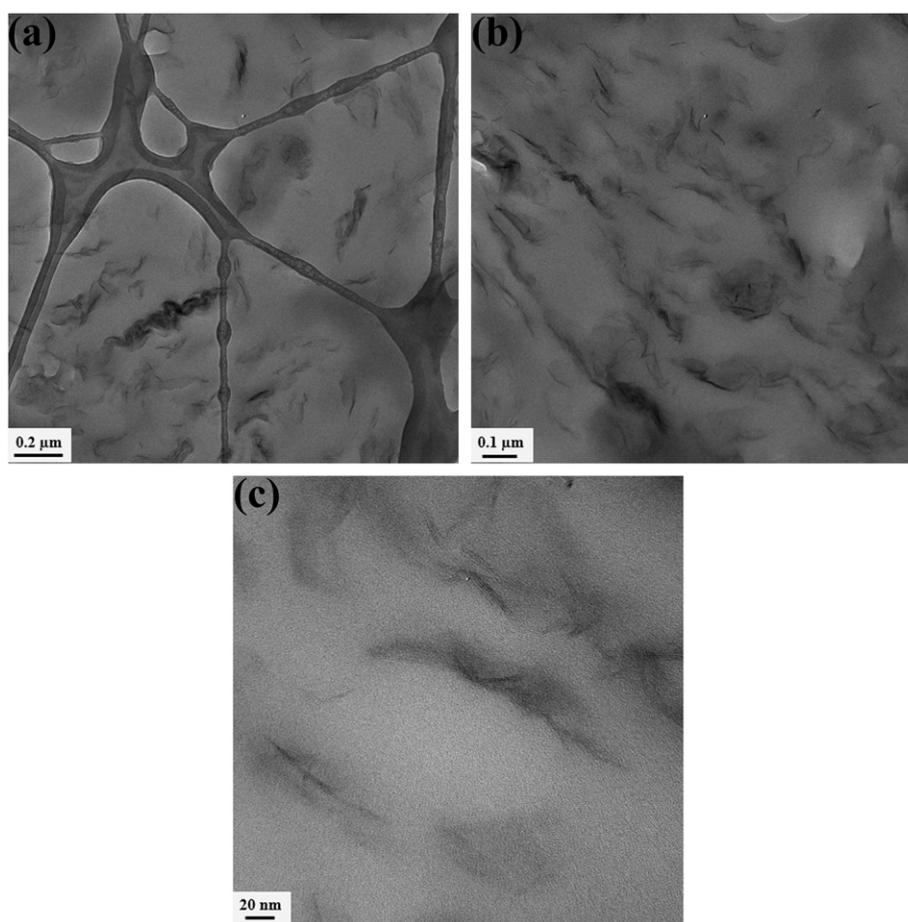


Fig. 8. TEM images of C30B/Gr-PLA/PCL quaternary nanocomposites taken at the magnification of 0.2 μm (a), 0.1 μm (b) and 20 nm (c).

Furthermore, the effect of OMT modifiers' polarity on the dispersion degree of OMT/Gr fillers in the biodegradable PLA/PCL blend is evidenced in Figs. 7c and 8c. The dispersion state of the C15A/Gr pair in the PLA/PCL matrix is better than that of C30B/Gr and consequently, the number of isolated clays within the polymer matrix is higher in the case of C15A/Gr-PLA/PCL compared to C30B/Gr-PLA/PCL material. The enhancement of the dispersion state of nanofillers when they were used as mixtures can be devised in two different mechanisms; the repulsive interactions occurring between the non-polar C15A modifier with the polar epoxy functions of graphene and the non-localized attractive interactions between the hydroxyl groups of Cloisite®30B and the epoxy functions (Bouakaz et al., 2015). The latter, as can be seen in these images, caused less finer and homogenous exfoliation of a C30B/Gr mixture in which the shear thinning (n) value was lower than that of a C15A/Gr filler indicating that the synergy was higher when the epoxy functionalized graphene is associated with non-polar OMT (C15A).

3.3. SEM analysis

The SEM images of cryo-fractured surfaces of a PLA/PCL blend and that containing nanofillers are presented in Fig. 9. As reported in many other studies (Choi et al., 2002; Harada et al., 2008; Maglio et al., 2004; Monticelli et al., 2014; Shen et al., 2013; Takayama and Todo, 2006), the morphology of an unfilled biodegradable PLA/PCL blend (Fig. 9a) is characterized by the distribution of spherical inclusions and voids on a continuous phase, indicating the immiscibility and a low interfacial adhesion between PLA and PCL immiscible phases. This phenomenon can be attributed to the difference in the solubility parameter between two polymers (Shen et al., 2013) leading to a positive

Flory-Huggins interaction parameter χ_{12} which governs the miscibility in polymer blends (Rinawa et al., 2015).

The melt mixing of this immiscible blend with 3 mass% of the two organomontmorillonites (Fig. 9b and c) caused a significant evolution of the PLA/PCL morphology and reduced significantly the size of the dispersed PCL phase in the PLA continuous phase. The lower droplet sizes of the dispersed phase for OMT-PLA/PCL ternary nanocomposites could be due to the reduction of the interfacial energy and inhibition of the coalescence phenomenon by the presence of clay mineral layers acting as a solid barrier around the dispersed phase or by their localization at the PLA/PCL interface. The selective localization of OMT layers at the interface and/or PLA phase of immiscible mixtures is considered as the main reason for the compatibilization effect of this kind of nanofillers. Many authors reported a similar effect of different organomodified clays on the phase morphology of immiscible polymer blends (e.g. Hoidy et al., 2010; Sabet and Katbab, 2009; Yu et al., 2007).

Unlike ternary blends prepared with Cloisite®, the phase morphology of the PLA/PCL blend matrix shown in Fig. 9d is not affected by the presence of epoxy functionalized graphene nanosheets and a slight decrease of PCL's particle diameter from 0.55 μm to 0.5 μm is obtained. This result is linked to the dispersion state of epoxy functionalized graphene within the PLA/PCL mixture, which is in good agreement with the rheological results. However, Forouharshad et al. (2015) confirmed that the preparation of ternary high surface area graphite (HSAG)-PLA/PCL mixtures improved significantly the phase morphology of the non-compatible PLA/PCL blend by increasing the interface adhesion between the two polymer phases. The compatibilization effect of this filler has been observed at a low concentration (0.1 mass%) of high surface area graphite and when the sonication of the premixed HSAG-PCL was made before its introduction to the PLA matrix.

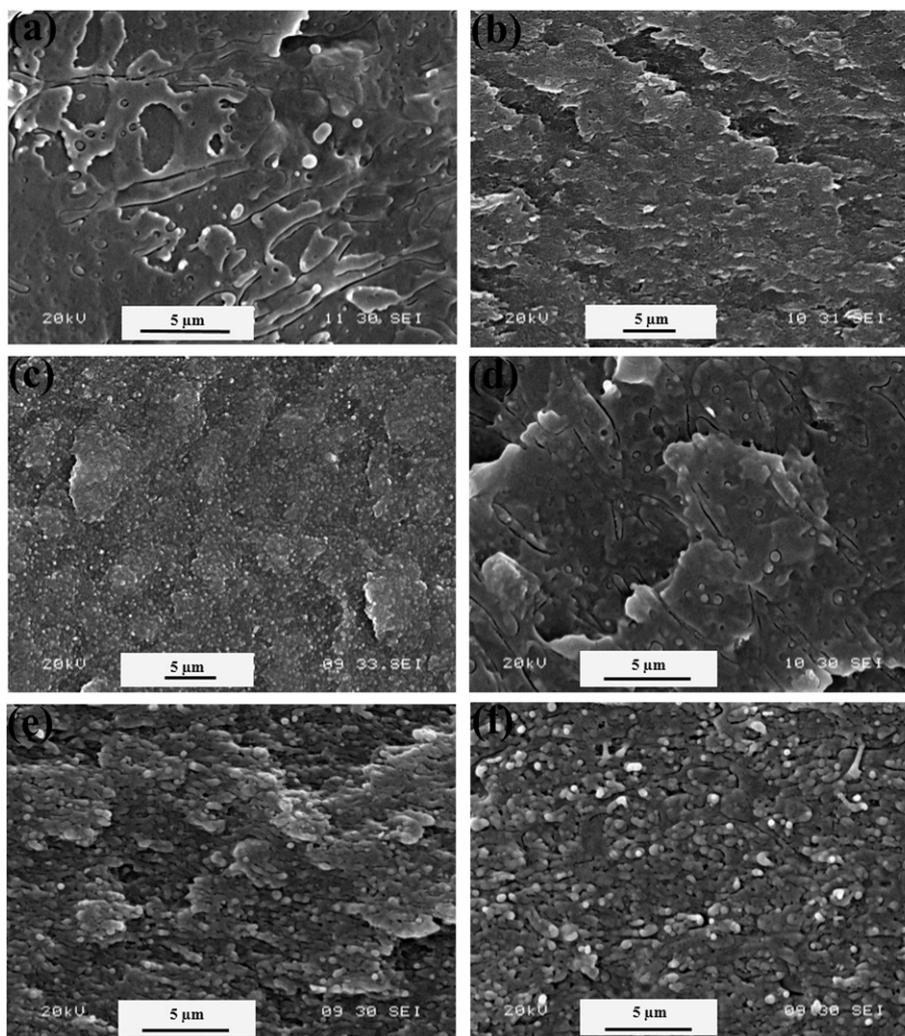


Fig. 9. SEM micrographs of a neat PLA/PCL blend (a), C15A-PLA/PCL (b), C30B-PLA/PCL (c), Gr-PLA/PCL (d), C15A/Gr-PLA/PCL (e) and C30B/Gr-PLA/PCL (f).

The quaternary nanocomposites containing organoclays and epoxy functionalized graphene present different and more complex morphologies (Fig. 9e and f) than those obtained with ternary and binary blends based on the PLA/PCL matrix. A decrease of the dispersed phase's diameter in a pure PLA/PCL blend is observed. Indeed, this latter decreases from 0.55 μm to 0.29 μm and 0.32 μm when the PLA/PCL blend matrix is filled respectively with C15A/Gr and C30B/Gr mixtures. Otherwise, a nearly co-continuous morphology appears, indicating that these filler mixtures can act as compatibilizers for PLA and PCL phases. In addition, the C15A/Gr-PLA/PCL nanocomposite shows a finer morphology than that prepared using a C30B/Gr filler corroborating the rheological and TEM results.

3.4. Water vapor permeability (WVP)

A promising method to improve gas barrier properties is by fabricating polymer based nanocomposites reinforced with impermeable and well-dispersed nanofillers such as organoclays and graphene (Bouakaz et al., 2015; Sabet and Katbab, 2009; Pinto et al., 2013). Water vapor permeability tests are realized on all the prepared materials and the results are reported in Table 2. The value of an unfilled PLA/PCL mixture is 2.38, which is lower than that of a PLA matrix reported in the study by Bouakaz et al. (2015). The increase of gas barrier properties of PLA can be attributed to the crystalline particles of PCL which decrease the diffusion of water vapor molecules within the PLA matrix and confirm the great interest for the polymer blending strategy.

Ternary nanocomposites exhibit different trends depending on the kind of the nanofiller related to their dispersion degree in the PLA/PCL matrix. Indeed, the permeability coefficient's value of the Gr-PLA/PCL is close to that of a neat blend, indicating that graphene sheets are not well dispersed after melt blending with the matrix and corroborates the morphological and rheological results. Conversely, the WVP coefficient shifts from 2.38 for a PLA/PCL neat blend to 2.00 and 2.05 in PLA/PCL filled with 3 mass% of C15A and C30B respectively, demonstrating an enhancement of the barrier properties of the resulting materials which are directly related to their microstructures. The dispersion state of fillers plays a key role in delaying the diffusion of the gas molecules in the polymers matrices. Sabet and Katbab (2009) reported that the oxygen gas permeability of the PLA/PCL material was decreased when it was filled in the melt state with commercial OMT (DK2) having the same organic modifier as Cloisite®30B, with and without interfacial compatibilizers. Their values were closely linked to the compatibilizer's

Table 2

Water vapor permeability (WVP) of unfilled PLA/PCL blend and its nanoblends containing Cloisite® and/or graphene.

Materials	WVP · 10 ⁻¹¹ (g/ms Pa)	
	0 mass% Gr	3 mass% Gr
Neat PLA/PCL	2.38 ± 0.02	2.33 ± 0.01
Cloisite® 15A-PLA/PCL	2.00 ± 0.03	1.75 ± 0.02
Cloisite® 30B-PLA/PCL	2.05 ± 0.01	1.72 ± 0.01

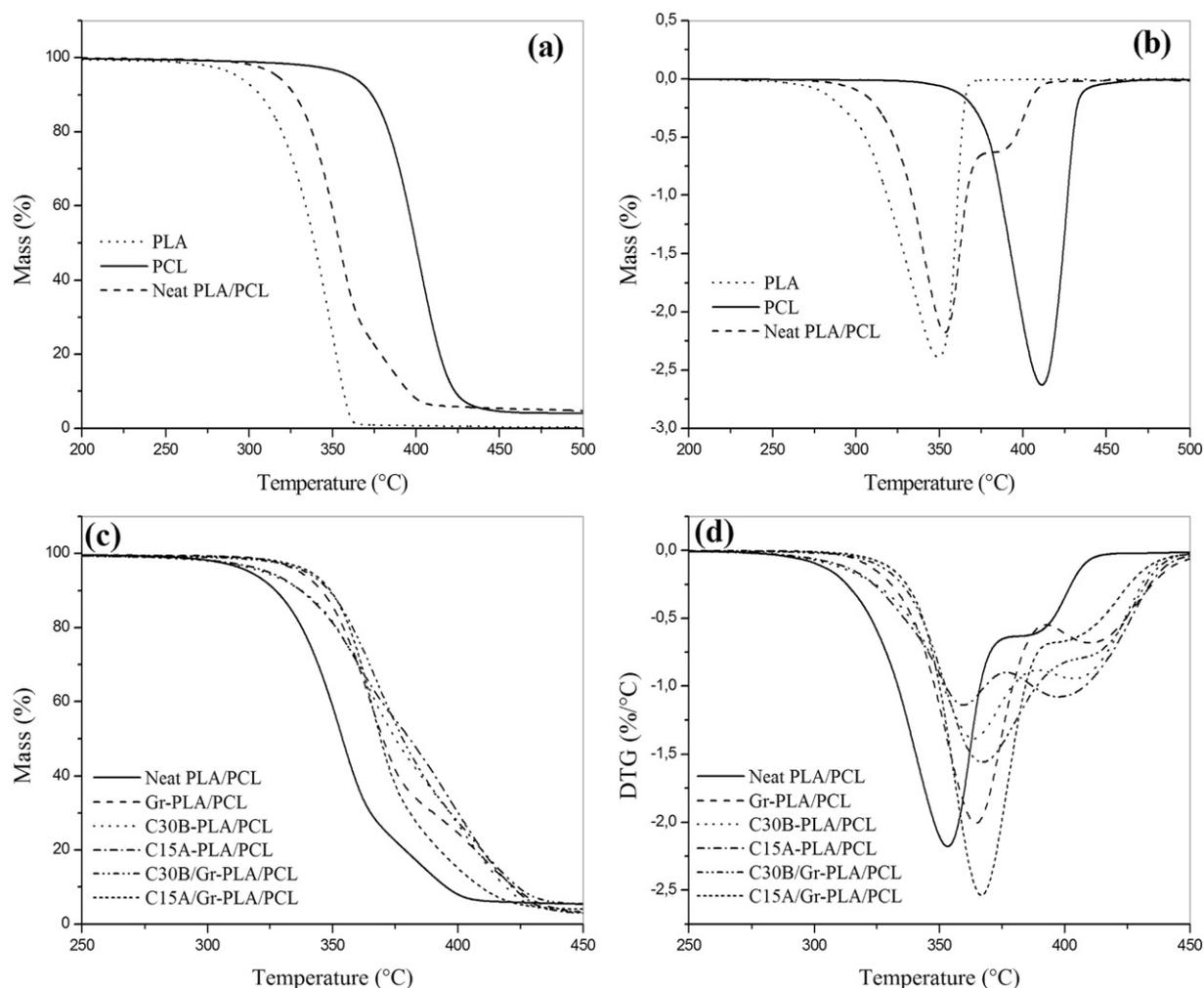


Fig. 10. TGA and DTG recorded under N_2 of pure polymers, an unfilled PLA/PCL blend (a,b) and various nanocomposites (c,d).

type, for ternary compatibilized blends, and consequently to the clay mineral layers' intercalation in the matrix.

The melt blending of a PLA/PCL blend with 3 mass% of Cloisite® and 3 mass% of epoxy functionalized graphene induces a significant decrease of the WVP value. The decrease is approximately 30% for both quaternary nanocomposites when compared to the unfilled blend. These results may be due to the existence of the high diffusion pathway for H_2O vapor molecules in the matrix, as a consequence to the high level of co-dispersion of the nanofiller mixtures (organomontmorillonite and graphene). A similar trend was already reported in the literature for PLA reinforced with different OMT/Gr mixtures used in this work (Bouakaz et al., 2015). These results are in good agreement with those obtained by rheological investigations where high values of storage modulus, loss modulus and complex viscosity were observed at low frequencies for the quaternary nanofilled materials.

3.5. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal stability of a pure PLA/PCL blend and that containing nanofillers has been studied by the TGA technique and the results are shown in Fig. 10. Both PLA and PCL polymers degrade by a process in a single step (Fig. 10b), with maximum degradation temperature ($T_{d,max}$) located at 348 °C and 401 °C respectively. The initial decomposition temperature (defined by the temperature at 5% mass loss; $T_{5\%}$) of PCL is 362 °C, while that of PLA is obtained at 293 °C (Fig. 10a). The initial decomposition or onset temperature of neat PLA/PCL occurs at 317 °C, and the thermal degradation took place in two step processes from

250 to 450 °C. Despite PLA and PCL having similar molecular structures, these two degradation steps indicate the existence of two distinct and immiscible phases derived from the PLA and the PCL components (Vilay et al., 2009) and agree with the SEM observations.

Fig. 10c and d show, respectively, the TGA and DTG curves of the neat PLA/PCL blend and its nanocomposites containing OMT, Gr and their mixtures. Thermograms of all ternary blends exhibited high thermal stability than the PLA/PCL neat blend. In the case of OMT-PLA/PCL nanocomposites, the onset temperature shifts to the high values compared to the virgin blend. This is habitually attributed to the dispersion state of organomontmorillonite layers in the polymer matrix forming exfoliated and/or intercalated nanocomposites (Li et al., 2011; Yu et al., 2007).

The graphene nanoplatelets improved significantly the thermal stability of the PLA/PCL matrix and the results indicate that the thermal enhancing effects of graphene are better than that of Cloisite®. Indeed, all the parameters determined on the TGA curve of the Gr-PLA/PCL mixture show the efficiency of epoxy functionalized graphene and this is attributed independently to its bad dispersion in the PLA/PCL mixture. Consequently, this can be attributed to the intrinsic properties of the graphene material leading to the great enhancement of the thermal stability of the matrix. It is well known that graphene sheets play the role of thermal barriers and improve significantly the thermal stability of polymers (Cao et al., 2010; Chieng et al., 2014a,b; Song et al., 2015).

The PLA/PCL matrix degradation is influenced by the combination of organomontmorillonites and epoxy functionalized graphene and some synergism can be detected between the two nanofillers, due to the

interactions which occur between OMT layers and graphene nanosheets leading to the high thermal stability of the matrix (Longun et al., 2013). The onset temperature of the PLA/PCL blend shifts towards the high values by 23 and 25 °C with the incorporation of C30B/Gr and C15A/Gr mixtures respectively. These increases in thermal stability are consistent with the results of TEM microscopy and rheological investigations, since additional and better dispersion occurs when both nanofillers are used. Furthermore, the obtained results are better than those shown in some of the reported literature on individually filled Cloisite® and/or graphene nanocomposites based on biodegradable matrices (Fu et al., 2014; Fukushima et al., 2010; Li et al., 2011; Yu et al., 2007).

4. Conclusion

PLA/PCL based nanocomposites reinforced with two organomodified montmorillonites (C15A and 30B) and/or epoxy functionalized graphene were prepared via melt compounding and successfully characterized using several experimental techniques. The addition of OMT/Gr mixtures induces important changes in the rheological behavior of a pure PLA/PCL binary blend. Low frequency rheological characteristics (loss modulus, storage modulus, and complex viscosity) are raised with a transition from liquid-like to solid-like behavior by adding organoclays and this effect is significantly enhanced when the OMT is associated to the epoxy functionalized graphene. TEM images reveal the good dispersion of the organoclay layers within the PLA/PCL matrix than that observed using graphene sheets and consistent with viscoelastic results. Better exfoliation and intercalation of OMT and graphene nanofillers is achieved with their combination as a filler for the PLA/PCL matrix. Consequently, the use of OMT/Gr to prepare OMT/Gr-PLA/PCL has an additional effect on the thermal resistance and water vapor permeability indicating the existence of a synergy between the two nanofillers. The compatibility of PLA and PCL immiscible polymers is improved in the presence of organoclays and OMT/Gr mixtures.

References

- Abdoulrasouli, M., Nazockdast, H., Sadeghi, G., Kaschta, J., 2015. Morphology development, melt linear viscoelastic properties and crystallinity of polylactide/polyethylene/organoclay blend nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 41300–41310.
- Araújo, A., Botelho, G., Oliveira, M., Machado, A., 2014. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 144–150.
- As'habi, L., Jafari, S., Khonakdar, H., Boldt, R., Wagenknecht, U., Heinrich, G., 2013. Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence. *Express Polym Lett* 7, 21–39.
- Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L., 2009. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog. Polym. Sci.* 34, 125–155.
- Bouakaz, B.-S., Pillin, I., Habi, A., Grohens, Y., 2015. Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 116–117, 69–77.
- Cao, Y., Feng, J., Wu, P., 2010. Preparation of organically dispersible graphene nanosheets powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* 48, 3834–3839.
- Chandra, R., Rustgi, R., 1998. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* 23, 1273–1335.
- Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Loo, Y., 2014a. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly(lactic acid) nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 3, 1551–1559.
- Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., Loo, Y., 2014b. Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): a comparative study. *Polymer* 6, 2232–2246.
- Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892–1898.
- Clegg, F., Breen, C., 2013. Mixed modifier clays and their dispersion in solvent cast polycaprolactone nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 85, 80–87.
- Dlamini, D., Mishra, S., Mishra, A., Mamba, B., 2011. Ethylene vinyl acetate and polycaprolactone-organoclay nanocomposite: thermal, mechanical and morphological properties. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 21, 229–236.
- Forouharshad, M., Gardella, L., Furfaro, D., Galimberti, M., Monticelli, O., 2015. A low-environmental-impact approach for novel biocomposites based on PLLA/PCL blends and high surface area graphite. *Eur. Polym. J.* 70, 28–36.
- Fu, Y., Liu, L., Zhang, J., Hiscox, W., 2014. Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactide/graphene nanocomposites. *Polymer* 55, 6381–6389.
- Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., 2010. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1063–1076.
- Gonçalves, N., Caio, T., Moraes, S., Lona, L., 2014. Synthesis and characterization of biodegradable poly(L-lactide)/layered double hydroxide nanocomposites. *Polym. Bull.* 71, 2235–2245.
- Graebling, D., Muller, R., Palierno, J., 1993. Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules* 26, 320–329.
- Gupta, A., Kumar, V., 2007. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide: a critique. *Eur. Polym. J.* 43, 4053–4074.
- Harada, M., Iida, K., Okamoto, K., Hayashi, H., Hirano, K., 2008. Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends with reactive processing agents. *Polym. Eng. Sci.* 1359–1368.
- Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and thermal properties of PLLA/PCL modified clay nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608–616.
- Huang, G., Chen, S., Liang, H., Wang, X., Gao, J., 2013. Combination of graphene and montmorillonite reduces the flammability of poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 433–437.
- Huang, G., Chen, S., Song, P., Lu, P., Wu, C., Liang, H., 2014. Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 78–85.
- Huitric, J., Mederic, P., Moan, M., Jarrin, J., 1998. Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. *Polymer* 39, 4849–4856.
- Kim, S., Yang, S., Kim, J., 2005. Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 1513–1521.
- Kim, S., Kim, J., Lee, W., Choi, G., 2006. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1117–1127.
- Kunioka, M., Ninomiya, F., Funabashi, M., 2006. Biodegradation of poly(lactic acid) powders proposed as the reference test materials for the international standard of biodegradation evaluation methods. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1919–1928.
- Lee, Y., Kuboki, T., Park, C., Sain, M., 2011. The effects of nanoclay on the extrusion foaming of wood fiber/polyethylene nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 51, 1014–1022.
- Li, Q., Yoon, J., Chen, G., 2011. Thermal and biodegradable properties of poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) compounded with functionalized organoclay. *J. Polym. Environ.* 19, 59–68.
- Li, C., Li, Y., She, X., Vongsivut, J., Li, J., She, F., Gao, W., Kong, L., 2015. Reinforcement and deformation behaviors of poly(vinyl alcohol)/graphene/montmorillonite clay composites. *Compos. Sci. Technol.* 118, 1–8.
- Lim, L.-T., Auras, R., Rubino, M., 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 33, 820–852.
- Longun, J., Walker, G., Iroh, J., 2013. Surface and mechanical properties of graphene-clay/polyimide composites and thin films. *Carbon* 63, 9–22.
- Luduena, L., Alvarez, V., Vazquez, A., 2007. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 460–461, 121–129.
- Lunt, J., 1998. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 59, 145–152.
- Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(L-lactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946–950.
- Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Manafi, M., Ehsaninamin, P., 2015. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly(lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polym. Bull.* 72, 1095–1112.
- Monticelli, O., Calabrese, M., Gardella, L., Fina, A., Giuffredi, E., 2014. Silsesquioxanes: novel compatibilizing agents for tuning the microstructure and properties of PLA/PCL immiscible blends. *Eur. Polym. J.* 58, 69–78.
- Murray, E., Thompson, B., Sayyar, S., Wallace, G., 2015. Enzymatic degradation of graphene/polycaprolactone materials for tissue engineering. *Polym. Degrad. Stab.* 111, 71–77.
- Najafi, N., Heuzey, M.-C., Carreau, P., Therriault, D., Park, C., 2016. Preparation of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT Food Sci. Technol.* 68, 454–461.
- Narimissa, E., Gupta, R., Kao, N., Choi, H., Jollands, M., Bhattacharya, S., 2014. Melt rheological investigation of polylactide-nanographite platelets biopolymer composites. *Polym. Eng. Sci.* 5, 175–188.
- Neppalli, R., Causin, V., Marega, C., Modesti, M., Adhikari, R., Scholtyssek, S., Ray, S., Marigo, A., 2014. The effect of different clays on the structure, morphology and degradation behavior of poly(lactic acid). *Appl. Clay Sci.* 87, 278–284.
- Pinto, A., Cabral, J., Tanaka, D., Mendes, A., Magalhaes, F., 2013. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polym. Int.* 62, 33–40.
- Ramazani, S., Karimi, M., 2015. Aligned poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide and reduced graphene oxide nanocomposite nanofibers: morphological, mechanical and structural properties. *Mater. Sci. Eng. C* 56, 325–334.
- Rao, R., Suman, K., Rao, V., Bhanukiran, K., 2011. Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 3, 6259–6265.
- Rault, F., Campagne, C., Rochery, M., Giraud, S., Devaux, E., 2010. Polypropylene multifilament yarn filled with clay and/or graphite: study of a potential synergy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48, 1185–1195.
- Reddy, K., Ghai, R., Rashmi, C., 2003. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresour. Technol.* 87, 137–146.

- Rinawa, K., Maiti, S., Sonnier, R., Lopez Cuesta, J.-M., 2015. Dynamic rheological studies and applicability of time-temperature superposition principle for PA12/SEBS-g-MA blends. *Polym. Bull.* 72, 3305–3324.
- Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954–1963.
- Shen, T., Lu, M., Liang, L., 2013. Modification of the properties of polylactide/polycaprolactone blends by incorporation of blocked polyisocyanate. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 50, 547–554.
- Shen, Y., Yang, J., Zhang, N., Huang, T., Wang, Y., Li, M., Li, S., Zhang, C., 2014. Well dispersion of rGOs in PLLA matrix mediated by incorporation of EVA and its resultant electrical property. *Polym. Compos.* 35, 1051–1059.
- Shirai, M., Grossmann, M., Mali, S., Yamashita, F., Garcia, P., Müller, C., 2013. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydr. Polym.* 92, 19–22.
- Simoës, C., Viana, J., Cunha, A., 2009. Mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 345–352.
- Singh, S., Ghosh, A., Maiti, S., Raha, S., Gupta, R., Bhattacharya, S., 2012. Morphology and rheological behavior of polylactic acid/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 52, 225–232.
- Sinha Ray, S., Bousmina, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.* 50, 962–1079.
- Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., Wang, Y., 2015. The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors. *Carbon* 95, 1039–1050.
- Souza, A., Demarquette, N., 2002. Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends. *Polymer* 43, 1313–1321.
- Takayama, T., Todo, M., 2006. Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition. *J. Mater. Sci.* 41, 4989–4992.
- Tasdelen, M., 2011. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites via click chemistry. *Eur. Polym. J.* 47, 937–941.
- Tee, Y., Talib, R., Abdan, K., Chin, N., Basha, R., Yunus, K., 2014. Toughening poly(lactic acid) and aiding the melt-compounding with bio-sourced plasticizers. *Procedia* 2, 289–295.
- Van de Velde, K., Kiekens, P., 2002. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polym. Test.* 21, 433–442.
- Vilay, V., Mariatti, M., Ahmad, Z., Pasomsouk, K., Todo, M., 2009. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1784–1792.
- Wang, Y., Lin, C.-S., 2014. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J. Polym. Res.* 21, 334–347.
- Yeh, J., Wu, C., Tsou, C., Chai, W., Chow, J., Huang, C., Chen, K., Wu, C., 2009. Study on the crystallization, miscibility, morphology, properties of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 48, 571–578.
- Yoon, J., Lee, C., Jeong, Y., 2010. Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 70, 776–782.
- Yu, Z., Yin, J., Yan, S., Xie, Y., Ma, J., Chen, X., 2007. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polymer* 48, 6439–6447.
- Zhang, L., Li, Y., Wang, H., Qiao, Y., Chen, J., Cao, S., 2015. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem. Eng. J.* 264, 538–546.
- Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., 2013. Effect of polymer matrix/montmorillonite compatibility on morphology and melt rheology of polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 3876–3884.

Résumé

Les travaux réalisés au cours de cette thèse traitent et mettent en avant l'effet d'associer différents types d'argiles organophiles OMMT (Cloisite®15A et Cloisite®30B) avec le graphène fonctionnalisé époxy (Gr) sur l'ensemble des propriétés fonctionnelles des matrices biodégradables polyacide lactique (PLA), poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et leur mélange PLA/PCL de composition massique 70/30. Le premier volet est consacré à l'étude des mélanges binaires (PLA/Cloisite® et PLA/Gr) et ternaires (PLA/Cloisite®/Gr) préparés à l'état fondu. L'association des deux renforts OMMT/Gr a amélioré l'ensemble des paramètres rhéologiques de la matrice PLA et contribue à l'apparition d'un comportement viscoélastique pseudo-solide pour les mélanges PLA/Gr en présence des argiles, attribué à un meilleur état de dispersion des couples confirmé par la microscopie électronique à transmission. Les propriétés barrières à la vapeur d'eau, thermiques et thermomécaniques du PLA ont été sensiblement améliorées, particulièrement en présence des couples de nanocharges OMMT/Gr et montrent le grand intérêt des nanobiocomposites PLA/Cloisite®/Gr dans plusieurs applications. La seconde partie est liée aux matériaux nanocomposites à base de la matrice PCL. L'étude rhéologique a confirmé l'intérêt de combiner les nanocharges OMMT et graphène et indique la présence de réseaux 3D dans les nanocomposites PCL/OMMT et PCL/OMMT/Gr. La bonne dispersion des nanocharges a nettement amélioré les propriétés barrières à la vapeur d'eau et la tenue thermique de la PCL. La dispersion des nanocharges et leurs effet sur la miscibilité a fait l'objet de la dernière partie consacrée aux matériaux à base du mélange immiscible PLA/PCL. Des propriétés viscoélastiques très intéressantes ont été obtenues après l'incorporation des mélanges OMMT/Gr, indiquant l'existence d'un bon niveau de distribution des renforts dans la matrice PLA/PCL. La synergie existante entre les nanocharges OMMT et graphène fonctionnalisé époxy a conduit à l'amélioration des propriétés barrières, de la stabilité thermique et de la miscibilité de la matrice.

Mots Clés: Mélange PLA/PCL; Cloisite®; Graphène; Nanocomposites; Propriétés; Miscibilité

Abstract

The work carried out during this thesis highlights the effect of different kinds of organophilic clays OMMT (Cloisite®15A and Cloisite®30B) and/or epoxy functionalized graphene (Gr) on the functional properties of biodegradable polylactic acid (PLA), poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and their mixture PLA/PCL (70/30 mass%). The first part is devoted to study the binary mixtures (PLA/Cloisite® and PLA/Gr) and ternary materials (PLA/Cloisite®/Gr) prepared via melt blending method. The combination of the two fillers (OMMT and Gr) improves all the rheological parameters of the PLA matrix and contributes to the appearance of a pseudo-solid viscoelastic behavior for PLA/Gr composites in the presence of clays, attributed to the better dispersion confirmed by transmission electron microscopy. The water vapor permeability, thermal and thermomechanical properties of PLA have been significantly improved, especially in the presence of hybrids OMMT/Gr and show the great interest of PLA/Cloisite®/Gr ternary nanobiocomposites in several applications. The second part is related to nanocomposite materials based on the biodegradable PCL matrix. The rheological study confirms the advantage of combining the organomodified clays and graphene nanofillers, and indicates the presence of tridimensional networks in the binary nanocomposites PCL/OMMT and PCL/OMMT/Gr. The good state of dispersion of the hybrids nanofillers (OMMT + Gr) has considerably improved the water vapor permeability and the thermal resistance of the PCL matrix. The dispersability of the nanofillers and their effect on the miscibility were the subject of the last part devoted to the PLA/PCL immiscible blend. Very interesting viscoelastic properties were obtained after the incorporation of the OMMT/Gr mixtures, indicating the existence of good level of distribution of nanofillers in the PLA/PCL matrix. The synergy between the OMMT and epoxy functionalized graphene led to the best improvement in term of barrier properties, thermal stability and compatibility of the matrix.

Keywords: PLA/PCL mixture; Cloisite®; Graphene; Nanocomposites; Properties; Miscibility

ملخص

العمل المنجز خلال هذه الأطروحة يركز على دراسة تأثير الجمع بين أنواع مختلفة من الطين المعالج OMMT (C30B و C15A) مع الجرافين functionalized الأيبوكسي على كل الخصائص الفنية لكل من بولي حمض اللبني (PLA)، بولي كبرولكتون (PCL) و مزيجهما PLA/PCL التي اعدت بطريقة الخلط في حالة الذوبان. ويخصص الجزء الأول لدراسة المخاليط PLA/Cloisite® و PLA/Gr و PLA/Cloisite®/Gr. بينت النتائج تحسن جميع الخصائص الريولوجية للمصفوفة PLA و ظهور السلوك شبه الصلب ل PLA/Gr في وجود الطين، والذي نسب إلى أفضل حالة تشتت للأزواج والتي أكدت أيضا بفضل المجهر الإلكتروني. النتائج أيضا اظهرت تحسن بشكل ملحوظ لكل من الخواص الحرارية، الميكانيكية وحاجز بخار الماء للمصفوفة PLA، خاصة في وجود الأزواج OMMT/Gr وتظهر اهتماما كبيرا ل PLA/Cloisite®/Gr nanobiocomposites في العديد من التطبيقات. أما الفصل الثاني فيتعلق بدراسة المخاليط المتكونة أساسا من PCL. أكدت الدراسة الريولوجية على وجود شبكات 3D مظهرتا اعلى درجات التشنت للمخاليط PCL/OMMT و بصفة خاصة PCL/OMMT/Gr وهذا ما أدى الى تحسن الخصائص الحرارية و حاجز بخار الماء. الفصل الأخير تم من خلاله تحضير و دراسة مخاليط المتكونة أساسا من المزيج PLA/PCL. من خلال التقنيات المختلفة المستخدمة، بينت النتائج على اعلى درجات التشنت للمخاليط المنجزة بواسطة OMMT و OMMT/Gr. هذه الاخيرة أظهرت خصائص جيدة ان قورنت بالمخاليط الثنائية PLA/PCL/Gr.

كلمات البحث: خليط PLA/PCL، Cloisite®، الجرافين، nanocomposites، خصائص، امتزاج