



HAL
open science

Étude des propriétés de transport de films nanocomposites de polybutylène succinate (PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) : Influence de la température et de l'humidité

Raphaël Cosquer

► **To cite this version:**

Raphaël Cosquer. Étude des propriétés de transport de films nanocomposites de polybutylène succinate (PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) : Influence de la température et de l'humidité. Matériaux. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSEI039 . tel-03783251

HAL Id: tel-03783251

<https://theses.hal.science/tel-03783251>

Submitted on 22 Sep 2022

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.



N°d'ordre NNT : 2022LYSEI039

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
INSA de Lyon

Ecole Doctorale N°ED34
MATERIAUX DE LYON

Spécialité / discipline de doctorat :

Matériaux

Soutenue publiquement le 13/05/2022, par :
Raphaël Cosquer

Étude des propriétés de transport de films
nanocomposites de polybutylène succinate
(PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) :
influence de la température et de l'humidité

Devant le jury composé de :

Follain, Nadège	Maître de conférences HDR	Université de Rouen	Rapporteure
Bruzaud, Stéphane	Professeur des Universités	Université Bretagne-Sud	Rapporteur
Domeneck, Sandra	Professeure des Universités	AgroParisTech	Examinatrice
Pruvost, Sébastien	Professeur des Universités	INSA Lyon	Directeur de thèse
Gouanvé, Fabrice	Maître de conférences HDR	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon – Écoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené au sein du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP – UMR5223 – INSA de Lyon) et principalement dans les locaux de l'IMP@Lyon1. Cette thèse s'est inscrite dans le cadre d'un financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (MESRI), que je remercie.

Mes tout premiers remerciements s'adressent évidemment à mes deux directeurs de thèse, Sébastien Pruvost et Fabrice Gouanvé. Sébastien, Fabrice, merci de m'avoir suivi tout au long de la thèse et pour tous vos précieux conseils, votre disponibilité, votre patience à mon égard, votre rigueur, votre réactivité, votre bonne humeur mais surtout de m'avoir accordé votre confiance tout au long de la thèse. Merci pour tout.

J'adresse également mes sincères remerciements et ma gratitude à Mr Bruzaud et Mme Follain, pour avoir accepté la fastidieuse tâche d'être rapporteurs, ainsi qu'à Mme Domenek, de me faire l'honneur de faire partie de mon jury.

Ma thèse s'étant déroulée entre deux des laboratoires de l'IMP (Lyon1 et INSA), j'ai été amené à rencontrer bon nombre de permanents et non permanents. À ce sens, je souhaite surtout remercier chaleureusement Laura Courty et Vivien Truchot du côté de l'INSA pour l'expertise et l'aide qu'ils ont pu m'apporter pour les expériences réalisées à l'INSA et du côté Lyon1, Pierre Alcouffe (pour toute la microscopie), Valentin Cinquin, Olivier Gain, Florian Doucet, Ruben Vera (pour les DRX), Corinne Menant et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce doctorat. Je remercie également Isabelle Polo pour tout ce que tu as fait tout au long de cette expérience et pour ta gentillesse. Je remercie enfin tous les membres permanents et non permanents de l'UMR que j'ai pu côtoyer.

J'ai également eu la chance d'encadrer des TP à l'INSA durant mon cursus de thèse, j'aimerais donc dire un grand merci aux personnes que j'ai pu rencontrer, enseignants et élèves, qui m'ont permis de lier l'utile à l'agréable et découvrir une facette de l'enseignement. Je remercie notamment Valérie Desjardin et Philippe Steyer de m'avoir fait confiance tout au long des TP mais également, Sheng, Lionel, Rémy et Boram, vous m'avez beaucoup apporté.

Ayant passé le plus grand de mon temps du côté de Lyon1, j'ai pu tisser de réels liens d'amitié avec les doctorants, et aussi avec les autres doctorants du côté INSA, notamment Guillaume et Mélissa. Du côté de Lyon1, je souhaite profondément remercier l'ensemble de doctorants, stagiaires (Mathice, Théo (maintenant doctorant avec nous !), Chloé et tous les autres), et externes que j'ai pu rencontrer tout au long de la thèse. J'ai bien évidemment une pensée émue pour la « petite armée » avec qui nous avons

tous commencé dans le même bateau à la même période, Cyrielle (tu me dois un financement et au moins 350 repas à la MDP, je n'oublie pas), Charlotte, Mathilde, Léa (pour notre passion du sport), Büsra (depuis la 6^{ème} quand même!) Benoit, Cindy, Clémentine, Yoanh (the 21st night of september (CF thèse de Yoanh Moratille)), Killian et Fanny (RDV à Grenoble), auxquels je peux ajouter Anatole, Thomas (RAF, pas RAF ?), Alexane, Olivier, Euphrasie, Mathurin (« c'est quand même une matière étrange le PBS ») et Baptiste. La thèse n'aurait pas été la même sans vous, heureusement que vous étiez là ! Une petite pensée pour la team transport (Thibaut, Alexane, Mathilde, Mathurin, Martin). Une grande pensée également pour le Mardinsa, vous avez été précieux pour moi !

Je remercie également mon bureau du 328, Aileen, Lily, Bienvenue, Mo', Oriane, et enfin Charlotte (pour nos passions communes et toutes les discussions !) avec qui j'ai passé de très bons moments au labo et à l'extérieur.

J'ai également une pensée pour tous mes camarades d'études, de Lyon (Romain, Kevin, Julien, Willy, Quentin, Anthony et Joseph) et de Grenoble : Emilie (la meilleure des colocs d'Écosse), Romain (encore et toujours toi depuis le début), Lisa-Iona & Guillaume, Lison, Laurent, Clara, Pépita et Léa. Sans vous, ces 8 années d'études auraient été bien moins agréables. Une pensée pour mes copains valentinois : Audrey, Faustine, Victor, Florian, Dimitri, Amans, Charles (et vos copines respectives évidemment), Pauline et Théo, Corentin, Théo et bien évidemment Nicolas et Camille pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse. Merci infiniment.

J'écris ces derniers mots pour ma famille, tous mes oncles et tantes, mes grands-parents, Oriane, Albane, Alix, Salomé et Guillaume, Hadrien et Lucie. Le plus grand des mercis à mes parents, qui m'ont soutenu toutes ces années et m'ont fait confiance dans mes choix, à Valentin et ma sœur, Sarah, qui ont été là pour moi, et enfin à mon neveu pour toute la joie qu'il nous apporte, Rio.

Résumés

Étude des propriétés de transport de films nanocomposites de polybutylène succinate (PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) : influence de la température et de l'humidité.

Dans un contexte où des alternatives à l'utilisation de ressources fossiles sont recherchées, une des stratégies est d'effectuer la transition de matériaux polymères pétrosourcés non biodégradables vers des matériaux biosourcés et biodégradables. Ainsi, le polybutylène succinate (PBS) est un matériau d'intérêt. En termes de propriétés barrière aux petites molécules, le PBS possède des perméabilités à l'eau et au dioxygène relativement élevées. Une des voies d'amélioration des propriétés barrière consiste en l'ajout de charges imperméables lamellaires à haut facteur de forme telles que les nanoplaquettes de graphène (GnP). Dans ce travail, les propriétés de transport (sorption d'eau et perméation à l'eau et au dioxygène) de films nanocomposites PBS/GnP, élaborés par voie fondu, ont été évaluées pour différentes activités d'eau et pour différentes températures. Ces analyses ont conduit à la détermination des énergies d'activation des différents phénomènes de transport. Il a ainsi été possible d'utiliser de façon originale les petites molécules comme « sondes » à l'échelle moléculaire dans le but d'établir les relations entre la structure, la morphologie et les propriétés de nanocomposites PBS/GnP à différents taux de charges.

Mots-Clés: *Polybutylène Succinate, Nanoplaquettes de graphène, Nanocomposites, Sorption de vapeur d'eau, Perméation aux gaz, Énergie d'activation.*

Study of transport properties of nanocomposites films of polybutylene succinate (PBS) and graphene nanoplatelets (GnP): influence of the temperature and humidity.

In a context in which alternatives for the use of fossil resources are under concern, an actual trend is to make a transition from non-biodegradable petrosourced polymers to bio-based and biodegradable polymers. Hence, a polyester, the polybutylene succinate (PBS) is a material of interest. In terms of transport properties of small molecules, PBS has a relatively high water and dioxygen permeabilities. An improvement approach of these properties can be found by addition of impermeable, high aspect ratio, lamellar fillers, such as graphene nanoplatelets (GnP). In this work, transport properties (water sorption and permeability to water and dioxygen) of PBS/GnP nanocomposites elaborated by melt process, had been evaluated at different water activities and different temperatures. These analyses led to the determination of activation energies of various transport phenomenon. An original route was to use small molecules as a probe at a molecular scale, in order to establish relationships between morphology, structure, and transport properties of PBS/GnP nanocomposites at different filler loadings.

Key words: *Polybutylene Succinate, Graphene nanoplatelets, impermeable membranes, nanocomposites, sorption, permaation, H₂O, O₂, melt blending.*

Financement de thèse : Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et l'Innovation (MESRI).

Laboratoire : Ingénierie des Matériaux Polymère (IMP – UMR5223) – INSA de Lyon.

Sommaire général

Résumés	1
Sommaire général	2
Abréviations et nomenclature	4
Contributions scientifiques	7
Introduction générale	9
Chapitre I Étude bibliographique	15
I.A Introduction	19
I.B Le polybutylène succinate	20
I.C Les charges lamellaires.....	35
I.D Matériaux nanocomposites à charges lamellaires organiques.....	47
I.E Approche théorique des propriétés de transport dans les membranes polymères et les matériaux nanocomposites.....	59
I.F Propriétés de transport de petites molécules des polymères à température ambiante	81
I.G Propriétés de transport de petites molécules des polymères en température.....	89
I.H Conclusion	95
Chapitre II Matériaux et Méthodes.....	99
II.A Introduction	102
II.B Présentation des matériaux	103
II.C Méthodes expérimentales	104
II.D Conclusion	119
Chapitre III Caractérisation du polybutylène succinate (PBS) et des nanoplaquettes de graphène (GnP)	121
III.A Introduction	123
III.B Caractérisation du polybutylène succinate (PBS)	123
III.C Caractérisation des nanoplaquettes de graphène (GnP)	148

III.D	Conclusion.....	153
Chapitre IV	Caractérisation des nanocomposites polybutylène succinate (PBS) / nanoplaquettes de graphène (GnP)	155
IV.A	Introduction	157
IV.B	Caractérisation chimique et compositions des nanocomposites PBS/GnP	157
IV.C	Structure et morphologies des nanocomposites PBS/GnP	161
IV.D	Propriétés mécaniques des nanocomposites PBS/GnP.....	171
IV.E	Propriétés de transport des nanocomposites PBS/GnP.....	173
IV.F	Conclusion.....	184
Chapitre V	Propriétés barrière en température de nanocomposites polybutylène succinate / nanoplaquettes de graphène	187
V.A	Introduction	189
V.B	Phase cristalline du PBS à 10, 25 et 40 °C	190
V.C	Effet de la température sur la sorption d'eau du PBS et des nanocomposites PBS/GnP ...	191
V.D	Effet de la température sur la perméation du PBS et des nanocomposites PBS/GnP	202
V.E	Conclusion.....	212
	Conclusion générale.....	215
	Annexes.....	221
	Références.....	228

Abréviations et nomenclature

Techniques analytiques :

ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse dynamique mécanique
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
FITR	Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles

Par technique analytique :

ATG :

$T_{\max-1}$	Température au minimum du pic de la dérivée de la première perte de masse
$T_{\max-2}$	Température au minimum du pic de la dérivée de la deuxième perte de masse
$T_{5\%}$	Température à 5 % m de dégradation
$T_{50\%}$	Température à 50 % m de dégradation
$T_{90\%}$	Température à 90 % m de dégradation

DMA :

E''	Module de perte
E'	Module de stockage
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement

DRX (WAXS) :

E_{coh}	Longueur de cohérence
n_{Bragg}	Ordre de diffraction
d_{spacing}	Distance inter-réticulaire

k	Paramètre de dimension (Debye Scherrer)
b_{FWHM}	Largeur à mi-hauteur (Debye Scherrer)
λ	Longueur d'onde
θ	Demi-angle de déviation

DSC :

T_c	Température de cristallisation
T_g	Température de transition vitreuse
T_m	Température de fusion
χ_c	Taux de cristallinité
$\Delta H_{\text{fusion}}^0$	Enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin
ΔH_{fusion}	Enthalpie de fusion du polymère

SEC :

\mathcal{D}	Dispersité
\overline{M}_n	Masse molaire en nombre
\overline{M}_w	Masse molaire en poids

Propriétés de transport :

A'	Différence d'interactions entre les microcavités/les premières molécules sorbées et les interactions eau-eau sorbées sur la multicouche
A_L	Constante de capacité de Langmuir
a_w	Activité de l'eau
b	Constante d'affinité des molécules perméantes pour les sites de sorption.
B	Facteur de blocage
BET	Brunauer, Emmett et Teller
b_L	Constante d'affinité de Langmuir
c	Concentration

Abréviations et nomenclatures

C_g	Constante de Guggenheim	K_a	Constante d'équilibre pour la réaction d'agrégation
c_L	Constante de saturation des sites	k_H	Constante de Henry
C_p	Capacité moyenne des cavités d'absorber des molécules d'eau	k_p	Affinité élémentaire entre une molécule pénétrante et un segment de polymère
D	Coefficient de diffusion	k_s	Affinité élémentaire entre une molécule pénétrante et une molécule sorbée
d	Distance dans un échantillon amorphe ou semi-cristallin sans charges	M_{eau}	Masse molaire de l'eau
d'	Distance dans un échantillon amorphe ou semi-cristallin avec charges	M_{pol}	Masse molaire du polymère
d'_{crist}	Distance avec des zones cristallines	m_0	Masse sèche équilibrée
D_0	Facteur pré-exponentiel	MCS	Taille moyenne des agrégats
D_1	Coefficient de diffusion de première demi-sorption	m_{eq}	Masse à l'équilibre
D_2	Coefficient de diffusion de deuxième demi-sorption	M_{in}	Quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'absorption
D_3	Coefficient de diffusion aux temps longs	m_t	Masse au temps t
D_a	Coefficient de diffusion de la phase amorphe	n_{park}	Nombre de molécules d'eau par agrégat (modèle de Park)
$d_{amorphe}$	Distance non entravée par des zones cristallines	n	Valeur indiquant le type de mécanisme de diffusion
D_{C0}	Coefficient de diffusion à concentration nulle	$NDMS$	New Dual-Mode Sorption
$D_{matrice}$	Diffusion de la matrice	n_p	Nombre de segments de polymère
dns	Nombre de molécules sorbées	n_s	Nombre de molécules d'eau
e	Épaisseur	P	Coefficient de perméabilité
E_d	Énergie d'activation de la diffusion	p	Pression
$ENSIC$	ENgaged Species Induced Clustering	P_0	Facteurs pré-exponentiels
$E_{P(H_2O)}$	Énergie d'activation de la perméabilité	P_a	Coefficient de perméabilité de la phase amorphe
$E_{P(O_2)}$	Énergie d'activation de la perméabilité	P_{H_2O}	Perméabilité à l'eau
f_f	Facteur de forme	$P_{matrice}$	Perméabilité de la matrice
G	Gain de masse	P_{O_2}	Perméabilité au dioxygène
G_a	Gain de masse de la phase amorphe	p_{sat}	Pression de vapeur saturante
GAB	Guggenheim, Anderson et De Boer	S	Coefficient de solubilité
J	Flux	S_0	Facteur pré-exponentiel
J_{st}	Flux stationnaire	S_a	Coefficient de solubilité de la phase amorphe
K	Facteur correctif	$S_{matrice}$	Solubilité de la matrice
k	Constante	S_{ori}	Facteur d'orientation du modèle de Bharadwaj
k'	Différence d'interactions entre eau-eau et eau/chaînes de polymère	t	Temps

\overline{V}_{eau}	Volume molaire de l'eau	PLA	Polyacide lactique
v_i	Vitesse de diffusion à l'interface charge/matrice	PP	Polypropylène
v_p	Vitesse de diffusion dans le polymère seul	rGO	Graphite oxydé réduit thermiquement
ΔH_{cond}	Enthalpie de condensation		
ΔH_l	Enthalpie partielle de mélange		
$\overline{\Delta H}_S$	Enthalpie molaire de solubilisation		
β_{im}	Facteur d'immobilisation		
γ_p	Coefficient de plastification		
Δ_p	Variation de pression		
τ	Facteur de tortuosité		
ϕ_a	Fraction volumique de phase amorphe		
ϕ_{eau}	Fraction volumique eau		
ϕ_v	Fraction volumique de charges		
ρ_{eau}	Masse volumique de l'eau		
ρ_{pol}	Masse volumique du polymère		
χ	Paramètre d'interaction		
ψ	Ratio de détour		

Polymères, produit et charges :

DMF	Diméthylformamide
GE	Graphite expansé
GnP	Nanoplaquettes de graphène
GnS	Nanofeuillets de graphène
GO	Graphite oxydé
HDPE	Polyéthylène haute densité
LDPE	Polyéthylène basse densité
MMT	Montmorillonite
PA 6-10	Polyamide 6-10
PBS	Polybutylène succinate
PBST	Polybutylène succinate- <i>co</i> -terephthalate
PCL	Poly ϵ -caprolactone
PE	Polyéthylène
PEMA	Polyéthylméthacrylate
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PHB	Poly(hydroxybutyrate)
PHBV	Poly(hydroxybutyrate- <i>co</i> -hydroxyvalérate)
PHV	Poly(hydroxyvalérate)

Contributions scientifiques

Publications :

P1 : Cosquer, R., Pruvost, S. & Gouanvé, F. Improvement of Barrier Properties of Biodegradable Polybutylene Succinate/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites Prepared by Melt Process. Membranes (Basel). 11, 151 (2021).

À venir :

P2 : Cosquer, R., Pruvost, S. & Gouanvé, F. Effect of temperature and humidity on the water and dioxygen transport properties of Polybutylene succinate/Graphene nanoplatelets nanocomposite films

Communications orales et posters :

C1 : POLY-CHAR 2020 – International Polymer Characterization Forum | **Venice, Italy** | *12 – 14 avril 2021*

C2 : IMPrévu – Interne au laboratoire IMP | **Villeurbanne, France** | *18 mars 2021*

Poster : 6e atelier du GDRI-NMC | **Jouvence, Canada** | *22 au 24 mai 2019*

Introduction générale

Les matériaux polymères prennent une place de plus en plus importante dans la vie de tous les jours. On les retrouve dans de nombreux domaines d'applications tels que l'emballage, le biomédical, l'automobile, etc. Les polymères présentent de nombreux avantages qui en font des matériaux de choix pour bon nombre d'applications. Ils présentent de faibles coûts, sont légers, faciles à mettre à forme, ont des propriétés mécaniques modulables et sont potentiellement transparents. Néanmoins, la gestion de la fin de vie de ces matériaux pose des problèmes d'un point de vue environnemental.

Pour y remédier, une des stratégies est l'utilisation de matériaux biodégradables alternativement aux matériaux non biodégradables. En effet, dans le contexte de développement durable actuel, le développement de polymères biodégradables a commencé à prendre une place importante, tant d'un point de vue économique qu'écologique ¹.

Avant de présenter les différents polymères biodégradables, il est nécessaire de définir ce qu'est la biodégradabilité et ce qui définit donc un matériau biodégradable.

Une définition de ces termes a été proposée par l'Agence de la transition écologique (anciennement appelée Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie : ADEME) ²:

- biodégradabilité : « la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse ».
- matériau biodégradable : « un matériau est dit « biodégradable » s'il est dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO₂ et/ou de CH₄ et, éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. »

Il existe une très large diversité de polymères biodégradables. Avérous *et al.* ont proposé une classification selon leur voie de synthèse, leur nature et leur origine ³. Les différentes classes sont listées sur la Figure Introduction 1.

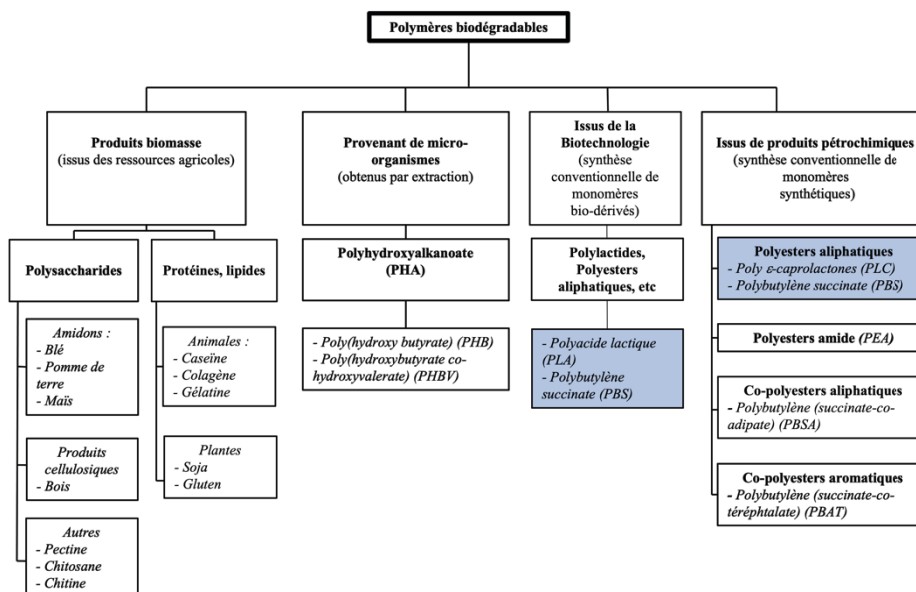


Figure Introduction 1 — Classification des polymères biodégradables. Issue en partie de ³.

Nous pouvons retrouver quatre catégories :

- Les polymères issus de la biomasse (issus de ressources agricoles majoritairement). C'est notamment le cas des polysaccharides tels que les amidons ou encore les produits celluloseux. Le chitosane qui est issu de la chitine, elle-même pouvant être extraite d'exosquelettes de crustacés (crabes, crevettes, etc.) est également un polymère issu de la biomasse.
- Les polymères biodégradables d'origine bactérienne. Ces polymères sont issus de biotechnologies telles que la fermentation bactérienne. Selon un rapport de l'Agence de la transition écologique (ADEME), cette méthode décrit la fabrication « *in situ* » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation ⁴. Les matières premières utilisées pour ces synthèses sont principalement des sucres et de l'amidon. Parmi les polymères synthétisés par cette voie, nous pouvons retrouver le poly(hydroxybutyrate) (PHB), le poly(hydroxyvalérate) (PHV) ou encore le copolymère poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).
- Les polymères biodégradables issus de la pétrochimie. Ces polymères sont issus de ressources fossiles. Dans cette famille de polymères, nous pouvons notamment retrouver les polyesters aliphatiques tels que la poly-ε-caprolactone (PCL) ou encore le polybutylène succinate (PBS). Ils sont synthétisés par voie conventionnelle de polymérisation.

- Les polymères biodégradables synthétiques. Ces polymères sont synthétisés par voie conventionnelle à l'aide de monomères issus d'agroressources et/ou par biotechnologie. C'est notamment le cas du polyacide lactique (PLA) ou encore du PBS. Par cette technique, le PLA provient de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation de l'amidon ⁵.

Parmi les polymères biodégradables, le polybutylène succinate (PBS) a été identifié comme un candidat prometteur car il peut être utilisé dans de nombreuses applications dont notamment l'emballage alimentaire. Sa température de fusion relativement faible permet une facilité de mise en forme par différentes techniques comme l'extrusion et l'injection ⁶. Le PBS a également des propriétés mécaniques similaires à celles du polyéthylène ⁷. Il a également une bonne résistance aux produits chimiques ⁶. De plus, il a été certifié compostable par le Biodegradable Products Institute et peut être en contact avec les denrées alimentaires ^{6,8}. Les groupements ester de la structure chimique de ce dernier permettent une dégradation par hydrolyse, catalysée par l'eau et la température. Ainsi, ces propriétés et avantages font du PBS un matériau polymère d'intérêt. Néanmoins, bien qu'il présente de bonnes propriétés barrière au dioxygène, ces dernières sont moins bonnes à la vapeur d'eau.

Des améliorations sont possibles et une approche nanocomposite visant à renforcer certaines propriétés spécifiques, telles que les propriétés barrière en incluant des charges lamellaires à haut facteur de forme et de surface spécifique importante, semble être une des solutions. En effet, ces charges lamellaires peuvent conduire à un allongement du chemin de diffusion des molécules à travers le polymère et donc améliorer les propriétés barrière par un effet de « tortuosité ». Les charges inorganiques telles que les nanoplaquettes d'argile de type montmorillonites naturelles ou modifiées ont très largement été utilisées à la fois dans des polymères synthétiques ou des polymères naturels ⁹. Depuis quelques années, des nanocomposites polymères basés sur les dérivés graphitiques avec comme charges des nanoplaquettes de graphène ou des nanoplaquettes de graphène oxydé à haut facteur de forme sont de plus en plus décrits dans la littérature ¹⁰⁻¹². En effet, les charges graphitiques connaissent un véritable engouement depuis une vingtaine d'années du fait de leurs caractéristiques intéressantes (impermeables à de nombreux gaz, bonne conductivité thermique et électrique, etc.). Ils peuvent être introduits à des taux de charges plus faibles que ceux utilisés pour des charges de type argiles. De nombreuses études ont montré d'importantes améliorations des propriétés barrière après incorporation de ce type de nanocharges dans des matrices polymères ^{13,14}. Néanmoins, ces propriétés dépendent à la fois du contrôle de la dispersion, de la taille, de l'orientation et de la qualité de l'interface nanocharges/matrice ¹⁵.

Les propriétés de transport des polymères sont généralement dépendantes de la température et de l'activité. L'analyse à différentes températures et différentes activités de la solubilité, de la diffusion et de la perméation permet, *in fine*, la détermination des énergies d'activation de ces phénomènes. De plus, le mécanisme de dégradation du PBS consiste en une hydrolyse des liaisons ester de la chaîne principale. Ainsi, la détermination des coefficients de solubilité et de diffusion de l'eau permet de prédire la quantité

et la vitesse de diffusion des molécules d'eau à une température et une activité donnée. L'étude des phénomènes de perméation au dioxygène du PBS à différentes températures et à différentes activités trouve également son sens dans des applications diverses comme l'emballage alimentaire où la perméabilité au dioxygène est un critère primordial.

Considérant les points présentés dans cette introduction, une étude, financée par le Ministère de l'Éducation Supérieure, de la Recherche et de l'Innovation dans le cadre d'une thèse MESRI, a été menée sur l'amélioration des propriétés barrière du polybutylène succinate par ajout de nanoplaquettes de graphène. Ainsi, la finalité de ce projet de recherche a été d'établir les relations entre la structure, la morphologie et les propriétés de transport. Ces travaux de thèse seront articulés autour de cinq chapitres.

Un premier chapitre présentera une étude bibliographique centrée autour des différentes thématiques liées au sujet de la thèse. Les deux premières parties de ce chapitre seront consacrées à la présentation du polymère étudié, le polybutylène succinate, ainsi que des charges graphitiques, notamment les nanoplaquettes de graphène (GnP). Une troisième partie concernera les différentes méthodes de mise en œuvre des nanocomposites polyesters/charges graphitiques et les différentes propriétés de ce type de nanocomposites. Une quatrième partie décrira les lois gouvernant le transport de petites molécules au sein d'un film polymère dense ainsi que les différents paramètres pouvant impacter les mécanismes de transport. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de l'influence des charges sur les propriétés de transport de nanocomposites polyesters/charges graphitiques.

Le deuxième chapitre présentera les matériaux utilisés durant ces travaux de thèse, ainsi que les étapes de mise en œuvre et méthodologies de caractérisations réalisées.

Le troisième chapitre s'attachera, quant à lui, à décrire les différentes propriétés des matériaux utilisés. Dans une première partie, les propriétés du PBS seront étudiées en termes de stabilité thermique, de morphologie, de propriétés mécaniques et enfin de propriétés de transport (sorption et perméation) à différentes activités. Une deuxième partie s'attachera à présenter diverses propriétés des charges de GnP.

Dans un quatrième chapitre, les différentes propriétés étudiées pour le PBS seront évaluées en présence des charges, afin d'évaluer l'effet de ces dernières à température ambiante et à différentes activités.

Le dernier chapitre portera sur l'étude des propriétés de transport en température, la détermination des énergies d'activation de sorption et de perméation, et l'évaluation de l'influence de l'humidité et de la présence des charges sur ces paramètres.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives seront présentées.

Chapitre I

Étude bibliographique

Sommaire

I.A	Introduction	19
I.B	Le polybutylène succinate	20
I.B.1	Synthèse du polybutylène succinate	20
I.B.2	Synthèse des monomères	20
I.B.2.1	L'acide succinique.....	20
I.B.2.2	Le 1,4-butanediol.....	21
I.B.3	Synthèse du PBS.....	22
I.B.3.1	Polycondensation directe.....	23
I.B.3.2	Polycondensation directe et allongement de chaînes	23
I.B.4	Structure et morphologie du PBS	24
I.B.4.1	Mobilité moléculaire du PBS	24
I.B.4.2	Phase cristalline du PBS.....	25
I.B.5	Propriétés du PBS	30
I.B.5.1	Propriétés thermiques	30
I.B.5.2	Propriétés mécaniques	31
I.B.6	Dégradation hydrolytique et environnementale du polybutylène succinate	32
I.B.6.1	Dégradation hydrolytique non enzymatique	33
I.B.6.2	Dégradation hydrolytique enzymatique	33
I.B.6.3	Biodégradation environnementale du PBS.....	34
I.C	Les charges lamellaires.....	35
I.C.1	Généralités	35
I.C.2	Généralités et caractérisations des charges graphitiques	36
I.C.2.1	Le graphite.....	36
I.C.2.2	Les dérivés graphitiques	38
I.C.2.2.a	Le graphite oxydé (GO)	40
I.C.2.2.b	Le graphite expansé (GE).....	41
I.C.2.2.c	Nanoplaquettes de graphite (GnP) / Nanofeuillets de graphène (GnS).....	42

I.C.2.2.d	Le graphène	45
I.D	Matériaux nanocomposites à charges lamellaires organiques	47
I.D.1	Mise en œuvre – État de la dispersion des charges.....	47
I.D.1.1	Voie polymérisation in-situ	47
I.D.1.2	Voie solvant.....	49
I.D.1.3	Voie fondu.....	51
I.D.1.4	État de dispersion des charges lamellaires dans les nanocomposites.....	52
I.D.2	Structure et morphologie des nanocomposites	53
I.D.2.1	Mobilité de la phase amorphe.....	54
I.D.3	Propriétés des nanocomposites	56
I.D.3.1	Propriétés thermiques	56
I.D.3.2	Propriétés mécaniques	57
I.E	Approche théorique des propriétés de transport dans les membranes polymères et les matériaux nanocomposites.....	59
I.E.1	Relations fondamentales des propriétés de transport.....	59
I.E.1.1	Coefficient de perméabilité	60
I.E.1.2	Coefficient de diffusion	61
I.E.1.3	Coefficient de Solubilité.....	61
I.E.1.3.a	Isotherme de type Henry.....	63
I.E.1.3.b	Isotherme de type Langmuir.....	64
I.E.1.3.c	Isotherme de type Dual-Mode	65
I.E.1.3.d	Isotherme de type Flory-Huggins (BET III).....	66
I.E.1.3.e	Isotherme de type BET II	67
I.E.2	Paramètres influençant les propriétés de transport	69
I.E.2.1	Effet de la cristallinité	69
I.E.2.2	Effet de l'orientation des chaînes	71
I.E.2.3	Effet de la température de transition vitreuse.....	72
I.E.2.4	Effet de la plastification.....	72
I.E.2.5	Nature du gaz.....	73

I.E.2.6	Influence de la température	73
I.E.3	Transport de petites molécules dans les matériaux hétérogènes.....	74
I.E.3.1	Notion de tortuosité apportée par des charges imperméables	75
I.E.3.2	Influence de la dispersion et de la forme des charges	76
I.F	Propriétés de transport de petites molécules des polymères à température ambiante	81
I.F.1	Propriétés de transport du polybutylène succinate à température ambiante	81
I.F.1.1	Propriétés de sorption d'eau dans le polybutylène succinate à température ambiante	81
I.F.1.2	Propriétés de diffusion d'eau dans le polybutylène succinate à température ambiante	82
I.F.1.3	Propriétés de perméabilité à l'eau et au dioxygène dans le polybutylène succinate à température ambiante.....	82
I.F.2	Propriétés de transport des nanocomposites polyester/charges lamellaires à température ambiante	83
I.F.2.1	Charges inorganiques	84
I.F.2.2	Charges organiques graphitiques.....	85
I.G	Propriétés de transport de petites molécules des polymères en température.....	89
I.G.1	Propriétés de sorption de polymères en température	89
I.G.2	Influence de la température sur les propriétés de transport de nanocomposites polyesters / charges graphitique	92
I.H	Conclusion	95

I.A Introduction

Pour les raisons précisées dans l'introduction générale, cette étude porte sur une matrice polybutylène succinate (PBS). En termes de propriétés de transport, le PBS possède de bonnes propriétés barrière au dioxygène mais de faibles propriétés barrière à la vapeur d'eau qui peuvent donc être un frein à son utilisation. En conséquence, cette étude à visée fondamentale a pour but de proposer une voie d'amélioration des propriétés barrière à l'eau et au dioxygène par l'ajout de charges lamellaires tout en s'attachant particulièrement à la compréhension des mécanismes mis en jeu. Bon nombre d'études ont déjà proposé des réflexions sur des matrices similaires en utilisant des charges inorganiques telles que des argiles. Néanmoins, peu d'études se sont penchées sur l'utilisation de charges organiques lamellaires, dérivées du graphite, avec un procédé de mise en forme par voie fondu.

La première partie de ce premier chapitre de thèse sera consacrée à une présentation générale du PBS. Cette partie se focalisera sur les différents modes de synthèse, la structure, la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques, ou encore la dégradabilité de ce dernier.

La seconde partie sera, quant à elle, focalisée sur la présentation et les propriétés des charges lamellaires, plus précisément sur les charges dérivées du graphite.

Une troisième partie sera dédiée à l'étude de la structure, de la morphologie, et à la présentation des propriétés thermiques, mécaniques de nanocomposites à base de matrice polyester et de charges graphitiques.

Afin d'appréhender les propriétés de transport, une quatrième partie sera dédiée à la présentation des lois théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des processus de transport de petites molécules dans des films polymères et nanocomposites.

Enfin, dans la dernière partie de cette étude bibliographique, les propriétés de transport aux petites molécules à température ambiante et à différentes températures du PBS ainsi que des nanocomposites polyester/charges graphitiques seront présentées.

I.B Le polybutylène succinate

I.B.1 Synthèse du polybutylène succinate

Le polybutylène succinate (PBS) est un polyester aliphatique dont les monomères (l'acide succinique et le 1,4-butanediol) sont usuellement issus du domaine de la pétrochimie, mais peuvent également être biosourcés ¹⁶. Le motif de répétition et les monomères du PBS sont présentés sur la Figure I.B-1.

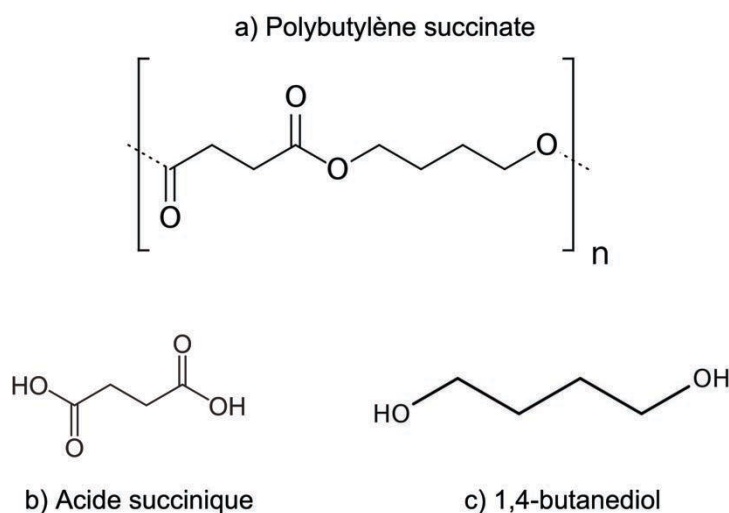


Figure I.B-1 — a) Motif de répétition du PBS et ses monomères, respectivement b) l'acide succinique et c) le 1,4 butanediol.

Le PBS présente l'avantage d'être biodégradable et aussi potentiellement 100 % biosourçable.

I.B.2 Synthèse des monomères

I.B.2.1 L'acide succinique

L'acide succinique peut être synthétisé par voie pétrochimique, qui est actuellement la voie la plus employée industriellement, ou par voie biosourcée. Il existe différentes méthodes de production de l'acide succinique pétrosourcé notamment à partir de différentes fractions du Naphta (C2, C4, C5 et C6). La fraction C4 est cependant la plus utilisée car l'anhydride maléique, l'acide maléique ou l'acide fumarique sont issus de cette fraction, et ces derniers sont utilisés dans la synthèse de l'acide succinique

¹⁶.

En effet, l'acide succinique peut être produit par synthèse électrochimique à partir de l'anhydride maléique dans une membrane bipolaire ou une cellule non membranaire. Cette synthèse présente l'avantage d'un rendement élevé, d'une grande pureté du produit, de produire peu de déchets et de présenter un faible coût. Il peut également être produit par hydrogénation catalytique de solutions aqueuses d'acide maléique ou fumarique en présence de catalyseurs métalliques tels que le palladium, le rhodium ou le ruthénium ¹⁶.

L'acide succinique peut aussi être d'origine biosourcée. Dans une logique de diminution de la part de matériaux pétrosourcés dans l'industrie, une méthode a été mise au point afin de synthétiser ce dernier de manière « verte ». La méthode consiste en une fermentation (en présence de dioxyde de carbone et de micro-organismes), dont les conditions sont plus douces que celles utilisées dans la voie pétrochimique. Le glucose est en général utilisé comme matériau de base du cycle de Krebs et permet, après différentes étapes schématisées sur la Figure I.B-2, l'obtention de différents composés, dont le succinate ¹⁷.

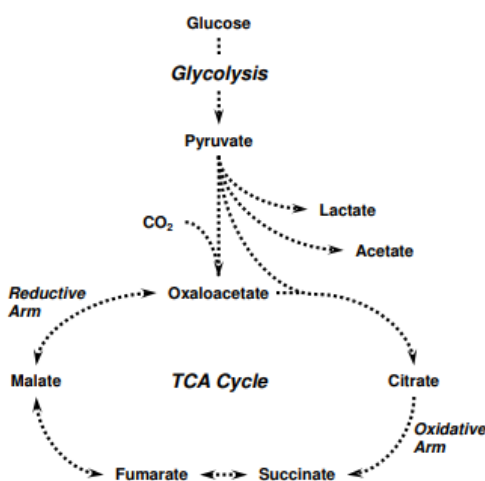


Figure I.B-2 — Cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de Krebs ¹⁷.

I.B.2.2 Le 1,4-butanediol

Le 1,4-butanediol peut être produit par différentes méthodes. La plus utilisée dans l'industrie est le procédé Reppe ¹⁸. Cette méthode fait réagir de l'acétylène avec du formaldéhyde, pour former le but-2-yne-1,4-diol qui est par la suite hydrogéné pour former le 1,4-butanediol (les différentes conditions sont précisées dans la Figure I.B-3).

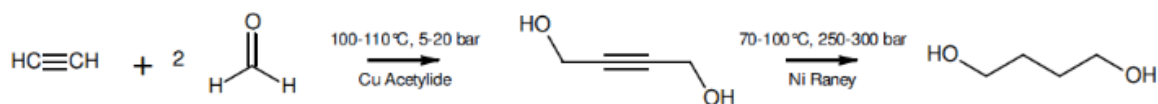


Figure I.B-3 — Formation du 1,4-butanediol par le procédé Reppe ¹⁸.

Cette méthode tend à être remplacée du fait de la toxicité et des problèmes de sécurité liés à l'utilisation d'acétylène et de formaldéhyde. Une autre méthode recevant de plus en plus d'intérêt est celle développée par Davy Mc Kee (Figure I.B-4) ^{18,19}. Cette dernière est basée sur la conversion du *n*-butane en anhydride maléique puis hydrolysé en acide maléique, dont l'hydrogénation permet de former un mélange de 1,4-butanediol, tétrahydrofurane et μ -butyrolactone.

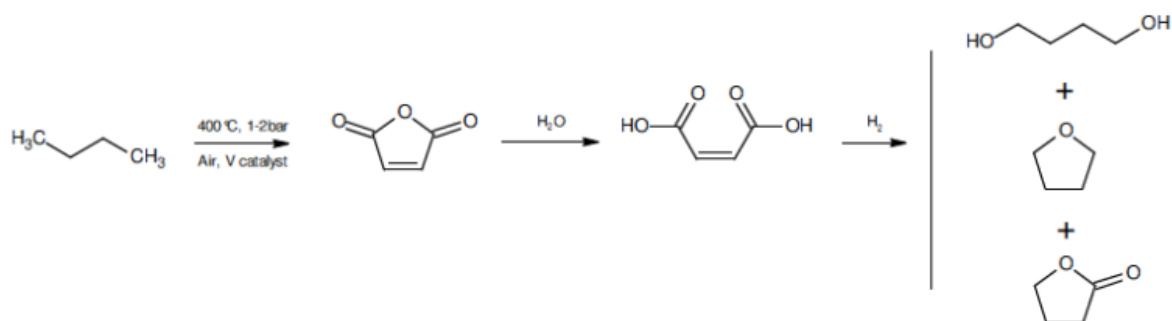


Figure I.B-4 — Procédé Davy Mc Kee conduisant à la formation de 1,4-butanediol ^{18,19}.

Le 1,4-butanediol peut également être issu de matériaux biosourcés, notamment en hydrogénant l'acide succinique biosourcé, mais peut aussi être produit à partir du sucre en utilisant l'*Escherichia Coli* génétiquement modifiée. Cette deuxième méthode, développée par la société américaine Genomatica© présente l'avantage de nécessiter moins d'énergie que le procédé basé sur l'acétylène et permet d'éviter la formation de produits secondaires ¹⁶.

I.B.3 Synthèse du PBS

À l'aide de ces deux monomères, la synthèse du PBS peut être envisagée par plusieurs voies, telles que la polycondensation directe, la polycondensation par transestérification, ou la polycondensation directe et allongement de chaînes ¹⁶.

I.B.3.1 Polycondensation directe

Cette première méthode peut être réalisée soit en voie fondu, soit en voie solvant. La voie fondu est la plus répandue dans l'industrie car c'est une méthode simple de polymérisation de l'acide succinique et du 1,4-butanediol conduisant à des PBS de haute masse molaire. Une première étape d'estérification à des températures comprises entre 150 et 200 °C à pression atmosphérique ou vide léger va permettre d'obtenir des oligomères. Cette première étape est suivie d'une seconde étape de polycondensation ou transestérification en présence de catalyseur et sous vide poussé, afin d'obtenir des chaînes de polymère (Figure I.B-5).

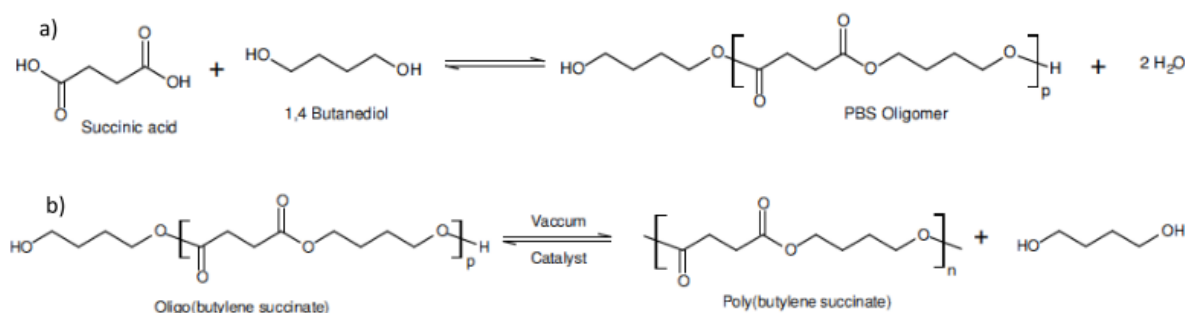


Figure I.B-5 — Schéma de synthèse de PBS par polycondensation directe de l'acide succinique et du 1,4 butanediol par une étape a) d'estérification, suivie d'une étape b) de polycondensation ¹⁶.

Afin d'obtenir de hautes masses molaires, il est important de réaliser cette réaction sous atmosphère inerte et d'éliminer l'eau formée lors de la réaction, du fait de la potentielle hydrolyse de fonctions ester formées pendant la polymérisation.

La polymérisation des monomères par voie solvant est quant à elle réalisée en dissolvant les monomères dans des solvants tels que le xylène ou le décahydronaphtalène (décane). Un catalyseur (le 1-chloro-3-hydroxy-1,1,3,3-tetrabutylidistannoxane) peut également être utilisé. Il est également nécessaire d'éliminer l'eau formée durant la réaction pour obtenir des polymères de hautes masses molaires ¹⁶.

D'autres méthodes, telles que la polycondensation par transestérification, à partir du 1,4-butanediol et du diméthyl succinate, sont possibles ¹⁶.

I.B.3.2 Polycondensation directe et allongement de chaînes

Dans le cas d'une polycondensation en masse, qui nécessite beaucoup d'optimisation, une méthode d'allongement de chaînes permet d'obtenir de hautes masses molaires à partir de PBS de masses molaires moyennes. En effet, l'utilisation d'allongeurs de chaîne possédant deux groupes fonctionnels capables de réagir préférentiellement avec les fonctions acide carboxylique (comme les

diépoxy ou les bisoxazoline), ou avec les fonctions alcool (comme les diisocyanate, les biscaprolactame et les dianhydride) du polyester, sont fréquemment utilisés afin d'augmenter la masse molaire de certains polyesters.

Cette méthode a été utilisée par la société Showa Denko© qui a développé le PBS *Bionolle*TM avec cette technique de polycondensation suivie d'un allongement de chaîne avec l'hexaméthylène 1,6-diisocyanate.

Plus récemment, des travaux sur la synthèse du PBS ont également montré qu'un catalyseur, souvent métallique, peut être remplacé par une lipase. C'est le cas de Azim *et al.* qui ont synthétisé du PBS à partir de quantités équimolaires de diéthyl succinate et de 1,4-butanediol en présence de *Candida antarctica* Lipase B N435 ²⁰.

I.B.4 Structure et morphologie du PBS

Le polybutylène succinate est un polyester semi-cristallin, caoutchoutique à température ambiante. La mobilité moléculaire et la structure cristalline de ce dernier vont donc influencer les différentes propriétés (mécaniques, thermiques, etc.).

I.B.4.1 Mobilité moléculaire du PBS

Par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), la mobilité moléculaire de la phase amorphe des polymères peut être évaluée, notamment par l'intermédiaire de la température de transition vitreuse (T_g). En effet, la T_g renseigne sur la mobilité des chaînes de la phase amorphe.

Cette donnée est un facteur important à prendre en compte lors de l'étude des propriétés de transport de gaz à travers une membrane polymère car, plus la mobilité des chaînes sera grande, plus le matériau sera perméable. Plusieurs études ont montré que la T_g du PBS se situe aux alentours de -35 °C et est donc à l'état caoutchoutique à température ambiante ^{21,22}.

Une analyse supplémentaire de la mobilité moléculaire de la phase amorphe peut être réalisée par analyse mécanique dynamique (DMA). En effet, la transition vitreuse d'un polymère est communément associée à la relaxation α de ce dernier. Ainsi, une température du maximum de cette relaxation (T_α), pour une fréquence donnée, peut donc être déterminée expérimentalement. Pour du PBS, Yue *et al.* ont obtenu une valeur de (T_α) de -17 °C pour une fréquence de 1 Hz ²³. Afin d'évaluer la mobilité moléculaire par DMA, il est également possible de déterminer l'énergie d'activation associée à la

relaxation α . Néanmoins, cette information n'est, à notre connaissance et à ce jour, pas disponible dans la littérature.

I.B.4.2 Phase cristalline du PBS

Le PBS peut présenter deux structures cristallines monocliniques différentes. Elles sont représentées par les formes α et β . Lorsque le PBS cristallise depuis l'état fondu, la forme α est privilégiée, tandis que la forme β est obtenue sous contrainte mécanique. La forme β présente une conformation de chaîne plus étendue que la forme α ²⁴. Ces conformations sont représentées sur la Figure I.B-6.

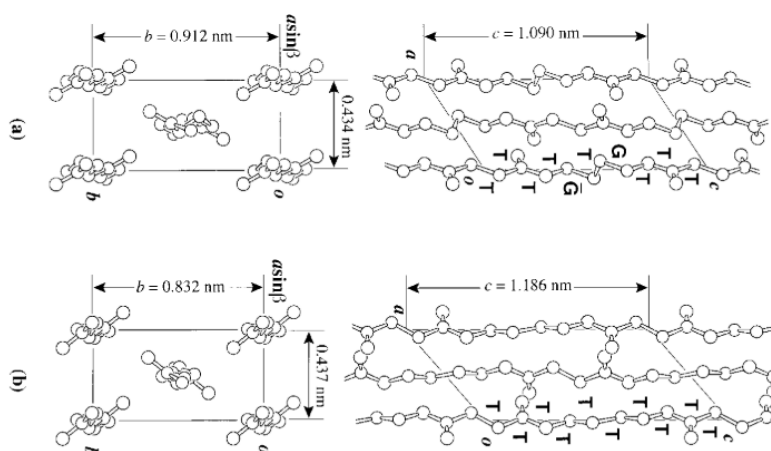


Figure I.B-6 — Structures cristallines du PBS selon les plans a - b (à gauche) et b - c (à droite) des formes a) α et b) β ²⁴.

Selon Ichikawa *et al.*, la transition de la phase α vers la phase β se fait sous l'application d'une contrainte mécanique²⁴. En effet, sur la Figure I.B-7, ces derniers ont pu corréler chaque structure à un comportement mécanique différent en étudiant par diffraction des rayons X (DRX) la structure du PBS lors de sa déformation.

Selon les auteurs, pour des déformations inférieures à 7 % (contrainte < 100 MPa), seule la phase α est présente. Pour une déformation entre 13 et 18 % (contrainte = 200 MPa), il y a une coexistence des phases α et β . Enfin, pour des déformations supérieures à 22 % (contrainte > 200 MPa), seule la phase β est présente²⁵.

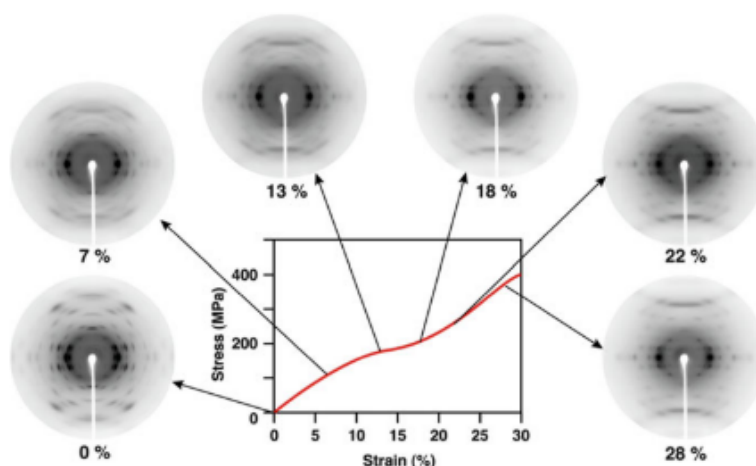


Figure I.B-7 — Étude par DRX de l'évolution de la forme cristalline du PBS en fonction de la déformation ²⁵.

Les auteurs indiquent également que la répartition des fractions molaires des deux phases est réversible lorsque la contrainte est ôtée et que l'hystérésis résultante des cycles successifs est faible ^{25,26}. Ces résultats doivent être considérés avec prudence car à ces taux de déformation, le PBS est proche de la rupture et donc dans le domaine plastique.

Sans la présence de contraintes extérieures, la forme α est la plus courante et son diffractogramme aux rayons X aux grands angles (WAXS) est présenté sur la Figure I.B-8.

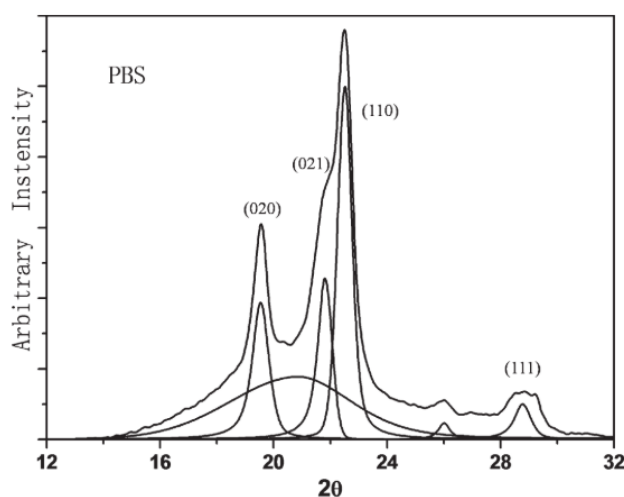


Figure I.B-8 — Diffractogramme WAXS du PBS et déconvolution des pics ²¹.

Pour une anode de Cu à une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$, le PBS présente principalement quatre plans diffractants (020), (021), (110) et (111) à des valeurs de 2θ de respectivement $19,6^\circ$, $21,5^\circ$, $22,5^\circ$ et $28,8^\circ$. Ces plans sont caractéristiques de la forme α du domaine cristallin du PBS ^{21,27}.

Comme évoqué précédemment, la structure cristalline ainsi que le taux de cristallinité influent sur les propriétés mécaniques, optiques, de dégradabilité ou encore de propriétés de transport du matériau final. Il est donc nécessaire d'étudier les différents aspects de la cristallinité du PBS. Cette dernière peut également être analysée par DSC.

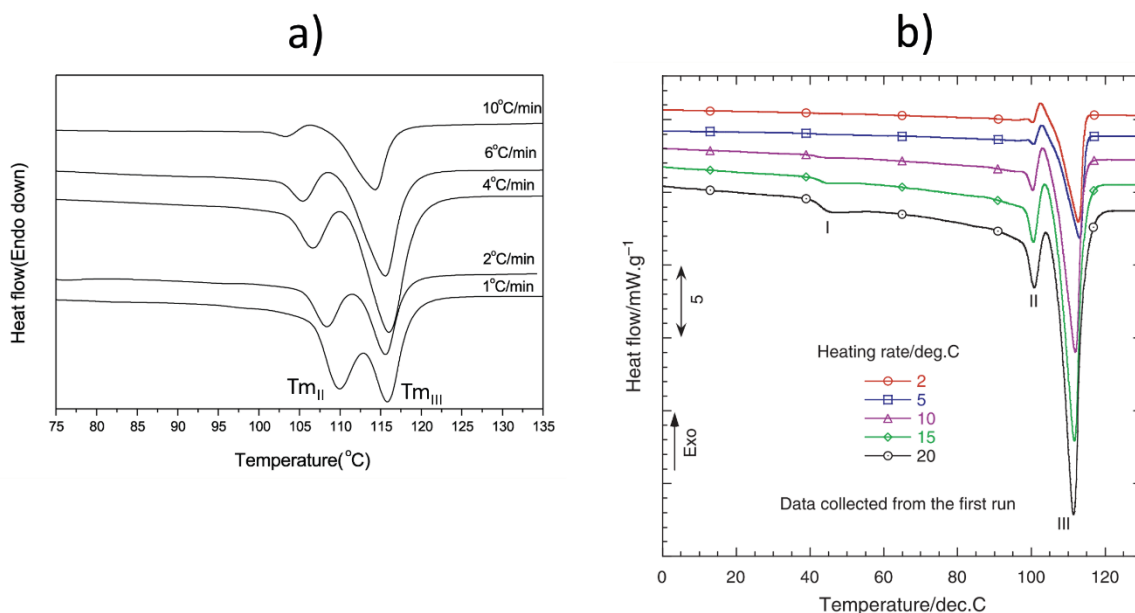


Figure I.B-9 — a) Thermogrammes DSC d'échantillons de PBS refroidis à différentes vitesses à partir de l'état fondu et chauffés à $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ²⁸.

b) Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffe d'un échantillon de PBS réalisé par moulage par compression puis recuit à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 6h sous vide ²⁹.

Qiu *et al.* ont montré (Figure I.B-9 a)) que le PBS présente deux pics de fusion. Un premier pic, $T_{m_{II}}$, se situe aux alentours de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un deuxième, $T_{m_{III}}$, aux alentours $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²⁸. Lorsque la vitesse de refroidissement est plus élevée, $T_{m_{II}}$ est décalée vers des températures plus faibles ($T_{m_{II}} = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$ par exemple pour $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), tandis que $T_{m_{III}}$ varie peu. Nous pouvons également observer la présence d'un petit pic exothermique entre $T_{m_{II}}$ et $T_{m_{III}}$ lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (à environ $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un refroidissement à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Ce phénomène, de double pic de fusion intercalé par un pic exothermique, a été expliqué comme étant un phénomène de recristallisation-fusion, également observé dans le cas du PLA ^{28,30,31}. Xu *et al.* ont indiqué que ce phénomène de réorganisation de lamelles métastables préformées conduit à un épaissement des lamelles cristallines ²¹.

Sur la Figure I.B-9 b), Makhatha *et al.* ont montré, sur un échantillon ayant subi un recuit à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, que lorsque la vitesse de chauffe augmente, l'aire sous la courbe du pic de $T_{m_{II}}$ diminue jusqu'à presque disparaître ²⁹. Les auteurs ont également montré qu'un petit endotherme, nommé T_{m_I} , peut apparaître aux alentours de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cet endotherme est d'autant plus marqué que la vitesse de chauffe est élevée. Cet endotherme n'est présent que lors d'un recuit et n'est pas observé lors d'une cristallisation non

isotherme. Certains auteurs, comme Yasuniwa *et al.* ont mentionné la présence de cet endotherme, parfois appelé « pic de recuit » et que ce pic apparaît pour une température légèrement plus élevée que la température de cristallisation isotherme³². Ce pic serait donc associé à un phénomène de fusion de cristaux imparfaits.

Néanmoins, d'autres auteurs ont présenté une autre théorie quant à la présence de cet endotherme. C'est notamment le cas de Wang *et al.*, et Ezzeddine *et al.*, qui ont montré que cet endotherme pouvait être associé à une relaxation enthalpique se situant dans la fraction amorphe rigide (RAF)^{33,34}. Dans la théorie du modèle à trois phases, décrit notamment par ces auteurs, il existe trois régions au sein d'un polymère semi-cristallin dans lesquelles les segments de polymères n'ont pas la même mobilité (Figure I.B-10) :

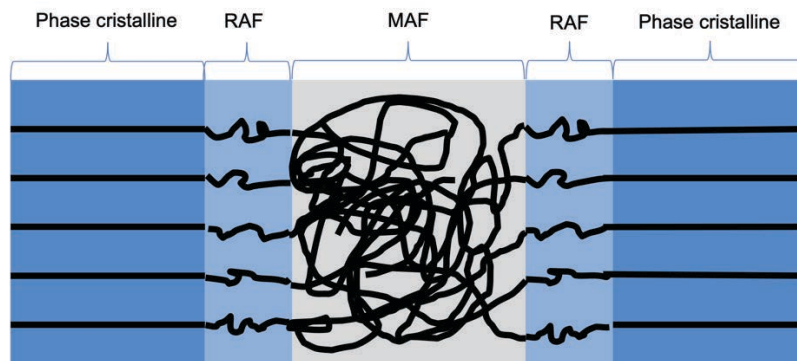


Figure I.B-10 — a) Schéma représentatif des différentes phases dans un polymère semi-cristallin selon le modèle à trois phases. RAF : fraction amorphe rigide, MAF : fraction amorphe mobile.

- Il y a tout d'abord la phase cristalline, dans laquelle on considère que la mobilité est presque nulle.
- Ensuite, il y a la fraction amorphe mobile (MAF). Cette phase est celle dont les segments de polymères sont mis en jeu lors de la relaxation associée à la transition vitreuse du polymère. Cette phase est associée à la phase purement amorphe du polymère semi-cristallin.
- Enfin, il existe dans ce modèle une fraction amorphe rigide localisée entre la MAF et la phase cristalline, appelée RAF, dans laquelle les segments à l'interface entre ces deux phases sont plus contraints que la MAF.

De ce fait, théoriquement, $\chi_{MAF} + \chi_{RAF} + \chi_C = 100\%$, avec χ_{MAF} et χ_{RAF} , les fractions de phases MAF et RAF respectivement et χ_C , le taux de cristallinité.

Enfin, Di Lorenzo *et al.* et Righetti *et al.*, ont avancé, sur d'autres polymères comme le cis-1,4 polybutadiène et le PET, que ces deux phénomènes peuvent se produire simultanément^{35,36}. Righetti *et al.* précisent également que la formation de la RAF se produit durant la cristallisation isotherme et donc

que la dévitrification associée à cette RAF doit se produire à la même température à laquelle elle apparaît ³⁶.

L'origine de la présence de cet endotherme est sujette à débat dans la littérature scientifique, et aucun consensus clair ne semble être adopté.

Le taux de cristallinité du PBS, comme la majeure partie des polymères semi-cristallins, est majoritairement dépendant des conditions de mise en œuvre et des longueurs de chaînes macromoléculaires. Cependant, il est d'autant plus compliqué d'obtenir un consensus sur la valeur de cristallinité du PBS puisque deux valeurs de ΔH_f^0 (valeur d'enthalpie extrapolée d'un monocristal théorique) sont proposées dans la littérature. Elles sont autant reportées l'une que l'autre : une valeur de 200 J.g^{-1} ^{22,37-39} et une autre de 110 J.g^{-1} ⁴⁰⁻⁴².

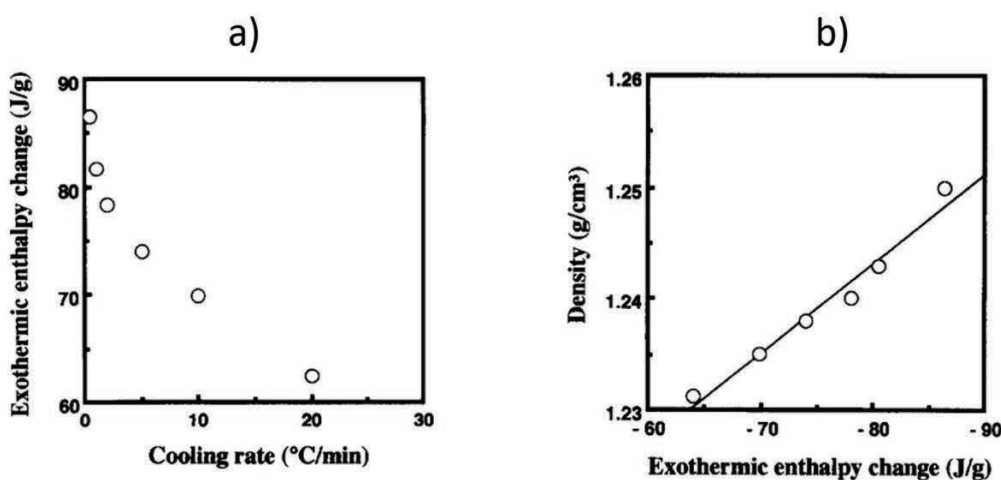


Figure I.B-11 – a) Évolution de la variation d'enthalpie exothermique en fonction de la vitesse de refroidissement et b) évolution de la densité en fonction de la variation d'enthalpie exothermique pour le PBS ²².

Miyata *et al.* discutent de l'obtention de ces deux valeurs ²². La valeur de 110 J.g^{-1} est obtenue en extrapolant la valeur d'enthalpie de cristallisation (ΔH_{exo}) à une vitesse de refroidissement de 0 °C.min^{-1} (Figure I.B-11 a)). La valeur de 200 J.g^{-1} est déterminée par extrapolation de l'enthalpie exothermique connaissant la valeur de densité de la phase α du PBS ($1,34 \text{ g.cm}^{-3}$) permettant de remonter à l'enthalpie de fusion (Figure I.B-11 b)). Une valeur similaire (210 J.g^{-1}) a été déterminée par Papageorgiou *et al.* par le calcul à l'aide d'échantillons préparés à différents taux de cristallinité (mesurés par WAXS) ³⁹. Ainsi, la valeur utilisée pour la suite de cette étude sera donc choisie égale à 200 J.g^{-1} . Avec cette valeur de ΔH_f^0 , la valeur de taux de cristallinité χ est au maximum de 46 % ^{38,43}.

La température de cristallisation (T_c) du PBS est également un des paramètres à prendre en compte dans cette étude. La T_c du PBS se situe aux alentours de 90 °C lors d'un refroidissement à 10 °C.min^{-1} ⁴⁰. L'épaisseur des lamelles cristallines dépend de la température de cristallisation et un épaissement des

lamelles apparaît lors d'un recuit^{21,44}. Comme il est possible de le voir sur la Figure I.B-12, en supposant la même échelle pour les deux images, la température de cristallisation du PBS impacte la taille et la morphologie des sphérolites. En effet, plus la température de cristallisation est élevée, plus l'épaisseur des lamelles augmente.

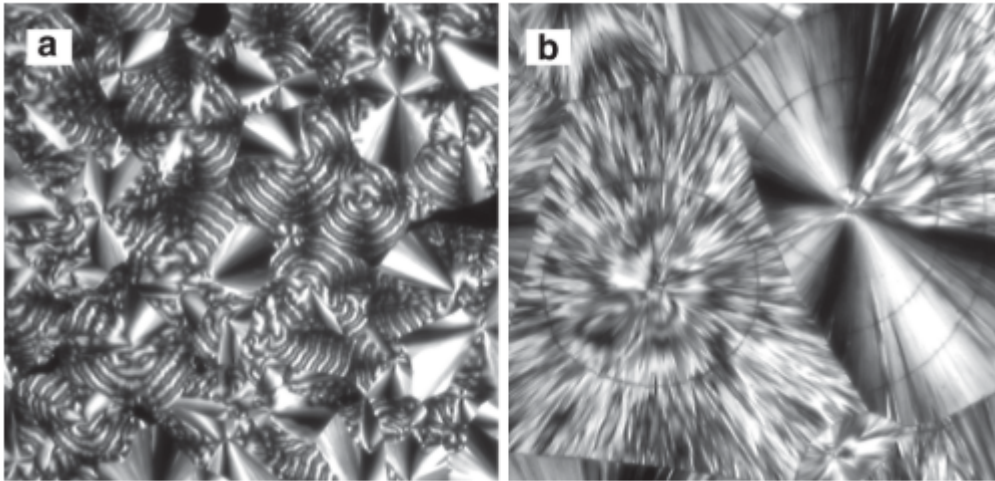


Figure I.B-12 — Images de microscopie optique à lumière polarisée de sphérolites de PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C²¹.

Lors de la cristallisation du PBS depuis le fondu, les sphérolites sont sous la forme de bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes. Lorsque la température de cristallisation augmente, les bandes régulières disparaissent et laissent place à des grains moins bien définis.

Une augmentation de la température de cristallisation entraîne une augmentation de l'épaisseur du cœur des lamelles cristallines des sphérolites et une diminution de celle de la phase amorphe des sphérolites. On notera cependant que le taux de cristallinité varie peu avec la température de cristallisation.

I.B.5 Propriétés du PBS

I.B.5.1 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d'un polymère sont des facteurs importants à prendre en compte, tant pour la méthode de mise en œuvre, que pour les propriétés finales du matériau considéré. Par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte (balayage de diazote), Makhatha *et al.* ont montré que le PBS présente une seule perte de masse débutant aux alentours de 350 °C et se terminant vers 420 °C²⁹. Cette perte de masse est attribuée à la dégradation des chaînes du PBS. Les auteurs ont également montré dans leur étude que sous atmosphère oxydante (sous air), le PBS subit une première

dégradation débutant dans la même gamme de température que sous diazote. Cette première perte de masse est suivie d'une deuxième perte de masse beaucoup plus faible débutant aux alentours de 420°C et se terminant vers 520°C. Ce type de dégradation a également été observé par Li *et al.* sur du poly(butylène succinate-co-butylène téréphthalate) (PBST) ⁴⁵. Les auteurs ont attribué la première perte de masse à la décomposition de chaînes de hautes masses molaires en fragments de chaînes plus petits par un « initial scissoring » des bouts de chaînes ⁴⁵. Cette hypothèse a également été proposée par Holland *et al.* sur du PET ⁴⁶. La deuxième perte de masse est quant à elle attribuée à la poursuite de la dégradation des chaînes dégradées précédemment, par thermo-oxydation en de petites molécules plus volatiles.

I.B.5.2 Propriétés mécaniques

Du fait de ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfinés comme le polyéthylène (PE), le PBS suscite un intérêt grandissant dans la communauté scientifique.

Tableau I.B-1 — Propriétés mécaniques du PBS, PLA et quelques polyoléfinés à température ambiante ²¹.

	<i>PBS (Bionolle)</i> #1000	<i>PLA</i> (LACEA)	<i>PBSA</i> #3000	<i>PP</i> MA210	<i>HDPE</i>	<i>LDPE</i> F082
T_g (°C)	-32	55	-45	-5	-120	-120
Résistance à la traction (MPa)	34	66	19	33	28	10
Déformation à la rupture (%)	560	4	807	415	700	300
Résistance à l'impact Izod ($J.m^{-1}$)	300	29	>400	20	40	>400
Taux de cristallinité (%)	35-45		20-30	56	69	49

La Tableau I.B-1 présente les propriétés mécaniques du PBS, du PLA et de quelques polyoléfinés. En comparaison avec le PLA, le PBS est moins résistant. Il est également possible de voir que la résistance à la traction du PBS est similaire à celle du polypropylène (PP) et supérieure au polyéthylène haute densité (HDPE) et polyéthylène basse densité (LDPE). Le PBS présente une déformation à la rupture supérieure au PP. La rigidité du PBS est quant à elle dépendante de la cristallinité du matériau et le module d'Young se situe aux alentours de 300 à 500 MPa ⁴⁷.

Xu *et al.* ont également discuté de l'influence de la masse molaire en nombre sur les propriétés mécaniques du PBS ²¹. Ces données sont présentées dans la Tableau I.B-2.

Tableau I.B-2 — Évolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire en nombre (M_n)²¹.

M_n ($g.mol^{-1}$)	Contrainte au seuil d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
79 000	18,8	37,6	355
57 000	18,1	35,7	221
40 600	18,6	35,0	167
32 500	18,2	34,0	25,2

La diminution de la masse molaire ne modifie pas significativement la contrainte au seuil d'élasticité ni la résistance maximale à la traction. Cependant, cette diminution de la masse molaire, que l'on peut associer à la diminution des enchevêtrements des chaînes polymère, va conduire à une diminution de la déformation à la rupture.

I.B.6 Dégradation hydrolytique et environnementale du polybutylène succinate

Les polymères, quelle que soit leur nature, sont plus ou moins sensibles à la dégradation. Pour les polyesters aliphatiques saturés comme peut l'être le PBS, le vieillissement prématuré par coupure de chaînes du fait de l'hydrolyse des fonctions ester provient majoritairement de la présence d'eau lors du stockage ou de la mise en forme des matériaux. En effet, comme présenté sur la Figure I.B-13, en présence d'eau, une fonction ester peut être hydrolysée en une fonction acide carboxylique et une fonction alcool. Dans le cas d'un polyester comme le PBS, cette coupure va induire une réduction de la taille des chaînes et donc de la masse molaire.

**Figure I.B-13 — Mécanisme de dégradation des polyesters par hydrolyse⁴⁸.**

Dans le cas précis du PBS, la dégradation peut provenir de trois environnements différents : la dégradation hydrolytique non enzymatique, la dégradation hydrolytique enzymatique et la biodégradation²¹.

I.B.6.1 Dégradation hydrolytique non enzymatique

Le pH de l'eau joue un rôle important dans la dégradation du PBS. En effet, certains auteurs, comme Göpferich, ont démontré que le mécanisme principal de dégradation des polyesters est la dégradation chimique par hydrolyse et que le pH est un facteur qui influe sur la vitesse de dégradation de ces polymères ⁴⁹. Ces réactions d'hydrolyses peuvent être catalysées par les bases ou acides présents dans le milieu et donc impacter leur dégradation ⁴⁹.

La température du milieu est aussi un paramètre à prendre en compte. En effet, Tsuji *et al.* ont montré sur du PLA que plus la température est élevée, plus la dégradation hydrolytique du PLA sera importante ⁵⁰.

L'histoire thermique du polymère est un facteur important dans la dégradation du PBS. En effet, les molécules d'eau vont diffuser dans la phase amorphe du polymère, étant donné que la phase cristalline est considérée comme imperméable aux gaz. Ainsi une dégradation plus rapide sera observée pour un polymère dont la fraction amorphe est plus importante. L'histoire thermique du polymère conditionne sa morphologie, telle que la fraction de phase cristalline, la structure interne des sphérolites, et influe donc sur la vitesse de dégradation ⁵¹. La dégradation du PBS peut également être mise à profit dans une optique de régénération des monomères. En ce sens, Tsuji *et al.* ont développé une technique de dégradation hydrolytique du PBS par voie fondu et sans catalyseur permettant d'obtenir un taux de récupération d'acide succinique de l'ordre de 65-80 % et de butanediol de l'ordre de 30 % ⁵².

I.B.6.2 Dégradation hydrolytique enzymatique

Honda *et al.* ont montré que la lipase peut être utilisée lors de la synthèse du polybutylène succinate-*co*-terephthalate (PBST) mais également pour sa dégradation ⁵³. Les auteurs ont également montré que la dégradation du PBST est réalisée en 3 étapes de fractionnements successifs des chaînes donnant naissance à des oligomères de tailles de plus en plus faibles.

Lee *et al.* ont montré que le processus de dégradation enzymatique du PBS s'opère par un mécanisme « d'attaque de surface » des enzymes, car ces dernières ne peuvent entrer dans la masse du matériau ⁵⁴. Les enzymes dégradent majoritairement les chaînes de PBS du 4-hydroxybutyle succinate et des traces d'acide succinique ⁵⁴. De même que pour la dégradation non enzymatique, les enzymes vont dégrader sélectivement les parties amorphes, laissant l'opportunité aux enzymes d'aller dégrader le matériau dans la masse.

I.B.6.3 Biodégradation environnementale du PBS

Le PBS et la majorité de ses copolymères peuvent être dégradés dans différents environnements tels que le compost, l'eau, l'enfouissement, les boues activées, etc. ²¹. La dégradation environnementale est difficilement discutable d'un point de vue fondamental car chaque milieu possède ses propres caractéristiques de température, humidité, présences d'éléments, etc. Fujimaki *et al.* ont présenté des tests de dégradation dans différents milieux et ont notamment montré que le PBS se dégrade plus rapidement dans du compost chaud et un sol humide que dans la mer ou encore dans de l'eau et de la boue activée ⁵⁵.

Lors de cette première partie, une étude bibliographique approfondie a été réalisée sur le polybutylène succinate (PBS). Après avoir présenté les généralités sur sa structure chimique, différentes méthodes permettant de le synthétiser ont été présentées. S'en est suivi un état de l'art portant sur les propriétés structurales, morphologiques, thermiques ou encore mécaniques. Enfin, les différents environnements de dégradation du PBS ont été présentés du fait de sa biodégradabilité, le plaçant donc parmi les polymères de choix pour une utilisation de polymères plus écoresponsables. Le cœur de l'étude de ce manuscrit, portant sur les propriétés de transport aux petites molécules du PBS, sera développé dans la dernière partie de ce chapitre bibliographique.

Dans la deuxième partie de la bibliographie, qui va suivre, une présentation des charges lamellaires sera réalisée.

I.C Les charges lamellaires

La littérature a montré que des propriétés pouvaient être modulées par l'ajout de charges. Dans le cadre de ce manuscrit, les propriétés de transport sont au cœur de l'étude et sont l'exemple parfait des modifications de ces dernières par l'ajout de charges afin d'obtenir de meilleures propriétés barrière. Cet exemple est d'autant plus vrai pour des charges lamellaires possédant un facteur de forme élevé. Dans la partie I.E.3 de ce chapitre bibliographique, les principes théoriques des modifications des propriétés de transport aux petites molécules, de polymères par ajout de charges lamellaires seront développés.

Néanmoins, il est nécessaire de présenter les différents types de charges lamellaires pouvant être utilisées. Cette partie se focalisera sur les charges lamellaires dérivées du graphite qui ont montré leur efficacité dans l'amélioration de propriétés barrière de petites molécules de polymères.

I.C.1 Généralités

Afin d'obtenir les propriétés souhaitées et en fonction du cahier des charges à respecter, différents types de charges lamellaires peuvent être utilisés : des charges inorganiques ou des charges organiques.

Les charges inorganiques ont été très largement étudiées, notamment pour la réalisation de nanocomposites afin d'améliorer les propriétés barrière. Parmi ces dernières, nous pouvons notamment retrouver les charges minérales telles que les phyllosilicates (silicates lamellaires) dont la montmorillonite, mais aussi des polysilicates (dont la magadiite) ou encore les « layered double hydroxyde » (dont les hydrotalcites). Ce type de charges possède également l'avantage de pouvoir être modifiées chimiquement pour des raisons de compatibilité, de stabilité thermique, etc. Ces différentes charges lamellaires ne présentent pas les mêmes charges électriques au niveau des feuillets élémentaires (feuillets anioniques ou cationiques). De ce fait, suivant le type de charges lamellaires, il est possible d'intercaler entre les feuillets des composés organiques cationiques ou anioniques. Ces charges peuvent être d'origines synthétiques ou naturelles.

Parmi ces charges inorganiques, les Montmorillonites (MMTs) ont été largement étudiées. Les montmorillonites, de formule chimique brute $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$ et dont la structure est représentée sur la Figure I.C-1 sont des charges qui possèdent une surface spécifique très importante, de l'ordre de 600 à 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et une très grande anisotropie. La montmorillonite naturelle possède une capacité de gonflement élevée et est composée d'empilements de feuillets séparés par des cations Na^+ . La présence de ce cation est un avantage car, en le remplaçant par d'autres cations plus volumineux, il

est possible de modifier la distance inter-feuillets qui est initialement d'environ 1,3 nm et de modifier les interactions avec la matrice dans le cas d'un nanocomposite ⁵⁶.

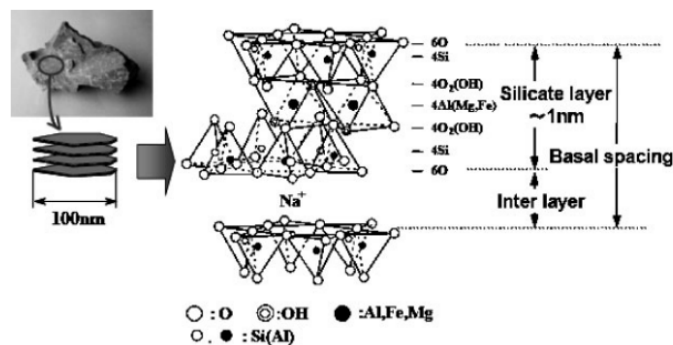


Figure I.C-1 — Structure de la montmorillonite ⁵⁷.

L'addition de charges de type montmorillonite dans du PET avec un taux de charges de l'ordre de 0,5 à 5 %mass apporte une modification des propriétés. Les propriétés optiques des matériaux obtenus se retrouvent également modifiées si l'exfoliation des charges n'est pas parfaite, ou si les charges augmentent la cristallinité du polymère rendant les films de PET plus opaques ⁵⁸. Les propriétés thermiques et structurelles sont également modifiées car les charges agissent comme un agent de nucléation pour la cristallisation du PET depuis l'état fondu (phénomène appelé « haze ») ⁵⁹. La présence de 5 %mass de MMTs ne modifie pas la T_g du PET mais retarde la dégradation thermique de ce dernier d'environ 20 °C. Enfin, les propriétés barrière à l'oxygène de films de PET amorphe et de films PET orientés sont améliorées de 20 à 40 % pour environ 2 %mass de charges MMTs bien dispersées ⁶⁰.

I.C.2 Généralités et caractérisations des charges graphitiques

Les charges graphitiques, issues du graphite, font également l'objet d'un intérêt grandissant dans la communauté scientifique.

I.C.2.1 Le graphite

Le graphite est un minéral noir-gris abondant, de faible coût et de faible toxicité (fiche sécurité : ICSC 0893). Ce matériau est un des allotropes du carbone parmi lesquels nous pouvons citer le diamant, les carbones nanostructurés (nanotubes de carbone, fullerènes, etc.). Il existe également des carbones amorphes (charbon, noir de carbone, etc.). Quelques structures schématisées sont représentées sur la Figure I.C-2.

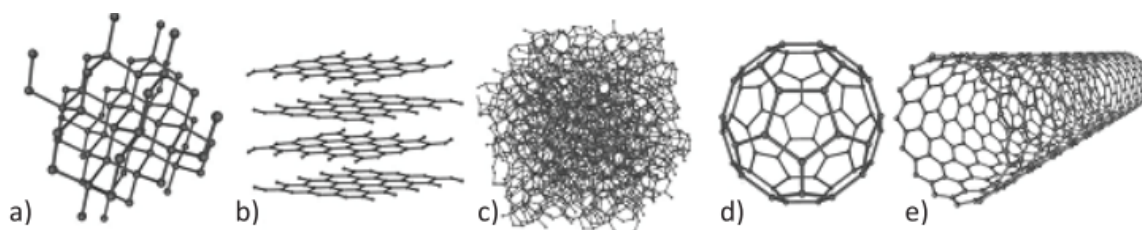


Figure I.C-2 — Principales formes allotropiques du carbone et carbone amorphe : a) diamant, b) graphite, c) carbones amorphes d) fullerène C60 et e) nanotubes de carbone.

La structure du graphite a été identifiée par John Desmond Bernal en 1924 et est représentée sur la Figure I.C-3.

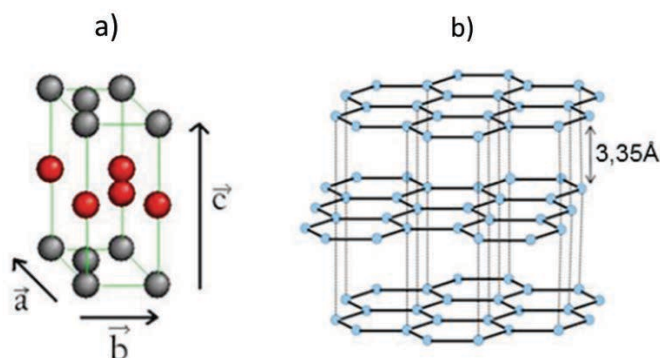


Figure I.C-3 — a) maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.

Le graphite possède une structure lamellaire dont les feuillets de carbone sont disposés en forme de nid d'abeille. Au sein de chaque plan/feuillelet, les atomes de carbone hybridés sp^2 sont liés de manière covalente à trois autres atomes de carbone afin de prendre une conformation hexagonale plane. La distance inter-planaire est de 3,35 Å, ce qui correspond à la distance des liaisons faibles de type Van der Waals pour des interactions de type π - π ⁶¹. Le graphite peut être synthétisé mais est également présent à l'état naturel⁶¹.

Le graphite naturel est présent sous deux formes majoritaires :

- le graphite microcristallin (connu sous le nom commercial de graphite amorphe).
- le graphite cristallin en paillettes (le plus utilisé). Taille des paillettes : de 0,15 mm à 1 mm et pureté en carbone : jusqu'à 99,8 % pour le graphite en paillettes de la société TIMCAL©.

Le graphite synthétique se décline lui aussi sous trois formes :

- le graphite primaire : il possède une teneur en carbone très élevée (99,9 %). Il est synthétisé à grande échelle à l'aide de fours électriques, sous atmosphère inerte, à partir d'un mélange de coke de pétrole et de goudron de houille.

- le graphite secondaire : il est issu du chauffage de bitume calciné. Il possède une pureté légèrement inférieure au graphite primaire.
- les fibres de graphite : issues de la carbonisation de fibres de brai carbonifère, de viscose ou encore de polyacrylonitrile.

Concernant ses propriétés, le graphite possède une bonne conductivité électrique (10^3 S.m^{-1} ⁶²) qui est néanmoins très anisotrope. La mise en forme de l'échantillon à partir de poudre influence de façon notable la mesure de la conductivité électrique, tout comme le sens de la mesure (parallèlement ou perpendiculairement aux plans) ⁶¹. Il présente également une bonne résistance thermique.

Les différents avantages que présente le graphite en font un matériau de choix pour diverses applications dans sa forme massique comme les mines de crayons à papier, les électrodes, les garnitures de frein, etc., mais peut également être introduit comme charge dans des polymères. Selon Otieno *et al.*, le seuil de percolation électrique du graphite dans du polyuréthane est assez haut (28 %mass) en partie à cause de sa faible surface spécifique ⁶³.

1.C.2.2 Les dérivés graphitiques

Du fait des liaisons faibles inter-planaires qui font la cohésion de plans de graphite, une large variété de charges dérivées de ce dernier existent.

Les dérivés graphitiques présentent des taux d'exfoliation différents selon la charge et la méthode employée pour l'obtenir.

La Figure I.C-4 présente les diffractogrammes de rayons X de différentes charges dérivées du graphite. Il est possible de calculer la distance entre feuillets du graphite à l'aide de la famille de plans réticulaires (002), en utilisant la loi de Bragg ¹³. En conséquence, le graphite expansé (GE) (Exfoliated Graphite) présente la même distance interfoliaire que le graphite ($d_{spacing} = 0,33 \text{ nm}$) ce qui est expliqué par le fait que l'exfoliation n'est pas suffisante pour que le pic de diffraction soit déplacé à de plus faibles valeurs de 2θ . Ce décalage est néanmoins présent pour le graphite oxydé (GO) ($d_{spacing} = 0,9 \text{ nm}$) qui présente un décalage du pic vers les faibles valeurs de 2θ , indiquant une distance inter-feuillets plus importante ; ou encore les feuillets de graphène fonctionnalisés (GO réduit thermiquement, FGS dans la légende) dont le pic disparaît, indiquant qu'il n'y a plus d'ordre à longue distance des charges et donc une exfoliation des feuillets.

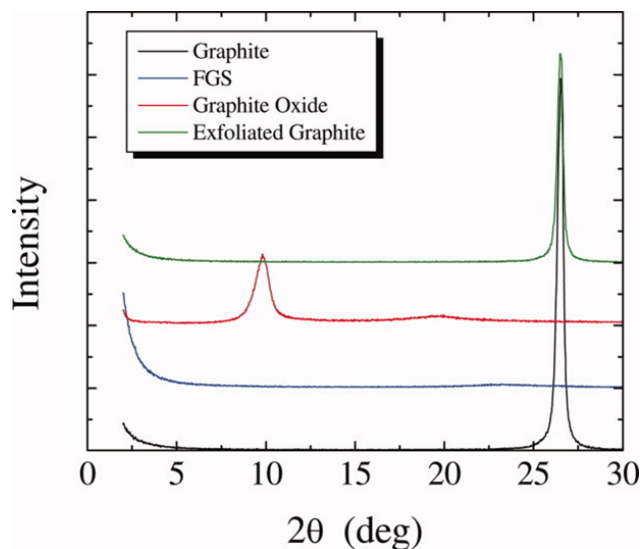


Figure I.C-4 — Diffractogrammes RX (DRX) du graphite, feuillets de graphène fonctionnalisés (GO thermiquement réduit, FGS), graphite oxydé (GO) et graphite expansé (GE). L’anode utilisée est le Cu à $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ⁶⁴.

Dans leur revue, Rouf *et al.* ont présenté un schéma indiquant les différentes voies d’obtention de charges dérivées du graphite (Figure I.C-5) ¹². Sur cette figure, il est possible de voir que le graphite permet d’obtenir deux types de charges distinctes. D’un côté, il est possible de retrouver des charges pures en carbone, telles que le graphite expansé (GE) ou encore les nanoplaquettes de graphène (GnP), et d’un autre côté des charges présentant une chimie de surface différente, souvent polaire, telles que le graphite oxydé (GO) ou encore le graphène oxydé. Il est important de noter que dans les deux cas, avec des étapes d’exfoliation et/ou des étapes de réduction pour les GO, il est possible d’obtenir du graphène.

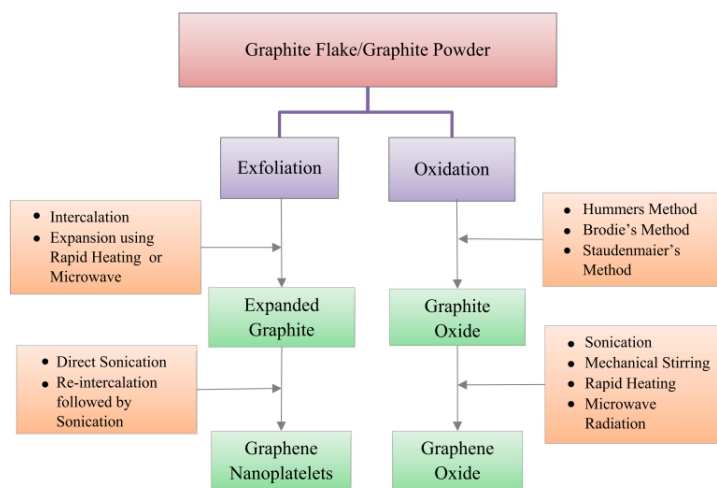


Figure I.C-5 — Schéma explicatif d’obtention de différentes charges dérivées du graphite ¹².

I.C.2.2.a Le graphite oxydé (GO)

Les charges graphitiques oxydées, du fait de la présence de fonctions de surface (hydroxyle, époxy, carboxyle, etc.), peuvent être utilisées pour améliorer la compatibilité avec bon nombre de polymères, notamment polaires.

L'oxydation du graphite, donnant du graphite oxydé (GO), se base sur trois méthodes ; la méthode de Brodie, la méthode de Staudenmaier et la méthode de Hummer (qui est dérivée de Staudenmaier)¹². Le principe d'oxydation repose sur l'utilisation d'un oxydant fort sur du graphite, tel qu'une combinaison de perchlorate de potassium (KClO_4) et d'acide nitrique (HNO_3) ou de permanganate de potassium (KMnO_4).

La surface du graphite oxydé est ainsi enrichie par des fonctions polaires telles que des phénols, des hydroxyles, des époxys et des carbonyles sur les bords des structures⁶⁵. Par différentes méthodes, présentées sur la Figure I.C-5, il est possible de procéder à une exfoliation et obtenir des feuillets de graphène oxydé.

Il est possible d'obtenir de bonnes propriétés de conduction et de conserver une bonne exfoliation, dans certains cas similaires aux nano-feuillets de graphène, en réduisant les GO. Pour cela, une méthode de réduction chimique par de l'hydrazine, ou une méthode de réduction thermique avec des températures de l'ordre de 1000 °C peuvent être employées afin d'obtenir du graphite/graphène réduit (rGO)^{12,66}. Plus récemment, des méthodes moins toxiques ont été développées afin de réduire les GO, à l'aide de vitamine C, d'acide aminé, d'alcool, etc.⁶⁷.

Les GO peuvent donc permettre, dans certains cas, d'obtenir des structures exfoliées quand elles sont incorporées dans des polymères polaires en voie solvant⁶⁸.

D'un point de vue structurel comme présenté sur la Figure I.C-4, le pic principal de diffraction (en RX) est déplacé à des valeurs de $2\theta = 10^\circ$, ce qui exprime une distance inter-feuillets intermédiaire entre le graphite et le graphène de ce type de charge.

Plusieurs structures chimiques de la surface des GO ont été proposées et discutées dans la littérature. Certains modèles ont été listés par Rouf *et al.* et sont présentés sur la Figure I.C-6¹².

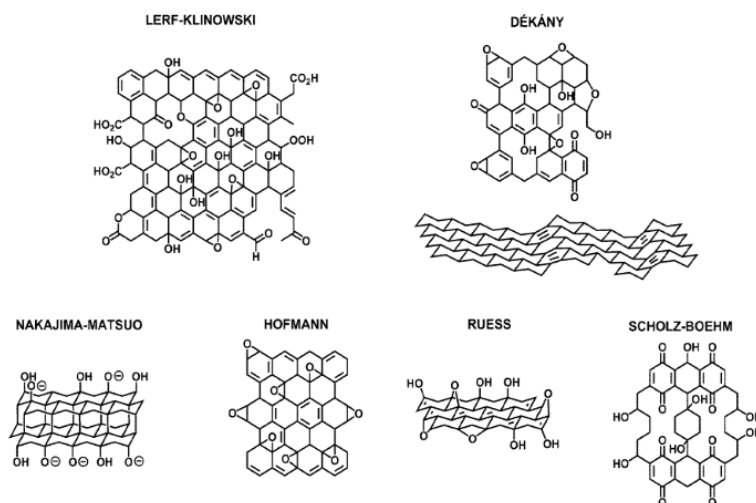


Figure I.C-6 — Représentation des différents modèles de structure du GO ¹².

Du fait des groupements polaires à leur surface, les GO peuvent former des liaisons hydrogène ou des liaisons ioniques avec différents matériaux tels que les métaux lourds, ce qui les rend intéressants pour diverses applications où des absorptions de métaux sont nécessaires.

I.C.2.2.b Le graphite expansé (GE)

Le graphite expansé (GE) est une espèce dérivée du graphite par expansion de ce dernier. Ce type de charge permet un bon compromis de propriétés vis-à-vis du graphite car il conserve une structure lamellaire tout en possédant une surface spécifique théoriquement supérieure (28,4 m².g⁻¹ pour le TIMREX®BNB90) au graphite (~ 0,2 m².g⁻¹ ⁶⁹) et possède un facteur de forme d'environ 20 ⁷⁰. Dans ce cas-ci, le graphite n'est pas totalement exfolié et se situe donc entre le graphite et le graphène en termes de distance inter-feuillets.

Le graphite expansé peut être obtenu à partir du graphite intercalé, par ajout d'acides ou de métaux alcalins, suivi d'un traitement thermique. Le GE présente également une expansion volumique multipliée par 300, et une structure sous forme de poudre dont les feuillets ont une épaisseur d'environ 100 nm et ont une morphologie en « accordéon » ⁶¹.

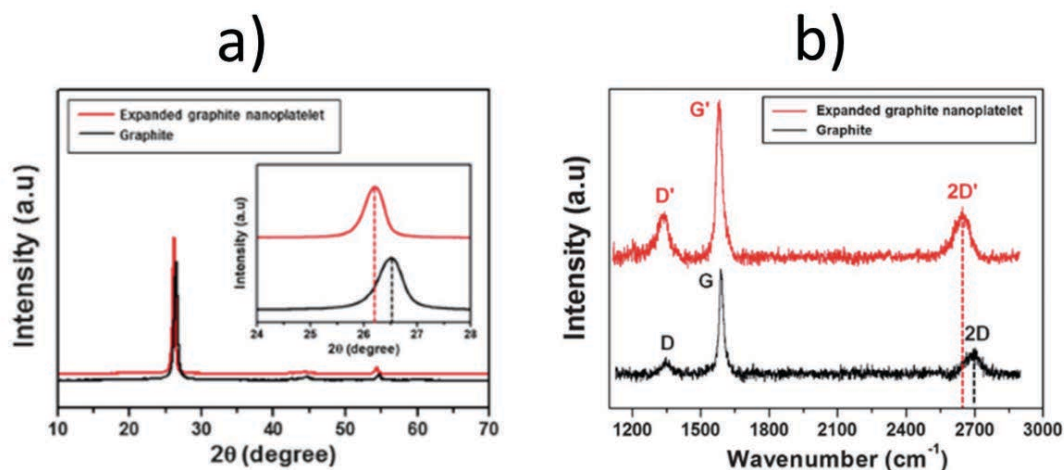


Figure I.C-7 — a) Diffractogrammes RX et b) spectre Raman du graphite expansé et du graphite ⁷¹.

Il est possible de voir sur la Figure I.C-7 à partir des diffractogrammes RX et des spectres Raman qu'une légère augmentation de la distance interplanaire (3,41 Å), supérieure à celle du graphite (3,35 Å), peut être observée selon la méthode de fabrication.

Selon sa pureté, le GE peut présenter une faible proportion de fonctions polaires oxygénées à sa surface bien qu'il soit considéré de manière générale comme une charge apolaire.

I.C.2.2.c Nanoplaquettes de graphite (GnP) / Nanofeuillets de graphène (GnS)

Lorsque le graphite expansé est davantage intercalé, une nouvelle forme de nanocharge dérivée du graphite est obtenue. Cette nouvelle charge, développée plus récemment, est connue sous le nom de Nanoplaquettes de Graphite (GnP) et possède une épaisseur de feuillets de l'ordre de 30 à 80 nm. Si la dimension d'épaisseur est inférieure à 30 nm, on utilisera la dénomination de « Nanofeuillet de Graphène » (GnS). D'un point de vue théorique, on utilise l'appellation GnP lorsque chaque « agrégat » possède au minimum 10 feuillets de graphène. Lorsque le nombre de feuillets est inférieur à 10, la dénomination « graphène » est privilégiée ¹². Il possède également une surface spécifique (120-150 m².g⁻¹ ⁷²) et un facteur de forme (env. 500 ⁷²) supérieures à ceux des GE et du graphite.

Les GnP peuvent être obtenus par différentes méthodes telles que l'expansion thermique de graphite intercalé par du trifluorure de chlore, par radiation de graphite intercalé par de l'acide sulfurique aux micro-ondes suivie de sonication, ou encore par broyeur à billes (ball milling) ⁶¹. Selon la méthode de mise en œuvre, les GnP peuvent donc posséder quelques fonctions oxygénées en surface.

Similairement au GE, dans les deux cas et selon la pureté (GnP et GnS), un nombre très faible de fonctions polaires résiduelles (carboxyle, époxy et hydroxyle), dû au processus de fabrication, sont

présentes à la surface des GnP et GnS. Néanmoins, ces types de charges sont considérés comme apolaires et hydrophobes.

Botta *et al.* ont caractérisé la morphologie et la structure des GnP ⁷³. La Figure I.C-8 présente une image effectuée au MEB de poudre de GnP. Ce cliché révèle que les GnP ont tendance à s'agréger dans l'air (sans solvant ou matrice polymère), puisque l'on peut apercevoir des agrégats de différentes tailles allant jusqu'à plusieurs micromètres.

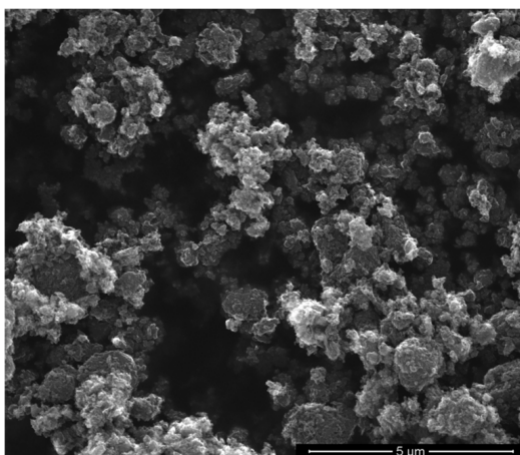


Figure I.C-8 — Images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une poudre de GnP ⁷³.

D'un point de vue structurel, les auteurs ont également caractérisé la poudre de GnP par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman (Figure I.C-9).

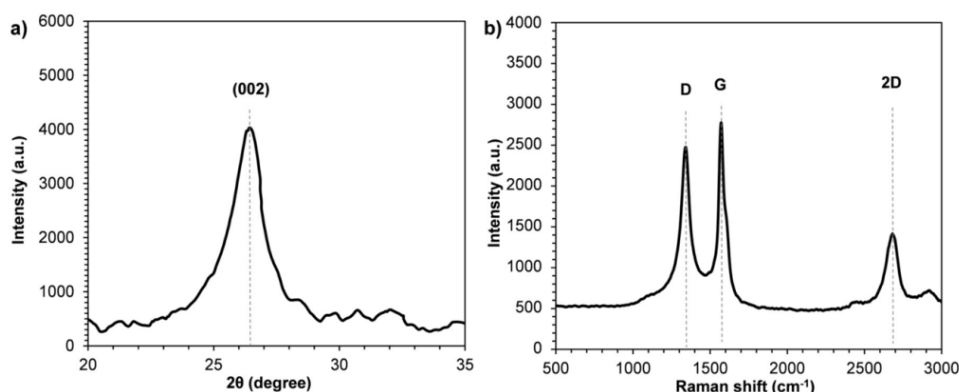


Figure I.C-9 — a) Diffractogrammes RX et b) spectre Raman d'une poudre des GnP ⁷³.

À l'aide de ces caractérisations, les auteurs ont pu conclure que le pic principal de diffraction (plan (002)) apparaissait à $2\theta = 26,4^\circ$ ce qui correspond à un $d_{spacing} = 0,34$ nm, soit la même distance que dans le graphite.

Le spectre Raman montre quant à lui deux pics distincts typiques appelés pic D (1340 cm^{-1}) et pic G (1571 cm^{-1}). Le pic D est dû à une transition, permise en spectroscopie Raman, induite par des « zone-boundary phonons » qui reflètent la présence de structures désordonnées telles que des défauts, des bords cristallins, des ruptures de symétrie, etc. Le pic G est quant à lui dû aux mouvements d'élongation des liaisons sp^2 entre atomes de carbone, reflétant la structure du graphite ou du graphène.

Enfin, un pic 2D (2680 cm^{-1}) apparaît également, reflétant la structure « empilée » du graphite le long de l'axe c de la maille cristalline. Ce pic est connu pour être sensible au nombre de feuillets de graphène dans chaque charge.

Du fait d'une distance inter-réticulaire intermédiaire entre le graphite et le graphène, les GnP et GnS sont des alternatives au graphène, plus onéreux, dans le domaine des nanomatériaux et nanocomposites.

Les propriétés de dégradation thermique des charges graphitiques, telles que le graphène, le graphène oxydé, etc. ont été très largement étudiées dans la littérature ⁷⁴⁻⁷⁸. Viculis *et al.* ont présenté les courbes de pertes de masse de graphite et GnP mesurées par ATG sous air à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure I.C-10) ⁷⁹. Les GnP ont été préparés avec une première étape d'intercalation des charges à l'aide de potassium, puis d'exfoliation dans de l'éthanol. Dans ces conditions, le graphite présente une seule perte de masse à 700 °C qui provient de la complète oxydation de ce dernier en CO_2 . Les GnP présentent quant à eux une première perte de masse à 200 °C . Les auteurs attribuent cette perte de masse d'environ 20 %, bien que cette valeur semble relativement élevée, à l'évaporation d'éthanol issue de la synthèse qui est retardée (ébullition de l'éthanol à 78 °C) car la structure des GnP piège les molécules d'éthanol restantes. Une deuxième perte de masse, débutant à 500 °C provient de l'oxydation des GnP. Une dernière faible perte de masse est également visible à 700 °C et est probablement due à du carbone graphitique résiduel n'ayant pas été intercalé étant donné que la dégradation du graphite pur débute à la même température ⁷⁹.

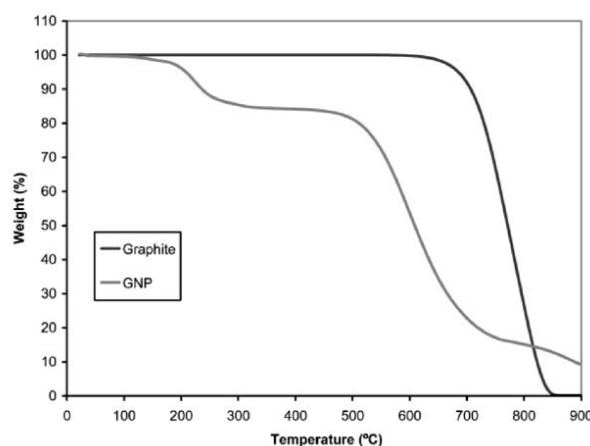


Figure I.C-10 — Analyse thermogravimétrique de graphite et GnP à une vitesse de chauffe de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air ⁷⁹.

À noter que certains auteurs mentionnent une faible perte de masse (moins de 10 %) débutant à 400 °C⁸⁰ qui est décrit comme la zone associée à la perte de groupements oxygénés (phénol, carbonyle, etc.) dans une autre publication⁸¹. Ces groupements peuvent être résiduels des étapes de synthèse des GnP.

I.C.2.2.d Le graphène

Toutes les charges dérivées du graphite présentées dans ce chapitre peuvent permettre, dans certaines conditions, l'obtention de graphène.

Observé pour la première fois en 2004 par Novoselov *et al.* grâce à la technique dite du « scotch tape », qui permet d'isoler un mono-feuillet de graphite (appelé graphène par la suite) par une méthode micromécanique à partir de papier adhésif, le graphène suscite un très grand intérêt dans de nombreux domaines⁸².

La structure du graphène est en forme d'un mono-feuillet d'épaisseur atomique bi dimensionnel formé de carbone sp^2 en structure de nid d'abeille. Cette structure est présentée schématiquement sur la Figure I.C-11.

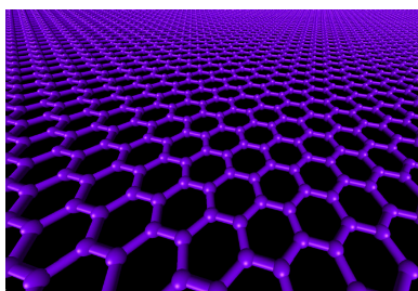


Figure I.C-11 — Modèle moléculaire d'un mono-feuillet de graphène⁸³.

En effet, bien qu'elles soient conditionnées par leur pureté, dimension et absence de défauts, les charges de type graphène (moins de 10 feuillets de graphène) présentent des caractéristiques et propriétés très largement plébiscitées dans la littérature. Le graphène possède :

- une conductivité thermique ($\approx 5\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)⁶¹. (Graphite : $3\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)⁸⁴
- une surface spécifique théorique élevée $\approx 2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ⁶¹.
- une imperméabilité à une très grande partie des gaz courants tels que le dioxygène, la vapeur d'eau ou encore le diazote⁸⁵. Leenaerts *et al.* ont démontré mathématiquement cette imperméabilité à un atome d'hélium⁸⁵. En effet, lorsque l'atome d'hélium approche le centre d'un cycle aromatique de carbone (comme la structure du graphène) sans défaut, la barrière d'énergie est calculée à l'aide d'approximation de densité locale (LDA) à pour valeur 18,8 eV. L'énergie cinétique de l'hélium est quant à elle de 18,6 eV, et est donc inférieure à la barrière

d'énergie. Ainsi, lorsque la relaxation du feuillet de graphène débute, l'atome d'hélium a déjà été réfléchi. C'est pour cette raison que le graphène, sans défaut, est considéré comme imperméable à la plupart des gaz.

- une conductivité électrique de l'ordre de 10^4 S.m^{-1} qui est due à une très grande mobilité électronique entre les atomes de carbones sp^2 liés de manière covalente ⁸⁶. (Graphite : 10^3 S.m^{-1} ⁶²).
- une absorption de 2,3% de la lumière visible, ce qui le rend transparent et peut donc être utilisé théoriquement dans la réalisation de conducteurs transparents ⁶¹.
- un module d'Young $\approx 1\,000 \text{ GPa}$ et contrainte à la rupture de 130 GPa ⁸⁷ (Graphite : module d'Young de 130 GPa ⁸⁴).

Le graphène peut être obtenu de différentes manières, dont certaines ont été décrites brièvement précédemment ¹²:

- voie micromécanique : méthode « scotch tape » (aussi appelée « peel-off ») ou encore par ouverture de nanotube de carbone.
- formation de couche mince : par procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de l'éthylène ou par ablation laser pulsé de graphite pyrolytique (HOPG).
- croissance épitaxiale sur des surfaces isolantes comme du SiC.
- voie chimique : par oxydation, exfoliation et réduction de graphite.

Lors de cette deuxième partie de l'étude bibliographique, un état de l'art des charges lamellaires graphitiques allant de leur fabrication jusqu'à leurs propriétés a été présenté. Ces charges ont été mises en avant pour leurs nombreuses propriétés, qui en font des matériaux de choix pour une approche de nanocomposites.

Dans cette troisième partie du chapitre bibliographique, l'étude des mélanges entre polymères et charges lamellaires sera présentée en insistant sur des mélanges entre polyesters et charges graphitiques.

Les différentes voies de mise en œuvre et les propriétés découlant de ces matériaux seront détaillées pour présenter l'intérêt de tels matériaux pour des applications d'amélioration de propriétés barrière.

I.D Matériaux nanocomposites à charges lamellaires organiques

Le terme nanocomposite a été introduit pour la première fois par Komarneni *et al.* en 1982⁸⁸. Les auteurs ont utilisé ce terme pour décrire un matériau multiphasique ayant au moins une phase de dimension nanométrique, de l'ordre de 1 à 20 nm. Par la suite, les chercheurs du laboratoire de recherche de Toyota ont été les premiers, en 1985, à étudier des nanocomposites à matrice polymère renforcée par des charges lamellaires⁵⁷. Dans leur étude sur des nanocomposites à base d'argile, ils ont montré une amélioration spectaculaire de certaines propriétés lors de l'ajout de 5 % mass de Montmorillonite dans une matrice de polyamide 6. Par la suite, ces résultats ont été largement confirmés dans diverses études.

Depuis, de nombreux chercheurs ont montré l'intérêt des nanocomposites, pour l'amélioration significative de propriétés diverses et variées telles que des propriétés mécaniques (résistance à la traction notamment)³⁷, thermiques⁸⁹, barrière^{90,91}, sur diverses matrices polymères. Ces propriétés seront détaillées dans la suite du chapitre.

I.D.1 Mise en œuvre – État de la dispersion des charges

L'étape de mise en œuvre des nanocomposites est une étape clé dans la réalisation de tels matériaux, notamment pour les nanocomposites dont la phase dispersée est des charges lamellaires. En effet, la méthode de mise en œuvre va directement impacter l'état de la dispersion des charges et va donc grandement influencer les propriétés finales du matériau, et notamment les propriétés de transport. Trois voies de mises en œuvre sont principalement décrites dans la littérature : la polymérisation *in-situ*, la voie solvant et la voie fondu.

I.D.1.1 Voie polymérisation *in-situ*

Lors de ce procédé de mise en œuvre, les charges sont dispersées directement avec un des monomères en solution. Ensuite, la polymérisation débute comme il est possible de le voir sur la Figure I.D-1⁵⁷. Cette technique est fréquemment utilisée dans le cas de préparation de nanocomposites à base de polyamide 6^{92,93}.

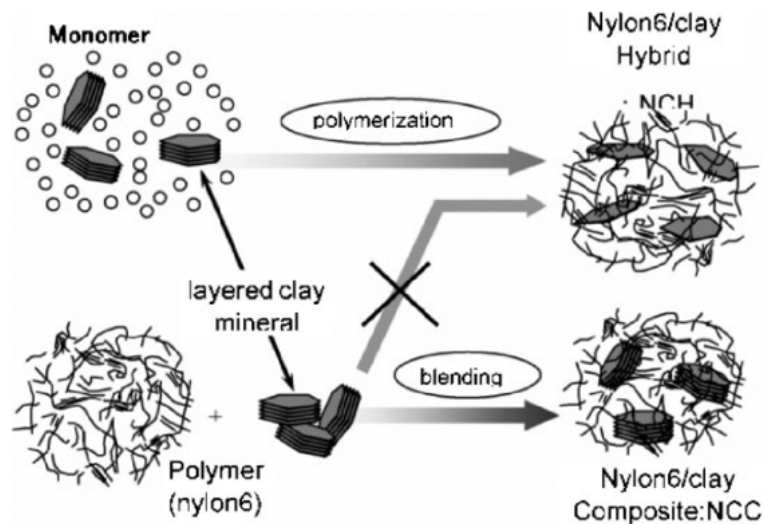


Figure I.D-1 — Schéma de mise en œuvre par polymérisation in situ et par mélange en voie fondu de PA6 et argiles ⁵⁷.

À partir de cette figure, théoriquement, la dispersion des charges d'argiles obtenue lorsqu'un prémélange est effectué avec l'un des monomères du PA6 et est suivi de sa polymérisation, est meilleure que pour un mélange entre les charges et du PA6 déjà sous sa forme polymérisée.

Dans certains cas, les charges peuvent être directement greffées de façon covalente sur un des monomères ^{10,94} avant l'étape de polymérisation.

Wang *et al.* ont réalisé des nanocomposites PBS/GO par polymérisation *in-situ* ¹⁰. Les auteurs ont démontré que dans ces conditions de mise en œuvre et pour des taux de charges relativement faibles (3 % mass maximum), le module de conservation (G') (par DMA) et la contrainte à la rupture (par test de traction) sont améliorés de respectivement 45 et 43 % comparativement au PBS seul. Il a également été montré (Figure I.D-2) que les charges agissent comme agents de nucléation, conduisant à une diminution de la taille des sphérolites sans modification du taux de cristallinité.

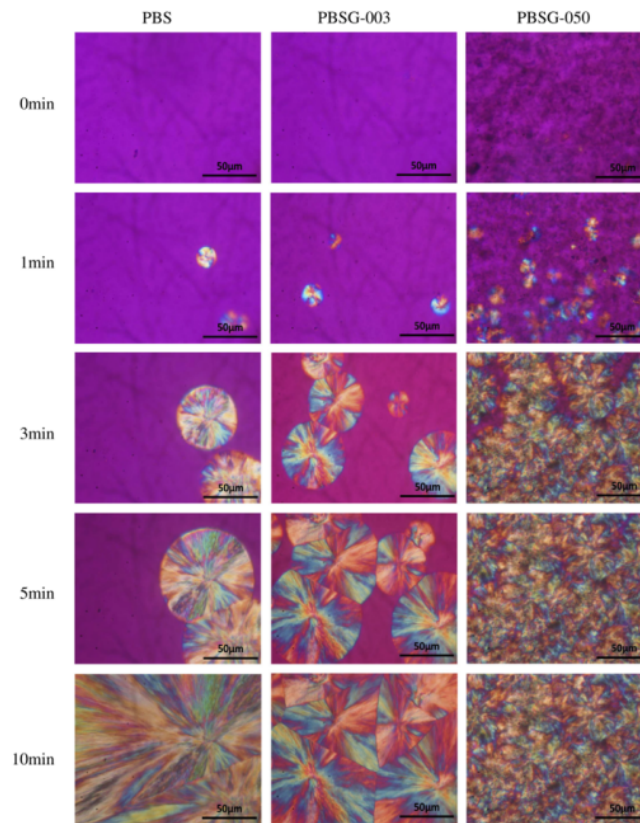


Figure I.D-2 — Clichés de microscopie optique polarisée des sphérolites d'échantillons de PBS et PBS/GO préparés par voie *in-situ* après cristallisation isotherme à 85°C pendant 1, 3, 5 et 10min ⁹⁵.

Cette voie de mise en œuvre est une des moins utilisées industriellement du fait des contraintes techniques dues à l'utilisation de solvants et la nécessité de passer par des étapes de chimie plus ou moins lourdes, mais présente l'avantage de pouvoir obtenir une très bonne dispersion des charges dans la matrice polymère.

I.D.1.2 Voie solvant

Dans ce cas-ci, les charges sont dispersées dans un solvant du polymère d'un côté, puis le polymère est dissous dans ce même solvant d'un autre côté. La solution et la dispersion sont ensuite mélangées comme représenté sur le schéma en Figure I.D-3. Si l'affinité entre la charge et le polymère est grande, les chaînes de polymère pourront, potentiellement selon la nature de la charge, diffuser entre les feuillets de charges.

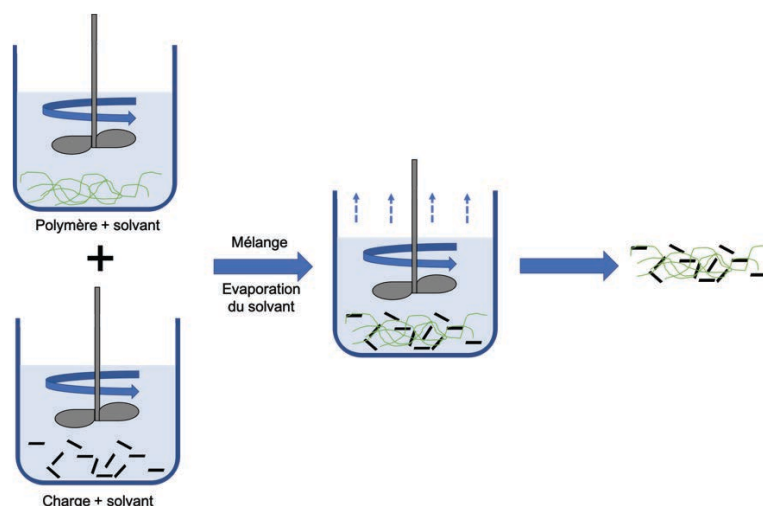


Figure I.D-3 — Principe d'élaboration des nanocomposites par voie solvant.

Ce procédé est largement utilisé en laboratoire pour l'obtention de films minces, obtenus après évaporation du solvant ou précipitation du polymère. Il est utilisé pour une large gamme de polymères et de charges, notamment pour le couple PBS/charge graphitique.

C'est notamment le cas de Du *et al.* et Wan *et al.* qui ont réalisé des nanocomposites PBS/GO par voie solvant ^{11,96}. Les auteurs ont démontré un effet nucléant des charges. Selon Du *et al.*, une augmentation du taux de cristallinité et de la taille des cristallites est observée pour des taux inférieurs à 0,25 % mass de GO. Au-delà (jusqu'à 2 % mass), des taux de cristallinité similaires à celui de la matrice ont été obtenus et cet effet est attribué à la capacité des GO à gêner la cristallisation (non isothermale) pour les plus hauts taux étudiés. Ils ont également montré que la dégradation hydrolytique du PBS était accélérée par la présence de ces charges ⁹⁶. Selon Wan *et al.*, d'un point de vue mécanique, pour une addition de 2 % mass de GO dans le PBS, la contrainte à la rupture, le module d'Young et l'énergie de fracture sont augmentés de respectivement 53, 70 et 100 % comparativement au PBS seul. Ces augmentations sont expliquées par de fortes interactions interfaciales entre les GO et le PBS du fait de la présence de groupements oxygénés sur les deux composants, mais également à la mobilité des GO et leur possible délamination sous contrainte mécanique ¹¹.

Cette voie de mise en œuvre présente l'avantage de pouvoir obtenir une exfoliation des charges dans la matrice polymère (en fonction des affinités entre polymère et charges) et donc théoriquement de conduire à une amélioration des propriétés barrière dans le cas où seule la tortuosité pilote le phénomène. Cependant, dans une grande partie des cas, des solvants « nocifs » pour les utilisateurs et l'environnement, tels que le chloroforme ou encore le diméthylformamide (DMF) dans le cas du PBS, sont utilisés. De plus, le choix du solvant peut s'avérer difficile car ce dernier doit solubiliser le polymère tout en évitant l'agglomération des charges pendant les étapes de mélange et d'évaporation. Enfin, pour

toutes ces raisons, la production en grande quantité reste minoritaire face à la troisième voie et reste une technique utilisée majoritairement en laboratoire.

1.D.1.3 Voie fondu

La troisième voie de mise en œuvre de nanocomposites est la voie fondu. Cette voie de mise en œuvre consiste à introduire dans un mélangeur interne ou un procédé d'extrusion le polymère et la charge, puis de porter le mélange au-dessus de la température de fusion (T_f) du polymère (dans le cas des polymères semi-cristallins) en appliquant un cisaillement contrôlé. La morphologie du nanocomposite sera dépendante de l'état d'agglomération initial de la charge avant incorporation de cette dernière dans la matrice, la viscosité du polymère à l'état fondu, la présence de compatibilisant, l'affinité charge/matrice, etc., mais aussi des conditions de mélange telles que le temps de séjour, la température, la vitesse de cisaillement, etc.

Trois modes d'élaboration des nanocomposites par voie fondu sont fréquemment utilisés ⁵⁶ :

- un mélange est réalisé dans un mélangeur interne ou une extrudeuse entre le polymère et les charges dans des proportions données afin d'avoir un taux de charges souhaité. L'inconvénient de cette technique est la manipulation des charges lors de la réalisation de chaque formulation.
- un mélange maître (masterbatch) est réalisé dans un premier temps en élaborant un mélange très concentré en charge (par voie fondu, solvant ou *in-situ*). Ce masterbatch est ensuite dilué avec le polymère afin d'obtenir les taux de charges souhaités. Cette technique, similaire à celle présentée précédemment, possède quant à elle l'avantage de ne devoir manipuler les charges qu'une seule fois et donc limiter les risques liés à leur utilisation.
- une suspension de charges dans un solvant est réalisée (appelée Slurry) avant d'être introduite dans l'extrudeuse lorsque le polymère est fondu. Cette technique permet d'obtenir une dispersion des charges aboutie par l'intermédiaire d'une extrudeuse ou d'un mélangeur interne. Néanmoins, un solvant doit être utilisé pour réaliser la suspension de charges.

Cette technique de mise en œuvre par voie fondu a été largement utilisée et décrite pour les nanocomposites PBS/charges graphitiques. C'est notamment le cas de Pallathadka *et al.* sur des nanocomposites PBS/GnS ³⁸. En effet, les auteurs ont pu démontrer que la stabilité thermique du PBS avait été améliorée de 35 °C lorsque qu'il était chargé à 5 %mass de GnS. Ils ont également montré une amélioration de 12 % du module d'Young pour 2 %mass de GnS ainsi qu'une amélioration de la conductivité électrique de 10^{-9} à 10^{-3} S.cm⁻¹ pour un échantillon chargé à 5 %mass comparativement au PBS seul.

Cette technique permet donc d'obtenir une dispersion des charges généralement moins aboutie comparativement à celles obtenues dans le cas d'un procédé *in situ* ou en voie solvant. Cette dispersion est notamment dépendante de la viscosité du polymère fondu pouvant limiter la qualité de mélange lors de l'ajout des charges. Cependant, la voie fondu permet de se passer de l'utilisation de solvant et est une voie simple à mettre en œuvre, peu énergivore, mais qui nécessite des précautions à prendre en amont lors de la manipulation des charges. Il est nécessaire d'éliminer l'eau sorbée par les granulés avant la réalisation des nanocomposites, dans le cas du PBS.

I.D.1.4 État de dispersion des charges lamellaires dans les nanocomposites

L'état de dispersion des charges dans une matrice polymère peut être classé en trois types de structure. Dennis *et al.* ont schématisé ces trois structures pour des argiles (Figure I.D-4), mais un raisonnement analogue peut être fait dans le cas de charges graphitiques⁹⁷ :

- dans un premier cas, lorsque les chaînes macromoléculaires ne rentrent pas dans l'espace interfoliaire, la distance inter-feuillets n'augmente pas. La morphologie finale sera donc reflétée par la présence d'agrégats, parfois aussi appelés tactoïdes. Dans ce cas précis, on préférera l'utilisation du terme microcomposite plutôt que nanocomposite car selon la définition décrite dans la partie I.D à la page 47, aucune des dimensions n'est de taille nanométrique (selon la taille de la charge utilisée).
- lorsque la distance inter-feuillet augmente, due à la pénétration des chaînes de polymères dans l'espace interfoliaire, on parle alors de structure intercalée. Cette structure est surtout obtenue avec des argiles mais peut également l'être avec des GO comme l'ont montré Xu *et al.* avec l'obtention d'une structure intercalée dans le cas d'un système polyvinyl alcool et GO, préparé par voie *in situ*⁹⁸.
- enfin dans le dernier cas, lorsque les feuillets sont parfaitement dispersés dans la matrice, on parle alors d'une structure « exfoliée » où le terme nanocomposite est alors justifié du fait de la taille nanométrique des charges.

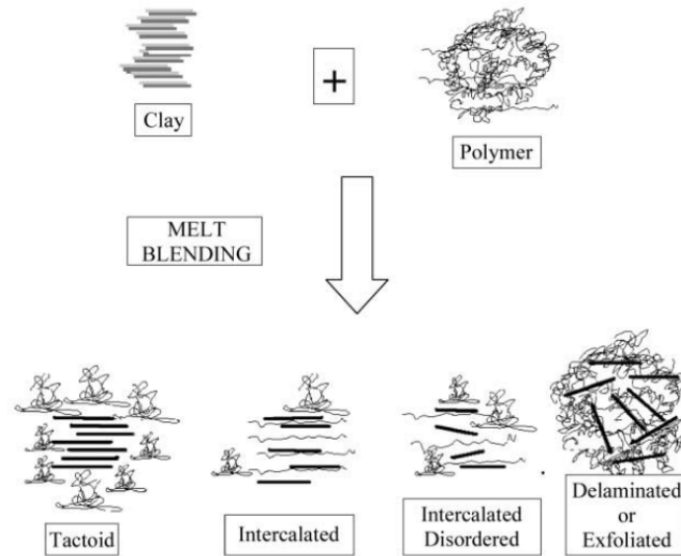


Figure I.D-4 — Représentation schématique des différents types d'exfoliations de charges dans une matrice polymère

97

Les améliorations de propriétés sont généralement observées dans le cas d'une structure exfoliée. Cet état de dispersion des charges graphitiques peut être évalué par le biais de différentes techniques, telles que les microscopies (MEB et TEM), mais aussi par spectroscopie Raman ou encore diffraction des RX, comme cela a été discuté à l'aide de la Figure I.C-4 à partir de la page 38.

I.D.2 Structure et morphologie des nanocomposites

Des études sur la caractérisation de la morphologie et la structure de nanocomposites de polyesters tels que le PLA, la PCL et le PET renforcés par des charges graphitiques sont référencés dans la littérature [37,73,75,99-104](#).

Par microscopie optique polarisée (Figure I.D-5 a), b) et c), Platnieks *et al.* ont montré que le PBS présente une morphologie en forme de sphérolites lorsque ce dernier est cristallisé à 85°C ¹⁰¹. L'addition croissante de GnP peut conduire à un phénomène de transcristallisation où les GnP agissent comme des agents nucléants.

Comme ont pu le présenter Platnieks *et al.* (PBS/GnP, voie fondu ¹⁰¹), ainsi que Pallathadka *et al.* (PBS/rGO, voie fondu ³⁸) sur la Figure I.D-5 d) et e), l'état de dispersion des GnP (ou rGO) dans la matrice n'est pas optimal car des agrégats de tailles hétérogènes sont présents. Néanmoins et malgré la présence d'agrégats, l'état de la dispersion des charges reste de bonne qualité.

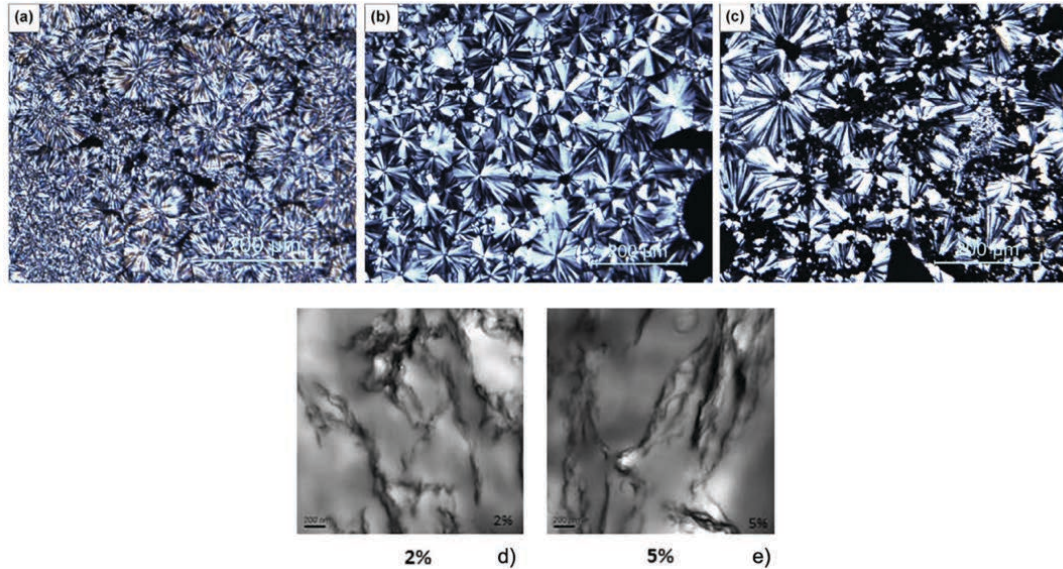


Figure I.D-5 — Clichés de microscopie optique polarisée d'échantillons de PBS/GnP chargé à a) 0 %mass, b) 0,5 %mass et c) 3 %mass ¹⁰¹. Clichés de microscopie électronique à transmission d'échantillons de PBS/Graphène chargé à d) 2 %mass et e) 5 %mass ³⁸. Dans les deux études, les échantillons sont préparés par voie fondu.

I.D.2.1 Mobilité de la phase amorphe

Par analyses DSC, Goncalves *et al.* ont montré sur des échantillons PLA/GnP préparés par voie fondu (taux de charges de 0 à 0,5 %mass), que la température de transition vitreuse reste inchangée lors de l'addition de ces charges ¹⁰⁵.

Platnieks *et al.* ont montré une légère augmentation de la T_{α} déterminée par analyse dynamique mécanique (DMA), de -18,2 à -15,1 °C sur des nanocomposites PBS/GnP, chargés entre 0 et 6 %mass de GnP et préparés par voie fondu ¹⁰¹. Les auteurs expliquent cette augmentation par la présence d'interactions entre les charges et le PBS. Selon les auteurs, ces interactions sont plutôt faibles au vu de la différence entre les valeurs de T_{α} .

Sur la Figure I.D-6, Pallathadka *et al.* ont montré que, pour les nanocomposites PBS/graphène chargés jusque 3 %mass, la structure cristalline de la matrice n'est pas modifiée, avec la phase α formée ³⁸. D'autres études tendent à montrer que la phase α est généralement majoritairement formée pour ce type de nanocomposites ^{37,96,101}. Cependant, une réduction du taux de cristallinité de 39,9 % (PBS) à 31,1 % (chargé à 3 %mass) est observée ³⁸. Des observations similaires ont été reportées par Liang *et al.* sur du PBS chargé avec des fibres de carbone ¹⁰⁶.

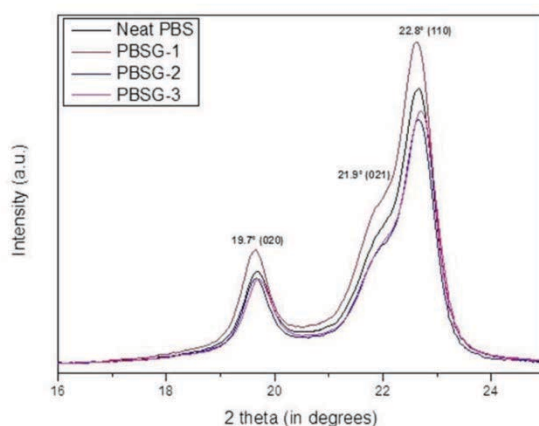


Figure I.D-6 — a) Diffractogramme RX de PBS et nanocomposites PBS/graphène chargé à 1, 2 et 3 %mass³⁸.

Par analyse DSC, Platnieks *et al.* ont également montré l'influence de la présence des charges sur la structure cristalline de nanocomposites PBS/GnP chargés entre 0 et 6 %mass de GnP et préparés par voie fondu¹⁰¹.

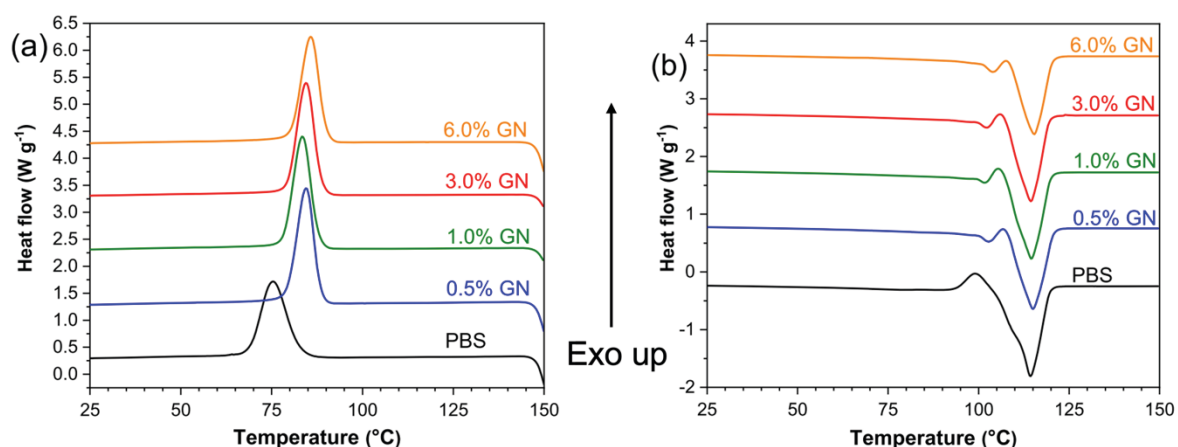


Figure I.D-7 — Thermogrammes DSC de a) refroidissement et b) montée en température à 10 °C.min⁻¹ de PBS et de nanocomposites PBS/GnP¹⁰¹.

Sur la Figure I.D-7 a), il est possible de voir que pour ces nanocomposites, les GnP agissent comme agents nucléant puisque la température de cristallisation (T_c) est décalée vers de plus hautes températures (de 75 à 86 °C). De plus, les pics de cristallisation et fusion des nanocomposites sont plus fins comparativement à ceux du PBS seul. Les auteurs notent une augmentation du taux de cristallinité de 66,0 à 68,4 % comparativement au PBS seul pour la plus faible concentration en GnP (0,5 % mass) puis une diminution pour les taux de charges plus élevés (62,0 % pour un taux de charges de 6 %mass). L'hypothèse avancée est donc qu'à plus haut taux de charges, les GnP « gênent » la mobilité de chaînes et donc la capacité à cristalliser. De manière générale, les différentes études montrent une influence

légère des charges sur le taux de cristallinité du PBS et selon les études et nanocomposites étudiés, les charges peuvent conduire à une légère augmentation ^{11,37}, ou une légère diminution ^{10,38,96} du taux de cristallinité. Il n'y a donc pas de tendance nette sur l'influence de ce type de charges sur le taux de cristallinité du PBS.

I.D.3 Propriétés des nanocomposites

I.D.3.1 Propriétés thermiques

Les charges ajoutées dans une matrice polymère peuvent avoir un impact sur la stabilité thermique des nanocomposites résultants. De nombreux travaux se sont intéressés à la détermination de l'influence de la présence de charges graphitiques sur la stabilité thermique de polyesters comme le PLA, le PBS ou même des mélanges de polyesters ^{37,38,107,108}. Dans ces études, la stabilité thermique des nanocomposites a été améliorée par rapport à la matrice seule. Pallathadka *et al.* ont montré une amélioration de 35 °C de la stabilité thermique du PBS par ajout de 5 % mass de graphène pour des nanocomposites préparés par voie fondu ³⁸.

Platnieks *et al.* ont quant à eux présenté des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) sous air de nanocomposites PBS/GnP, chargés entre 0 et 6 % mass de GnP et préparés par voie fondu (Figure I.D-8) ¹⁰¹. Une seule perte de masse est détectée ainsi qu'une très légère augmentation de $T_{5\%}$ de 4 °C est obtenue pour les échantillons chargés à 0,5 et 6 % mass.

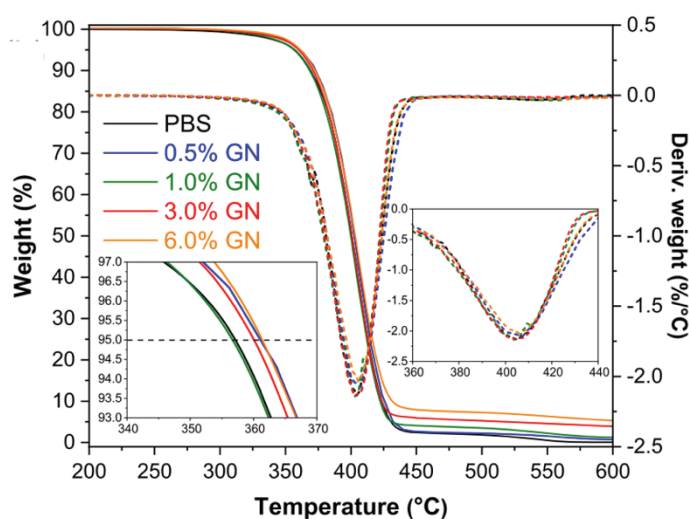


Figure I.D-8 — Analyse thermogravimétrique du PBS et de nanocomposites de PBS/GnP à une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ sous air ¹⁰¹.

Les auteurs ont attribué l'amélioration de la stabilité thermique par le fait que les feuillets de graphène pourraient agir comme « boucliers » diminuant la diffusion des espèces volatiles dans le nanocomposite. Ces espèces vont donc réduire et retarder la dégradation thermique. Cette amélioration de la stabilité thermique peut également être expliquée par le fait que les domaines de graphène pourraient permettre une meilleure distribution de la chaleur dans les domaines cristallins et donc résulter en une dégradation plus uniforme du matériau ^{109,110}.

I.D.3.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PBS ont également été étudiées dans la littérature ^{11,37,95}. Dans la plupart des travaux, les charges ajoutées au PBS étaient des GO. C'est notamment le cas de Wan *et al.* qui ont présenté des valeurs de module d'Young, de résistance à la traction et de déformation à la rupture ¹¹. Les courbes contraintes-déformations sont présentées dans la Figure I.D-9.

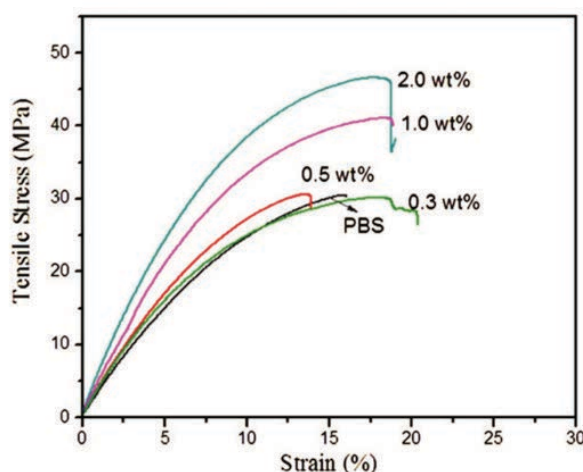


Figure I.D-9 — Propriétés mécaniques en traction de films nanocomposites PBS/GO ¹¹.

Les courbes des nanocomposites sont décalées vers le haut comparativement à celle du PBS seul, indiquant une augmentation de la contrainte à la rupture et de la rigidité du matériau. La déformation à la rupture a augmenté pour la majorité des taux de charges. Pour une concentration de GO de 2 % mass, la contrainte à la rupture, le module d'Young et la déformation à la rupture ont été augmentés de 53, 70 et 12 % respectivement comparé au PBS seul.

L'étude thermomécanique peut également être réalisée à travers une analyse mécanique dynamique. Platnieks *et al.* ont présenté des données de DMA pour des nanocomposites PBS/GnP, chargés entre 0 et 6 % mass de GnP et préparés par voie fondu ¹⁰¹. Ces résultats, pour une vitesse de chauffe de 3 °C.min⁻¹, une fréquence de 1 Hz et un allongement de 10 μm, sont représentés sur la Figure I.D-10.

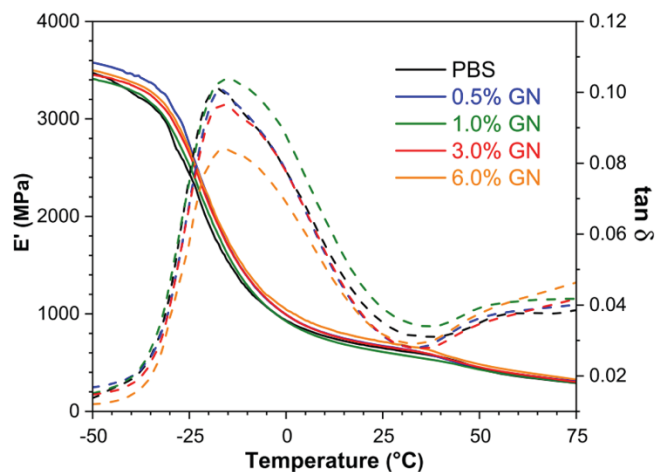


Figure I.D-10 — Module de conservation E' et $\tan \delta$ mesurés par DMA. vitesse de chauffe de $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, une fréquence de 1 Hz et un allongement de $10\text{ }\mu\text{m}$ ¹⁰¹.

Les courbes sont, pour tous les échantillons, caractérisées par un plateau vitreux pour des températures inférieures à la T_{α} (ici environ -18 °C), suivi d'une diminution du module de conservation E' dans la zone de transition vitreuse (maximum du pic de $\tan \delta$, identifié comme T_{α}) et enfin un plateau caoutchoutique.

Un effet de renforcement est observé après ajout des charges, caractérisé par une augmentation de E' d'environ 10 % pour 6 % mass de GnP à 25 °C à des températures supérieures à la T_{α} .

Lors de cette troisième partie du chapitre bibliographique, les différentes voies de mise en œuvre des nanocomposites ont été présentées en décrivant les avantages et inconvénients de chacune. Les morphologies, les structures cristallines ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques ont également été présentées pour des nanocomposites polyester/charge graphitique.

Cette quatrième partie sera consacrée à détailler la partie théorique des propriétés de transport, nécessaire à la compréhension de ces propriétés. Différents modèles seront également présentés dans le but d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de transport à une échelle moléculaire.

I.E Approche théorique des propriétés de transport dans les membranes polymères et les matériaux nanocomposites

I.E.1 Relations fondamentales des propriétés de transport

Dans la plupart des cas, le transport de petites molécules à travers une membrane polymère est régi par les lois de Fick.

La première loi de Fick (Eq. I.E-1) donne la relation entre un flux de matière J traversant une membrane (ou film) et le gradient de concentration existant. Pour un film mince, on ne considère qu'une seule direction de l'espace pour la diffusion. Cette équation introduit le coefficient de diffusion D , c la concentration des espèces diffusantes considérées et x étant la direction de la face amont à aval de la membrane.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Eq. I.E-1}$$

La seconde loi de Fick (Eq. I.E-2) décrit quant à elle les phénomènes ayant lieu en un point donné au cours du temps.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad \text{Eq. I.E-2}$$

Lorsque le coefficient D dépend de la concentration en soluté, la deuxième loi de Fick devient alors (Eq. I.E-3) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. I.E-3}$$

Les matériaux polymères sont plus ou moins perméables aux petites molécules telles que l'eau (à l'état vapeur et à l'état liquide), les gaz permanents (O_2 , He, H_2 , CH_4 , etc.) ou encore les composés organiques. La théorie nous montre que ce processus résulte de l'enchaînement séquentiel de deux phénomènes. Un premier phénomène, de nature thermodynamique, qui se manifeste par l'adsorption des petites

molécules à la surface d'un matériau. Un deuxième, d'ordre cinétique, renseigne quant à lui sur la diffusion de ces petites molécules à l'intérieur du matériau.

Ce phénomène, appelé mécanisme de dissolution-diffusion, est généralement caractérisé par trois paramètres, qui seront détaillés par la suite :

- le coefficient de solubilité S .
- le coefficient de diffusion D .
- le coefficient de perméabilité P .

Dans le cas idéal d'un matériau polymère homogène présentant de faibles interactions avec les petites molécules perméantes, on a la relation Eq. I.E-4 ¹¹¹.

$$P = D \times S \quad \text{Eq. I.E-4}$$

Les différents paramètres, S , D et P , peuvent être déterminés expérimentalement par des expériences de sorption et/ou de perméation.

Une expérience de sorption va permettre de déterminer les coefficients de diffusion et de solubilité, alors qu'une expérience de perméation va permettre de déterminer les coefficients de perméabilité et de diffusion.

I.E.1.1 Coefficient de perméabilité

Le coefficient de perméabilité P caractérise la facilité avec laquelle une molécule traverse une membrane quand elle est soumise à un gradient de pression. Ce coefficient est un paramètre intrinsèque du polymère. Il est dépendant de plusieurs facteurs tels que la nature du polymère, ou encore du type de molécule perméante étudiée.

Si l'on considère le transport de petites molécules (gaz ou vapeur) à travers une membrane soumise à un gradient de pression de la face en amont à la face en aval, le flux est déterminé par l'Eq. I.E-5 :

La nomenclature STP est utilisée pour indiquer des conditions standards de température et pression (25 °C et 1 bar)

$$P = \frac{J_{st} \times e}{\Delta p} \quad \text{Eq. I.E-5}$$

Avec :

- e : épaisseur du film (en cm).
- Δp : variation de pression entre les compartiments amont et aval (en cm_{Hg}).

— J_{st} : flux à l'état stationnaire (en $cm_{STP}^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$).

Usuellement, l'unité du coefficient de perméabilité est le Barrer. Cette unité est couramment utilisée pour décrire la perméabilité d'un matériau. Elle est définie comme :

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{cm_{STP}^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm_{Hg}}$$

Dans les cas des vapeurs, la pression p est remplacée par l'activité a : $a = \frac{p}{p_{sat}}$ avec p_{sat} la pression de vapeur saturante.

Donc l'Eq. I.E-5 devient : $P (\text{Barrer}) = \frac{J_{st} \times e}{\Delta a}$

I.E.1.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D caractérise la vitesse de déplacement aléatoire des molécules au sein de la membrane et traduit l'aptitude du pénétrant à se déplacer dans celle-ci. D (en $cm^2 \cdot s^{-1}$) est un paramètre cinétique. Si l'on considère le transport de petites molécules à travers une membrane soumise à un gradient de concentration ($c_1 - c_2$) dans l'épaisseur du film, on peut, en régime stationnaire, par intégration de la première loi de Fick, exprimer la valeur de D grâce au flux selon l'Eq. I.E-7 :

$$D = \frac{J \times e}{(c_1 - c_2)} \quad \text{Eq. I.E-6}$$

Avec :

- J : flux (en $cm_{STP}^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$).
- e : épaisseur du film (en cm).
- c : concentration (en $cm_{STP}^3 \cdot cm^{-3}$). Avec c_1 et c_2 les concentrations respectivement en amont et en aval.

I.E.1.3 Coefficient de Solubilité

Le coefficient de solubilité S traduit l'affinité du pénétrant pour le polymère. C'est un paramètre thermodynamique. À une température donnée, la concentration c d'espèces dissoutes à l'équilibre dans un polymère est reliée à la pression p selon l'Eq. I.E-7 :

$$S = \frac{c}{p} \quad \text{Eq. I.E-7}$$

Avec :

- c : Concentration en espèce dissoute (en $cm_{STP}^3 \cdot cm^{-3}$).
- p : Pression (en cm_{Hg}).
- S : solubilité en $cm_{STP}^3 \cdot cm^{-3} \cdot cm_{Hg}^{-1}$

Sauf dans le cas idéal, S n'est pas toujours constant avec l'augmentation de l'humidité (ou activité de l'eau). En effet, des expériences de sorption permettent de déterminer ce coefficient en traçant l'évolution de la concentration de molécules adsorbées à l'équilibre des différentes pressions. Cette représentation est appelée *isotherme de sorption*. L'appellation isotherme provient du fait que les mesures expérimentales s'effectuent à température constante.

Une isotherme de sorption est représentée comme l'évolution de la concentration en molécule perméante ou le gain de masse (dont les formules seront précisées par la suite dans la partie II.C.6.1.a) à partir de la page 113 du Chapitre II), en fonction de la pression (pour les gaz) ou activité (pour les vapeurs). Le gain de masse peut également être exprimé en fonction de la concentration selon la formule suivante :

$$c = G \times \frac{\bar{V}_{pénétrant} \times \rho_{pol}}{M_{pénétrant}} \quad \text{Eq. I.E-8}$$

Avec c la concentration ($cm_{STP_{pénétrant}}^3 \cdot cm_{pol}^{-3}$), G le gain de masse (en $g_{pénétrant} \cdot g_{pol}^{-1}$), $\bar{V}_{pénétrant}$ le volume molaire du pénétrant dans les conditions standards (STP, 1 bar et 25 °C) (en $cm_{STP_{pénétrant}}^3 \cdot mol_{pénétrant}^{-1}$), ρ_{pol} la masse volumique du polymère (en $g_{pol} \cdot cm_{pol}^{-3}$) et $M_{pénétrant}$ la masse molaire du pénétrant (en $g_{pénétrant} \cdot mol_{pénétrant}^{-1}$).

Il existe, pour les matériaux polymères, différents types de comportement selon les interactions entre la molécule diffusante et le polymère. Ces différentes isothermes sont présentées dans le cas d'un couple polymère/eau.

I.E.1.3.a Isotherme de type Henry

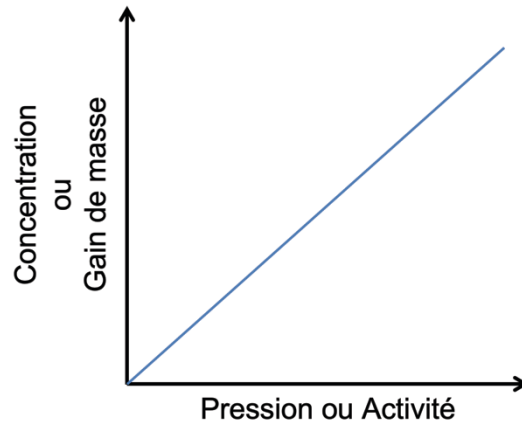


Figure I.E-1 — Isotherme de type Henry.

Cette isotherme est le cas idéal ; les interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant-polymère sont toutes les deux faibles. De ce fait, il y aura peu d'interactions entre le soluté et la matrice polymère, il y a une dissolution aléatoire des molécules pénétrantes sur les sites de sorption du polymère et la relation entre la concentration et la pression sera donc linéaire.

Ce type d'isotherme est décrit par l'Eq. I.E-9.

$$c = k_H \times p$$

Eq. I.E-9

Avec :

- k_H : constante de Henry.
- p : pression.
- c : concentration.

Cette isotherme décrit typiquement le comportement au gaz de polymère à l'état caoutchoutique.

I.E.1.3.b Isotherme de type Langmuir

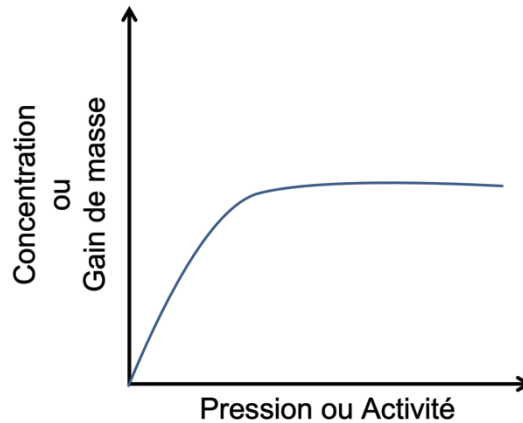


Figure I.E-2 — Isotherme de type Langmuir.

Dans ce type d'isotherme, les interactions pénétrant-polymère sont prédominantes. L'évolution de la concentration en fonction de la pression peut se résumer en deux parties. Une première partie avec une augmentation de la concentration où la sorption se fait sur des sites spécifiques du matériau (sites ioniques, polaires, etc.) Une fois que tous les sites sont occupés, il y a saturation des sites de sorption et un plateau est atteint. La concentration devient alors indépendante de la pression.

Ce type d'isotherme est décrit par l'Eq. I.E-10.

$$c = \frac{c_L \times b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Eq. I.E-10}$$

Avec :

- c_L : constante de saturation des sites.
- b : constante d'affinité des molécules perméantes pour les sites de sorption.
- p : pression.
- c : concentration.

I.E.1.3.c Isotherme de type Dual-Mode

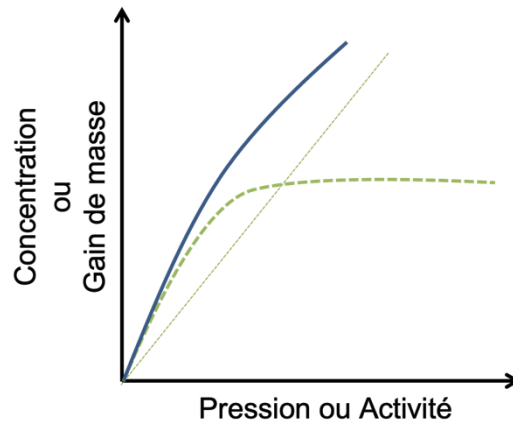


Figure I.E-3 — Isotherme de type Dual-Mode.

Dans le cas présent, la concentration totale est la somme des modes de Henry et de Langmuir. Ce type d'isotherme, aussi appelé Dual-Mode est décrit par l'Eq. I.E-11 :

$$c = k_H \times p + \frac{c_L \times b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Eq. I.E-11}$$

Avec :

- k_H : constante de Henry.
- c_L : constante de saturation des sites.
- b : constante d'affinité des molécules perméantes pour les sites de sorption.
- p : pression.
- c : concentration.

Physiquement, ce modèle peut être interprété comme une première étape à faible activité où les molécules viennent se placer sur des sites spécifiques de sorption (modèle de Langmuir), puis, dans une deuxième étape à plus haute activité, se répartissent de manière aléatoire sur les sites de sorption restants (modèle de Henry). Ce modèle est très souvent utilisé pour décrire la sorption des gaz dans les polymères à l'état vitreux.

I.E.1.3.d Isotherme de type Flory-Huggins (BET III)

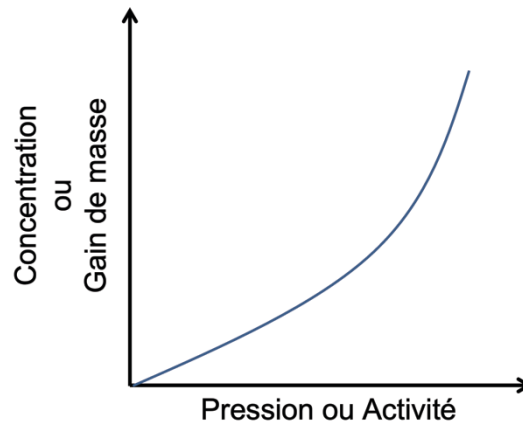


Figure I.E-4 — Isotherme de type Flory-Huggins (BET III).

Pour ce type d'isotherme, les interactions pénétrant-pénétrant sont plus fortes que les interactions pénétrant-polymère et peut également être présente lorsque le polymère peut présenter une certaine capacité de gonflement. Ces interactions induisent une augmentation exponentielle de la concentration avec la pression et une déviation positive à la loi de Henry. Cette déviation met en évidence le phénomène d'agrégation des molécules pénétrantes sur celles déjà sorbées.

Certains modèles, notamment celui de Guggenheim - Anderson - De Boer (GAB) permet de décrire les isothermes de type BET II et BET III à l'aide de 3 paramètres ajustables.

En supposant que l'enthalpie d'absorption est inférieure à celle d'évaporation, le modèle de GAB est décrit par l'Eq. I.E-12 ¹¹²⁻¹¹⁴:

$$G = \frac{M_m \cdot C_g \cdot K \cdot a_w}{1 - K \cdot a_w} \times \frac{1}{1 + (C_g - 1) \cdot K \cdot a_w} \quad \text{Eq. I.E-12}$$

Avec :

- G : gain de masse
- M_m : quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'absorption qui est définie comme la monocouche dans cette approche
- a_w : activité de l'eau
- C_g : constante de Guggenheim, liée à l'énergie associée aux interactions entre les molécules de pénétrant et les premiers sites de sorption

- K : facteur correctif (<1), relie les propriétés des molécules dans le multicouche aux propriétés des molécules à l'état liquide. Plus ce facteur est proche de 1, plus les propriétés de molécules d'eau de la multicouche sont proches de celle de l'eau à l'état liquide.

I.E.1.3.e Isotherme de type BET II

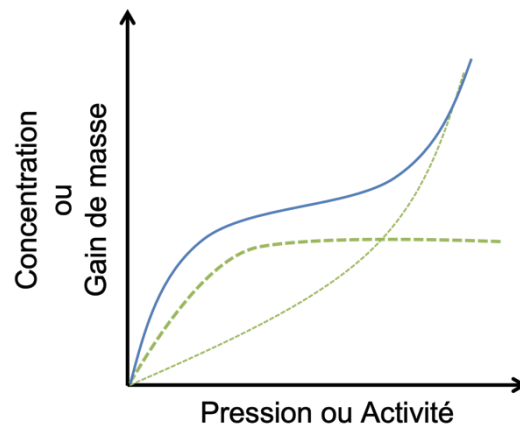


Figure I.E-5 — Isotherme de type BET II.

Ce type d'isotherme résulte de l'additivité des mécanismes (ou modes) de Langmuir et de Flory-Huggins (donc la forme est décrite à la page suivante).

Dans ce cas-ci, les interactions pénétrant-polymère sont fortes. Le polymère doit présenter à la fois des sites de sorption spécifiques et être capable de gonflement.

Plusieurs modèles ont été décrits dans la littérature pour modéliser ce type d'isotherme. C'est notamment le cas du modèle de Park ¹¹⁵ (Eq. I.E-13) :

$$G = \frac{A_L \cdot b_L \cdot a_w}{1 + b_L \cdot a_w} + k_H \cdot a_w + K_a \cdot a_w^{n_{park}} \quad \text{Eq. I.E-13}$$

Avec

- G : gain de masse
- A_L : constante de capacité de Langmuir
- b_L : constante d'affinité de Langmuir
- k_H : coefficient de solubilité de type Henry
- K_a : constante d'équilibre pour la réaction d'agrégation
- n_{park} : nombre de molécule d'eau par agrégat
- a_w : activité de l'eau

Grâce à la théorie de Zimm et Lundberg, il est possible d'estimer la taille des agrégats (*MCS*) de molécules de pénétrant formés à haute activité ^{116,117}. Ils proposent alors l'approche mathématique suivante :

$$\frac{G_S}{\bar{V}_{eau}} = -(1 - \phi_{eau}) \left[\left(\frac{\delta \left(\frac{a_w}{\phi_{eau}} \right)}{\delta a_w} \right) \right]_{P,T} - 1 \quad \text{Eq. I.E-14}$$

Où G_S est l'intégrale d'agrégation, a_w est l'activité de l'eau, ϕ_{eau} est la fraction volumique d'eau et \bar{V}_{eau} est le volume molaire de l'eau.

G_S/\bar{V}_{eau} , la fonction d'agrégation, est déterminée à partir de l'isotherme de sorption expérimentale. Lorsqu'il n'y a pas d'agrégation, $\frac{G_S}{\bar{V}_{eau}} = -1$ (cas de l'isotherme de type Henry), indiquant que les molécules d'eau pénétrantes n'affectent pas la distribution des autres molécules pénétrantes.

Dans le cas où $\frac{G_S}{\bar{V}_{eau}} > -1$, la concentration d'eau au voisinage de la molécule d'eau considérée est plus importante que la concentration moyenne en eau dans le polymère, indiquant la formation d'agrégats ^{118,119}.

La quantité $\frac{G_S \cdot \phi_{eau}}{\bar{V}_{eau}}$ mesure quant à elle un nombre moyen de molécules d'eau dans le voisinage d'une molécule d'eau donnée, en excès vis-à-vis de la concentration moyenne d'eau dans le polymère. De ce fait, la taille moyenne des agrégats, couramment appelée *MCS* pour « mean cluster size » peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$MCS = 1 + \left(\frac{\phi_{eau} \cdot G_S}{\bar{V}_{eau}} \right) \quad \text{Eq. I.E-15}$$

Par la suite, Starkweather écrit la relation sous une autre forme ¹²⁰ :

$$MCS = (1 - \phi_{eau}) \left(\frac{\partial \ln \phi_{eau}}{\partial \ln a_w} \right)_{P,T} \quad \text{Eq. I.E-16}$$

La fraction volumique d'eau ϕ_{eau} est obtenue par la relation :

$$\phi_{eau} = \left(1 + \frac{\rho_{eau}}{G \cdot \rho_{pol}} \right)^{-1} \quad \text{Eq. I.E-17}$$

Où ρ_{eau} et ρ_{pol} sont les masses volumiques de l'eau et du polymère et G est le gain de masse.

L'équation permettant le calcul des MCS en fonction des paramètres de GAB est définie par l'Eq. I.E-18 ¹¹²⁻¹¹⁴.

$$MCS = \frac{(\rho_{eau}/\rho_{pol})^2}{G^2 \left(1 + \frac{\rho_{eau}/\rho_{pol}}{G}\right)^2} \times \left[1 - \frac{G}{M_m \times C_G} (-2 \cdot K \cdot a_w (C_G - 1) - 2 + C_G)\right] \quad \text{Eq. I.E-18}$$

Avec ρ_{eau} et ρ_{pol} les masses volumiques de l'eau et du polymère respectivement.

I.E.2 Paramètres influençant les propriétés de transport

Lors du transport de petites molécules, de nombreux facteurs peuvent exercer une influence sur la perméabilité. Pour rappel, la perméabilité d'un matériau est dépendante de deux paramètres : la diffusion et la solubilité. De ce fait, tous les facteurs qui ont une incidence sur l'un de ces deux paramètres influenceront donc le coefficient de perméabilité.

Beaucoup de paramètres sont à prendre en compte lors d'un phénomène de sorption ou de perméation : tous les paramètres intrinsèques du polymère (taux et nature de la phase cristalline, orientation des chaînes, etc.), la nature des molécules transportées, mais aussi les paramètres environnementaux tels que la pression, la présence d'humidité ou encore la température.

I.E.2.1 Effet de la cristallinité

La cristallinité est un des paramètres les plus importants en termes de propriétés de transport des petites molécules dans un polymère. Michaels *et al.* ont montré que les phénomènes de sorption, de diffusion et donc de perméation ne prennent place exclusivement que dans les parties amorphes des polymères ¹²¹⁻¹²³. En effet, les zones cristallines agissent comme des volumes exclus pour le phénomène de sorption et comme des barrières imperméables pour le phénomène de diffusion. Les zones cristallines agissent de deux façons différentes sur le processus de diffusion : elles augmentent la longueur effective de diffusion tout en réduisant la mobilité moléculaire des chaînes de polymère de la phase amorphe aux abords des zones cristallines (RAF), augmentant l'énergie d'activation du processus de diffusion. Pour rendre compte mathématiquement de ces phénomènes, Michaels *et al.* ont introduit deux nouvelles notions : le facteur de tortuosité τ et le facteur d'"immobilisation de chaînes" β_{im} ¹²¹⁻¹²³.

Le facteur de tortuosité apporté par les zones cristallines τ_{cris} peut être défini par le rapport de la distance « modifiée » par la présence des zones cristallines d'_{crist} sur la distance sans "obstacles" $d_{amorphe}$ de la molécule perméante représenté (Eq. I.E-19) :

$$\tau_{crist} = \frac{d'_{crist}}{d_{amorphe}} \quad \text{Eq. I.E-19}$$

Michaels *et al.* ont donc proposé deux expressions pour définir le coefficient de solubilité et de diffusion prenant en compte la partie cristalline du polymère ¹²¹⁻¹²³.

$$S = S_a \cdot \phi_a \quad \text{Eq. I.E-20}$$

Où S est le coefficient de solubilité du polymère semi-cristallin, S_a est le coefficient de solubilité de la phase amorphe, théoriquement complètement relaxée, et ϕ_a la fraction volumique de phase amorphe.

$$D = \frac{D_a}{\beta_{im} \cdot \tau} \quad \text{Eq. I.E-21}$$

Où D est le coefficient de diffusion du polymère semi-cristallin, D_a est le coefficient de diffusion de la phase amorphe, théoriquement complètement relaxée et τ le facteur de tortuosité.

Le facteur β_{im} exprime l'effet des contraintes des cristallites sur les segments appartenant aux zones amorphes, conduisant à la réduction de mobilité de ces dernières. Néanmoins β_{im} est souvent considéré comme égal à 1.

Pour une fraction volumique de phase amorphe constante, β_{im} est corrélé à la température par une loi exponentielle (tout comme S_a et D_a), alors que τ ne l'est pas ¹²⁴.

Une relation de puissance a été également proposée liant le facteur de tortuosité et la fraction volume de phase amorphe ¹²¹ :

$$\tau = \phi_a^{-n} \quad \text{Eq. I.E-22}$$

Avec $1 < n < 2$ pour des polymères non orientés. Une limite de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte la taille des cristallites, paramètre important pour évaluer la tortuosité.

Néanmoins, en prenant $\beta = 1$, l'Eq. I.E-21 devient :

$$D = D_a \cdot \phi_a^n \quad \text{Eq. I.E-23}$$

Une autre approche, néanmoins similaire a été apportée par Peterlin, prenant également en compte le fait que les chaînes sont restreintes par leurs bouts aux abords des cristallites ¹²⁵. Il propose une nouvelle expression pour le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\Psi}{B} \cdot D_a \quad \text{Eq. I.E-24}$$

Où Ψ est les "ratio de détour" ($0 < \Psi < 1$) introduit par Klute qui décrit le détour que doit faire une molécule perméante pour éviter les zones cristallines imperméables ¹²⁶. B est le "facteur de blocage" qui décrit le fait que, quelques fois, la zone amorphe entre deux zones cristallines est trop petite pour permettre le passage de la molécule perméante ($B > 1$). Peterlin a également défini une expression du coefficient de perméabilité ¹²⁵ :

$$P = \frac{\Psi \cdot \phi_a}{B} \cdot P_a \quad \text{Eq. I.E-25}$$

Où P_a est le coefficient de perméabilité d'un polymère complètement amorphe.

Plus tôt, Lasoski *et al.* avaient déjà montré un effet de la cristallinité, en démontrant une relation linéaire entre le taux de phase amorphe (donc de cristallinité) et la perméabilité, sur trois polymères avec des polarités différentes (polyéthylène téréphtalate (PET), polyéthylène (PE) et polyamide 6-10 (PA6-10)) ¹²⁷ :

$$P = \phi_a^2 \cdot P_a \quad \text{Eq. I.E-26}$$

Cette loi est cependant limitée par le fait qu'elle n'est valide que pour des cas où la cristallinité n'impose pas de contrainte aux mouvements des segments.

Tout comme la cristallinité, l'ajout de charges imperméables, de préférence lamellaires, va permettre une augmentation de la tortuosité et engendrer une diminution à la fois du coefficient de diffusion et du coefficient de perméabilité. Ce phénomène sera plus amplement décrit dans la partie I.E.3.1 à la page 75.

I.E.2.2 Effet de l'orientation des chaînes

Lasoski *et al.* ont été parmi les premiers à parler de l'effet de l'orientation des chaînes de la phase amorphe en montrant une réduction de la perméabilité lorsque les chaînes sont orientées ¹²⁷. En effet,

lors d'un étirage uni-axial ou bi-axial, la morphologie et la distribution spatiale de la phase amorphe changent, amenant une augmentation de la densité de phase amorphe et ainsi une réduction de la fraction de volume libre. Si le polymère est également semi-cristallin, la phase cristalline sera également impactée et engendrera une modification de la tortuosité ¹²⁵. De manière générale, le fait d'orienter les chaînes va permettre une réduction de la perméabilité ¹²⁸.

I.E.2.3 Effet de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse est également un paramètre à prendre en compte lors de l'étude de la perméabilité d'un film. En effet, Kaplan *et al.* ont montré sur une série de films polymères basée sur différents époxyethanes (éthylène oxide diols) possédant des T_g variant de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure I.E-6), que la perméabilité pour les polymères ayant une T_g inférieure à la température ambiante (état caoutchoutique) est bien supérieure à ceux ayant une T_g supérieure à l'ambiante (état vitreux). En effet, sur la Figure I.E-6, pour une mesure réalisée à température ambiante, le polymère ayant une $T_g \approx -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ possède une perméabilité de $120 \frac{\text{cc.mil}}{100 \text{ in}^2 \cdot \text{day.atm}}$, contre une perméabilité de $5 \frac{\text{cc.mil}}{100 \text{ in}^2 \cdot \text{day.atm}}$ pour le polymère ayant une $T_g \approx 45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

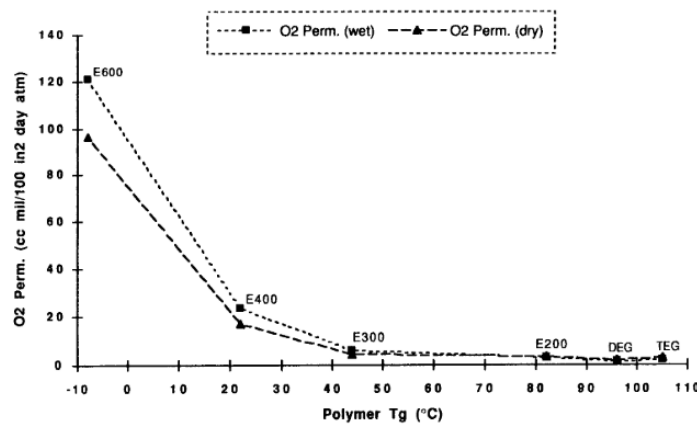


Figure I.E-6 — Perméabilité au dioxygène (anhydre et hydraté) mesurée à température ambiante pour des films polymères d'« éthylène oxide diols » en fonction de la T_g des polymères ¹²⁹.

I.E.2.4 Effet de la plastification

Lors de l'ajout de molécules plastifiantes, ou dans certains cas, lorsque la concentration en espèces dissoutes est suffisante pour rompre les interactions entre les chaînes macromoléculaires, un phénomène de plastification peut apparaître. Ce phénomène entraîne une augmentation du volume libre, donc de la mobilité des segments de chaînes, facilitant la diffusion de molécules. La diffusion varie selon une loi exponentielle décrite par l'Eq. I.E-27 ^{130,131} :

$$D = D_{c_0} \cdot \exp(\gamma_p \cdot c) \quad \text{Eq. I.E-27}$$

Avec D le coefficient de diffusion, D_{c_0} le coefficient de diffusion à concentration nulle, γ_p le coefficient de plastification et c la concentration.

I.E.2.5 Nature du gaz

Lors d'une expérience de perméation ou de sorption, le polymère n'est pas le seul composé à être mis en jeu. La nature et la taille de la molécule perméante ont aussi une importance. Lorsque la molécule pénétrante est un gaz, la solubilité est dépendante de la température critique ($T_{critique}$) du gaz. $T_{critique}$ étant défini comme la température au-dessus de laquelle un gaz ne peut plus être liquéfié par compression. De ce fait, plus la température critique d'un gaz est élevée, plus il est condensable et donc plus sa solubilité sera grande. Les différentes températures critiques de gaz usuels sont présentées dans la Tableau I.E-1.

Tableau I.E-1 — Températures critiques de différentes molécules^{132,133} et diamètre cinétique de différentes molécules^{134,135}.

Gaz	H ₂ O	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	Éthanol
$T_{critique}$ (°C)	374	-267,9	-240	-146,9	-118,6	-82,7	31.1	/
Diamètre cinétique (Å)	2,65	/	2,89	3,64	3,46	3,8	3,3	4,46

Le coefficient de diffusion d'un couple polymère/molécule perméante dépend de plusieurs facteurs : la taille et la nature de la molécule diffusante, la quantité de volume libre et enfin la mobilité moléculaire du polymère. Plus une molécule pénétrante sera volumineuse, plus elle aura besoin de volume libre et de mobilité de chaînes consécutive pour diffuser.

Une bonne indication du volume d'une molécule perméante réside dans son diamètre cinétique. Le Tableau I.E-1 liste les diamètres cinétiques des molécules usuelles.

I.E.2.6 Influence de la température

Barrer a été le premier, en 1937 à montrer que le phénomène de diffusion de petites molécules dans des polymères à l'état caoutchoutique est un processus thermiquement activé¹³⁶. Ce phénomène a été largement confirmé dans la littérature et trois équations ont été formulées, reprenant la loi d'Arrhenius

^{122,137-140} :

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad \text{Eq. I.E-28}$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad \text{Eq. I.E-29}$$

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) \quad \text{Eq. I.E-30}$$

Les facteurs pré-exponentiels (S_0 , D_0 et P_0) représentent les valeurs limites pour les différents coefficients à une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$). E_P et E_D représentent respectivement l'énergie d'activation apparente du processus de perméation et de diffusion. ΔH_S représente quant à lui l'enthalpie molaire de solubilisation. Les trois paramètres sont reliés selon l'équation :

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad \text{Eq. I.E-31}$$

Gee a formulé une expression pour définir ΔH_S ¹⁴¹ :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_l \quad \text{Eq. I.E-32}$$

Où ΔH_{cond} est l'enthalpie de liquéfaction, toujours négative et petite pour les gaz. ΔH_l est l'enthalpie partielle de mélange, ce terme est quant à lui positif et faible.

Pour l'eau, concernant la solubilité dans le cas des polyesters, une valeur négative de ΔH_S est obtenue puisque la solubilité diminue lorsque la température augmente dans la majeure partie des cas (ce point sera discuté plus en détail dans le paragraphe I.G.1 à partir de la page 89). En effet, Flaconnèche a expliqué qu'une valeur négative de ΔH_S est typique pour un gaz facilement condensable ($T_{étude} < T_{critique}$) tels que le CO_2 , SO_2 , NH_3 ou de la vapeur d'eau¹²⁴. Ceci est expliqué par la plus grande contribution de ΔH_{cond} , définie Eq. I.E-32, que celle de ΔH_l . Shogren explique également que pour des gaz condensables comme l'eau, ΔH_{cond} est négatif (-42 kJ.mol^{-1}) alors que ΔH_l est positif pour des polymères hydrophobes et près de zéro ou négatif pour des polymères polaires¹⁴².

I.E.3 Transport de petites molécules dans les matériaux hétérogènes

Les propriétés de transport des petites molécules dans des matériaux hétérogènes, tels qu'un matériau multicouche ou un composite, sont également importantes pour une bonne compréhension des propriétés

finale du matériau. Ce paragraphe va se concentrer sur les propriétés de transport dans différents types de composites et plus précisément de micro/nanocomposites lorsque la taille des charges est inférieure à une centaine de microns.

La nature des charges utilisées dépendra donc de l'utilisation finale du matériau. Pour un matériau dont la finalité est de posséder des propriétés barrière, comme c'est le cas dans cette étude, le choix d'une charge imperméable est donc privilégié. Ces charges imperméables vont donc, comme la partie cristalline d'un polymère semi-cristallin, jouer le rôle de barrière imperméable et le raisonnement de compréhension des propriétés barrière sera donc similaire à celui détaillé pour la notion de tortuosité dans les zones cristallines sur I.E.2.1 à la page 69.

I.E.3.1 Notion de tortuosité apportée par des charges imperméables

Les charges imperméables, dispersées dans une matrice polymère, affectent principalement la diffusion des petites molécules dans la phase amorphe du polymère en allongeant leur chemin de diffusion. Cet allongement, défini précédemment par l'Eq. I.E-19 à la page 70, exprime la notion de tortuosité par le rapport entre la longueur d' , allongée par la présence de charges imperméables, et la longueur d parcourue dans le polymère seul, sans tenir compte de la présence ou non des phases cristallines afin d'évaluer seulement l'effet des charges ^{143,144}.

La suite de cette partie est valable dans le cas où le taux de cristallinité n'est pas modifié significativement par la présence des charges.

En posant l'hypothèse d'un système binaire idéal :

- les caractéristiques locales de la matrice ne sont pas modifiées par la présence ou l'ajout de charges imperméables.
- des interactions polymère/charges suffisamment fortes permettant d'éviter la formation de microvides qui pourraient créer des chemins de diffusion des molécules perméantes à l'interface, mais également suffisamment faibles pour ne pas engendrer la formation d'une interphase faiblement diffusive.

Il est alors possible de considérer que le gaz ne se solubilise que dans la matrice polymère. Ceci nous permet de réécrire l'Eq. I.E-20 dans le cadre d'un nanocomposite :

$$S = (1 - \phi_v) \cdot S_{matrice} \quad \text{Eq. I.E-33}$$

Avec S le coefficient de solubilité du nanocomposite, $S_{matrice}$ le coefficient de solubilité du polymère seul (indépendamment du taux de cristallinité) et ϕ_v la fraction volumique de charges.

Avec le même raisonnement, le coefficient de diffusion peut être considéré comme étant égal à celui qu'il aurait eu dans le polymère seul :

$$D = \frac{D_{matrice}}{\tau} \quad \text{Eq. I.E-34}$$

Avec D le coefficient de diffusion du nanocomposite, $D_{matrice}$ le coefficient de diffusion du polymère seul.

Dès lors, en considérant que l'Eq. I.E-4 à la page 60 reste valable pour un nanocomposite, il est alors possible de combiner les Eq. I.E-33 et Eq. I.E-34 pour déterminer le coefficient de perméabilité théorique d'un matériau nanocomposite par l'équation :

$$P = \frac{(1 - \phi_v)}{\tau} \cdot P_{matrice} \quad \text{Eq. I.E-35}$$

Avec P le coefficient de perméabilité du nanocomposite, $P_{matrice}$ le coefficient de perméabilité du polymère seul (indépendamment du taux de cristallinité).

Cette équation traduit une diminution de la perméabilité du nanocomposite vis-à-vis du polymère seul par un effet de tortuosité et donc à une amélioration des propriétés barrière.

I.E.3.2 Influence de la dispersion et de la forme des charges

Afin d'obtenir les meilleurs gains en termes de propriétés barrière, la dispersion des charges dans la matrice polymère est un paramètre clé. En effet, pour un matériau nanocomposite, si l'on se base sur la théorie de la tortuosité discutée dans le paragraphe I.E.3.1, il faut allonger le plus possible le chemin de diffusion de la molécule perméante. De ce fait, et comme cela est schématisé sur la Figure I.E-7, il faut idéalement chercher à avoir la meilleure distribution et dispersion des charges afin d'obtenir les meilleures propriétés barrière.

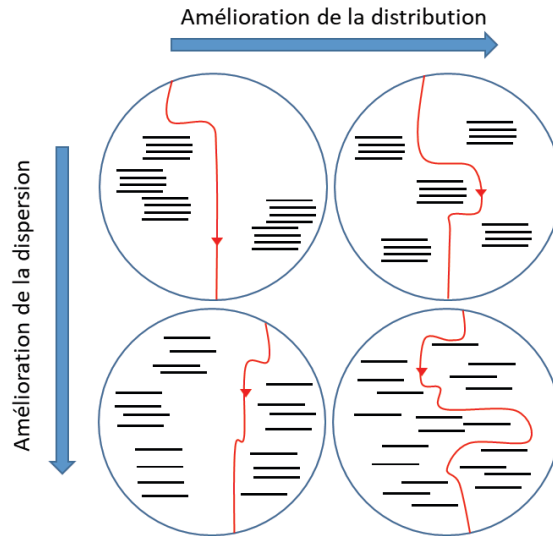

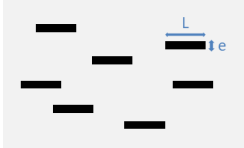


Figure I.E-7 — Représentation du chemin de diffusion en fonction de l'état de dispersion et de la distribution.

Deux autres paramètres à prendre en compte pour l'amélioration des propriétés de transport sont la forme de la charge et la quantité de charges introduite. En effet, à dispersion équivalente, la géométrie et la fraction volumique des charges imperméables ϕ_v vont conduire à des gains de propriétés barrière différents. Plusieurs modèles géométriques simples ont été proposés pour exprimer la perméabilité relative $P_r = P/P_{matrice}$ dans un système binaire idéal. Le Tableau I.E-2 présente les équations du modèle de Maxwell et du modèle de Nielsen pour des charges de facteurs de forme différents.

Tableau I.E-2 — Morphologie des charges et lois géométriques associées.

Morphologie		
Facteur de forme f	1	L/e
Perméabilité relative ($P/P_{matrice}$)	$\frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{\phi_v}{2}}$	$\frac{1 - \phi_v}{1 + f_f \cdot \frac{\phi_v}{2}}$
	Loi de Maxwell	Loi de Nielsen

Maxwell a tout d'abord présenté un modèle reliant la dispersion de charges sphériques de fraction volumique ϕ_v dispersée dans une matrice polymère à la perméabilité relative ¹⁴⁵ :

$$P_r = \frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{\phi_v}{2}}$$

Eq. I.E-36

Nielsen a ensuite présenté un modèle dérivé de celui présenté par Maxwell pour des charges lamellaires ¹⁴⁶ :

$$P_r = \frac{1 - \phi_v}{1 + f_f \cdot \frac{\phi_v}{2}} \quad \text{Eq. I.E-37}$$

Avec f_f le facteur de forme des charges lamellaire. Ce facteur de forme, $f_f = L/e$, est le rapport de la longueur (L) sur l'épaisseur (e) de la lamelle. Ainsi, un grand facteur de forme conduira à une importante diminution de la perméabilité.

Par la suite, de nouveaux modèles ont émergé dans la littérature pour prédire au mieux l'évolution de la perméabilité relative en fonction de la fraction volumique de charge. C'est le cas de Bharadwaj qui a présenté un modèle dérivé de celui de Nielsen, prenant en compte l'orientation des charges lamellaires dans la matrice polymère ¹⁴⁴ :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_v}{1 + \frac{L}{2e} \cdot \phi_v \cdot \frac{2}{3} \cdot \left(S_{ori} + \frac{1}{2} \right)} \quad \text{Eq. I.E-38}$$

Avec S_{ori} le facteur d'orientation des charges lamellaires allant de -0,5 pour une orientation perpendiculaire à la surface du nanocomposite, à 1 pour une orientation parallèle à la surface du nanocomposite. Ces différentes orientations sont représentées sur la Figure I.E-8a). Dans une optique d'augmentation de la tortuosité, le modèle de Bharadwaj exprime le fait que la plus grande tortuosité sera atteinte pour une orientation des charges perpendiculaire à la normale du flux incident, comme il est possible de le voir sur la Figure I.E-8b).

Il est à noter que le modèle de Bharadwaj est équivalent au modèle de Nielsen pour une valeur de $S_{ori} = 1$. Sur la Figure I.E-8c), le modèle de Bharadwaj, comme celui de Nielsen montre que les plus grandes améliorations des propriétés barrière sont obtenues pour les facteurs de forme des charges les plus élevés.

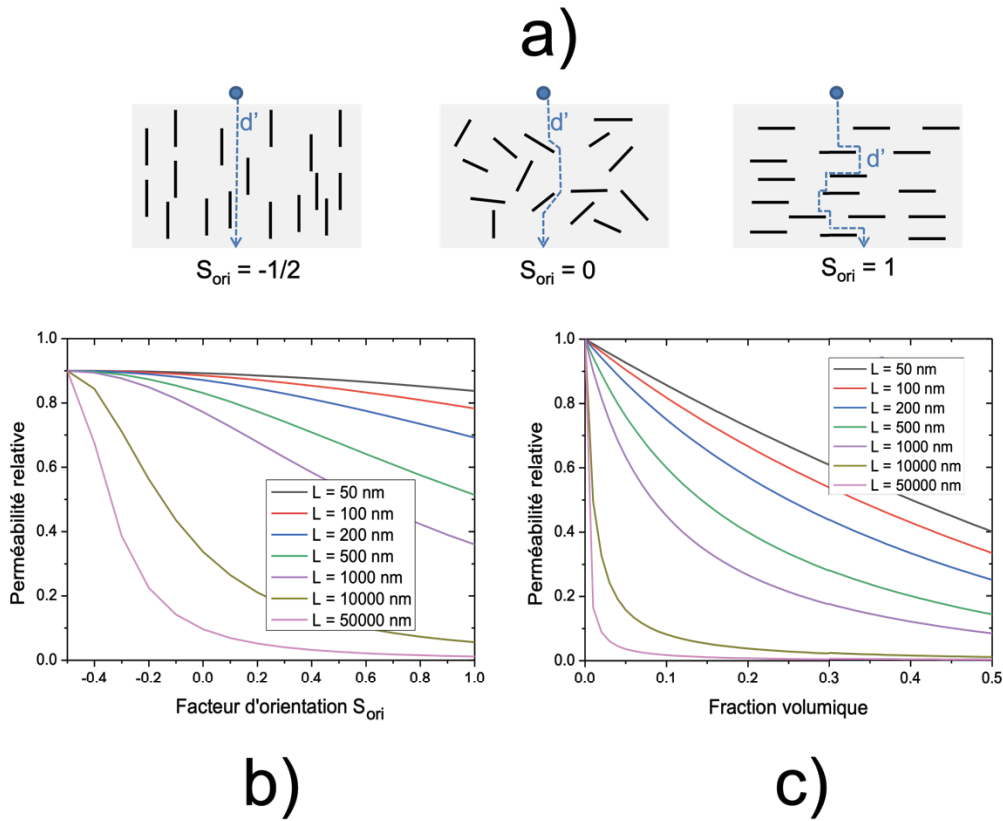


Figure I.E-8 — a) Facteur d'orientation de la charge du modèle de *Bharadwaj*.

b) Évolution de la perméabilité relative d'un nanocomposite pour différents facteurs de forme ($e = 50$ nm), à fraction volumique constante ($\phi_v = 0,1$) en fonction du facteur d'orientation de la charge avec le modèle de *Bharadwaj*.

c) Évolution de la perméabilité relative d'un nanocomposite, calculé avec le modèle de *Bharadwaj* avec $S = 1$ pour différentes longueurs de charge ($e = 50$ nm) en fonction de la fraction volumique de charges.

Afin d'obtenir les meilleurs gains de propriétés barrière, il est également nécessaire de contrôler l'interface entre la charge et la matrice. En effet, il est important que les charges développent des interactions suffisantes avec la matrice polymère afin d'éviter la création de défauts et donc d'interfaces diffusives qui pourraient servir de chemins de diffusion préférentiels pour les molécules perméantes.

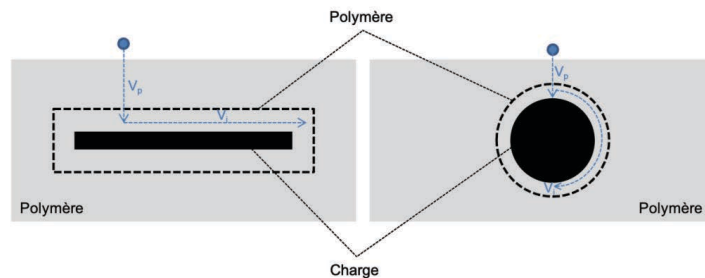


Figure I.E-9 — Phénomènes de diffusion à l'interface charge/matrice - Vitesse de diffusion.

Le facteur de tortuosité τ est alors exprimé comme :

$$\tau = 1 + \phi_v \cdot \left[\left(1 + \frac{f_f}{3} \right) \cdot \frac{v_p}{v_i} - 1 \right] \quad \text{Eq. I.E-39}$$

Avec v_p la vitesse de diffusion dans le polymère seul et v_i la vitesse de diffusion à l'interface charge/matrice.

Deux cas de figure se présentent alors :

- pour $v_p/v_i < 1$, les interactions entre les charges et la matrice sont faibles, donnant une interface faible où les molécules diffuseront plus vite, cas défavorable aux propriétés barrière.
- Pour $v_p/v_i > 1$, les interactions et donc l'interface/interphase charges/matrice seront fortes et les molécules seront ralenties, améliorant les propriétés barrière. De ce fait, les améliorations des propriétés barrière induites par la tortuosité lors de l'ajout des charges peuvent être nuancées par la qualité de l'interface et même avoir un effet antagoniste dans le cas d'une interface diffusive. Ceci a été montré par Alexandre *et al.* qui ont observé une augmentation de la perméabilité avec l'augmentation du pourcentage volumique de montmorillonite introduit dans une matrice de polyamide 12¹⁴⁷. Cette augmentation de perméabilité est interprétée par le fait que les propriétés de transport sont, dans ce cas-ci, régies par les zones diffusives présentes à l'interface charges/matrice qui augmentent la diffusion des molécules perméantes et donc la perméabilité. Dans le cas d'une interface cohésive, c'est la tortuosité ajoutée par les charges qui devient moteur des modifications de la perméabilité en la diminuant. Le rôle d'une bonne interface a néanmoins été démontré par Picard *et al.* qui ont conclu que l'ajout d'un agent compatibilisant dans un nanocomposite Polyéthylène/Montmorillonite a permis une amélioration des propriétés barrière due à la tortuosité mais aussi la qualité de l'interface issue d'une bonne affinité charges/matrice¹³¹.

Cette quatrième partie a eu pour but de décrire les bases théoriques sur lesquelles sont basées les propriétés de transport de petites molécules dans des polymères mais également dans des nanocomposites. Les différents facteurs influençant les propriétés de transport ont également été décrits.

La prochaine partie de ce chapitre bibliographique sera consacrée à l'étude des propriétés de transport à température ambiante du PBS et de nanocomposites polyesters/charges graphitiques, avant de terminer ce chapitre par la même étude en température.

I.F Propriétés de transport de petites molécules des polymères à température ambiante

I.F.1 Propriétés de transport du polybutylène succinate à température ambiante

I.F.1.1 Propriétés de sorption d'eau dans le polybutylène succinate à température ambiante

La littérature montre que pour les polymères semi-cristallins, comme le PBS, seule la phase amorphe est capable de sorber des molécules d'eau ¹⁴⁸. En effet, les zones cristallines sont considérées comme imperméables. De ce fait, plus le polymère sera amorphe et présentera des affinités avec l'eau, plus il sera capable de sorber de l'eau. La Figure I.F-1 présente les résultats de sorption d'eau du PBS déterminés par Charlon *et al.* ¹⁴⁹.

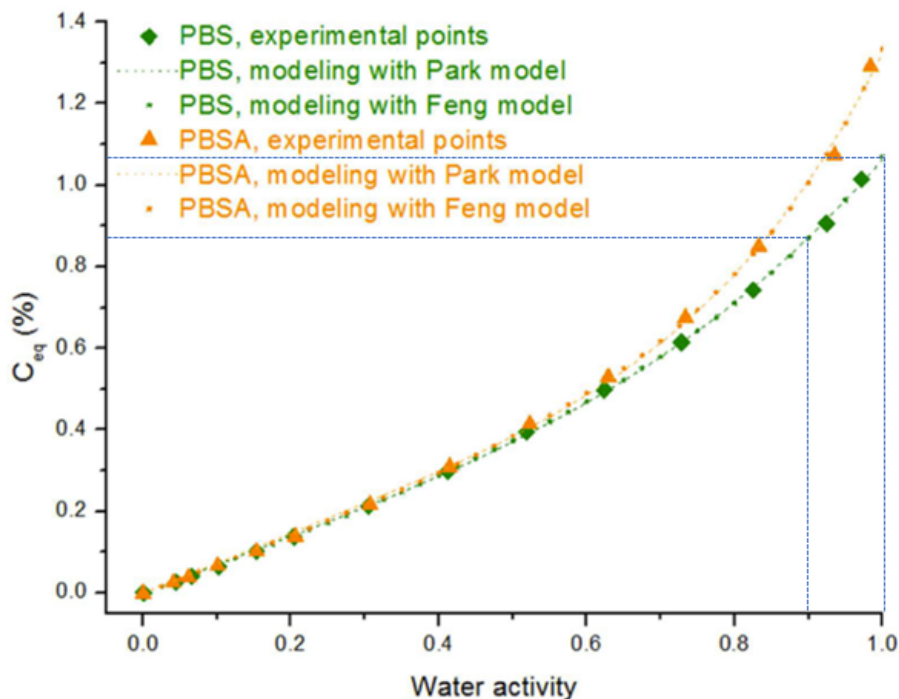


Figure I.F-1 — Isotherme de sorption d'eau du PBS (courbe verte) ¹⁴⁹. L'axe des ordonnées représente ici le « gain de masse » en %mass.

Les auteurs précisent que cet échantillon de PBS possède un taux de cristallinité de 57 % pour $\Delta H_f^0 = 110,3 J.g^{-1}$. Cependant, comme présenté à la page 29, deux valeurs de ΔH_f^0 sont présentées dans la littérature. Ainsi (à des fins de comparaison pour la suite), cette valeur est équivalente à un taux de cristallinité de 31 % pour une valeur de $\Delta H_f^0 = 200 J.g^{-1}$. Le PBS présente une isotherme de sorption de type Flory-Huggins (aussi appelé BET III) représentée par la courbe verte sur la Figure I.F-1. Charlon *et al.* ont montré que le PBS ne sorbe que très peu d'eau (environ 0,9 et 1,1 %mass pour des activités d'eau de respectivement 0,9 et 1) ¹⁴⁹.

I.F.1.2 Propriétés de diffusion d'eau dans le polybutylène succinate à température ambiante

La diffusion des molécules d'eau dans le PBS est également un facteur important pour la compréhension globale des propriétés de transport. Charlon *et al.* ont présenté des valeurs de coefficients de diffusion D en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS ¹⁴⁹.

Le coefficient D est globalement constant sur une gamme d'activité de l'eau de 0,1 à 0,9 avec une valeur d'environ $3,2.10^{-8} cm^2.s^{-1}$.

I.F.1.3 Propriétés de perméabilité à l'eau et au dioxygène dans le polybutylène succinate à température ambiante

Les travaux sur la perméation au dioxygène du PBS sont peu listés dans la littérature à ce jour. Cependant, certains articles l'abordent. C'est le cas de Siracusa *et al.* qui ont obtenu une valeur de coefficient de perméabilité du PBS, $P_{O_2} = 0,62$ Barrer ⁴¹. Cette valeur est légèrement supérieure à celle donnée par Charlon *et al.*, $P_{O_2} = 0,21$ Barrer ⁹¹. Cette différence peut être expliquée par la différence de taux de cristallinité, respectivement 46 % et 57 % (équivalents à des taux de cristallinité de 25 % et 31 % respectivement lorsque calculés avec $\Delta H_f^0 = 200 J.g^{-1}$)

Concernant les propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau, Charlon *et al.* ont obtenu un coefficient de perméabilité à l'eau $P_{H_2O} = 2614$ barrer pour une activité d'eau de 1 ⁹¹.

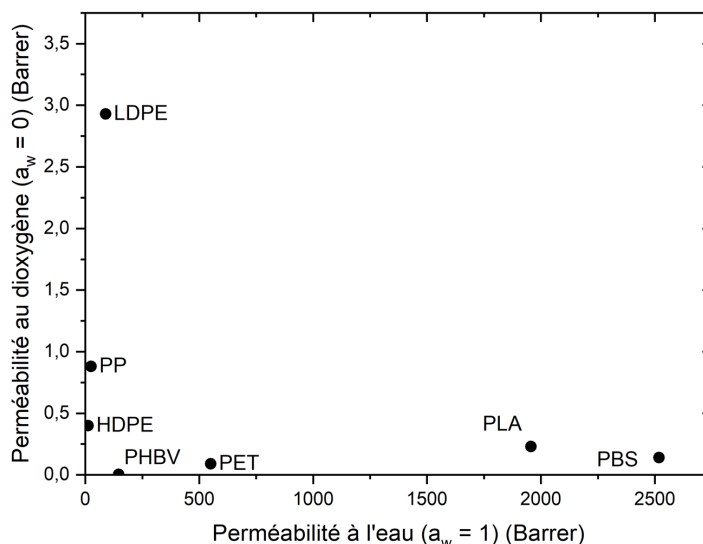


Figure I.F-2 — Récapitulatif de la perméabilité à l'eau (activité de 1) et au dioxygène (anhydre) pour des polymères usuels. Valeurs tirées de : PSB : ⁹¹ / LDPE : ¹⁵⁰ / HDPE : ¹⁵⁰ / PP : ¹⁵⁰ / PET : ¹⁵⁰ / PLA ¹⁵¹ / PHBV ¹⁵².

La Figure I.F-2 présente les différentes valeurs de perméabilité à l'eau et au dioxygène pour différents polymères usuels. Pour un matériau barrière, il faut idéalement être dans la partie inférieure gauche du graphique où les perméabilités à l'eau et au dioxygène sont les plus faibles. On peut retrouver dans cette zone des polymères comme le HDPE, le PET ou encore le PHBV.

Nous pouvons remarquer que le PBS est plutôt bien placé en termes de perméabilité au dioxygène (plus barrière que le PLA) mais présente une perméabilité à l'eau très élevée comparativement à d'autres polymères qui peut être reliée à une densité de cohésion des chaînes plus faible et à une nature chimique différente.

I.F.2 Propriétés de transport des nanocomposites polyester/charges lamellaires à température ambiante

Comme décrit dans la partie sur les théories des propriétés de transport (I.E.3 à partir de la page 74), l'ajout de charges imperméables peut permettre une amélioration notable des propriétés barrière d'un polymère. Néanmoins, plusieurs types de charges peuvent être utilisées ; les charges organiques ou inorganiques. Les améliorations des propriétés de transport vont donc être présentées pour les deux types de charges.

I.F.2.1 Charges inorganiques

D'un point de vue de la sorption d'eau, la nature de la charge peut avoir un effet sur les capacités de sorption finale du matériau. Tenn *et al.* ont montré que les montmorillonites organo-modifiées (C30B) avait une capacité de sorption d'eau à $a_w = 0,9$ de l'ordre de 6 %mass¹⁵¹. Les auteurs ont également montré que les isothermes de sorption de nanocomposites PLA/montmorillonite organo-modifiées se trouvent entre les isothermes de sorption du PLA seul et de celui des charges seules, comme il est possible de le voir sur la Figure I.F-3. Il faut néanmoins prendre en compte que ces résultats ne sont valables qu'en émettant l'hypothèse que les interfaces matrice/charges sont suffisamment bonnes pour ne pas créer de chemins diffusifs¹⁵¹.

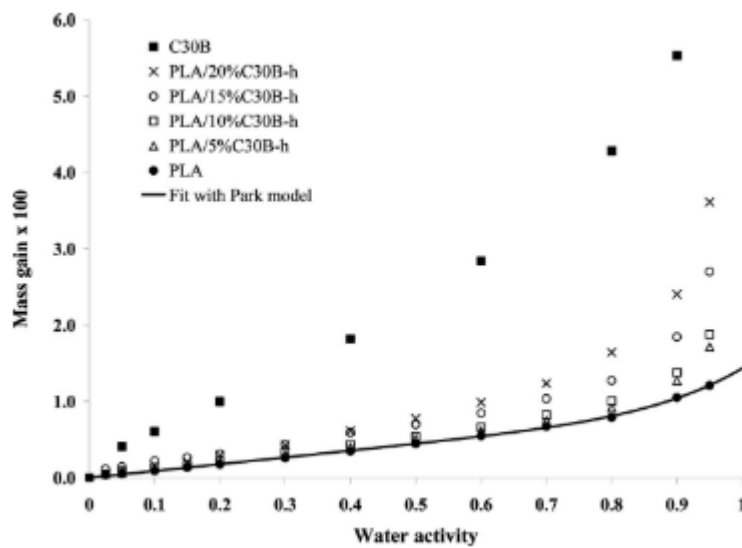


Figure I.F-3 — Isothermes de sorption d'eau de PLA, Montmorillonites organo-modifiées (C30B) et nanocomposites PLA/C30B¹⁵¹.

Dans leur revue, Tan *et al.* ont montré des améliorations des propriétés barrière de polymères par addition de charges inorganiques¹⁵³. Quelques-unes de ces améliorations sont listées dans la Tableau I.F-1.

Tableau I.F-1 — Résumés des améliorations de nanocomposites polymères/charges inorganiques¹⁵³. MMT : Montmorillonite, MMT-mod : Montmorillonite organo-modifiées.

<i>Polymère</i>	<i>Charges</i>	<i>Taux de charge (%massique)</i>	<i>Méthode de préparation</i>	<i>% amélioration des propriétés barrière (perméabilité à vapeur d'eau)</i>	<i>Références</i>
PLA	MMT	10	Voie fondu	92	Gorrasi <i>et al.</i> ¹⁵⁴
PLA	MMT-mod (cloisite 30B)	15	Voie fondu	95	Tenn <i>et al.</i> ¹⁵¹
PCL	MMT	30	Voie solvant	90	Gorrasi <i>et al.</i> ¹⁵⁵

Charlon *et al.* ont présenté des résultats de perméabilité à plusieurs gaz pour un nanocomposite PBS/Montmorillonite non modifiée préparé par voie fondu avec un taux de charges de 5 %mass⁹¹. Les perméabilités aux gaz ont été diminuées (amélioration des propriétés barrière), vis-à-vis de la matrice PBS seule, de 38 %, 29 %, 13 % et 15 % pour le N₂, O₂, CO₂ et H₂O respectivement. Les auteurs ont pu comparer ces valeurs avec une montmorillonite organo-modifiée (Cloisite 30B) pour le même taux de charges et ont trouvé des diminutions de 38 %, 33 %, 12,5 % et 35 % pour respectivement le N₂, O₂, CO₂ et H₂O.

Nous pouvons conclure que l'ajout de charges de type argile, telles que les montmorillonites ou les montmorillonites organo-modifiées permettent d'obtenir de très bonnes améliorations en termes de réduction de la perméabilité à l'eau et au dioxygène. Cependant, comme montré dans le Tableau I.F-1, ces améliorations sont obtenues pour des taux de charges relativement élevés (jusque 15 %mass). Ces hauts taux de charges peuvent être limitants pour la mise en œuvre, et l'amélioration qu'elles apportent sur les propriétés de transport peut être au détriment d'autres propriétés (notamment mécanique) avec de tels taux.

I.F.2.2 Charges organiques graphitiques

Le deuxième grand type de charges lamellaires est les charges organiques et notamment tous les dérivés du carbone et espèces graphitiques. La littérature a pu montrer que des améliorations de propriétés barrière pouvaient être obtenues pour des taux de charges plus faibles que ceux observés pour des charges de type argile comme les montmorillonites.

Liu *et al.* ont montré une capacité de sorption de l'ordre de 4,4 % mass pour du graphite et de 50 % pour des GO (type BET III) ¹⁵⁶, comme il est possible de le voir sur la Figure I.F-4.

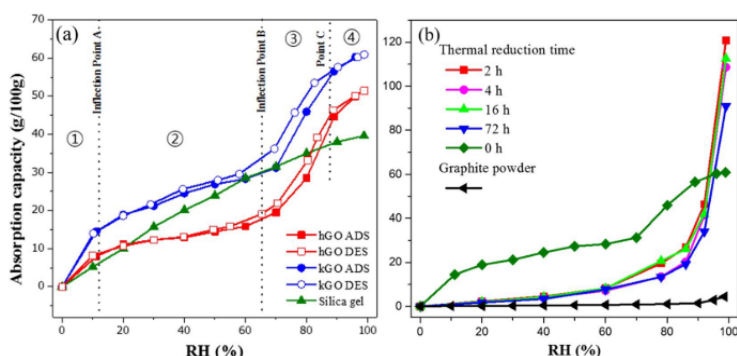


Figure I.F-4 — a) Capacité d'adsorption de GO préparée par la méthode de Hummer (hGO) et la méthode de Hummer modifiée (kGO) et b) de graphite et de rGO a différents temps de réduction thermique à 200°C. ¹⁵⁶

Ghanem *et al.* ont déterminé les gains de masse de nanocomposites PCL/RGO chargés à 0,2 % mass préparés par voie fondu. Le facteur de forme des charges (RGO), calculé à l'aide du modèle de Nielsen, est de 350. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure I.F-5a) ¹⁵⁷.

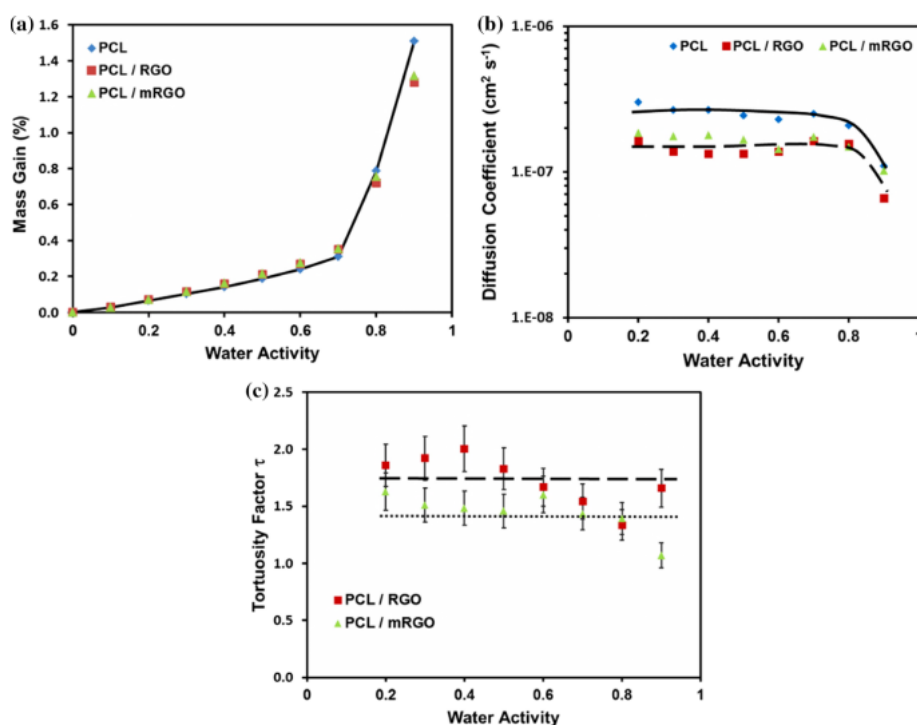


Figure I.F-5 — a) Isothermes de sorption d'eau, b) coefficients de diffusion et c) facteur de tortuosité de PCL et nanocomposites PCL/RGO chargé à 0,2 %mass ¹⁵⁷.

Les auteurs ont conclu que la présence de RGO ne modifie pas les capacités de sorption de la PCL. Ils se sont également intéressés à la diffusion des molécules d'eau dans les différents matériaux (Figure

I.F-5 b)). Similairement à l'évolution observée dans la partie I.F.1.2 à la page 82, la PCL et le nanocomposite PCL/RGO présentent une partie constante pour les faibles activités, puis diminue aux plus hautes activités du fait de l'agrégation des molécules d'eau. Néanmoins, les valeurs des coefficients de diffusion sont plus faibles pour les composites que la PCL seule. Ceci a été attribué à un phénomène de tortuosité comme il est possible de le voir sur la Figure I.F-5c) avec des valeurs de tortuosité supérieure à 1 pour les échantillons chargés ¹⁵⁸. Les auteurs notent également que la tortuosité semble constante sur toute la gamme d'activité de l'eau.

Concernant la perméabilité, bon nombre d'études portent sur ce sujet, quels que soient les polymères et la charge choisie ^{91,100,151,158-161}. Généralement, et comme ont pu le montrer Huang *et al.* sur des nanocomposites PLA/GO préparés par voie solvant avec des taux de charges de 0 à 1,2 % vol (Figure I.F-6), la perméabilité est réduite lors de l'ajout des charges du fait de la tortuosité ¹⁰².

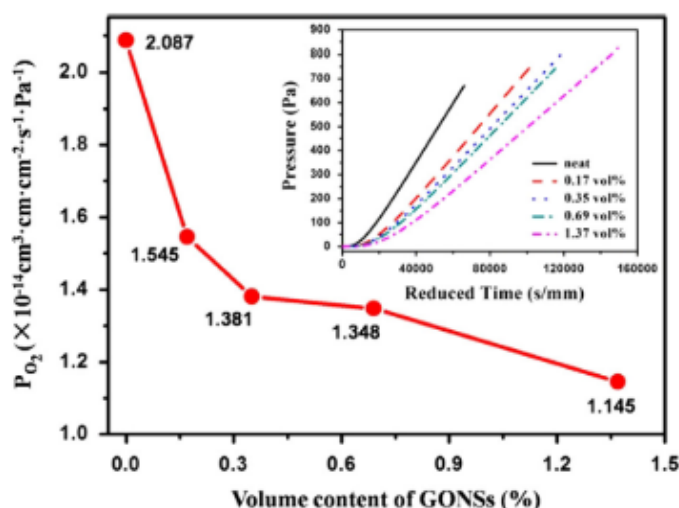


Figure I.F-6 — Coefficient de perméabilité au dioxygène en fonction du taux de charges (GO) ¹⁰².

Pinto *et al.* ont montré pour des échantillons de PLA/GO et PLA/GnP préparés par voie solvant, des diminutions de la perméabilité par rapport à la matrice PLA de 61 % et 65 % pour des GO et GnP (0,6 % mass pour les deux) respectivement pour du O_2 , et des diminutions de la perméabilité 75 % pour (0,2 % mass pour les deux) pour du N_2 ¹⁰⁰. Dans certains cas, les améliorations peuvent présenter un optimum pour un taux de charges comme pour les travaux de Pinto *et al.* ¹⁰⁰. Dans la plupart des cas, notamment pour les charges carbonées, l'agglomération des charges à haut taux peut créer des défauts et chemins diffusifs qui vont faciliter la diffusion des molécules.

L'effet de l'humidité, notamment à haute activité, peut également venir à l'encontre des améliorations apportées par les charges dans le cas où un effet plastifiant est constaté sur le polymère seul ¹⁵¹. Dans ce cas-là, une compétition entre la tortuosité et la plastification est à prendre en compte.

Il apparaît donc que l'ajout de charges organiques permet d'obtenir des améliorations des propriétés barrière similaires à celle avec des charges inorganiques (type montmorillonite), mais avec des taux de charges plus faibles. Ces différences de propriétés de transport entre les deux types de charges et les matrices polymères peuvent s'expliquer par l'état de dispersion, l'absence d'interfaces diffusives et la nature (modifications de surface, hydrophilie/hydrophobie, etc.) de ces dernières.

Dans cette partie, les propriétés de transport du PBS seul et des nanocomposites polyester/charges graphitiques ont été abordées. Le PBS présente une isotherme de type BET III et possède de bonnes propriétés barrière au dioxygène et de moins bonnes à l'eau. Certaines études ont montré que pour ce type de nanocomposites, pour des taux de charges relativement faibles, que le gain de masse n'est que très peu modifié, tandis que le coefficient de diffusion est diminué par l'ajout de tortuosité. Cette tortuosité va également induire une réduction de la perméabilité.

Dans une dernière partie de ce chapitre bibliographique, les propriétés de transport à différentes températures du PBS seul et des nanocomposites polyester/charges graphitiques seront présentées.

I.G Propriétés de transport de petites molécules des polymères en température

L'étude des propriétés de transport à différentes températures sont à ce jour assez peu présentées dans la littérature ¹⁶²⁻¹⁶⁶, et sont généralement orientées pour des secteurs comme l'alimentaire (sur des polymères comme les polysaccharides tels que l'amidon, utilisé en temps qu'aliment) ¹⁶⁷⁻¹⁷³.

Bien que beaucoup moins présenté dans le cadre de recherche plus fondamentale, ce type d'étude est néanmoins intéressant. Il permet d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes de transport, notamment à travers la détermination des différentes énergies d'activation. Ces énergies d'activation de solubilité, diffusion et perméation ont été décrites dans le paragraphe I.E.2.6 à partir de la page 73.

I.G.1 Propriétés de sorption de polymères en température

À ce jour et à notre connaissance, la littérature ne semble pas présenter de résultats concernant les propriétés de transport du PBS à différentes températures. Cependant, quelques études traitent de ces propriétés sur des polyesters tels que le PLA ou le PET. Dubelley *et al.* ont étudié les propriétés de sorption à l'eau du PET à différentes températures (23, 40, 50, 60 et 70 °C) ¹⁷⁴. Les évolutions des gains de masse en fonction du temps sont présentées sur la Figure I.G-1 (l'échelle de temps est la même pour tous les graphiques de la figure).

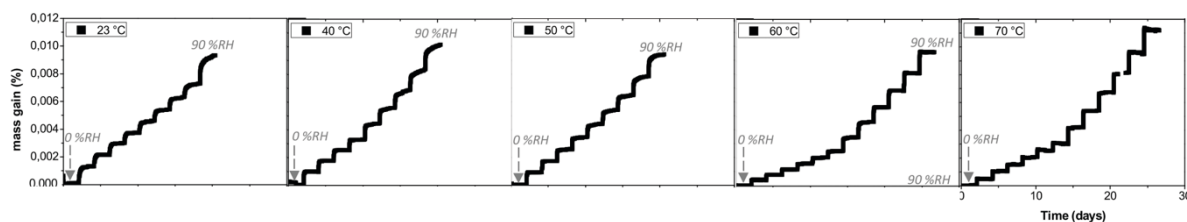


Figure I.G-1 — Données de sorption pour du PET sur une gamme d'activité de l'eau de 0,1 à 0,9 pour des températures de 23, 40, 50, 60 et 70 °C ¹⁷⁴. (L'échelle de temps est la même pour tous les graphiques de la figure).

Au vu de ces données, le gain de masse varie très peu avec l'augmentation de la température, bien qu'une très légère augmentation, de l'ordre de 0,2 %mass soit visible à haute activité pour une température de 23 °C et de 70 °C.

Cependant, pour les isothermes de sorption de polysaccharides ^{167,175,176}, mais aussi comme ont pu le montrer Kalaouzis *et al.* pour du PVC ¹⁷⁷, le gain de masse a tendance à diminuer lorsque la température augmente. Ces matériaux deviennent donc moins hygroscopiques avec l'augmentation de la température.

Le coefficient de solubilité à la vapeur d'eau, liant le gain de masse (ou la concentration) et la pression, est généralement représenté lors des études à différentes températures. Siparksy *et al.* ont déterminé les valeurs des coefficients de solubilité, diffusion et perméabilité à différentes températures de la PCL et d'un copolymère polyacide lactique/polyéthylène glycol (PLA/PEG) pour des activités de l'eau comprises entre 0,5 et 0,9¹⁷⁸. Ces résultats sont répertoriés sur le Tableau I.G-1.

Tableau I.G-1 — Coefficients de diffusion, solubilité et perméabilité à l'eau pour de la PCL et un mélange PLA/PEG (80/20) à $a_w = 0,5$ et $0,9$.¹⁷⁸.

$$P : \text{cm}^3_{\text{STP.cm.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}} ; S : \text{cm}^3_{\text{STP.cm}^{-3}.\text{Pa}^{-1}} ; D : \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$$

a_w	Polymère	30 °C			50 °C		
		P (x10 ¹³)	S (x10 ⁶)	D (x10 ⁶)	P (x10 ¹³)	S (x10 ⁶)	D (x10 ⁶)
0,5	PCL	1 600	800	0,19	3 700	200	1,67
	PLA/PEG (80/20)	5 600	9 800	0,057	11 100	6 600	0,16

a_w	Polymère	P	S	D	P	S	D	P	S	D	
		(x10 ¹³)	(x10 ⁶)	(x10 ⁶)	(x10 ¹³)	(x10 ⁶)	(x10 ⁶)	(x10 ¹³)	(x10 ⁶)	(x10 ⁶)	
0,9	PLA/PEG (80/20)	20 °C			40 °C			50 °C			
		PCL	3 200	1 600	0,20	3 600	700	0,48	3 700	400	0,64
		PLA/PEG (80/20)	5 700	10 900	0,052	7 500	8 300	0,089	9 100	900	0,11

Quelle que soit la température, la solubilité à la vapeur d'eau est plus élevée pour les polymères les plus hydrophiles, comme il est possible de le voir en comparant le mélange PLA/PEG et la PCL seule. Le PEG est plus hydrophile comparativement au PLA, rendant le PLA/PEG plus hydrophile que le PLA seul. Le mélange PLA/PEG possède une solubilité presque trois fois supérieure au PLA. Pour les deux polymères présentés, le coefficient de solubilité diminue lorsque la température augmente. Ce résultat s'explique par une augmentation de la pression partielle qui est prépondérante par rapport à la variation de la concentration.

Pour comprendre l'évolution de la solubilité, il faut également prendre en compte la mobilité de la phase amorphe et la condensabilité du gaz (T_{critique}) considéré. Deux cas peuvent se présenter.

- Pour des gaz ayant une température critique très inférieure à la température d'étude ($T_{\text{critique}} \text{N}_2 = -146,9 \text{ °C}$ et $T_{\text{critique}} \text{O}_2 = -118,6 \text{ °C}$), Salehi *et al.* ont avancé que dans une gamme de température allant de 0 à 55 °C, la solubilité augmentait dans le cas du PP (à l'état caoutchoutique, $T_g \sim -10 \text{ °C}$) et diminuait pour le PLA (à l'état vitreux, $T_g \sim 60 \text{ °C}$) lorsque la température augmente¹⁷⁹. Les auteurs attribuent la différence de comportement entre le PP et le PLA par la mobilité de la phase amorphe dans la gamme de température d'étude. À noter

également que Salehi *et al.* montrent que plus un gaz est condensable ($T_{critique}$ élevée), plus la solubilité est grande pour le PLA et le PP ¹⁷⁹.

- Pour des gaz ayant une température critique très supérieure à la température d'étude, comme dans le cas de l'eau ($T_{critique} = 374$ °C), Siparsky *et al.*, ont montré pour des températures d'étude comprises entre 20 à 50 °C, que la solubilité diminue avec l'augmentation de la température pour la PCL (état caoutchoutique, $T_g = -60$ °C) et de la même façon pour le PLA/PEG (80/20) (état vitreux, $T_g = 48$ °C).

Afin d'émettre une hypothèse quant à l'interprétation de ces résultats, dans le cas d'un gaz très condensable comme la vapeur d'eau, la solubilité tendrait à diminuer lorsque la température augmente, et ce quel que soit l'état (vitreux ou caoutchoutique) du polymère étudié. Cette hypothèse est cohérente avec l'étude de Flaconèche qui a expliqué qu'une valeur négative de ΔH_s est typique pour des gaz facilement condensables ($T_{étude} < T_{critique}$) tels que le CO_2 , SO_2 , NH_3 ou de la vapeur d'eau ¹²⁴. Ceci est expliqué par la plus grande contribution de ΔH_{cond} , définie dans Eq. I.E-32 à la page 74, comparativement à celle de ΔH_l . Dans le cas de gaz faiblement condensables ($T_{étude} > T_{critique}$), l'état vitreux ou caoutchoutique doit être pris en compte.

L'étude en température des coefficients de solubilité permet la détermination de l'enthalpie de sorption (ΔH_s) à l'aide de l'Eq. I.E-28 à la page 74. Siparsky *et al.* ont montré que pour des échantillons de PCL et de PLA/PEG, cette dernière est négative pour l'eau et présentent des valeurs de -35 kJ.mol⁻¹ ($a_w = 0,9$) et -7 kJ.mol⁻¹ ($a_w = 0,9$) respectivement ¹⁷⁸.

Les résultats issus de l'étude du coefficient de diffusion à différentes températures (Tableau I.G-1) montrent que la diffusion augmente lorsque la température augmente pour les deux polymères présentés (la PCL et le PEG/PLA), qui sont respectivement à l'état caoutchoutique et à l'état vitreux dans l'étude. Flaconèche a expliqué que l'énergie d'activation E_D représente physiquement le niveau d'énergie que doit atteindre une molécule pour réaliser « un saut » d'une position à une autre ¹²⁴. Ce terme est donc toujours positif, ainsi le coefficient de diffusion augmente lorsque la température augmente. Siparsky *et al.* ont obtenu une valeur de E_D de 31 kJ.mol⁻¹ pour la PCL et 20 kJ.mol⁻¹ pour le copolymère PLA/PEG (80/20) et ont expliqué cette différence par la différence de mobilité moléculaire de la phase amorphe et à une plus grande affinité eau-polymère du fait du bloc PEG ¹⁷⁸. Enfin, pour un même polymère, la valeur de E_D est d'autant plus élevée que la taille de la molécule perméante est grande.

Dans les travaux de Siparsky *et al.*, la perméation est également étudiée ¹⁷⁸. Pour des températures comprises 20 et 50 °C, la perméabilité augmente lorsque la température augmente pour la PCL (état caoutchoutique) et pour le PEG/PLA (état vitreux). Ceci est dû à une augmentation de la mobilité

moléculaire de la phase amorphe qui est souvent plus favorable et compense, ou dépasse, la diminution de la solubilité ¹⁸⁰.

Enfin, l'énergie d'activation pour la perméation, $E_{P(H_2O)}$, dans l'étude de Siparsky *et al.*, n'est pas présentée pour ces polymères (PCL et PLA/PEG (80/20)) pour la perméation de vapeur d'eau, mais il est possible de l'estimer par le calcul à l'aide des valeurs de perméabilité aux différentes températures. Par le calcul, $E_{P(H_2O)}$ est environ égal à 4 et 12 kJ.mol⁻¹ pour la PCL et le PEG/PLA respectivement à une activité de 0,9 ¹⁷⁸. Par ailleurs, Samaniego-Esguerra *et al.* ont observé une augmentation de $E_{P(H_2O)}$, de 8,1 à 15,2 kJ.mol⁻¹ entre des activités de 0,55 et 0,9 respectivement pour le LDPE mais ont présenté une légère diminution pour le PET (5,6 à 3,4 kJ.mol⁻¹ entre des activités de 0,55 et 0,9 respectivement) ¹⁸⁰. Ce dernier résultat indique qu'il est difficile d'évaluer l'évolution de $E_{P(H_2O)}$ avec l'augmentation de l'activité de l'eau car aucune tendance claire n'est établie.

Lehermeier *et al.* ¹⁸¹ ont évalué l'influence de la nature du polymère sur l'énergie d'activation de la perméation pour du dioxygène sur le PLA dans une gamme de température allant de 0 à 50 °C. Ils ont présenté une valeur $E_{P(O_2)} = 11,1$ kJ.mol⁻¹ (pour une perméabilité d'environ 3,3 Barrer à 30 °C) pour le PLA et compare cette valeur à celle du PET (issus d'un Handbook ¹⁸²) qui présente une valeur de $E_{P(O_2)} = 37,7$ kJ.mol⁻¹ (pour une perméabilité d'environ 0,04 Barrer à 30 °C). À noter également que les auteurs attribuent la faible perméabilité à l'eau du PET par la présence du cycle aromatique dans son motif de répétition, réduisant la mobilité des chaînes et le volume libre, mais résultant également à une énergie d'activation plus grande pour le PET que pour le PLA. Bao *et al.* ont trouvé une valeur de $E_{P(O_2)} = 24,0$ kJ.mol⁻¹ (taux de cristallinité d'environ 40 %) pour le PLA dont le ratio L/D est similaire (environ 98/2) ¹⁸³. Cette valeur est supérieure à celle déterminée par Lehermeier *et al.* ($E_{P(O_2)} = 11,1$ kJ.mol⁻¹, taux de cristallinité d'environ 2 %) ¹⁸¹ et peut être expliquée par des différences de morphologie et de taux de cristallinité.

I.G.2 Influence de la température sur les propriétés de transport de nanocomposites polyesters / charges graphitique

À ce jour et à notre connaissance, peu d'études ^{137,184} traitent de l'influence de la température sur les propriétés de transport de nanocomposites et aucune ne traite de ce sujet dans le cadre de vapeur d'eau et de dioxygène pour des nanocomposites polyesters et charges lamellaires.

Étant donné que les charges carbonées n'influent généralement que très peu sur le gain de masse (paragraphe I.F.2.2 à partir de la page 85), et donc sur la solubilité à la vapeur d'eau dans une matrice polyester, les évolutions de gain de masse et solubilité devraient donc être similaires à celles discutées

précédemment. Néanmoins, afin d'évaluer l'influence de la température sur les propriétés de transport de gaz sur de systèmes chargés, une étude a été réalisée par Dickmann *et al* ¹⁸⁴. Cette étude porte sur la perméation de différents gaz (CO₂, N₂, He et H₂) de nanocomposites PLA/nanofibrilles de cellulose préparés par voie solvant pour des taux de charges allant jusqu'à 12 %vol et pour une gamme de température allant de 25 à 65 °C. Les résultats obtenus sont répertoriés sur la Figure I.G-2.

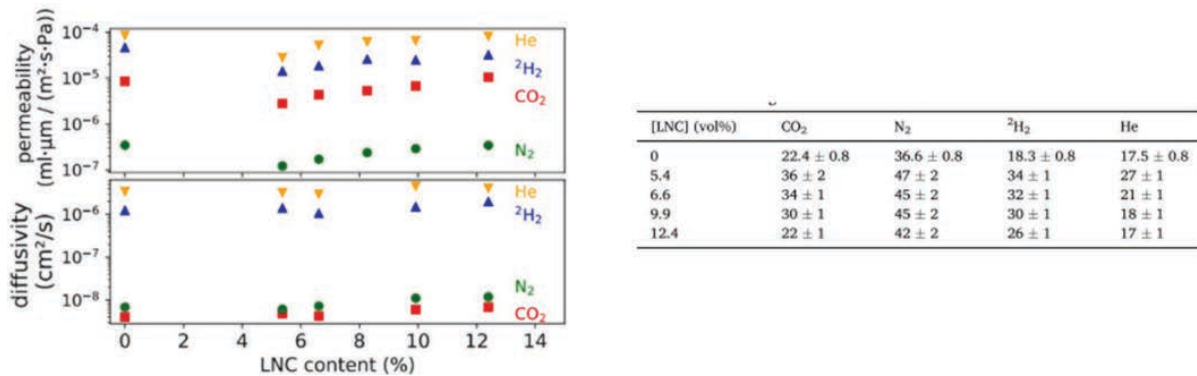


Figure I.G-2 — Évolution de la diffusivité, de la perméabilité et énergies d'activation de la perméation (kJ.mol⁻¹) de nanocomposites PLA/nanofibrilles de cellulose en fonction du taux de charges ¹⁸⁴.

Dans cette étude, les auteurs ont présenté des valeurs de coefficient de perméabilité et de diffusion (sur les graphiques de gauche) et les énergies d'activation associées à ces mesures dans le tableau de droite. Nous pouvons remarquer que pour tous les gaz, l'énergie d'activation de la perméation augmente jusqu'à un taux de charges de 5,4 % vol puis diminue pour les taux de charges plus élevés. L'effet inverse est observé pour les valeurs de perméabilité ; la perméabilité diminue jusqu'à un taux de charges de 5,4 % vol puis augmente pour les taux de charges plus élevés. Les auteurs attribuent cette tendance à un phénomène d'agrégation des charges au-dessus de 5,4 % vol et donc une perte de propriétés barrière aux gaz considérés. Cet effet est visible quel que soit le gaz, tendant à confirmer l'hypothèse de l'agrégation des charges. Les auteurs indiquent également dans leur publication que l'énergie d'activation de la diffusion et les coefficients de diffusion ne sont pas modifiés lorsque le taux de charges augmente, quel que soit le gaz étudié. Ils attribuent l'absence de diminution de la diffusion (par un effet de tortuosité) lors de l'ajout de charges à la présence de plus grands volumes libres à l'interface matrice/charges qui augmentent la solubilité des gaz considérés dans la matrice PLA ¹⁸⁴.

Lors de cette partie bibliographique, ayant pour but de présenter les propriétés de transport de petites molécules à différentes températures, plusieurs points ont été présentés. Peu de données référencent ce type d'études pour des polyesters usuels comme le PLA, le PET ou encore la PCL. À noter qu'à ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur le PBS. En effet, la majeure partie des études de propriétés de transport en température sont effectuées sur des polymères utilisés dans l'industrie

agroalimentaire, tels que les amidons et autres polysaccharides, dans le but d'étudier leur prise en eau à différentes températures. De ces différentes publications, il apparait que les propriétés de sorption d'eau en température dans des polyesters dépendent de nombreux facteurs, comme l'état caoutchoutique ou vitreux des polymères étudiés ou encore la nature du gaz étudié.

Concernant la diffusion et la perméation, il apparait que l'augmentation de la température conduit à une augmentation des coefficients de diffusion et de perméabilité du fait de l'augmentation de la mobilité moléculaire des polyesters à l'état caoutchoutique aux températures d'études, telle que la PCL. Ces propriétés semblent moins impactées dans le cas de polymères à l'état vitreux dans la gamme de températures d'études comme le PLA.

Enfin, peu d'études référencent les propriétés de transport en température sur des nanocomposites et, à notre connaissance, aucune sur des polyesters/charges graphitiques avec de la vapeur d'eau ou de dioxygène.

I.H Conclusion

Le premier chapitre de ce manuscrit s'est attaché à faire un état de l'art de la structure, de la morphologie et des propriétés du PBS et des nanocomposites polyester/charges graphitiques.

Dans un premier temps, après avoir présenté la synthèse du PBS et de ses monomères, la structure et les morphologies ont été présentées. Cette première partie permet notamment d'expliquer le choix du PBS comme polymère d'étude du fait de son caractère biodégradable et partiellement ou totalement biosourcé mais également de ses propriétés mécaniques proches à celles du PE et de son potentiel d'amélioration en termes de perméabilité à l'eau. Les différentes caractéristiques structurales et morphologiques, la stabilité thermique ainsi que les propriétés mécaniques ont été présentées.

Concernant les propriétés de transport, les propriétés de sorption d'eau au travers de l'isotherme et de la diffusion ont été investiguées, tout comme les propriétés de perméabilité. Bien que le PBS possède de bonnes propriétés barrière notamment au dioxygène, ces dernières peuvent être améliorées par ajout de charges lamellaires. Ces différentes propriétés et caractéristiques du PBS, présentées dans ce chapitre, serviront de points d'ancrage pour la suite du manuscrit.

L'ajout de charges lamellaires, permet une amélioration de certaines propriétés comme les propriétés de transport dans le cas d'interfaces non diffusives. Les différentes charges (inorganiques et organiques) utilisables pour obtenir ces améliorations ont été présentées. Les différentes charges graphitiques et leurs structures ont été détaillées afin de démontrer l'utilisation de ces dernières dans le cadre de cette étude. Le choix des charges graphitiques, et notamment des GnP, est dû au fait de la plus faible quantité de charges requise pour obtenir des améliorations de propriétés barrière du PBS par comparaison avec des charges inorganiques. Elles ont également été sélectionnées pour le bon compromis prix/facilité d'utilisation/amélioration lors d'une mise en œuvre par voie fondu, comparativement au graphite ou au graphène. La voie fondu pour la mise en œuvre a été sélectionnée après comparaison avec les autres voies du fait de sa facilité en termes de manipulation et l'absence d'utilisation de solvant, tout en maintenant une dispersion des charges de bonne qualité.

Une fois que les bases théoriques de transport ont été énoncées et discutées, l'ajout de charges graphitiques dans un polyester a été présenté. La structure, la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques de tels matériaux composites ont été étudiées à l'aide de la littérature. Concernant les propriétés de transport, il a été montré que l'ajout de charges graphitiques imperméables n'avait que peu d'impact sur la capacité de sorption de la matrice, tandis que le coefficient de diffusion est diminué par un effet de tortuosité. Une diminution des perméabilités est également observée. Ces caractérisations ayant été présentées à la fois pour le PBS seul et pour des nanocomposites similaires à ceux de la suite

de ce manuscrit (PBS/GnP), permettent d'avoir une bonne idée des propriétés qui pourraient être obtenues pour des films de PBS/GnP réalisés par voie fondu. Il sera alors possible d'établir des liens entre les propriétés de transport, la structure et la morphologie des nanocomposites réalisés.

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

Sommaire

Chapitre II	Matériaux et Méthodes.....	99
II.A	Introduction	102
II.B	Présentation des matériaux	103
II.B.1	Le polybutylène succinate (PBS).....	103
II.B.2	Les nanoplaquettes de graphène (GnP)	103
II.C	Méthodes expérimentales	104
II.C.1	Élaboration des films	104
II.C.1.1	Réalisation du mélange maître PBS/GnP	105
II.C.1.2	Dilution du masterbatch et réalisation des films nanocomposites.....	105
II.C.2	Mesure des masses molaires (SEC).....	106
II.C.3	Propriétés thermiques	107
II.C.4	Caractérisations structurales et morphologiques	107
II.C.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET)	107
II.C.4.2	Spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR) et Réflectance totale atténuée (FTIR-ATR).....	108
II.C.4.3	Spectroscopie Raman	108
II.C.4.4	Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	108
II.C.4.5	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	110
II.C.5	Propriétés mécaniques	111
II.C.5.1	Test de traction	111
II.C.5.2	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	112
II.C.6	Propriétés de transport	113
II.C.6.1	Sorption d'eau	113
II.C.6.1.a	Isotherme de sorption.....	113
II.C.6.1.b	Cinétique de sorption et calcul du coefficient de diffusion D :	115
II.C.7	Mesures de perméabilité à l'eau et au dioxygène	117

II.C.7.1	Perméabilité à l'eau	117
II.C.7.2	Perméabilité au dioxygène	118
II.D	Conclusion.....	119

II.A Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et méthodes utilisés lors de ce travail de thèse.

Lors de cette thèse, deux matériaux ont été étudiés, séparément ou mélangés : le polybutylène succinate (PBS) et les charges de nanoplaquettes de graphène (GnP).

Le PBS est un polyester aliphatique qui a été sélectionné pour cette étude du fait de son caractère biodégradable et potentiellement biosourçable. Ce polymère est un polymère de choix pour cette étude car il est possible de le mettre en forme par des procédés industriels comme l'extrusion et l'injection ⁶. Le PBS possède également des propriétés mécaniques similaires à celles du polyéthylène ⁷ et possède de bonnes propriétés barrière au dioxygène, bien que plus limitées à l'eau comme il a été vu dans le chapitre bibliographique.

Les GnP ont quant à elles été sélectionnées car elles ont montré des résultats prometteurs quand ces derniers sont utilisés comme renfort de matériaux composites pour l'amélioration des propriétés barrière des polyesters. De plus, les GnP sont des charges relativement aisées à manipuler sous certaines conditions de protection. Elles sont moins onéreuses que des charges exfoliées comme le graphène et ont des propriétés intermédiaires au graphite et graphène.

Une première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des matériaux sélectionnés, le polybutylène succinate (PBS) et les charges de nanoplaquettes de graphène (GnP). Une description de la méthode de mise en œuvre des films de référence et des nanocomposites sera faite. Enfin, les différentes techniques de caractérisation ainsi que les méthodes pour l'exploitation des résultats concernant l'étude des paramètres structuraux et des propriétés des différents matériaux seront présentées dans une dernière partie.

II.B Présentation des matériaux

II.B.1 Le polybutylène succinate (PBS)

Le polymère utilisé au cours de cette étude, le polybutylène succinate (PBS), a été fourni sous forme de granulés par la société Natureplast© sous la référence *PBE003 BB*. Ce polymère est à 50 % mass biosourcé et ses principales caractéristiques (données du fabricant) sont répertoriées dans le Tableau II.B-1.

Tableau II.B-1 Caractéristiques principales du PBS utilisé.

<i>PBE 003 BB</i>	
<i>% biosourcé</i>	50 %
<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	1,27
<i>Indice de fluidité (g/10min)</i>	3
<i>Propriétés optiques</i>	Translucide
<i>Choc Charpy non entaillé (kJ/m²)</i>	Pas de rupture
<i>Prix (€/kg)</i>	10

II.B.2 Les nanoplaquettes de graphène (GnP)

Les nanoplaquettes de graphène utilisées lors de cette étude sont les *0544DX Graphene NanoPowder* fournies par la société SkySpring Nanomaterials©. Ses principales caractéristiques (données du fabricant) sont répertoriées dans le Tableau II.B-2.

Tableau II.B-2 Caractéristiques principales des charges utilisées.

<i>0544DX Graphene NanoPowder</i>	
<i>Forme / Apparence</i>	Graphène exfolié – nanoplaquettes / Poudre noire
<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	0,2 à 0,6 (graphène, apparente) ou 2,2 (graphite)
<i>Épaisseur (nm)</i>	11-15
<i>Diamètre moyen de la particule (µm)</i>	15
<i>Aire surfacique (m²/g)</i>	50-80
<i>Pourcentage de carbone (%)</i>	99,5+
<i>Conductivité électrique (S/m)</i>	Parallèle à la surface : 10 ⁷ / Perpendiculaire à la surface : 10 ²
<i>Conductivité thermique (W/m.K)</i>	Parallèle à la surface : 3000 / Perpendiculaire à la surface : 6
<i>Prix (\$/kg)</i>	2 450

II.C Méthodes expérimentales

Les matériaux de base utilisés lors de cette étude ayant été présentés, cette deuxième partie va tout d'abord décrire le protocole d'élaboration des films de la matrice de référence et des nanocomposites. Dans un deuxième temps, une description détaillée des techniques de caractérisation des matériaux mis en œuvre sera présentée.

II.C.1 Élaboration des films

Comme présenté lors du chapitre bibliographique, la voie fondu consiste à mélanger le polymère à l'état fondu avec les GnP.

Afin d'éviter la manipulation trop répétée des GnP initialement sous forme de poudre et pour des questions de sécurité, un mélange maître communément appelé « masterbatch » a été réalisé. La pesée des GnP a été faite sur un poste dédié aux nanoparticules, avec le port d'équipements de sécurité adaptés. Une fois le masterbatch réalisé, les différentes dilutions ont été réalisées à l'aide d'une micro-extrudeuse, puis le mélange fondu a été injecté sous forme de petits disques. Ces petits disques ont été thermo-pressés afin d'obtenir les films finaux.

Des photos des films obtenus ainsi que les schémas des différentes étapes de la réalisation de ces films sont présentés sur la Figure II.C-1.

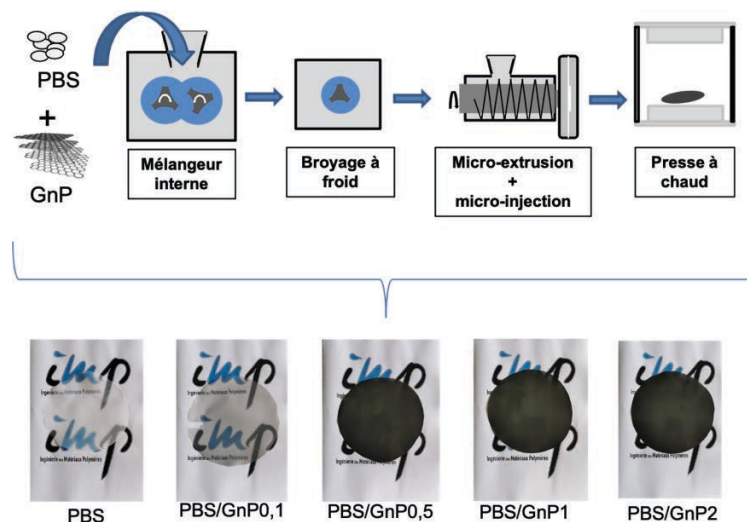


Figure II.C-1 — Schéma de mise en œuvre des films de PBS et des nanocomposites PBS/GnP à différents taux de charges.

II.C.1.1 Réalisation du mélange maître PBS/GnP

Le PBS étant un polyester sensible à l'hydrolyse, les granulés ont donc été séchés durant 12 h dans une étuve sous vide à 80 °C. Ceci a pour but de limiter le phénomène d'hydrolyse des fonctions ester et les ruptures de chaîne lors de la mise en œuvre.

Les granulés de PBS ont été tout d'abord introduits dans le mélangeur interne (HAAKE) pendant 2 min à 170 °C à une vitesse de rotation des pales de 50 rpm. Une quantité de GnP permettant d'obtenir un taux de charges d'environ 5 %mass est ajoutée dans le HAAKE et le mélange est prolongé durant 3 min supplémentaires dans les mêmes conditions. Le jonc de masterbatch est ensuite récupéré et refroidi à l'air libre sans contrôle de vitesse de refroidissement. Ces jongs ont dans un deuxième temps été plongés dans de l'azote liquide durant quelques minutes avant d'être cryo-broyés en utilisant une Power cutting Mill Pulverisette 25 de la société Fritsch®. Des granulés de la taille d'environ 5 mm en moyenne sont ainsi obtenus.

De façon similaire, la matrice PBS a subi le même traitement thermomécanique (HAAKE + cryobroyage) que les composites. Celle-ci a servi de référence aux nanocomposites et a également été utilisée pour la dilution du masterbatch permettant d'obtenir des nanocomposites de taux de charges différents.

Une étude en analyse thermogravimétrique (ATG) sous air à 20 °C.min⁻¹ entre 30 °C et 800 °C a été réalisée afin de déterminer le taux de charges réel du masterbatch. L'analyse a été réalisée sur 7 échantillons de masterbatch et le taux de charges réel moyen de GnP est de $3,7 \pm 0,2$ %mass. La différence de pourcentage entre la valeur visée et la valeur réelle provient de la difficulté à insérer toute la poudre de GnP dans le mélangeur interne. Ce dernier possède un flux d'extraction conduisant à une perte d'une partie de la poudre.

II.C.1.2 Dilution du masterbatch et réalisation des films nanocomposites

Les granulés de masterbatch et de la matrice ont été séchés pendant environ 12 h dans une étuve sous vide à 80 °C.

Afin d'obtenir les différents taux de charges théoriques souhaités (taux visés de GnP : 0,1 %mass, 0,5 %mass, 1 %mass et 2 %mass), des masses adéquates de granulés de masterbatch et de PBS ont été pesées précisément et mélangées à température ambiante. Ces mélanges ont ensuite été introduits dans

une micro-extrudeuse à double vis contra-rotatives DSM Micro compounder Xplore© MC 15 HT, à 170 °C pendant 5 min à 50 rpm. La quantité introduite pour chaque mélange était de 14 g de matière.

L'extrudât obtenu pour chaque mélange a été directement injecté à chaud dans un moule permettant d'obtenir des disques d'environ 1,2 mm d'épaisseur et 32 mm de diamètre, à l'aide d'une mini presse à injection Xplore© IM 12. La mini presse à injection fonctionnait à 150 °C avec deux étapes d'injection : 8 bars pendant 3 s et 5 bars pendant 10 s.

Enfin, dans une dernière étape, les disques réalisés lors de l'injection ont été pressés à l'aide d'une Polystat 200 T de Servitec© afin d'obtenir des films d'épaisseur constante de $100 \pm 3 \mu\text{m}$. Les disques réalisés ont été placés entre deux feuilles de Teflon, puis entre deux plaques métalliques avant d'être placés dans la thermo-presse.

Le pressage a été réalisé en deux étapes. Dans un premier temps, les plaques ont été placées en contact avec la thermo-presse à 150 °C durant 3 min, afin de commencer à faire fondre les granulés. Dans un deuxième temps, une pression de 150 bars a été appliquée et la température maintenue à 150 °C durant une minute supplémentaire afin d'obtenir les films.

Les films ont finalement été refroidis sans contrôle de la vitesse de refroidissement entre les plaques encore chaudes.

La nomenclature utilisée pour la dénomination des films est la suivante : PBS/GnP x où x représente le taux de charges théorique. Les taux de charges (% mass) théoriques sont de 0.1 / 0.5 / 1 / 2. Par exemple pour un taux de charges théorique de 2 % mass l'échantillon est nommé « PBS/GnP2 ».

II.C.2 Mesure des masses molaires (SEC)

Les masses molaires moyennes de la matrice PBS et des nanocomposites PBS/GnP ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Les solutions ont été préparées en dissolvant chaque échantillon dans du chloroforme à une concentration de 1 mg.mL^{-1} , puis filtrées à l'aide d'un filtre PTFE dont le seuil de coupure est de $0,45 \mu\text{m}$. Les analyses ont été effectuées sur une colonne thermostatée à 30 °C CTO 20A couplée à une pompe LC-20AD de Shimadzu©. Les détecteurs utilisés étaient un détecteur d'indice de réflexion RID-10A de Shimadzu© et un Viscostar II© couplé à un miniDAWN™ TREOS® de WYATT technology©. L'incrément d'indice de réfraction (dn/dC) du PBS a été fixé à $0,05 \text{ mL.g}^{-1}$. Cette valeur a été déterminée préalablement pour le PBS au laboratoire et est confirmée par la littérature ¹⁸⁵.

II.C.3 Propriétés thermiques

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet notamment de déterminer les températures de dégradation du polymère ainsi que, dans notre cas, de mesurer les taux réels massiques de charges de chaque formulation.

Les analyses ont été effectuées à l'aide de l'appareil TGA/DSC 1 STAR[®] System couplé avec le Gas Controller GC 200 STAR[®] System, tous deux de la société Mettler Toledo[®]. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température allant de la température ambiante jusqu'à 800 °C à une vitesse de chauffe de 20 °C/min sous balayage de diazote ou d'air.

Les différentes températures de dégradation $T_{d5\%}$, $T_{d90\%}$ et T_{max} qui sont respectivement la température à une dégradation de 5 et 90 % en masse du matériau et au maximum du pic de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température ont été déterminées.

II.C.4 Caractérisations structurales et morphologiques

II.C.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie est une technique expérimentale permettant d'obtenir des images à de très petites échelles, notamment dans le cas de la microscopie électronique à balayage ou à transmission. Ceci constitue une analyse de choix afin d'obtenir des informations morphologiques de polymères, de nanocomposites ou encore des charges elles-mêmes.

Les charges de GnP et les films PBS et PBS/GnP ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope QUANTA FEG 250 de la société FEI[®] sous une tension d'accélération variant de 2 à 15 kV pour les charges et 5 kV pour les films. Le MEB a également été utilisé pour évaluer la dispersion des charges dans la matrice polymère. Les images ont été réalisées après fracture dans de l'azote liquide et métallisation d'une fine couche de carbone.

Afin d'avoir une information supplémentaire sur la dispersion à plus faible échelle, des images ont été obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) avec un microscope flash Jeol[®] JEM-1400 équipé d'une caméra Gatan[®] RIO 16 Mpx fonctionnant à une tension d'accélération de 120 kV.

Tous les échantillons ont été préparés à partir de films d'environ 100 μm d'épaisseur par cryo-ultramicrotomie à une température de $-90\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant un ultramicrotome UC7 LEICA®, pour obtenir des tranches d'une épaisseur d'environ 80 nm. Ces tranches ont été déposées sur des grilles de cuivre (CF200-Cu de EMS) recouvertes d'une fine couche de carbone.

Les observations MEB et MET ont été effectuées soit par Pierre ALCOUFFE, Christelle BOULE ou Valentin CINQUIN au Centre d'étude des microstructures (CT μ , Université Lyon1, France).

II.C.4.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR) et Réflectance totale atténuée (FTIR-ATR)

La structure chimique a été déterminée par spectroscopie infrarouge (IR). Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Nicolet™ iS™5 en mode ATR (réflexion totale atténuée). Pour chaque analyse, 32 scans ont été effectués pour une résolution nominale de 4 cm^{-1} , et une gamme de nombres d'onde compris entre 4000 et 600 cm^{-1} . Les expériences ont été effectuées à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour la matrice PBS et les films nanocomposites PBS/GnP.

II.C.4.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode complémentaire à la spectroscopie infrarouge qui permet dans certains cas (pour des nombres de feuillets inférieurs à 10) d'évaluer le nombre de feuillets de graphène empilés dans la matrice polymère. Des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées entre 10 et 3563 cm^{-1} sur le PBS et les nanocomposites PBS/GnP en utilisant un DXR™ de ThermoFischer Scientific® et une longueur d'onde laser de 532 nm avec une puissance de 10 mW . La taille estimée du « spot » de mesure est de $2,1\text{ }\mu\text{m}$.

II.C.4.4 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La structure cristalline du PBS et des différents nanocomposites a été étudiée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

La nature et la structure des matériaux cristallins peuvent être identifiées par cette technique expérimentale. Ces structures cristallines peuvent, dans la majeure partie des cas, être considérées comme des assemblages de plans atomiques, séparés par une distance $d_{spacing}$, appelée distance inter-réticulaire. Cet assemblage est schématiquement représenté sur la Figure II.C-2.

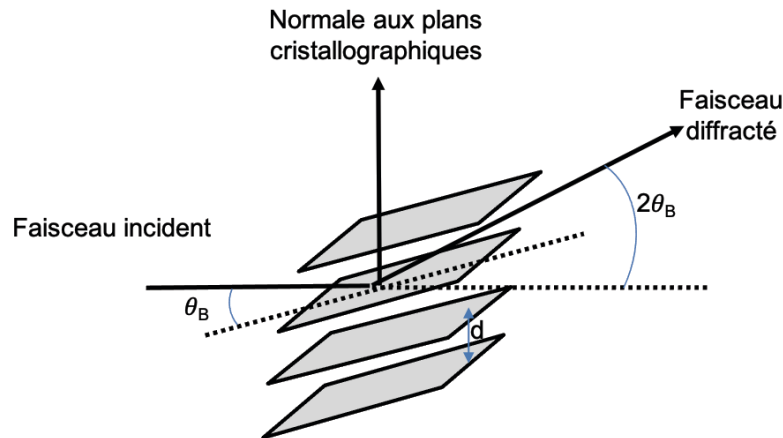


Figure II.C-2 — Principe schématique de la diffraction de rayons X

Le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ fixe est dirigé sur l'échantillon et forme un angle d'inclinaison θ par rapport aux plans atomiques. Lorsque l'on étudie la répartition angulaire du signal diffracté, une série de pics est obtenue. La position de ces pics est caractéristique d'un arrangement cristallin spécifique. Dans le cas de polymères semi-cristallins, un halo amorphe est également présent. Ce halo amorphe permet après déconvolution des pics de remonter au taux de cristallinité de l'échantillon étudié.

La distance inter-réticulaire est calculée à partir de la loi de Bragg (Eq. II.C-1) :

$$n_{Bragg} \cdot \lambda = 2d_{spacing} \cdot \sin \theta \quad \text{Eq. II.C-1}$$

Avec $d_{spacing}$ la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), θ l'angle de Bragg, n_{Bragg} l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X.

Il est également possible de déterminer la longueur de cohérence, assimilée à l'épaisseur d'une lamelle cristalline dans le cas d'un polymère, ou de l'épaisseur de la charge à l'aide de la formule de Debye Scherrer ^{72,186}. Cette équation est définie comme :

$$E_{coh} = \frac{K\lambda}{\beta_{FWHM} \cos \theta} \quad \text{Eq. II.C-2}$$

Où E_{coh} est la longueur de cohérence, assimilée à l'épaisseur de l'objet considéré, K est un paramètre de dimension (pouvant varier selon la famille de plans réticulaires considérés) égal à 0,9 dans le cas de la famille de plans (002) du graphite ¹⁸⁷, λ la longueur d'onde de l'anode, θ l'angle de diffraction en radian et β_{FWHM} la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré en radian.

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon par Ruben VERA. Ces analyses ont été effectuées en mode réflexion et en mode transmission.

Pour les films de PBS et nanocomposites et les GnP, les analyses en réflexion ont été réalisées à 25 °C pour des valeurs de 2θ comprises entre 5° et 50° par pas de 0,02° sur un diffractomètre D8 Advance de la société Bruker© utilisée en mode Bragg-Brentano en θ - θ (échantillon fixe). L'anode utilisée est une anode de cuivre (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm, 40 kV, 40 mA, filtre Ni). Le détecteur utilisé est un Bruker© Lynxeye XE à dispersion d'énergie.

Les échantillons de PBS et nanocomposites, sous la forme de films d'environ 100 microns d'épaisseur, ont été placés sur des portes-échantillons dont les surfaces sont transparentes aux rayons X.

La poudre de GnP a été analysée en déposant soit la poudre « en masse » dans un porte-échantillon adapté et dont la surface a été aplanie, soit dispersée dans une goutte d'éthanol qui est par la suite évaporée.

Pour les films de PBS et nanocomposites, les analyses en transmission ont été réalisées à 10 °C, 25 °C et 40 °C, grâce à un cryostat Oxford Cryosystems, sur un Oxford Diffraction Gemini A Ultra en utilisant un tube en cuivre ($\lambda = 1.5418$ Å, 40 kV, 40mA) et un filtre en nickel afin d'éliminer la raie $K\beta$. Les diagrammes de diffraction ont été obtenus dans la gamme 2θ entre 5° et 50° par pas de 0,02°. Les échantillons ont été placés sur un support spécial consistant en une double boucle métallique composée de fils de fer diamantés pour aider à maintenir l'échantillon pendant le test.

II.C.4.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau, une évolution structurale ou encore une modification chimique.

Ces analyses nous permettent de déterminer les différentes températures caractéristiques :

- la température de transition vitreuse (T_g), caractérisée par un changement de capacité calorifique.
- la température de fusion (T_m), caractérisée par le maximum d'un pic endothermique.
- la température de cristallisation (T_c), caractérisée par le maximum d'un pic exothermique.

La température de transition vitreuse a été déterminée selon la méthode des tangentes. Les différentes enthalpies ont été calculées grâce à l'intégration de l'aire sous la courbe de chaque pic permettant de déterminer le taux de cristallinité χ_c .

Les analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'une DSC Q100 de la société TA Instruments©. Le cycle thermique effectué pour chaque échantillon est le suivant :

- descente jusqu'aux conditions initiales : de T_{amb} à -70 °C sans contrôle de la vitesse.
- 1^{ère} montée : de -70 °C à 150 °C à 10 °C/min puis une isotherme de 3 min à 150 °C.
- descente : de 150 °C à -70 °C à 10 °C/min puis une isotherme de 1 min à -70 °C.
- 2^{ème} montée : de -70 °C à 150 °C à 10 °C/min.

Le taux de cristallinité des composites, ainsi que celui de la matrice, ont été déterminés à l'aide de la formule suivante :

$$\chi_c = \frac{1}{1 - \phi} \times \frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta H_{fusion}^0} \quad \text{Eq. II.C-3}$$

Avec : ϕ le taux de charges en masse, ΔH_{fusion} l'enthalpie mesurée et ΔH_{fusion}^0 l'enthalpie de fusion d'un échantillon de PBS 100 % cristallin. Par DSC, il est estimé une incertitude de 5 % sur la valeur associée à la détermination de ΔH_{fusion} .

La valeur de ΔH_{fusion}^0 prise pour cette étude est de 200 J/g ^{22,37-39}.

II.C.5 Propriétés mécaniques

II.C.5.1 Test de traction

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des différentes formulations réalisées, des éprouvettes ont été réalisées sur les films avec un emporte-pièce ayant la forme d'éprouvettes de type H3 (forme d'haltère), dont les dimensions sont répertoriées selon les normes NF T51-034, pour une épaisseur de film d'environ 100 μm . Les dimensions sont rappelées sur la Figure II.C-3.

Éprouvette type H3 (en mm)							
<i>L</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>G</i>	<i>R</i>	<i>R'</i>
10	$17 \pm 0,5$	$4 \pm 0,1$	50 ± 2	$8,5 \pm 1$	$8,5 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,3$	$10 \pm 0,3$

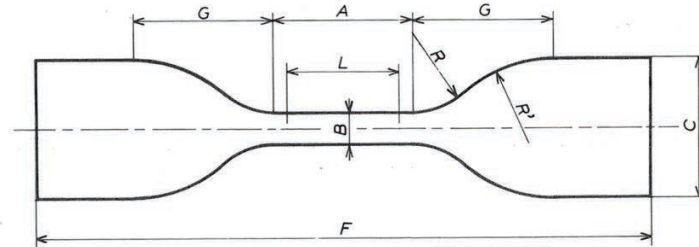


Figure II.C-3 — Dimensions d'une éprouvette de type H3. Expériences de traction uniaxiale sur des films, donc d'épaisseurs variables.

Les analyses ont été réalisées sur un banc de traction uniaxiale Autograph AGS-X équipé d'un capteur de 10 kN de la marque Shimazu©. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ et la température à 25°C .

II.C.5.2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique largement utilisée pour déterminer le comportement viscoélastique des matériaux polymères. Trois informations principales peuvent être extraites de l'essai DMA. Le module de conservation définit la partie élastique de l'énergie stockée (E'), le module de perte représente l'énergie dissipée du polymère (E'') et le facteur d'amortissement $\tan \delta$ (E''/E') donne une information sur les relaxations dans le polymère. Les échantillons ayant la forme d'une poutre, issus d'échantillons d'éprouvettes de traction injectées en forme d'haltère, ont été utilisés (environ exactement $17,5 \text{ mm} \times 4,0 \text{ mm} \times 2,0 \text{ mm}$). Tous les échantillons ont été testés sous atmosphère d'air à une amplitude de déplacement de $20 \mu\text{m}$ entre -90°C et 90°C avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ à 1 Hz sur un *Q800* de *TA Instrument*© en mode flexion (single cantilever).

II.C.6 Propriétés de transport

II.C.6.1 Sorption d'eau

II.C.6.1.a Isotherme de sorption

Les isothermes de sorption d'eau des différents films ont été déterminées à 10 °C, 25 °C et 40 °C en utilisant un Dynamic Vapor Sorption (DVS) Advantage. L'instrument comporte une microbalance permettant de mesurer la variation de masse de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un équilibre, sous température et activité de vapeur d'eau contrôlées. Deux nacelles en aluminium sont accrochées au fléau de la microbalance ; une des nacelles contient l'échantillon à étudier, l'autre reste vide et sert de référence. Chaque échantillon a été préséché lors d'une étape de désorption par exposition à du diazote sec (200 mL/min) jusqu'à l'obtention de la masse sèche à l'équilibre (m_0). Une pression partielle de vapeur (p_{sat}) est ensuite établie dans l'appareil en mélangeant des quantités contrôlées d'azote sec et saturé afin d'obtenir une certaine humidité (ou activité de l'eau). L'activité de l'eau est liée à l'humidité relative d'après la relation suivante :

$$\text{Activité de l'eau } (a_w) = \frac{\text{Humidité relative}}{100} \quad \text{Eq. II.C-4}$$

La masse de l'échantillon (m_t) est suivie en fonction du temps. La masse de l'échantillon à l'équilibre (m_{eq}) est considérée comme atteinte lorsque les changements de masse en fonction du temps (d_m/d_t) sont inférieurs à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant au moins 5 min. Ensuite, la pression de vapeur est augmentée à une activité appropriée jusqu'à 0,9 par pas de 0,1.

La valeur du gain de masse à l'équilibre (G) définie comme :

$$G = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \quad \text{Eq. II.C-5}$$

Le gain de masse peut également être exprimé en concentration avec la formule :

$$c = G \times \frac{\overline{V_{eau}} \times \rho_{pol}}{M_{eau}} \quad \text{Eq. II.C-6}$$

Avec c la concentration, \overline{V}_{eau} le volume molaire de l'eau dans les conditions standards (STP, 1 bar et 25 °C), soit 22 414 cm³.mol⁻¹ pour l'eau, ρ_{pol} la masse volumique du polymère (1,27 g.cm⁻³ pour le PBS à 25 °C) et M_{eau} la masse molaire de l'eau (1 g.mol⁻¹ pour l'eau).

En déterminant le gain de masse pour chaque activité d'eau, il est possible de tracer l'isotherme de sorption de l'eau pour une gamme d'activité, comme il est décrit sur la Figure II.C-4.

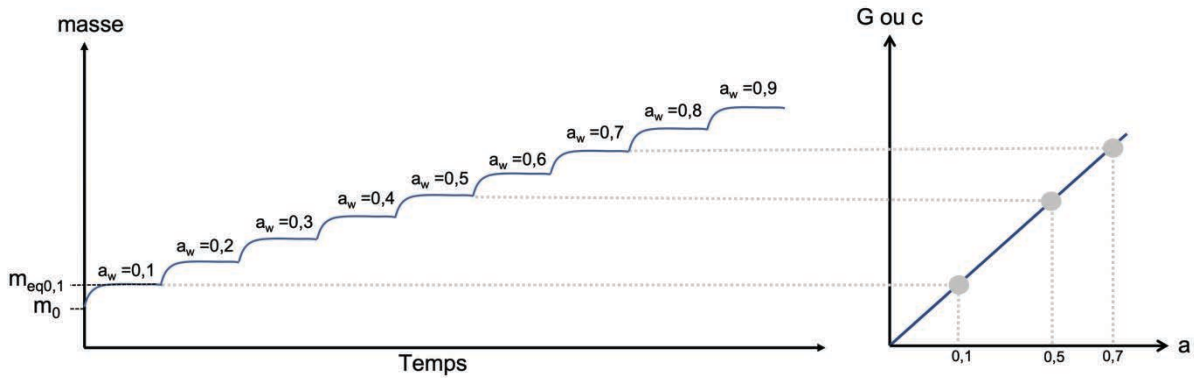


Figure II.C-4 — Schéma de construction d'une isotherme de sorption à partir du gain de masse à l'équilibre.

La forme de l'isotherme apporte des informations quant aux mécanismes de sorption et à l'affinité de l'eau pour le matériau étudié.

Un modèle phénoménologique a été utilisé afin de modéliser les isothermes obtenues. Afin d'évaluer la justesse de la modélisation, le « mean relative percentage deviation modulus » (*MRD*) est utilisé. Le *MRD* est défini comme :

$$MRD (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad \text{Eq. II.C-7}$$

Où m_i est la valeur expérimentale, m_{pi} est la valeur modélisée et N est le nombre de valeurs expérimentales. Une valeur de *MRD* < 10 % indique une bonne modélisation des valeurs expérimentales

188

La cinétique de sorption a également été estimée pour chaque activité de l'eau à partir de ces données.

II.C.6.1.b Cinétique de sorption et calcul du coefficient de diffusion D :

Afin d'analyser la cinétique de diffusion de l'eau dans le polymère, il est utile et nécessaire de « normaliser » les données pour chaque activité. En ce sens, il faut donc pour chaque activité débiter à un temps de 0 s et une masse de 0 mg. Un exemple est représenté sur l'exemple de la Figure II.C-5.

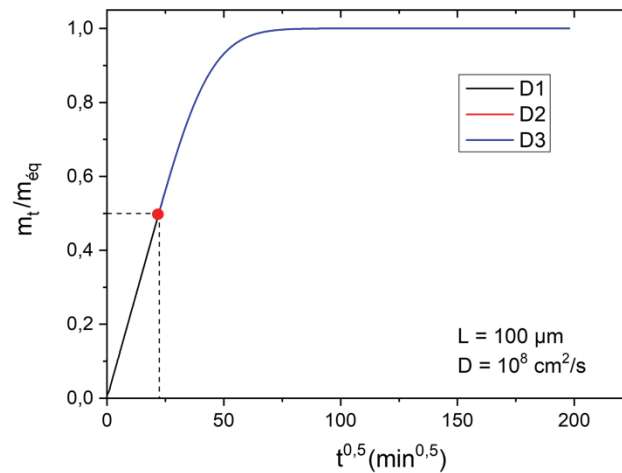


Figure II.C-5 — Exemple de représentation de l'intégration de la loi de Fick pour $e = 100 \mu\text{m}$ et $D = 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$.

t est le temps normalisé pour que l'expérience sur chaque activité de l'eau commence à $t = 0 \text{ s}$, m_t est la masse normalisée à un temps t pour chaque activité d'eau et m_{eq} est la masse normalisée à l'équilibre pour que le début de l'expérience soit à $t = 0 \text{ s}$ et $m = 0 \text{ mg}$ pour chaque activité d'eau,

Préalablement au calcul du coefficient de diffusion, il est important de confirmer le comportement Fickien du processus de diffusion des molécules d'eau dans le matériau. Pour cela, une équation empirique peut être utilisée indépendamment sur chaque activité de l'eau ¹⁸⁹ :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = kt^n \quad \text{Eq. II.C-8}$$

k est une constante et n est une valeur indiquant le type de mécanisme de diffusion. Trois cas peuvent être considérés pour la valeur n :

- le premier cas, $n = 0,5$, correspondant à un comportement Fickien, la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible que la vitesse de relaxation.
- le second cas, $n = 1$, la diffusion est très rapide, contrairement à la vitesse de relaxation.
- le troisième cas, $0,5 < n < 1$ correspond à une diffusion anormale.

De ce fait, en confirmant que $n = 0,5$, il est alors possible de calculer un coefficient de diffusion à partir des lois de Fick.

L'intégration de la seconde loi de Fick donne le rapport des masses de soluté sorbé au temps t et à l'équilibre, respectivement notées m_t et $m_{\acute{e}q}$:

$$\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right) \quad \text{Eq. II.C-9}$$

Avec e l'épaisseur du film (cm) et D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

En faisant un changement de variable entre t_{norm} et \sqrt{t} , le comportement aux temps courts peut être déterminé pour des valeurs de $m_t/m_{\acute{e}q} \leq 0,5$, selon l'équation qui devient :

$$\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} = 4 \left(\frac{\sqrt{D \cdot t}}{e} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{n \cdot e}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad \text{Eq. II.C-10}$$

Aux temps courts, la somme de l'Eq. II.C-10 va tendre vers 0 et de ce fait le coefficient de diffusion D_1 peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D_1 \times t}{\pi}} = a \times \sqrt{t} \quad \text{Eq. II.C-11}$$

Le coefficient directeur a de la droite $m_t/m_{\acute{e}q} = f(\sqrt{t})$ donne accès au coefficient de diffusion pour les temps courts D_1 (trait noir sur la Figure II.C-5) :

$$D_1 = a^2 \times \frac{\pi \times e^2}{16} \quad \text{Eq. II.C-12}$$

Au temps de demi-sorption $t_{norm (1/2)}$ qui correspond à $m_t/m_{\acute{e}q} = 0,5$, il est possible de calculer le coefficient de diffusion D_2 , appelé coefficient de diffusion de deuxième demi-sorption (point rouge sur la Figure II.C-5) :

$$D_2 = 0,04909 \times \frac{e^2}{t_{(1/2)}} \quad \text{Eq. II.C-13}$$

Enfin pour les temps longs, lorsque $m_t/m_{\text{éq}} \geq 0,5$, un troisième coefficient D_3 peut être calculé en approximant l'Eq. II.C-10 et en ne considérant que le premier terme de la somme :

$$\frac{m_t}{m_{\text{éq}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot D_3 \cdot t}{e^2}\right) \quad \text{Eq. II.C-14}$$

En appliquant un logarithme népérien à cette équation, celle-ci devient :

$$\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{\text{éq}}}\right) = \ln \frac{8}{\pi^2} - \left(\frac{\pi^2 \cdot D_3 \cdot t}{e^2}\right) = \text{cste} - \text{pente} \cdot t \quad \text{Eq. II.C-15}$$

En traçant $\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{\text{éq}}}\right) = f(t)$, le coefficient D_3 peut être calculé par l'Eq. II.C-16 (équivalent du coefficient de diffusion de la partie de courbe en trait bleu sur la Figure II.C-5) :

$$D_3 = \frac{e^2}{\pi^2} \cdot a \quad \text{Eq. II.C-16}$$

Tout écart entre D_1 , D_2 et D_3 peut être interprété comme une variation du coefficient de diffusion avec le taux de sorption et/ou une hétérogénéité du matériau, ainsi qu'une variation non négligeable du gonflement au cours de la sorption ¹⁹⁰.

II.C.7 Mesures de perméabilité à l'eau et au dioxygène

Quelle que soit l'espèce perméante, les mesures de perméabilité permettent de quantifier le flux d'espèces perméantes à travers un matériau.

Dans cette étude, le matériau sera un film de PBS ou de nanocomposite PBS/GnP et les espèces perméantes étudiées seront l'eau et le dioxygène.

II.C.7.1 Perméabilité à l'eau

L'appareillage utilisé pour effectuer les analyses est le Permatran W 3/33 de la société Mocon®. Il est équipé d'un capteur infrarouge préalablement calibré à l'aide de films références de PET. Les mesures ont été réalisées à des températures de 10 °C, 25 °C et 40 °C. L'appareil comporte deux cellules de test, ce qui permet de caractériser deux échantillons à la fois. Chaque cellule est séparée en deux

compartiments par le film à analyser. En amont du film, le compartiment est balayé par de la vapeur d'eau à une pression donnée (qui permet d'imposer une humidité relative). En aval, le compartiment est balayé par du diazote sec qui va jouer le rôle de gaz vecteur et acheminer les molécules d'eau perméantes à travers le film vers le détecteur.

Enfin, en connaissant l'épaisseur de l'échantillon ainsi que le flux d'eau à l'état stationnaire (J_{st}), il est possible de déterminer le coefficient de perméabilité P à partir de la formule suivante :

$$P = \frac{J_{st} \times e}{\Delta p} \quad \text{Eq. II.C-17}$$

Avec e (cm) l'épaisseur du film, Δp la variation de pression entre les compartiments aval et amont (en cm_{Hg}), et J_{st} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) le flux à l'état stationnaire.

Le plus souvent, P est exprimé en Barrer ($1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3 \times \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cm}_{\text{Hg}}}$).

II.C.7.2 Perméabilité au dioxygène

L'appareillage utilisé pour réaliser les analyses est le Ox-Tran 2/21 de la société Mocon©. Il est équipé d'un détecteur coulométrique. Cet appareil permet de mesurer de faibles flux de dioxygène. Il est possible de faire des mesures à l'état anhydre et à l'état hydraté. Les mesures ont été faites à des températures de 10 °C, 25 °C et 40 °C.

Cet appareil comporte deux cellules de test. Chaque cellule de mesure est séparée en deux compartiments par le film à tester. Le premier compartiment en amont du film accueille le gaz test au moment de la mesure, en l'occurrence le dioxygène. Le compartiment en aval est lui balayé par de l'azote contenant de l'hydrogène (98 / 2), qui joue le rôle de vecteur jusqu'au détecteur.

Le détecteur fonctionne par oxydoréduction (détection coulométrique). Dans un premier temps, l'échantillon est conditionné sous balayage d'azote pour enlever toute trace de dioxygène. On procède ensuite « au zéro » qui consiste à mesurer les traces de dioxygène résiduel dans la cellule. Pour effectuer la mesure à proprement parler, le dioxygène balaye la face amont du film alors que la face aval est toujours soumise au balayage d'azote. Les molécules de dioxygène vont diffuser à travers le film et être convoyées jusqu'au capteur. Lorsque le flux de dioxygène est stationnaire, on peut accéder au coefficient de perméabilité P de l'échantillon suivant la même équation que celle décrite dans la partie précédente (II.C.7.1).

II.D Conclusion

Ce chapitre Matériaux et Méthodes a permis de présenter dans un premier temps les matériaux utilisés lors de cette étude, ainsi que le référencement des données des fabricants concernant ces derniers.

Par la suite, une description de la mise en œuvre des films de PBS et PBS/GnP par voie fondu sera détaillée.

La caractérisation des matériaux étant une partie majeure de cette étude, toutes les mesures, méthodologies et techniques de caractérisation ont également été présentées. Ces caractérisations permettront de décrire les matériaux obtenus d'un point de vue structural, morphologique, thermique, mécanique et enfin vis-à-vis des propriétés de transport.

Les chapitres suivants vont désormais se focaliser sur les résultats expérimentaux relatifs à l'étude du PBS et des nanocomposites PBS/GnP. Ces résultats permettront de discuter de la morphologie, de la structure, ainsi que diverses propriétés des matériaux, telles que les propriétés thermiques, mécaniques, mais principalement les propriétés de transport qui sont au cœur de l'étude.

Chapitre III

Caractérisation du polybutylène succinate (PBS) et des nanoplaquettes de graphène (GnP)

Sommaire

Chapitre III	Caractérisation du polybutylène succinate (PBS) et des nanoplaquettes de graphène (GnP)	121
III.A	Introduction	123
III.B	Caractérisation du polybutylène succinate (PBS)	123
III.B.1	Propriétés de dégradation thermique	124
III.B.2	Structure et Morphologie du PBS	125
III.B.2.1	Structure chimique du PBS	126
III.B.2.2	Mobilité de la phase amorphe	126
III.B.2.3	Phase cristalline du PBS	129
III.B.3	Propriétés mécaniques du PBS	133
III.B.4	Propriétés de transport d'eau et dioxygène dans le PBS	134
III.B.4.1	Sorption d'eau dans le PBS	134
III.B.4.1.a	Isotherme de sorption du PBS à 25 °C	134
III.B.4.1.b	Modélisation avec le modèle de Guggenheim, Anderson et De Boer de l'isotherme de sorption du PBS	136
III.B.4.2	Diffusion de l'eau dans le PBS	140
III.B.4.3	Perméabilité à l'eau et au dioxygène du PBS	143
III.B.4.3.a	Perméabilité à l'eau	143
III.B.4.3.b	Perméabilité au dioxygène	146
III.C	Caractérisation des nanoplaquettes de graphène (GnP)	148
III.C.1	Structure et morphologie des GnP	148
III.C.1.1	Morphologie de la poudre de GnP	148
III.C.1.2	Structure des GnP	149
III.C.2	Stabilité thermique des GnP	152
III.D	Conclusion	153

III.A Introduction

Ce premier chapitre expérimental est dédié à la description des propriétés de la matrice PBS et des charges.

Dans la première partie, l'étude se focalisera sur l'analyse de la morphologie, de la microstructure et des propriétés du PBS à 25 °C (propriétés thermomécaniques, de sorption de vapeur d'eau et de transport de gaz à l'état anhydre et à différents états d'hydratation). Les caractéristiques initiales de la matrice PBS seront étudiées afin de pouvoir les comparer à celles des matériaux composites dans le chapitre.

Dans la seconde partie du chapitre, les propriétés structurales, ainsi que la stabilité thermique de la charge GnP sous forme de poudre seront présentées.

III.B Caractérisation du polybutylène succinate (PBS)

La caractérisation de la matrice polybutylène succinate (PBS) est un élément important pour la compréhension des relations structure – morphologie – propriétés de transport. De plus, les caractéristiques initiales de la matrice permettront de les comparer par la suite à celles des matériaux composites.

Pour rappel, le PBS est un polyester aliphatique de formule brute $(C_8H_{12}O_4)_n$, dont le motif de répétition est rappelé ci-dessous (Figure III.B-1).

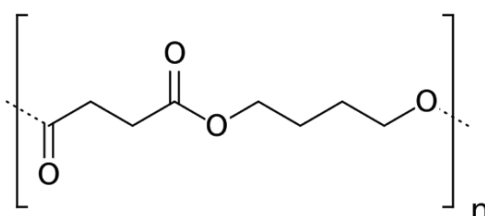


Figure III.B-1 — Motif de répétition du PBS.

Bon nombre de propriétés des matériaux polymères sont dépendantes de la longueur des chaînes qui les composent et il est donc important de présenter ces données pour le PBS, avant de discuter des propriétés de ce dernier.

Les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n , en masse \overline{M}_w et la dispersité \mathcal{D} ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les valeurs obtenues sont listées dans le Tableau III.B-1

Tableau III.B-1 — Valeurs des masses molaires en nombre (\overline{M}_n), en masse (\overline{M}_w) et indice de polydispersité (\mathcal{D}) du PBS.

	\overline{M}_n ($\times 10^4$) (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_w ($\times 10^4$) (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}
PBS	6,79 ± 0,23	14,61 ± 0,18	2,15 ± 0,08

Après un an (durée d'analyse sur les films), aucune diminution significative des masses molaires en nombre et masse, ni de la dispersité n'a été relevée. Cet effet éventuel peut donc être négligé lors de l'interprétation des résultats.

III.B.1 Propriétés de dégradation thermique

Les courbes de perte de masse sous atmosphère d'air et d'azote pour le PBS sont présentées sur la Figure III.B-2.

Les courbes se superposent pour les deux atmosphères jusqu'à une valeur d'environ 440 °C. Quel que soit le gaz vecteur, le PBS ne subit aucune perte de masse pour une température inférieure à 300 °C. De ce fait, les étapes de mise en œuvre et caractérisations seront effectuées à des températures inférieures à 300 °C afin d'éviter des pertes de masse dues à la dégradation thermique de ce dernier.

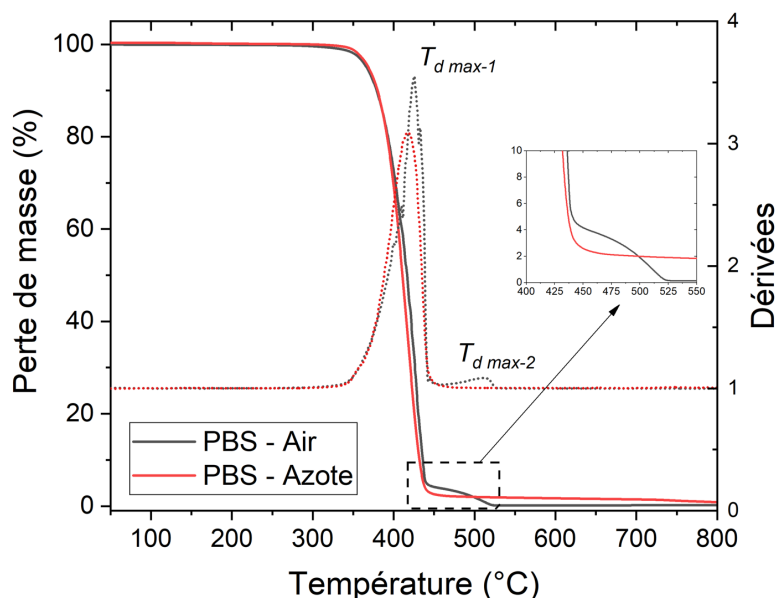


Figure III.B-2 — Évolution des pertes de masse et des dérivées en fonction de la température pour le PBS sous air et sous azote.

En atmosphère inerte (azote), seule la perte de masse associée à la dégradation des chaînes de PBS est observée. En atmosphère oxydante (air), deux étapes de perte de masse sont observées ; la première à environ 360 °C et la seconde à environ 450 °C. Makhatha *et al.* et Freyermouth ont obtenu des résultats similaires ^{16,29}. Ils ont attribué la première perte de masse à la décomposition des chaînes de hautes masses molaires en fragments de chaînes plus petits et plus volatils via des « coupures de bouts de chaînes ». La seconde perte de masse est attribuée à la dégradation par une oxydation thermique des chaînes résultantes de PBS, provoquée par la présence de dioxygène.

La stabilité thermique du PBS a été évaluée par la détermination des températures de perte de masse à 5 % ($T_{d5\%}$), 50 % de perte de masse ($T_{d50\%}$), 90 % de perte de masse ($T_{d90\%}$) et au maximum de la première perte de masse ($T_{d\ max-1}$) et au maximum de la deuxième perte de masse ($T_{d\ max-2}$). Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau III.B-2.

Tableau III.B-2 — Températures de dégradation thermique du PBS sous air et sous azote.

	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	$T_{d90\%}$ (°C)	$T_{d\ max-1}$ (°C)	$T_{d\ max-2}$ (°C)
Air	367 ± 2	415 ± 2	435 ± 2	426 ± 2	511 ± 2
Azote	369 ± 2	411 ± 2	432 ± 2	417 ± 2	/

Les valeurs issues du Tableau III.B-2 pour l'air et l'azote sont très similaires pour $T_{d5\%}$, $T_{d50\%}$, $T_{d90\%}$ et $T_{d\ max-1}$. Ces résultats montrent que jusque au moins 90 % de la dégradation, les deux gaz donnent des résultats similaires et ce n'est donc que dans les derniers pourcentages de perte de masse que la dégradation thermique du PBS est plus poussée en présence de dioxygène.

Afin de s'approcher des conditions réelles de mise en œuvre et de stockage des films, il a été décidé de concentrer l'étude sur la dégradation thermique du PBS uniquement en milieu oxydant.

III.B.2 Structure et Morphologie du PBS

Afin de caractériser la structure chimique, la microstructure et la morphologie de la matrice, différentes techniques ont été utilisées telles que la spectroscopie Infra-rouge, la calorimétrie différentielle à balayage, la diffraction des rayons X aux grands angles et les microscopies électroniques à balayage et transmission. Les résultats de ces analyses sont reportés dans les paragraphes qui suivent.

III.B.2.1 Structure chimique du PBS

La structure chimique du PBS a été étudiée par spectroscopie IR à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR). Le spectre FTIR-ATR du PBS est présenté dans la Figure III.B-3.

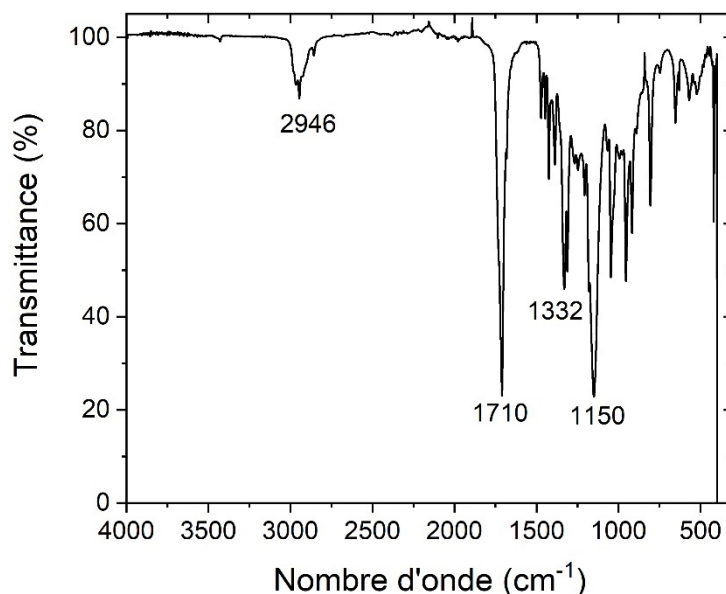


Figure III.B-3 — Spectre FTIR en mode ATR du PBS.

La structure chimique du PBS est confirmée par la présence de bandes caractéristiques telles que l'élongation des liaisons C-H à 2946 cm⁻¹, l'élongation des liaisons carbonyles C=O à 1710 cm⁻¹, l'élongation des liaisons -C-O- à 1332 cm⁻¹ et l'élongation des liaisons C-O-C à 1150 cm⁻¹. Des résultats similaires ont été obtenus par Pallathadka *et al.* et Abderrahim *et al.* ^{38,191}.

III.B.2.2 Mobilité de la phase amorphe

La mobilité des chaînes de la phase amorphe a été évaluée par deux techniques, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA).

La valeur de la température de transition vitreuse (T_g) du PBS a été déterminée par la méthode des tangentes. Les thermogrammes de 1^{ère} et 2^{ème} montées sont présentés sur la Figure III.B-4. La valeur de T_g obtenue pour le PBS est de -35 ± 1 °C. Cette valeur est en accord avec celles listées dans la littérature, dont celle de Bhatia *et al.* qui ont déterminé une valeur de T_g de -34 °C ¹⁹². Cette valeur est également obtenue lors de la deuxième montée en température (en prenant en compte l'incertitude liée à une mesure par DSC).

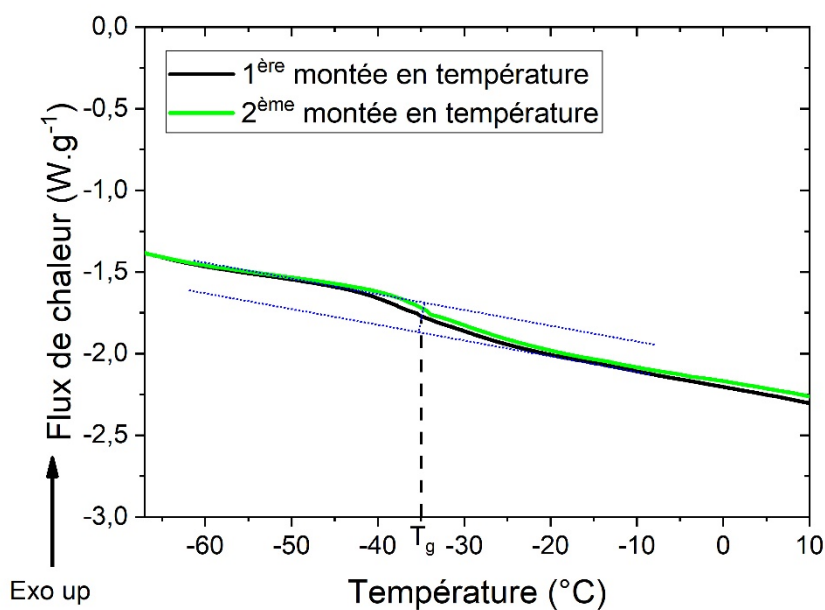


Figure III.B-4 — Thermogrammes de la première et deuxième montées en température du PBS entre -65 et 10 °C pour le PBS. La vitesse de chauffe est de 10 °C.min⁻¹.

L'analyse dynamique mécanique (DMA) permet de mesurer la réponse d'un matériau à une déformation oscillatoire en fonction de la température. La Figure III.B-5 montre l'évolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour la première et deuxième montées en température, pour le PBS à 1 Hz.

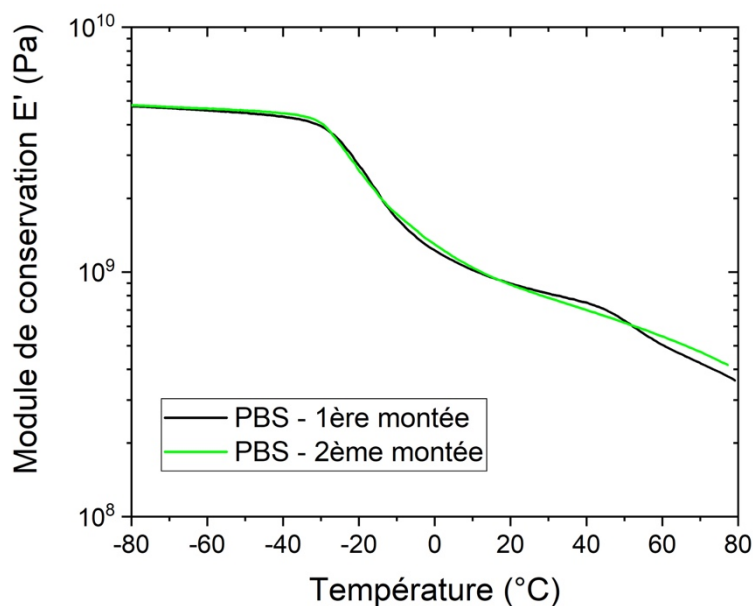


Figure III.B-5 — Évolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour la première, deuxième montées en température pour le PBS, à 1 Hz. La vitesse de chauffe est de 2 °C.min⁻¹.

Sur la première montée, à basse température ($T < -40$ °C), le PBS est dans un état vitreux et son module E' a une valeur de 4,8 GPa (à -80 °C). À la fin du plateau de l'état vitreux, une forte diminution de E' est observée, révélant la zone de la relaxation α , débutant aux alentours de -30 °C. Cette relaxation α est communément définie et assimilée comme la signature de la température de transition vitreuse pour un polymère thermoplastique. La forte diminution a été suivie par un état caoutchoutique décrit par une lente diminution linéaire de E' . À 25 °C, la valeur du module E' est de 0,85 GPa pour une fréquence de 1 Hz.

Sur la Figure III.B-5, la comparaison entre la première et deuxième montée de l'évolution du module de conservation E' est très similaire puisque les courbes se superposent à l'exception de l'épaulement autour de 40 °C. En effet, cet épaulement autour de 40 °C est observé seulement sur la première montée en température et disparaît lors de la seconde montée, indiquant une origine due à l'historique thermique du PBS. Son origine sera discutée plus amplement à l'aide d'analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La Figure III.B-6 présente l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour la première et deuxième montées en température pour le PBS à 1 Hz. Usuellement, le maximum du pic de $\tan \delta$ est utilisé pour la détermination de la température de relaxation α . Le maximum du pic est observé à une température de -16 °C, valeur similaire à celle rapportée par Yue *et al.*²³ qui ont obtenu une valeur de -17 °C pour une fréquence de 1 Hz.

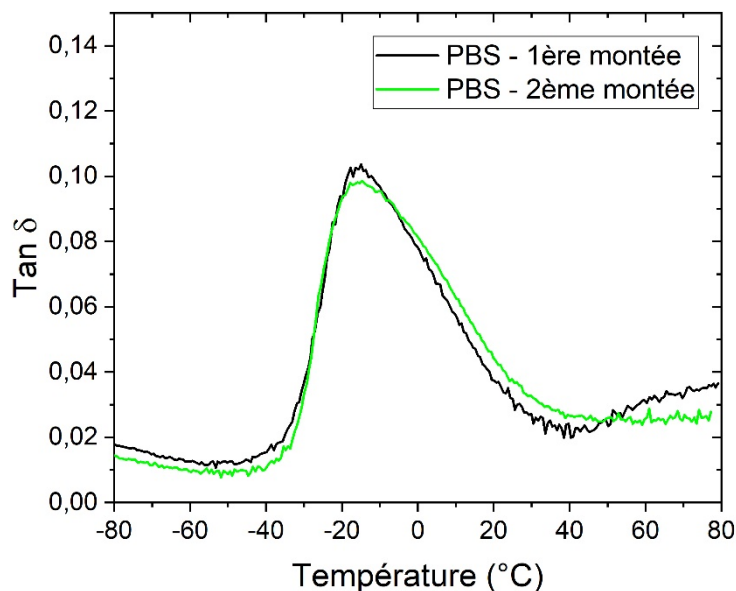


Figure III.B-6 — Évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour la première, deuxième montées en température pour le PBS à 1 Hz. La vitesse de chauffe est de 2 °C.min⁻¹.

III.B.2.3 Phase cristalline du PBS

La structure cristalline du PBS a tout d'abord été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les thermogrammes obtenus lors de la première et deuxième montées en température ainsi que le thermogramme obtenu lors du refroidissement sont présentés dans la Figure III.B-7. Par souci de clarté, les différents thermogrammes ont été décalés sur l'axe Y.

Le thermogramme du premier cycle de chauffe de la matrice de PBS présente trois pics endothermiques, nommés I, II et III, de la plus basse à la plus haute température. Le premier pic de fusion (T_{m1}) est à 35 °C. Makhatha *et al.*²⁹ ont montré que ce premier endotherme (T_{m1}) est présent lorsque la cristallisation est réalisée dans des conditions isothermes. Wang *et al.* et Yasuniwa *et al.* ont également montré que cet endotherme semble apparaître à la température à laquelle le film a cristallisé de façon isotherme^{32,33}. Deux hypothèses ont été présentées dans le chapitre bibliographique. Une hypothèse présente dans la littérature, discutée dans la partie I.B.4.2 du Chapitre I à partir de la page 25, montre que cet endotherme peut être associé à la présence de la fraction amorphe rigide (RAF), comme l'ont montré Ezzeddine *et al.* et Wang *et al.*^{33,34}.

Une autre hypothèse est que cet endotherme pourrait être dû à l'histoire thermique du film. Il pourrait être expliqué par un processus de « recuit » se produisant à température ambiante pendant le stockage du film et correspondrait donc à la fusion de cristaux imparfaits de faible stabilité thermique⁴². Cette hypothèse est étayée par la disparition de ce pic de fusion lors de la seconde montée en température.

Pour la suite de ce manuscrit et notamment pour le Chapitre V, nous allons privilégier cette deuxième hypothèse et considérer cet endotherme comme la fusion de cristaux imparfaits provenant du « recuit » à température ambiante. En effet, les données de la littérature, ainsi que la disparition de l'endotherme lors de la deuxième montée, nous laissent penser que cette hypothèse est à privilégier dans notre cas. Ceci n'exclut néanmoins pas la potentielle présence de RAF dans les matériaux qui pourrait être évaluée à l'aide d'autres techniques expérimentales.

Cet endotherme peut également être associé à l'épaulement vu en première montée en température lors de l'expérience de DMA et pourrait donc avoir la même origine.

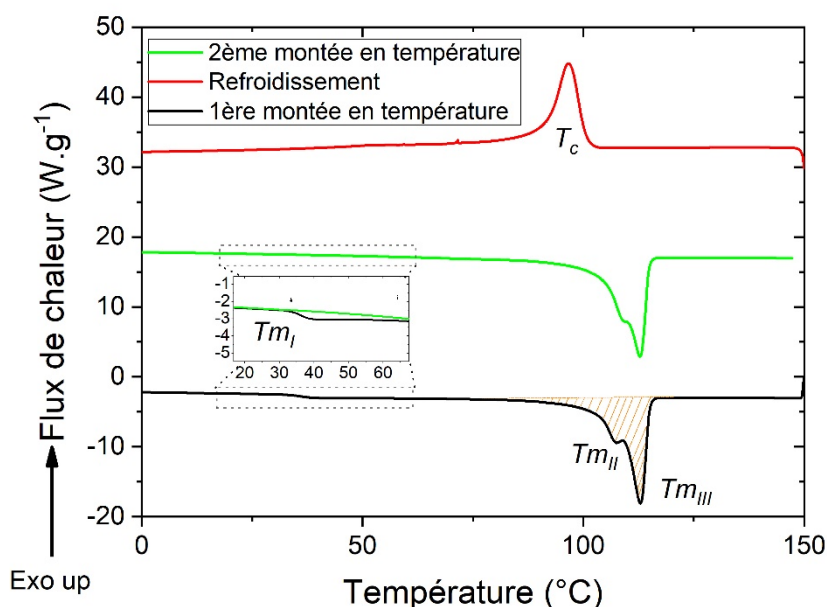


Figure III.B-7 — Thermogrammes DSC de la première et deuxième montées en température et refroidissement du PBS à 10 °C/min. Thermogrammes décalés sur l'axe Y.

Le phénomène des doubles pics endothermiques, T_{mII} et T_{mIII} , apparaissant à des températures de 106 °C et 112 °C respectivement, a été largement discuté dans la littérature. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le comportement de fusions multiples des polymères semi-cristallins thermoplastiques, dont le plus répandu est le modèle de « fusion, recristallisation et fusion »^{28,29,31}. Selon ce modèle, la première étape correspond à la fusion (T_{mI}) et à la recristallisation des cristallites de plus faible stabilité thermique. Yoo *et al.* expliquent que ce premier pic de fusion (T_{mII}) est dû à la présence de lamelles cristallines métastables qui vont subir une recristallisation en lamelles plus épaisses, plus stables thermodynamiquement (diminution du potentiel chimique du système)¹⁹³. La deuxième étape correspond à la fusion des cristallites de plus grande stabilité thermique (T_{mIII}) déjà présents, plus ceux obtenus lors de la recristallisation précédente.

Les différentes valeurs des températures de fusion (T_{mI} , T_{mII} et T_{mIII}) et de cristallisation (T_c), ainsi que le taux de cristallinité (χ_{c-DSC}) calculés lors la première et deuxième montées en température, du PBS sont listés dans le Tableau III.B-3.

Tableau III.B-3— Valeurs de T_g , T_c , T_m (I, II, III), largeur totale à mi-hauteur maximale du pic de cristallisation ($FWHM$), T_{onset} , ΔT et χ_c du PBS (déterminés par DSC).

		1 ^{ère} montée	2 ^{ème} montée
1 ^{ère} montée	T_{m_I} ($^{\circ}C$)	35 ± 1	/
	$T_{m_{II}}$ ($^{\circ}C$)	106 ± 1	108 ± 2
	$T_{m_{III}}$ ($^{\circ}C$)	113 ± 1	113 ± 1
	χ_{c-DSC} (%)	38 ± 2	36 ± 2

À cause de la présence du double pic de fusion du PBS, la détermination du taux de cristallinité s'est faite en mesurant l'aire sous la courbe (ΔH_{fusion}) entre 80 °C et la fin du deuxième pic de fusion. Ceci est montré sur la Figure III.B-7 par les hachures en orange.

Les valeurs entre les première et deuxième montées en température sont très similaires, ce qui indique que le refroidissement des échantillons en sortie de presse s'apparente à celui d'une vitesse de minimum 10 °C.min⁻¹ et une certaine stabilité thermique des échantillons.

Le taux de cristallinité (χ_{c-DSC}) déterminé par DSC est de 38 ± 2 %. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs rapportées par Wang *et al.* et Pallathadka *et al.* ^{37,38} qui sont respectivement 46 % et 40 % ^{37,38}.

Le Tableau III.B-4 récapitule les différentes valeurs de température de cristallisation (T_c), température de début de cristallisation (T_{onset}), degré de surfusion (ΔT) et largeur totale à mi-hauteur du pic de cristallisation ($FWHM$) du PBS.

Ces valeurs seront commentées plus amplement dans le prochain chapitre lors de l'ajout de charges GnP dans la matrice PBS.

Tableau III.B-4— Valeurs de T_g , T_c , T_m (I, II, III), largeur totale à mi-hauteur maximale du pic de cristallisation ($FWHM$), T_{onset} , ΔT et χ_c du PBS (déterminés par DSC).

		PBS
Refroidissement	T_c ($^{\circ}C$)	97 ± 1
	T_{onset} ($^{\circ}C$)	104 ± 1
	$FWHM$ ($^{\circ}C$)	5 ± 1
	ΔT ($^{\circ}C$)	7 ± 1

La température du maximum du pic de cristallisation du PBS est à 97 °C.

T_{onset} , correspondant à la température de début de cristallisation, est déterminée à 104 °C pour le PBS.

Le degré de surfusion (ΔT) correspondant à la différence entre la température de début de cristallisation et la température du maximum du pic de cristallisation ($= T_{onset} - T_c$), donne une indication sur la vitesse de cristallisation. Dans notre cas, ΔT est égal à 7 °C.

La largeur totale à mi-hauteur du pic de cristallisation ($FWHM$) est de 5 °C pour le PBS et est considérée comme une indication de la distribution de taille des sphérolites. Ainsi, les plus petites valeurs de $FWHM$ démontrent une distribution de taille plus étroite ^{194,195}. Ces trois paramètres seront par la suite comparés à ceux obtenus pour les nanocomposites PBS/GnP dans le chapitre suivant afin d'évaluer l'influence de la présence des charges sur la cristallisation du PBS.

Des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles WAXS ont été réalisées à 25 °C dans le but d'obtenir des informations sur la nature des phases cristallines présentes dans le PBS.

Le diffractogramme WAXS du PBS est présenté dans la Figure III.B-8. Le diffractogramme présente quatre pics de diffraction positionnés à des valeurs de 2θ de 19,6°, 21,9°, 22,7° et 29,0° (anode Cu à $\lambda = 0,15418$ nm) correspondant respectivement aux plans (020), (021), (110) et (111) ¹⁹⁶. Ces pics ont été attribués dans la littérature à la forme cristalline α ¹⁹⁶.

Une procédure de déconvolution a été réalisée sur le diffractogramme WAXS en fonction de la position des différents pics définis précédemment et du halo amorphe en utilisant le logiciel Fityk ⁴⁰. Cette analyse est permise car l'échantillon a été considéré comme isotrope et sans orientation cristalline.

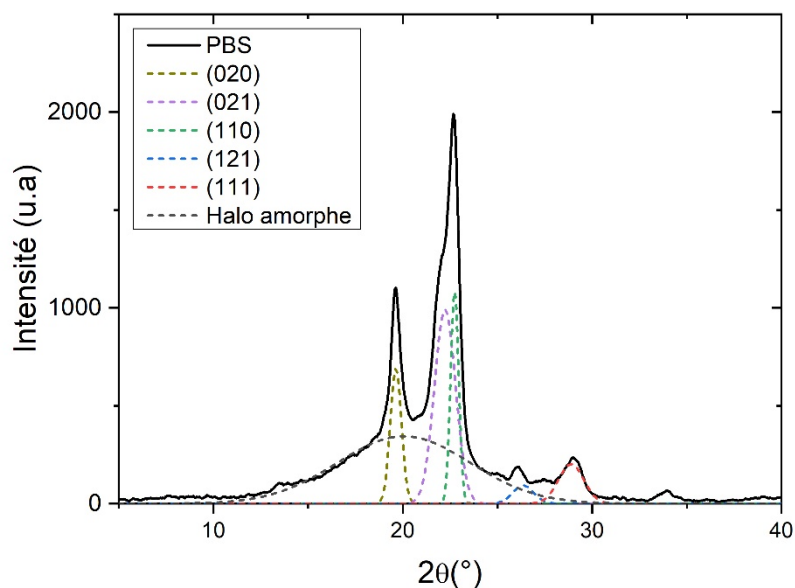


Figure III.B-8 — Diffractogramme expérimental WAXS et déconvolution des pics de diffraction du PBS (Anode Cu à $\lambda = 0,15418$ nm).

Le résultat de la déconvolution est présenté par des pointillés sur la Figure III.B-8.

En considérant l'aire sous la courbe du halo amorphe et l'aire sous la courbe des pics de diffraction de la phase cristalline, le taux de cristallinité (χ_{c-WAXS}) a été calculé à partir de la relation suivante.

$$\chi_{c-WAXS} = \frac{\sum A_{cristallin}}{\sum A_{cristallin} + A_{amorphe}} \quad \text{Eq. III.B-1}$$

Une valeur de 49 % est obtenue. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par Phua *et al.* qui ont également obtenu la même valeur ¹⁹⁷.

La différence de taux de cristallinité obtenue par WAXS et DSC peut être expliquée par l'incertitude liée à la position du halo amorphe lors de la déconvolution. De ce fait, la valeur de cristallinité utilisée par la suite sera celle déterminée par DSC, soit 38 %.

Les caractéristiques structurales de la phase cristalline du PBS ont donc été détaillées à l'aide de deux techniques expérimentales (WAXS et DSC). Cependant, l'étude de la phase cristalline seule ne suffit pas pour la compréhension des relations structure – morphologies – propriétés de transport. En effet, la mobilité de la phase amorphe doit également être considérée.

III.B.3 Propriétés mécaniques du PBS

La courbe de contrainte-déformation est présentée sur la Figure III.B-9 et les valeurs du module d'Young, de la contrainte et de la déformation à la rupture, moyennées sur 10 échantillons (films), sont listées dans le Tableau III.B-5.

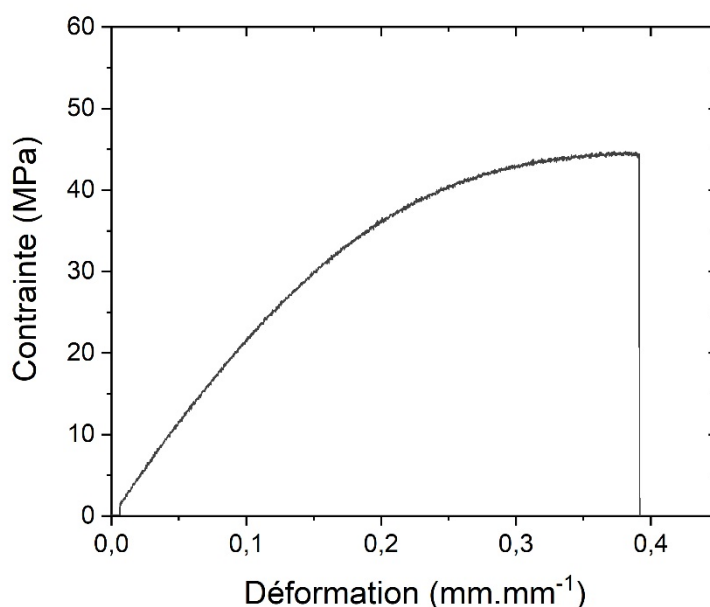


Figure III.B-9 — Courbes de contrainte - déformation en traction pour un film de PBS. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 10 mm.min⁻¹.

Tableau III.B-5 — Valeurs du module d'Young, de la déformation et de l'allongement à la rupture pour les films de PBS.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (mm.mm⁻¹)
PBS	230 ± 40	45 ± 7	0,35 ± 0,06

La valeur de module d'Young est du même ordre de grandeur que celles listées dans la littérature par Xu *et al.* et celle de déformation à la rupture est légèrement inférieure à celles présentées par les mêmes auteurs ²¹. En effet, Xu *et al.* ont présenté dans leur revue, une gamme de valeur de 300 à 500 MPa pour le module d'Young et entre 0,82 et 5,6 pour la déformation à la rupture ^{21,47}. La contrainte à la rupture est quant à elle dans le même ordre de grandeur que Xu *et al.* qui ont donné une valeur de 35 MPa ²¹. Néanmoins, de nombreux facteurs peuvent influencer les propriétés mécaniques des thermoplastiques tels que le taux de cristallinité ou encore la longueur des chaînes. En effet, comme présenté dans le Chapitre I dans le Tableau I.B-2 à la page 32, plus la masse molaire des chaînes est faible, plus la déformation à la rupture diminue. De plus, il est possible de créer des défauts lors de la découpe des films lors de la préparation des échantillons, pouvant conduire à une diminution de la déformation à la rupture.

III.B.4 Propriétés de transport d'eau et dioxygène dans le PBS

La structure, la morphologie, les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du PBS ont été présentées, la suite de ce chapitre va s'articuler sur la présentation des propriétés de transport de petites molécules dans le PBS.

III.B.4.1 Sorption d'eau dans le PBS

Les propriétés de sorption de vapeur d'eau de la matrice PBS ont été évaluées par le biais d'une analyse gravimétrique à différentes activités de l'eau. Les isothermes et les cinétiques de sorption obtenues seront analysées selon des modèles phénoménologiques qui permettront d'identifier les mécanismes mis en jeu à l'échelle moléculaire.

III.B.4.1.a Isotherme de sorption du PBS à 25 °C

L'isotherme de sorption de vapeur d'eau du PBS à 25 °C est représentée sur la Figure III.B-10.

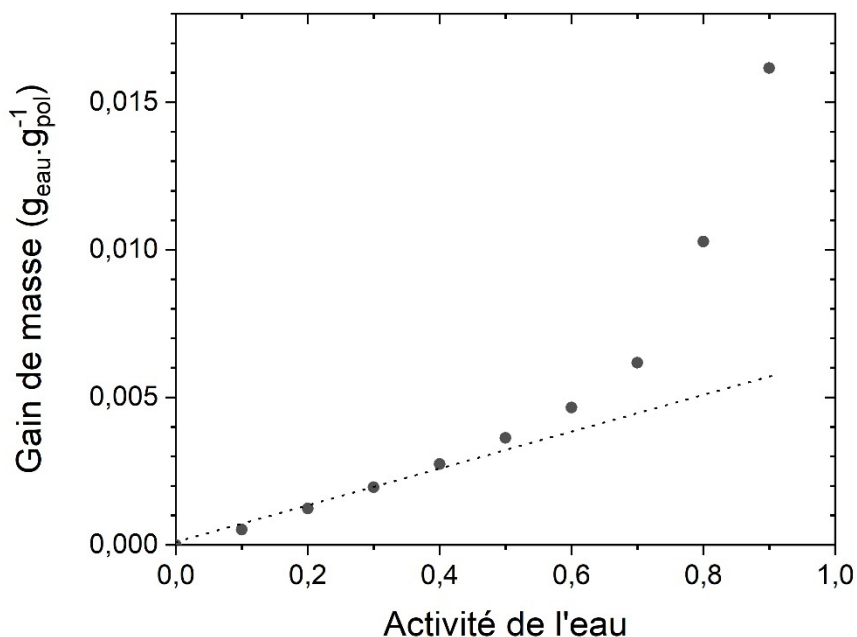


Figure III.B-10 — Isotherme de sorption à $T = 25\text{ °C}$ de la matrice PBS.

L'isotherme du PBS présente une allure de type BET III selon la classification de Brunauer, Emmett, et Teller (BET) ¹⁹⁸. Dans un premier temps, le gain de masse augmente linéairement aux faibles activités, jusqu'à $a_w \leq 0,4$ puis augmente de manière exponentielle aux activités élevées. Dans la première partie de l'isotherme, les interactions entre l'eau et le polymère sont prépondérantes et sont caractérisées par une distribution unitaire aléatoire des molécules d'eau au sein de la matrice. Il s'agit du mode de sorption de type Henry. Dans la seconde partie, les interactions entre les molécules d'eau deviennent prépondérantes. L'augmentation du gain de masse est généralement expliquée par la formation d'agrégats de molécules d'eau ¹⁹⁹.

La valeur de gain de masse obtenue pour la matrice PBS pour une activité de 0,9 est de 1,6 % (pour un taux de cristallinité de $38 \pm 2\%$). Cette valeur est proche de celle obtenue par Charlon *et al.* qui ont trouvé un gain de masse à l'équilibre de 0,9 % pour la même activité et pour un taux de cristallinité de 31 % (recalculé avec une valeur $\Delta H_f^0 = 200\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ afin de comparer avec notre échantillon) ¹⁴⁹. La capacité de sorption d'eau du PBS est également du même ordre de grandeur que celle obtenue pour d'autres polyesters aliphatiques tels que le PLA ^{149,151}, la poly- ϵ -caprolactone (PCL) ²⁰⁰ et polyester aromatique tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) ²⁰¹ qui présentent pour une activité de 0,9 et une température de 25 °C une valeur de gain de masse à l'équilibre respectivement de 1 %, 0,5 % et 0,9 %. Ces valeurs de gain de masse d'eau obtenues pour le PBS mettent en évidence un caractère hydrophobe comparativement à d'autres polymères dits hydrophiles comme l'amidon plastifié ²⁰², le chitosane ¹⁸⁹, ou le polyamide 6 (PA6) ¹³¹, qui présentent pour une activité de 0,9 et une température de 25 °C une valeur de gain de masse à l'équilibre de 50 %, 45 % et 12 % respectivement.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés de transport, notamment à l'échelle moléculaire, une modélisation de l'isotherme de sorption du PBS a été réalisée à l'aide du modèle de GAB.

III.B.4.1.b Modélisation avec le modèle de Guggenheim, Anderson et De Boer de l'isotherme de sorption du PBS

Comme annoncé dans le Chapitre I dans la partie I.E.2.1 à partir de la page 69, il est admis que seule la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin est capable de sorber des molécules d'eau. Afin d'analyser plus en détail les phénomènes mis en jeu, nous avons ramené les quantités d'eau sorbée à la phase amorphe du polymère. Le taux de cristallinité considéré est celui déterminé par analyses DSC et il est de 38 %. Logiquement, la forme de l'isotherme n'est pas modifiée et le gain de masse de la phase amorphe du PBS est présentée sur l'axe Y de gauche de la Figure III.B-11.

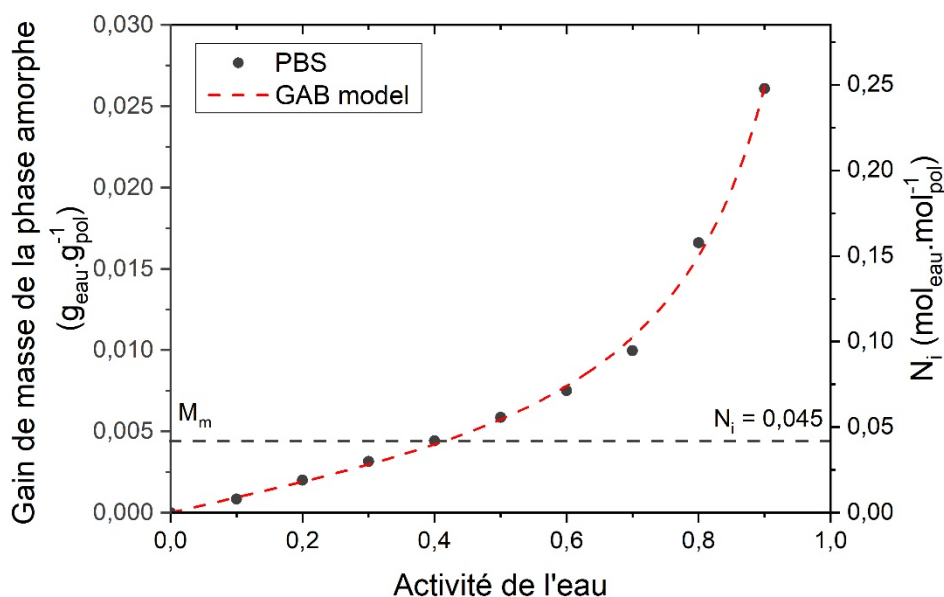


Figure III.B-11 — Gain de masse dans la phase amorphe du PBS modélisé avec le modèle de GAB en fonction de l'activité de l'eau et le nombre moyen de molécules d'eau sorbées par unité amorphe de PBS (N_i) en fonction de l'activité de l'eau.

Afin d'analyser le mécanisme de sorption à l'échelle moléculaire, le nombre moyen de molécules d'eau sorbées par unité de motif de répétition dans la phase amorphe du polymère (N_i), a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$N_i = G_a \frac{M_{pol}}{M_{eau}} \quad \text{Eq. III.B-2}$$

où G_a est le gain de masse à l'équilibre de la phase amorphe du PBS, M_{pol} et M_{eau} sont respectivement la masse molaire du motif de répétition du polymère ($M_{pol} = 172 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le PBS) et la masse molaire de l'eau ($M_{eau} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$). L'évolution de N_i en fonction de l'activité de l'eau est présentée dans la Figure III.B-11 sur l'axe Y de droite.

L'isotherme obtenue présente la même forme que celle présentée sur la Figure III.B-10. De cette représentation, on peut voir que pour une activité de 0,9 ($N_i = 0,25 \text{ mol}_{eau}.\text{mol}^{-1}_{pol}$), il y a en moyenne une molécule d'eau sorbée tous les 4 motifs de répétitions du PBS dans la phase amorphe.

L'isotherme du PBS a été modélisée en utilisant l'équation de GAB, combinée avec la théorie de Zimm et Lundberg. Les valeurs des paramètres de GAB et le « mean relative percentage deviation modulus » (MRD) sont indiquées dans le Tableau III.B-6.

Tableau III.B-6 — Valeurs des paramètres du modèle GAB en considérant l'isotherme de sorption de la partie amorphe du PBS.

	M_m	C_G	K	MRD (%)
PBS	$4,70 \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$2,1 \pm 0,1$	$0,93 \pm 0,02$	5,2

Tout d'abord, l'examen de la valeur de MRD indique que le modèle est adéquat ($MRD < 10 \%$, comme il a été expliqué dans le Chapitre II avec l'Eq. II.C-7 à la page 114) et permet une description de l'isotherme de sorption, comme le montre la courbe théorique tracée sur la Figure III.B-11.

À partir de la valeur M_m ($M_m = 4,70 \times 10^{-3} \text{ g}_{eau}.\text{g}^{-1}_{pol}$) qui correspond à la saturation de la monocouche, le nombre moyen de molécules d'eau sorbées par unité de motif de répétition (N_i) est déduit comme étant égal à 0,045. Cette valeur correspond, en moyenne, à une molécule sorbée toutes les 22 unités de répétitions dans la phase amorphe. Cette saturation de la monocouche se produit pour une activité d'eau de 0,4.

En utilisant la théorie de Zimm et Lundberg, il a été possible de déterminer le nombre de molécules d'eau par agrégat (MCS) à partir des paramètres déduits de l'équation de GAB présentée dans l'Eq. I.E-18 à la page 69 du Chapitre I. À noter que dans le cas présent, seule la phase amorphe est considérée et la masse volumique de la phase amorphe du PBS est prise comme égale à $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le calcul du PBS ²². Le tracé du MCS en fonction de l'activité de l'eau est représenté sur la Figure III.B-12. Les valeurs de MCS sont proches de l'unité à faible activité (en dessous d'une activité de l'eau de 0,4) puis augmentent à des activités plus élevées. Au-delà d'une activité de 0,4, les interactions entre une molécule

d'eau et une autre molécule sorbée deviennent prépondérantes. Ceci conduit à la formation progressive d'agrégats de molécules d'eau. Pour une activité de 0,9, il y a en moyenne 5 molécules d'eau par agrégat. Cette valeur est légèrement supérieure à celles trouvées pour le PA6¹⁴⁸, le chitosane¹⁸⁹ et l'amidon²⁰² qui sont respectivement de 3, 4 et 2 à la même activité d'eau. Cette taille plus élevée de *MCS* pour le PBS par rapport à ces polymères hydrophiles peut être expliquée par une affinité plus faible des molécules d'eau pour le polymère.

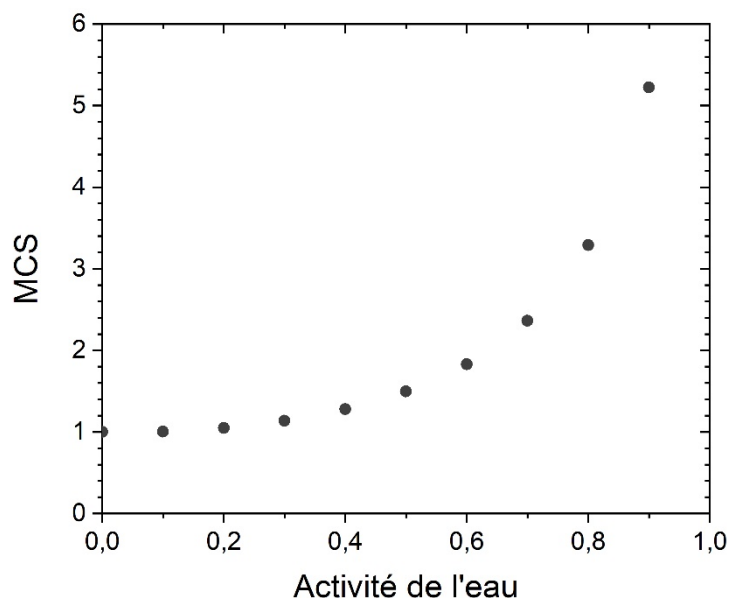


Figure III.B-12 — Évolution de la taille moyenne des clusters en fonction de l'activité de l'eau.

L'évolution du *MCS* en fonction de N_i est présentée dans la Figure III.B-13. La valeur de *MCS* est constante et proche de l'unité jusqu'à une valeur de $N_i = 0,045 \text{ mol}_{\text{eau}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{pol}}$ puis augmente linéairement pour des valeurs de N_i plus importantes. Encore une fois, la première partie ($N_i < 0,045 \text{ mol}_{\text{eau}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{pol}}$) correspond à une distribution individuelle des molécules d'eau sur les sites de sorption du PBS jusqu'à atteindre la saturation de la monocouche. La seconde partie ($N_i > 0,045 \text{ mol}_{\text{eau}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{pol}}$) correspond à la formation d'agrégats d'eau. La taille des agrégats d'eau est proportionnelle à la quantité de molécules d'eau sorbées.

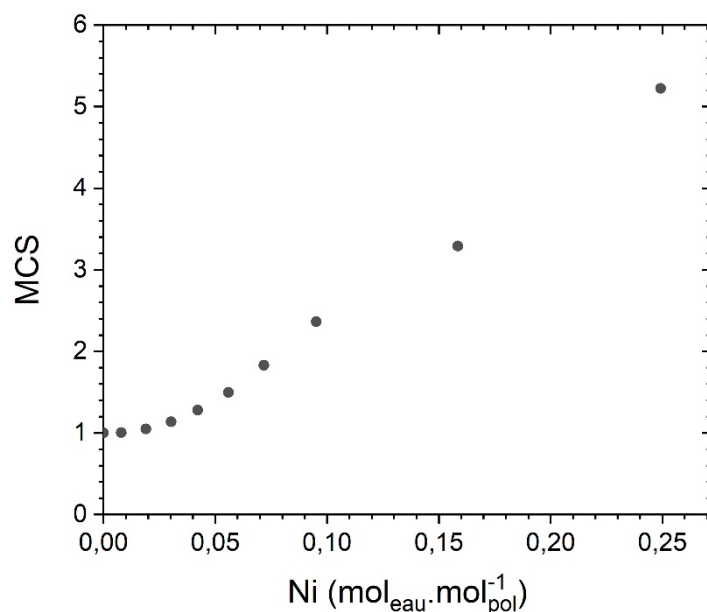


Figure III.B-13 — Évolution de la taille moyenne des clusters en fonction de l'activité de du nombre moyen de molécules d'eau sorbées dans une seule unité amorphe de polymère.

Le nombre de sites de sorption par unité monomère dans la phase amorphe, qui est défini comme le rapport entre le nombre de molécules sorbées par unité monomère dans la phase amorphe et la taille moyenne des clusters (Ni/MCS), a également été déterminé et représenté en fonction de l'activité de l'eau sur la Figure III.B-14.

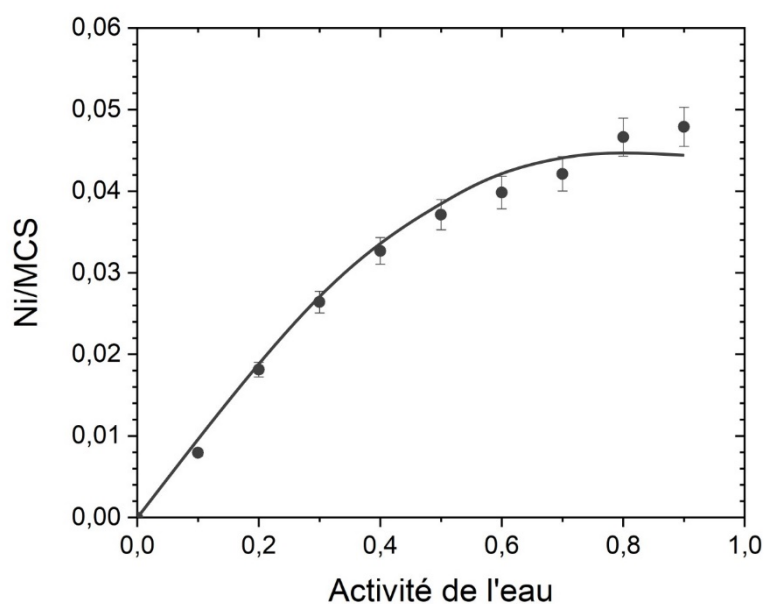


Figure III.B-14 — Évolution de Ni/MCS en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS pur.

À faible activité, une augmentation linéaire de Ni/MCS est observée. Comme expliqué précédemment, dans cette gamme d'activité, une distribution individuelle des molécules d'eau s'effectue sur certains motifs de répétitions dans la phase amorphe du PBS. Ce mécanisme de sorption est de type Henry. Pour une activité de l'eau plus élevée, Ni/MCS atteint un plateau dû au phénomène d'agrégation.

On peut conclure que le nombre moyen de sites de sorption est statistiquement d'un site tous les 22 motifs de répétitions de PBS dans la phase amorphe et que l'on retrouve en moyenne 5 molécules d'eau par agrégat sur chaque site de sorption à une activité de 0,9.

Sabard *et al.* et Blanchard *et al.* ont obtenu des valeurs d'un site de sorption toutes les 4 et 13 motifs de répétitions pour la sorption d'eau du PA6 et l'EVOH respectivement ^{148,199}. Ces différences peuvent être expliquées par une différence d'affinité entre les molécules d'eau et le polymère respectif.

À travers cette première partie, nous avons montré que l'isotherme de sorption du PBS est du type BET III et que ce polymère sorbe relativement peu d'eau ($G = 1,6\%$ à $a_w = 0,9$). L'utilisation du modèle de GAB associé à la théorie de Zimm-Lundberg a permis une analyse à l'échelle moléculaire du phénomène de sorption d'eau dans le PBS. Ces modèles ont permis de mettre en évidence deux modes de sorption bien distincts au sein de la phase amorphe du PBS. Une première étape qui est liée à une distribution aléatoire des molécules d'eau de façon unitaire jusqu'à atteindre une saturation de la monocouche pour une activité de l'eau de 0,4. Une seconde étape, à des activités plus élevées, est liée à un phénomène d'agrégation des molécules d'eau sur des molécules déjà sorbées. Le nombre moyen de molécules d'eau par agrégat à une activité de l'eau de 0,9 est de 5. À partir des données, nous avons pu calculer que le nombre moyen de sites de sorption est statistiquement de un tous les 22 motifs de répétitions du PBS dans la phase amorphe.

III.B.4.2 Diffusion de l'eau dans le PBS

Cette partie est consacrée à l'aspect dynamique de la sorption de vapeur d'eau dans la matrice PBS. Les cinétiques de sorption ont été étudiées à 25 °C pour différentes activités en eau.

Pour chaque activité, les résultats de sorption ont été analysés en premier suivant l'équation empirique :

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = kt^n \quad \text{Eq. III.B-3}$$

où m_t est la masse de molécules sorbées au temps t , m_{eq} la masse de molécules sorbées à l'équilibre, k est une constante et n est la valeur indiquant le type de mécanisme de diffusion.

Pour rappel, trois cas peuvent être considérés pour la valeur n :

- le premier cas, $n = 0,5$, correspondant à un comportement Fickien, la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible que la vitesse de relaxation.
- le second cas, $n = 1$, la diffusion est très rapide, contrairement à la vitesse de relaxation.
- le troisième cas, $0,5 < n < 1$ correspond à une diffusion anormale.

Les courbes de prises de masse aux temps « t » rapportées à la prise de masse à l'équilibre en fonction du temps sont présentées dans la Figure III.B-15 pour les différentes activités étudiées.

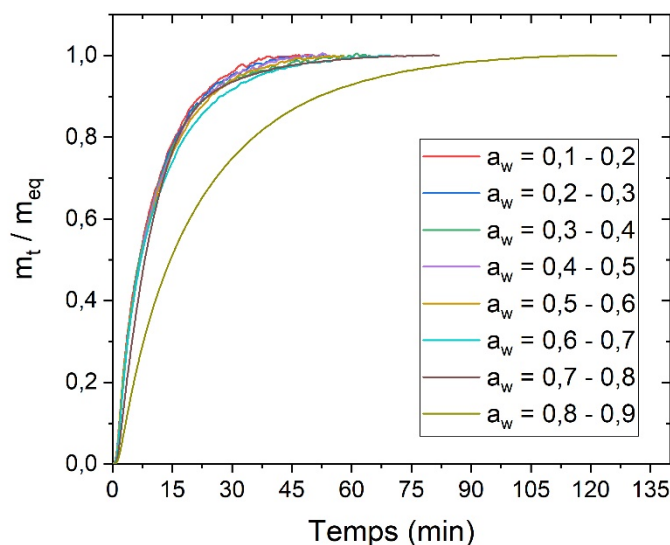


Figure III.B-15 — Évolution de m_t / m_{eq} en fonction du temps d'expérience pour chaque activité de l'eau entre 0,1 et 0,9, pour le PBS.

Le Tableau III.B-7 présente les valeurs de n et du coefficient de détermination R^2 obtenues à partir des cinétiques de sorption. Des valeurs n proches de 0,5 ont été obtenues pour presque toutes les activités avec des valeurs de R^2 proche de 1. Le mécanisme de diffusion peut donc être considéré comme Fickien.

Tableau III.B-7 — Valeurs de n pour l'équation empirique (Eq. III.B-3) pour chaque activité pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.

a_w	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
n	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,5
R^2	0,997	0,994	0,995	0,995	0,997	0,997	0,998	0,996

À partir des courbes de la Figure III.B-15, il est également possible de calculer le coefficient de diffusion (D_l , présenté dans le Chapitre II avec l'Eq. II.C-11 à la page 116) de l'eau dans le PBS.

Les valeurs des coefficients de diffusion D_1 , D_2 et D_3 de l'eau ont été représentées en fonction de l'activité de l'eau sur la Figure III.B-16. Sur cette figure il est possible de voir que pour une activité d'eau donnée, les coefficients de diffusion D_2 et D_3 sont très similaires et légèrement inférieurs au coefficient D_1 . Ainsi, aux temps courts, le coefficient de diffusion est légèrement plus élevé qu'aux temps plus longs. Une différence entre ces coefficients peut être interprétée, dans certains cas, par un phénomène de plastification ou d'anti-plastification. Cependant, la faible quantité d'eau sorbée dans le PBS et l'incertitude associée (estimée à 5 %) permettent d'émettre l'hypothèse que les trois coefficients sont globalement égaux et donc qu'il n'y a pas de phénomène d'anti-plastification significatif. Ainsi, pour la suite de ce manuscrit, seule la valeur de D_1 sera utilisée et nommée « D » car c'est la plus élevée (donc le cas le moins favorable pour les propriétés barrière).

Une valeur de D constante ($\approx 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est obtenue jusqu'à une activité de 0,7, puis D diminue pour des activités de l'eau plus élevées. Cette évolution de D est en accord avec la forme de l'isotherme de sorption. La valeur constante de D s'explique par le mode de sorption de Henry, et la diminution est attribuée au phénomène d'agrégation des molécules d'eau ^{149,203}.

La valeur de D obtenue pour le PBS pour des activités inférieures à 0,7 est similaire à celle rapportée dans la littérature par Charlon *et al.* qui donnent une valeur d'environ de $3,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁴⁹.

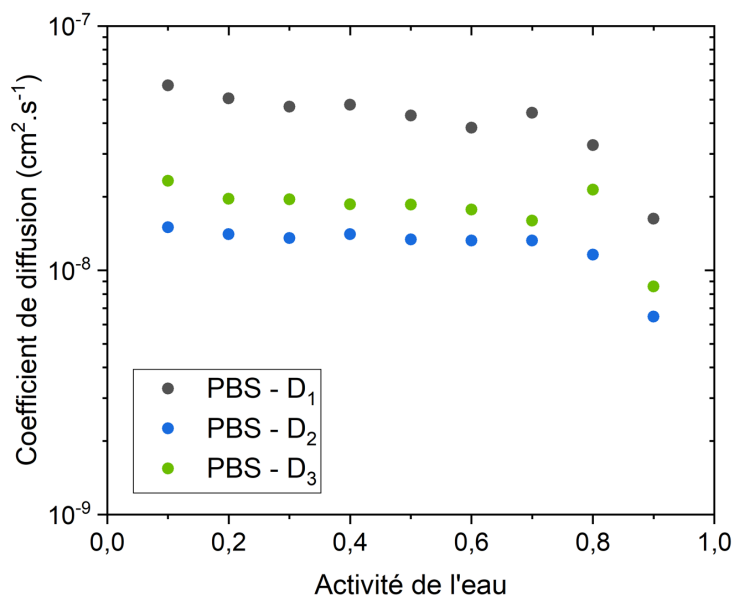


Figure III.B-16 — Évolution des coefficients de diffusion D_1 , D_2 et D_3 sur une échelle logarithmique en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS.

En général, la diminution de D est observée lorsque les premiers agrégats de molécules d'eau sont formés. Dans notre cas, la diminution de D aurait dû être observée pour $a_w > 0,4$ correspondant au début de l'auto-association des molécules d'eau.

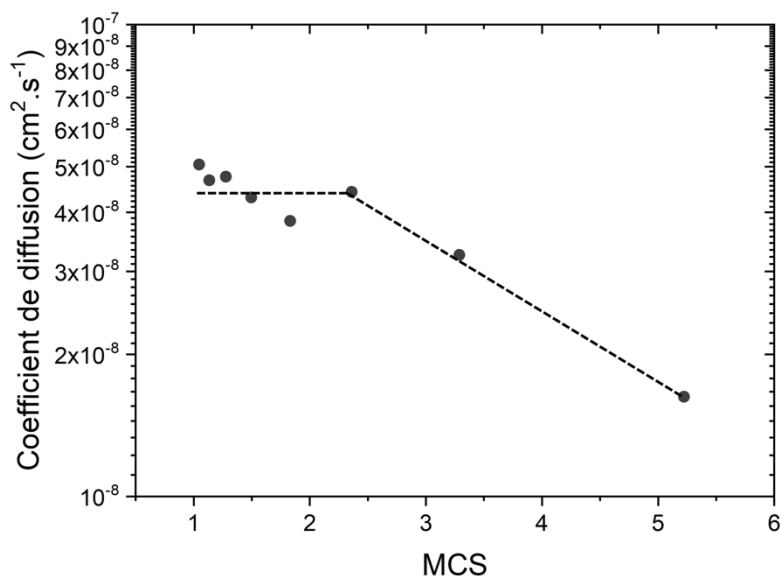


Figure III.B-17 — Évolution du coefficient de diffusion D en fonction du MCS pour le PBS.

Afin de déterminer la valeur de MCS pour laquelle le coefficient diminue, D a été tracé en fonction du MCS et est représentée sur la Figure III.B-17. Sur cette figure, les traits en pointillé sont un guide pour l'œil afin de visualiser la présence de deux régimes différents. Le coefficient de diffusion est constant, puis semble diminuer plus fortement pour des valeurs de MCS plus élevées. En se référant aux figures précédentes de l'évolution du coefficient de diffusion (Figure III.B-16) du MCS (Figure III.B-12) en fonction de l'activité, la diminution du coefficient de diffusion intervient à partir d'une activité de 0,7 pour une taille d'agrégat entre 2 et 3 molécules d'eau. Ceci peut être expliqué par la faible quantité d'eau sorbée au total dans le polymère (1,6 % à une activité de l'eau de 0,9) et donc les effets constatés restent assez modérés.

III.B.4.3 Perméabilité à l'eau et au dioxygène du PBS

III.B.4.3.a Perméabilité à l'eau

Des mesures de perméabilité à l'eau ont été réalisées sur une gamme d'activité de l'eau allant de 0,5 à 1 à 25 °C. L'évolution du coefficient de perméabilité à l'eau (P_{H_2O}) en fonction de l'activité de l'eau est présentée sur la Figure III.B-18. La valeur de P_{H_2O} obtenue à $a_w = 1$ est égale à 2 518 Barrer. Cette valeur est en accord avec celle rapportée dans les mêmes conditions par Charlon *et al.* présentant une valeur de 2 616 Barrer¹⁴⁹. Malgré le caractère hydrophobe du PBS, la valeur obtenue est supérieure à celles d'autres polyesters tels que PLA, PET et PHBV qui présentent des perméabilités à l'eau de 1 957 Barrer¹⁵¹, 150 Barrer¹⁵⁰ et 149 Barrer¹⁵², respectivement, dans des conditions similaires.

Dans la gamme d'activité de l'eau testée, P_{H_2O} augmente linéairement avec l'augmentation de l'activité de l'eau. Ce résultat peut être expliqué par la présence de molécules d'eau sorbées par le polymère. De plus, la gamme d'activité étudiée correspond à la gamme où les molécules d'eau forment des agrégats. Malgré le faible caractère hydrophile du PBS, la faible quantité de molécules d'eau sorbée par le polymère conduit à une augmentation des chemins de diffusion des molécules d'eau dans le polymère.

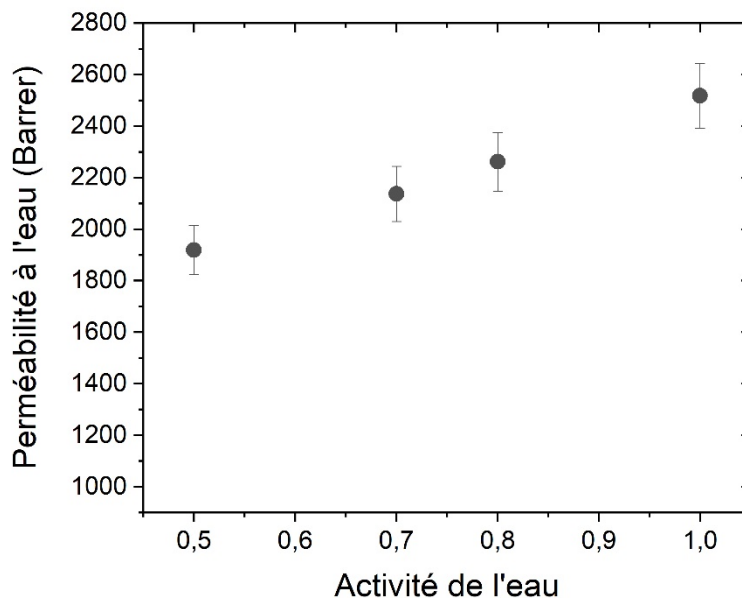


Figure III.B-18 — Évolution de la perméabilité à l'eau en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS.

Comme énoncé dans le Chapitre I dans la partie I.E.1 à partir de la page 59, le coefficient de perméabilité d'un matériau est égal au produit du coefficient de solubilité et du coefficient de diffusion pour le même couple polymère/molécule pénétrante, pour une activité donnée.

Le Tableau III.B-8 récapitule les valeurs expérimentales des coefficients de solubilité, diffusion et perméabilité à l'eau, ainsi que les valeurs calculées par la formule $P = D \times S$.

Tableau III.B-8 — Récapitulatif des valeurs expérimentales des coefficients de solubilité, diffusion, perméabilité et valeurs de coefficients de perméabilité calculées à l'aide de la formule $P = D \times S$ pour différentes activités de l'eau.

a_w	Expérience de sorption			Expérience de perméation
	Expérimental		Calculé	Expérimental
	S ($cm^3_{STP} \cdot cm^{-3} \cdot cm_{Hg}^{-1}$)	D_I ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	P_{H_2O} ($cm^2 \cdot cm^3_{STP} \cdot s^{-1} \cdot cm^{-3} \cdot cm_{Hg}^{-1}$)	P_{H_2O} ($cm^2 \cdot cm^3_{STP} \cdot s^{-1} \cdot cm^{-3} \cdot cm_{Hg}^{-1}$)
0,5	4,5	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
0,7	5,4	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
0,8	7,9	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$

Les valeurs expérimentales et calculées sont proches confirmant que le mécanisme de transport est bien Fickien.

La validité de cette loi permet également de déterminer quel paramètre, entre la diffusion et la solubilité est prépondérant lors du mécanisme de perméation.

Le coefficient de solubilité a été déterminé pour chaque activité à l'aide du gain de masse et de la pression de vapeur saturante de l'eau à 25 °C (calculée à l'aide de la formule de Antoine et du Handbook des valeurs des coefficients de Antoine de Yaws²⁰⁴) l'aide de l'Eq. III.B-4.

$$S = \frac{c}{p} = \frac{c}{p_{vap} \times a_w} \quad \text{Eq. III.B-4}$$

Avec c , la concentration (calculé à partir de l'Eq. II.C-6 à la page 113), p_{vap} la pression de vapeur saturante et a_w l'activité de l'eau.

Ainsi, le coefficient de perméabilité (axe de gauche), de diffusion (axe de droite en rouge) et de solubilité (axe de droite en bleu) ont été représentés en fonction de l'activité de l'eau, sur la Figure III.B-19.

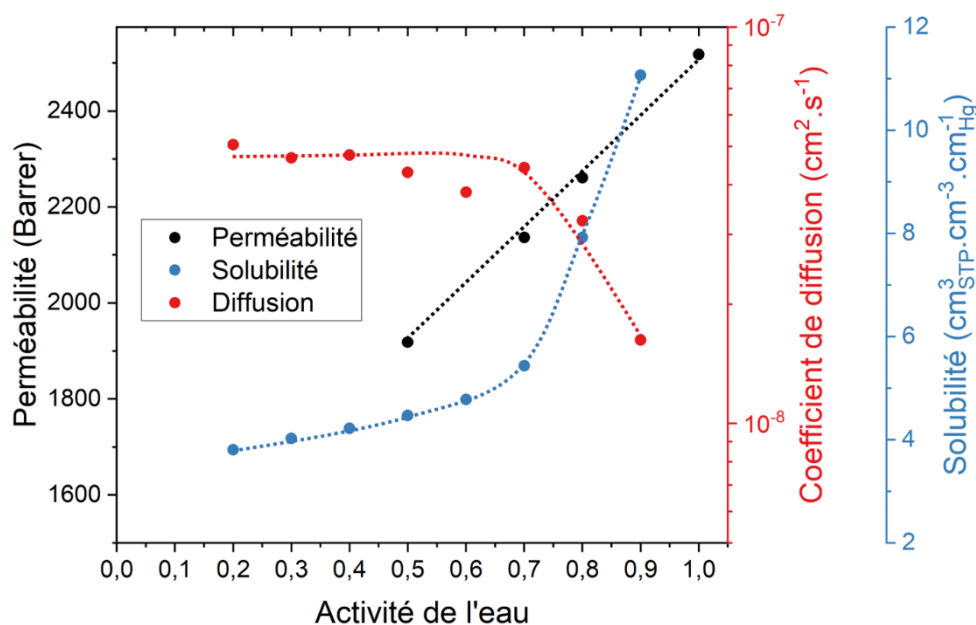


Figure III.B-19 — Évolution des coefficients de perméabilité (axe de gauche), de diffusion (axe de droite rouge) et de solubilité (axe de droite bleu) en fonction l'activité de l'eau pour le PBS.

Deux régimes sont observés concernant les évolutions du coefficient de solubilité et du coefficient de diffusion lorsque l'activité de l'eau augmente. Pour des activités inférieures à environ 0,6 - 0,7, D est

constant et S augmentent légèrement. Pour des activités plus élevées, D diminue alors que qu'une rupture de pente est observée pour l'évolution de S . Ce second régime a été attribué au phénomène d'agrégation des molécules d'eau. En analysant les évolutions de trois coefficients avec l'augmentation de l'activité de l'eau, sur la Figure III.B-19, nous pouvons conclure que la solubilité est le paramètre prépondérant du processus de perméation. L'augmentation de la perméabilité s'explique donc par l'augmentation de la solubilité, qui est le phénomène prépondérant.

III.B.4.3.b Perméabilité au dioxygène

Des mesures de perméabilité au dioxygène ont été réalisées sur la matrice pure, à l'état anhydre et à l'état hydraté sur une gamme d'activité de l'eau allant de 0,5 à 0,9.

L'évolution des coefficients de perméabilité au dioxygène (P_{O_2}) en fonction de l'activité de l'eau est présentée dans la Figure III.B-20. P_{O_2} du PBS à l'état anhydre est égal à 0,141 Barrer. Cette valeur est du même ordre que celle rapportée par Messin *et al.* avec une perméabilité au dioxygène de 0,196 Barrer dans les mêmes conditions expérimentales⁴⁰. P_{O_2} du PBS est plus élevée que celle de polyesters tels que le PET et le PHBV qui ont une perméabilité au dioxygène de respectivement 0,09 Barrer¹⁵⁰ et 0,031 Barrer¹⁵² mais est inférieure à celle du PLA qui est de 0,23 Barrer¹⁵¹ ou encore de la PCL qui présente une valeur de 13 Barrer²⁰⁵.

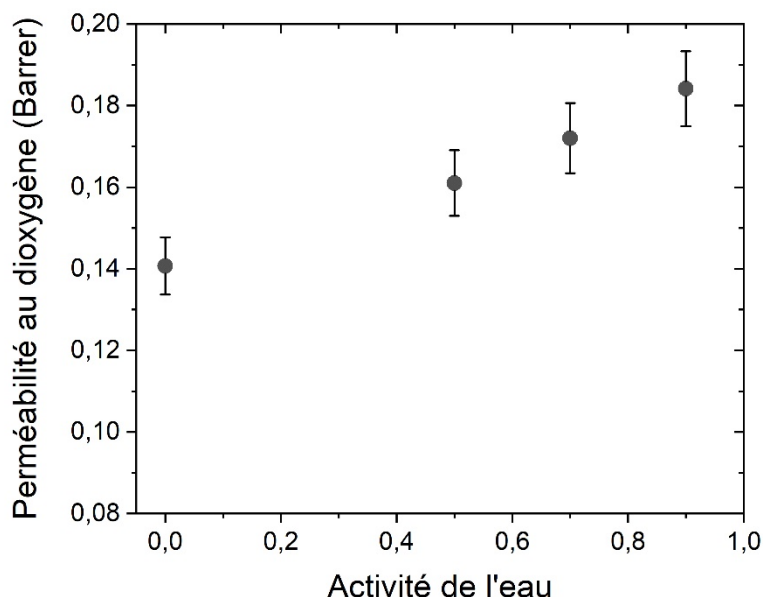


Figure III.B-20 — Évolution de la perméabilité au dioxygène en fonction de l'activité de l'eau du PBS.

Comme dans le cas de l'analyse de la perméabilité à l'eau, sur la gamme d'activité de l'eau testée, P_{O_2} augmente lorsque l'activité de l'eau augmente. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de molécules d'eau sorbées par le polymère conduisant ainsi à une augmentation des chemins de diffusion des molécules de dioxygène. Des comportements similaires ont été rapportés dans la littérature par Tenn *et al.* sur le PLA ¹⁵¹.

Lors de cette première partie, le PBS a été présenté, décrit et analysé au travers de différentes techniques expérimentales. Sa structure chimique a été vérifiée par spectroscopie FTIR. Des études par DRX et DSC ont montré la présence d'une phase cristalline de type « α » et un taux de cristallinité de l'ordre 38 % (déterminé par DSC). Une valeur de T_g de $-35\text{ }^\circ\text{C}$ a été déterminée par DSC et une analyse DMA a présenté un maximum de la T_α de $-16\text{ }^\circ\text{C}$.

Les propriétés mécaniques et de stabilité thermique ont été présentées à travers des analyses de traction et ATG respectivement. Les analyses de traction ont révélé un module d'Young de 230 MPa, une contrainte à la rupture de 45 MPa et une déformation à la rupture de 0,35. À l'aide des analyses ATG, il a été montré que PBS est stable jusqu'à une température de $300\text{ }^\circ\text{C}$ et présente une dégradation totale à $550\text{ }^\circ\text{C}$ sous air.

Les propriétés de sorption ont été décrites, révélant une isotherme de type BET III et un gain de masse de l'ordre de 1,6 % d'eau pour une activité de 0,9. Une modélisation à l'aide du modèle de GAB a également permis une analyse à l'échelle moléculaire, allant jusqu'à la détermination de la présence d'environ 5 molécules d'eau par agrégat de molécules sorbées à une activité de l'eau de 0,9, et de la présence de, statistiquement, un site de sorption en moyenne tous les 22 motifs de répétition du PBS dans la phase amorphe. La cinétique de diffusion a également pu montrer l'impact de la présence des agrégats d'eau sur les propriétés de transport du PBS, conduisant à une diminution de la diffusion de l'eau. Les propriétés de perméation à l'eau et au dioxygène ont montré des valeurs de respectivement 2 518 Barrer à $a_w = 1$ pour l'eau et 0,141 Barrer à $a_w = 0$ pour le dioxygène. L'augmentation de la perméabilité avec l'activité, quelle que soit la molécule pénétrante a été expliquée par un effet de plastification du PBS.

La partie suivante de ce chapitre est consacrée à la caractérisation de la charge seule.

III.C Caractérisation des nanoplaquettes de graphène (GnP)

Afin de décrire les propriétés des nanocomposites PBS/GnP, la charge seule a été caractérisée. Différentes techniques ont été utilisées ; à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman et enfin la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). La stabilité thermique des charges a été également évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats de ces analyses sont reportés dans les paragraphes suivants.

III.C.1 Structure et morphologie des GnP

III.C.1.1 Morphologie de la poudre de GnP

La morphologie de la poudre GnP a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer la taille initiale des charges avant insertion dans la matrice.

La Figure III.C-1 présente une image MEB des charges de GnP sous la forme de poudre. L'échantillon a été préparé en déposant de la poudre sur une goutte d'éthanol avant évaporation de ce dernier.

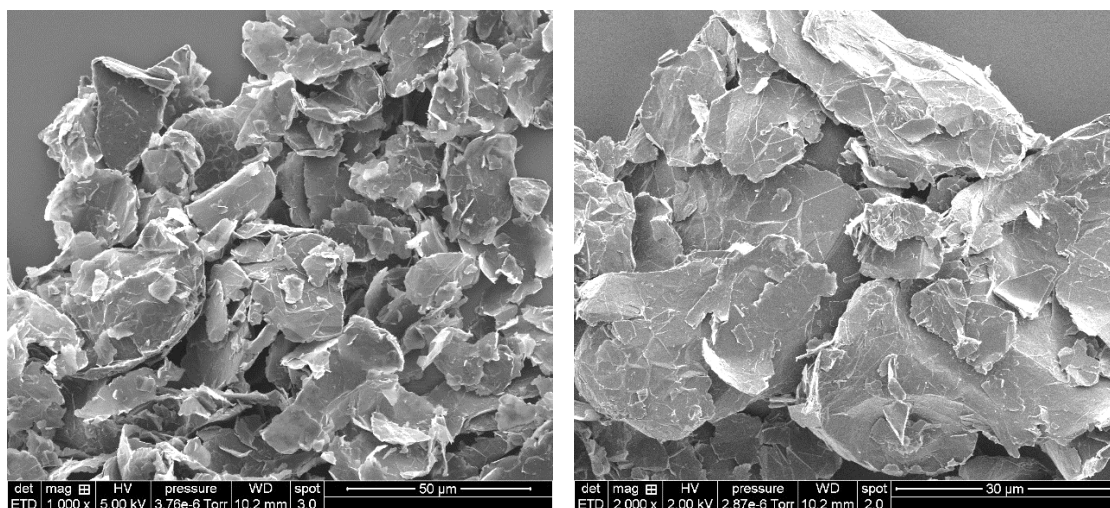


Figure III.C-1 — Images de microscopie électronique à balayage de la poudre de GnP (électrons secondaires).

La taille de GnP varie selon les différentes « particules de GnP » et il semble difficile de déterminer leur épaisseur. Celle-ci sera évaluée à l'aide de la diffraction des rayons X. En assimilant la surface des

plaquettes de GnP à un rectangle, l'analyse de ces images sur une vingtaine de « particules » a permis de déterminer une largeur moyenne comprise entre $25 \pm 9 \mu\text{m}$ et une longueur moyenne de $35 \pm 10 \mu\text{m}$. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle présentée par le fabricant ($15 \mu\text{m}$) mais reste néanmoins dans le même ordre de grandeur.

III.C.1.2 Structure des GnP

La structure chimique des GnP a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre IR de la poudre de GnP est présenté sur la Figure III.C-2.

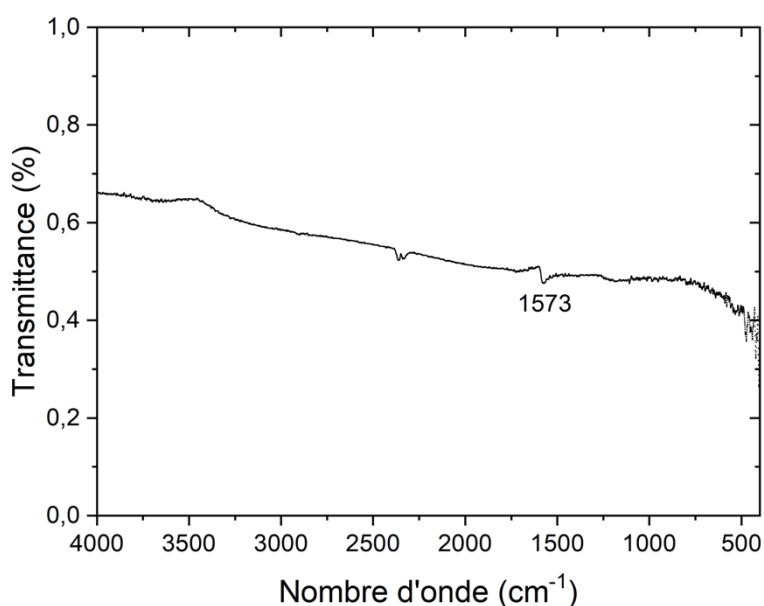


Figure III.C-2 — Spectre FTIR de la poudre de GnP.

Ce spectre est similaire à celui obtenu par Gao *et al.* pour du graphène ou du graphite²⁰⁶. L'absence de bande d'absorption aux alentours de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ confirme l'absence de groupements -OH qui pourraient être issus de l'oxydation du graphite lors de l'élaboration de la poudre GnP. Cette dernière peut donc être considérée, comme non fonctionnalisée et présente seulement une structure carbonée (dont la présence d'un pic à 1573 cm^{-1} traduisant une élongation de liaison -C=C-). Ceci est cohérent avec la teneur en carbone avancée par le fabricant, dans le Tableau II.B-2 du Chapitre II à la page 103, de plus de 99,5 % de carbone.

Usuellement, pour des espèces graphitiques ne présentant pas d'hétéroatomes (comme dans le cas du graphène oxydé par exemple), la spectroscopie FTIR ne permet pas une analyse fine de ces espèces, ainsi la spectroscopie Raman est utilisée comme analyse complémentaire. Ce type de spectroscopie est usuellement utilisé pour les espèces carbonées.

La Figure III.C-3 présente le spectre Raman de la poudre de GnP.

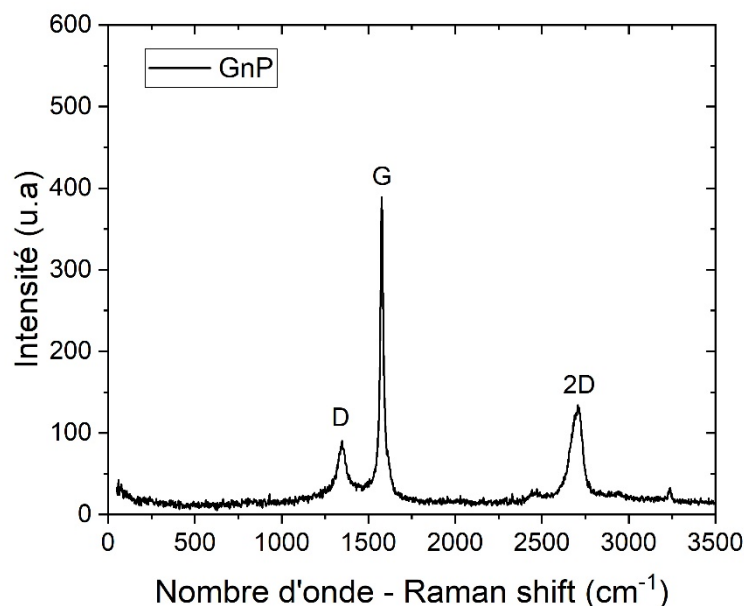


Figure III.C-3 — Spectre Raman de la poudre de GnP.

La poudre de GnP montre le spectre typique d'un matériau graphitique défini par la bande 2D à 2710 cm^{-1} , la bande G à 1580 cm^{-1} et la bande D à 1350 cm^{-1} , similaire au spectre rapporté dans la littérature ⁷¹. Si ce dernier est faible, le nombre de feuillets de graphène peut être déterminé en fonction de la position de la bande 2D ^{207,208}. Ferrari *et al.* ont montré que lorsque la position de la bande 2D est supérieure à 2700 cm^{-1} , le nombre de feuillets de graphène est supérieur à une dizaine. Un déplacement vers un nombre d'onde Raman plus faible est une caractéristique d'une exfoliation des feuillets de graphène. Dans notre cas, le nombre de feuillets de graphène empilés est supérieur à 10, ce qui est cohérent avec la définition des GnP, sans pour autant permettre la détermination d'une épaisseur exacte. Il est également possible de déterminer une modification du nombre de feuillets en calculant le rapport d'intensité des bandes 2D et G (I_{2D}/I_G) ²⁰⁶. Dans l'étude de Gao *et al.*, plus ce rapport tend vers 0, plus le nombre de feuillets est important. Dans notre étude, le rapport I_{2D}/I_G est égal à 0,34. Ce rapport est inférieur à 0,49, valeur rapportée par Gao *et al.* pour un nombre de feuillets inférieur à 5. Selon les auteurs, une valeur de 0,86 est obtenue pour un monofeuillet de graphène ²⁰⁶.

Enfin, afin de caractériser la structure cristalline des GnP, une analyse de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) a été effectuée. Le diffractogramme WAXS de la poudre GnP est présenté sur la Figure III.C-4.

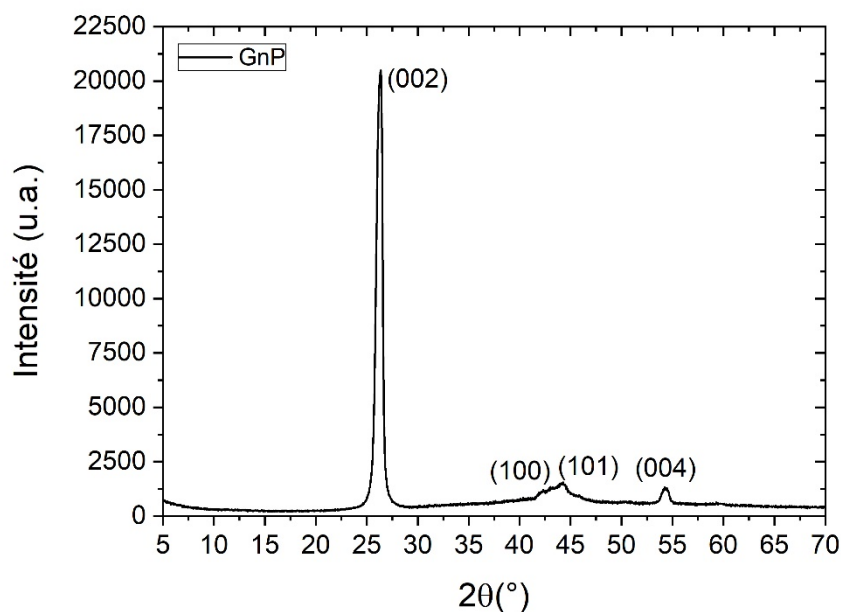


Figure III.C-4 — Diffractogramme WAXS de la poudre de GnP (anode Cu à $\lambda = 0,15418$ nm) préparée en masse.

Le diffractogramme, préparé en masse (partie II.C.4.4 du Chapitre II à partir de la page 108), est en accord avec celui présenté par Li *et al.* pour le graphite²⁰⁹. Sur la gamme de 2θ étudiée, les GnP présentent quatre pics de diffraction. Les plans (002), (100), (101) et (004) sont positionnés à des valeurs de 2θ respectivement de $26,6^\circ$, $42,3^\circ$, $44,1^\circ$ et $54,2^\circ$ (anode Cu à $\lambda = 0,15418$ nm). Le pic principal à $26,6^\circ$ correspondant au plan (002), est très intense et étroit. Ce pic de diffraction correspond à une orientation du faisceau perpendiculaire aux plans de graphène, et est généralement utilisé pour évaluer la qualité de l'exfoliation des charges¹³. La loi de Bragg peut être utilisée pour calculer l'espacement $d_{spacing}$, entre deux feuillets de GnP. Une valeur plus élevée de $d_{spacing}$, est obtenue pour une valeur plus faible de 2θ . Une valeur de $d_{(002)} = 0,33$ nm a été obtenue. Cette dernière correspond à la distance inter-feuillets du graphite^{210,211}. De ce fait, cette technique permet de conclure que la poudre de GnP ne présente pas d'exfoliation, ni d'éventuelle intercalation.

Il est possible de calculer une épaisseur des charges en appliquant la formule de Debye-Scherrer sur le pic associé aux plans (002), dont la formule est présentée dans le Chapitre II à l'aide de Eq. II.C-2 à la page 109 et en utilisant une valeur de $K = 0,9$ pour le GnP^{72,186}. La longueur de cohérence, souvent assimilé à l'épaisseur des GnP a été calculée et une valeur d'environ 12 nm a été obtenue, ce qui est cohérent avec la valeur annoncée par le fabricant de 11-15 nm d'épaisseur (Tableau II.B-2 à la page 103).

III.C.2 Stabilité thermique des GnP

La stabilité thermique des GnP est un paramètre important à prendre en compte lors de la mise en œuvre des nanocomposites. En effet, une dégradation de la charge durant le processus de mise en œuvre pourrait modifier les propriétés finales du matériau. Ce paramètre est également important à prendre en compte pour le calcul des taux de charges réels dans les nanocomposites.

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour la poudre de GnP est présentée sur la Figure III.C-5.

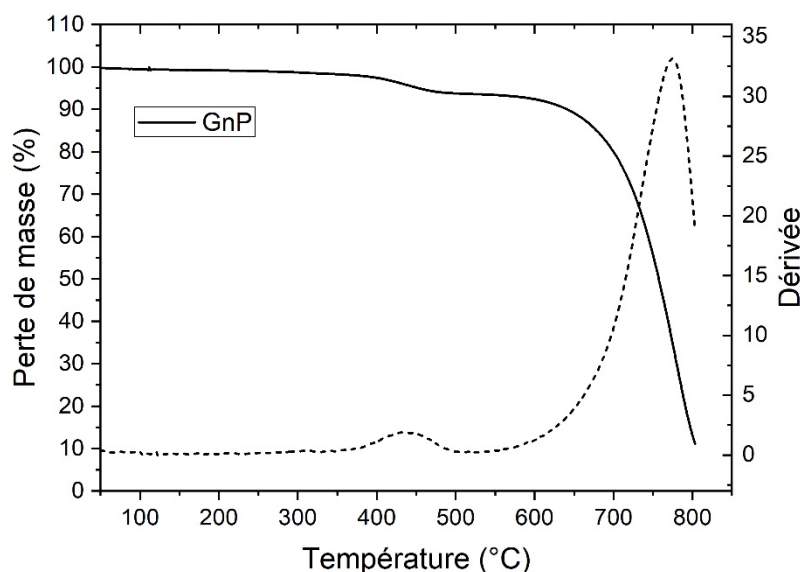


Figure III.C-5 — Évolution de la perte de masse en fonction de la température de la poudre de GnP sous air.

La dégradation des GnP présente deux pertes de masse. La première correspondant à une perte de masse d'environ 4 %) débute à 385 °C et se termine à 490 °C. La température au maximum de la dérivée est de 437 °C. Cette perte de masse est attribuée, dans certains cas, à la dégradation de certains groupements comme les phénol, carbonyle, etc. ⁸¹.

La deuxième perte de masse débute à 650 °C et présente un maximum de la dérivée à 775 °C. Cette perte de masse est associée à l'oxydation suivie de la dégradation du GnP et est couramment observée pour les matériaux dérivés du graphite à l'état anhydre sous atmosphère oxydante ⁷⁹.

Cette deuxième partie s'est focalisée sur la caractérisation de la charge. La spectroscopie FTIR a mis en évidence la pureté de la poudre de GnP. Par la suite, la structure cristalline a été caractérisée à l'aide de spectroscopie Raman et WAXS. De ces analyses, la structure typique du graphite a été observée. Enfin, la stabilité thermique de charges de GnP a été évaluée à l'aide d'analyses thermogravimétriques.

III.D Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à décrire de manière détaillée les différentes caractéristiques de la matrice PBS et des charges GnP. Les analyses morphologique et de la microstructure du PBS ont permis de mettre en évidence à une température de 25°C que le polymère est semi-cristallin. La structure cristalline est de type α et le taux de cristallinité déterminé par analyses DSC a été estimé à 38 %. Les analyses DSC et DMA ont également été utilisées, révélant une T_g de -35 °C et une T_α de -16 °C à 1 Hz.

Les propriétés mécaniques ont été déterminées à partir de tests de traction. À l'aide des analyses ATG, il a été déterminé que le PBS présente deux pertes de masses sous air mais reste stable jusqu'à 300 °C.

Les caractéristiques de transport de vapeur d'eau et d'oxygène ont été déterminées pour une large gamme d'activités suite à des mesures de sorption et de perméation. Les résultats ont montré une sorption d'eau faible du PBS même à de fortes activités. L'exploitation de l'isotherme de sorption par le modèle de GAB et l'utilisation de la théorie d'agrégation de Zimm et Lundberg ont permis une analyse à l'échelle moléculaire. La présence d'un site de sorption tous les 22 motifs de la phase amorphe et de 5 molécules d'eau par agrégat à une activité de 0,9 ont été démontrés. La caractérisation des cinétiques de sorption a permis de mettre en évidence le phénomène d'agrégation à hautes activités caractérisé par une diminution du coefficient de diffusion à partir de plus de deux molécules d'eau par agrégat.

Les propriétés de perméation à l'eau et au dioxygène ont montré des valeurs de respectivement 2 518 Barrer à $a_w = 1$ pour l'eau et 0,141 Barrer à $a_w = 0$ pour le dioxygène. L'augmentation de la perméabilité avec l'activité, quelle que soit la molécule pénétrante, est expliquée par une augmentation des chemins de diffusion due à la présence de molécules d'eau sorbées. Il a également été démontré, à une température de 25 °C, que la solubilité est prépondérante vis-à-vis de la diffusion permettant ainsi d'expliquer l'évolution de la perméabilité avec l'augmentation de l'activité de l'eau.

Dans la deuxième partie, l'étude s'est focalisée sur la caractérisation de la charge. Des images MEB ont mis en évidence la présence de « particules de GnP » de taille moyenne de 30 μm . L'évaluation de la structure chimique par spectroscopie FTIR a confirmé l'absence de fonctionnalisation significative de cette dernière par des espèces oxygénées. La structure cristalline a été déterminée à l'aide de spectroscopie Raman et WAXS, décrivant une structure typique du graphite et une épaisseur moyenne des charges de GnP de 12 nm. Enfin, la stabilité thermique de charges de GnP a été évaluée révélant une stabilité jusque environ 350 °C.

Dans la suite de ce mémoire (Chapitre IV), nous nous intéresserons à l'élaboration de nanocomposites afin d'évaluer l'impact de GnP sur les propriétés fonctionnelles de la matrice PBS.

Chapitre IV

Caractérisation des nanocomposites polybutylène succinate (PBS) / nanoplaquettes de graphène (GnP)

Sommaire

Chapitre IV	Caractérisation des nanocomposites polybutylène succinate (PBS) / nanoplaquettes de graphène (GnP)	155
IV.A	Introduction	157
IV.B	Caractérisation chimique et compositions des nanocomposites PBS/GnP	157
IV.B.1	Structure chimique et masses molaires des nanocomposites PBS/GnP	157
IV.B.2	Stabilité thermique et compositions des nanocomposites PBS/GnP	159
IV.C	Structure et morphologies des nanocomposites PBS/GnP	161
IV.C.1	État de la dispersion des GnP dans la matrice PBS	161
IV.C.2	Caractérisation de la mobilité de la phase amorphe et de la phase cristalline des nanocomposites PBS/GnP.....	165
IV.C.2.1	Mobilité de la phase amorphe des nanocomposites PBS/GnP.....	165
IV.C.2.2	Caractérisation de la structure cristalline des nanocomposites PBS/GnP.....	167
IV.D	Propriétés mécaniques des nanocomposites PBS/GnP.....	171
IV.E	Propriétés de transport des nanocomposites PBS/GnP.....	173
IV.E.1	Sorption d'eau dans les nanocomposites PBS/GnP	173
IV.E.1.1	Isotherme de sorption de l'eau dans les nanocomposites PBS/GnP à température ambiante	173
IV.E.1.2	Diffusion de l'eau dans le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.....	174
IV.E.2	Perméabilité à l'eau et au dioxygène du PBS	176
IV.E.2.1	Perméabilité à l'eau.....	176
IV.E.2.2	Perméabilité au dioxygène.....	179
IV.E.3	Modélisation des propriétés de perméation avec le modèle de Bharadwaj	181
IV.F	Conclusion.....	184

IV.A Introduction

Dans le premier chapitre expérimental, la description de la structure, la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques, ainsi que les propriétés de transport du PBS ont été présentées.

Ce deuxième chapitre expérimental est quant à lui dédié à la description de ces mêmes propriétés, mais en présence de charges de GnP à température ambiante. Les relations entre la structure, la morphologie et les propriétés de transport de films de polybutylène succinate (PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) ont été étudiées à travers plusieurs techniques analytiques.

Ce chapitre s'articulera de la façon suivante. Les propriétés thermiques des films de PBS/GnP seront tout d'abord présentées. Par la suite, les caractéristiques structurales et morphologiques des échantillons seront étudiées, suivies des propriétés mécaniques. Dans une dernière partie, les propriétés de transport à l'eau (et au dioxygène pour la perméation) seront discutées.

IV.B Caractérisation chimique et compositions des nanocomposites PBS/GnP

IV.B.1 Structure chimique et masses molaires des nanocomposites PBS/GnP

Dans le Chapitre Matériaux et Méthodes, la méthode de mise en œuvre des nanocomposites par voie fondu entre une matrice PBS et des charges de GnP a été présentée. Cette méthode de mise en œuvre a permis d'obtenir des films nanocomposites pour quatre taux de charges. Pour rappel, les différents échantillons préparés et leurs taux de charges théoriques sont nommés par la nomenclature « PBS/GnP x », avec x le taux de charges théorique, soit : 0.1 / 0.5 / 1 / 2. L'échantillon de PBS seul est nommé « PBS ».

Afin d'évaluer une potentielle modification de la structure chimique du PBS en présence de charges, des analyses en spectroscopie FTIR en mode ATR ont été réalisées. Les spectres IR sont présentés sur la Figure III.B-3.

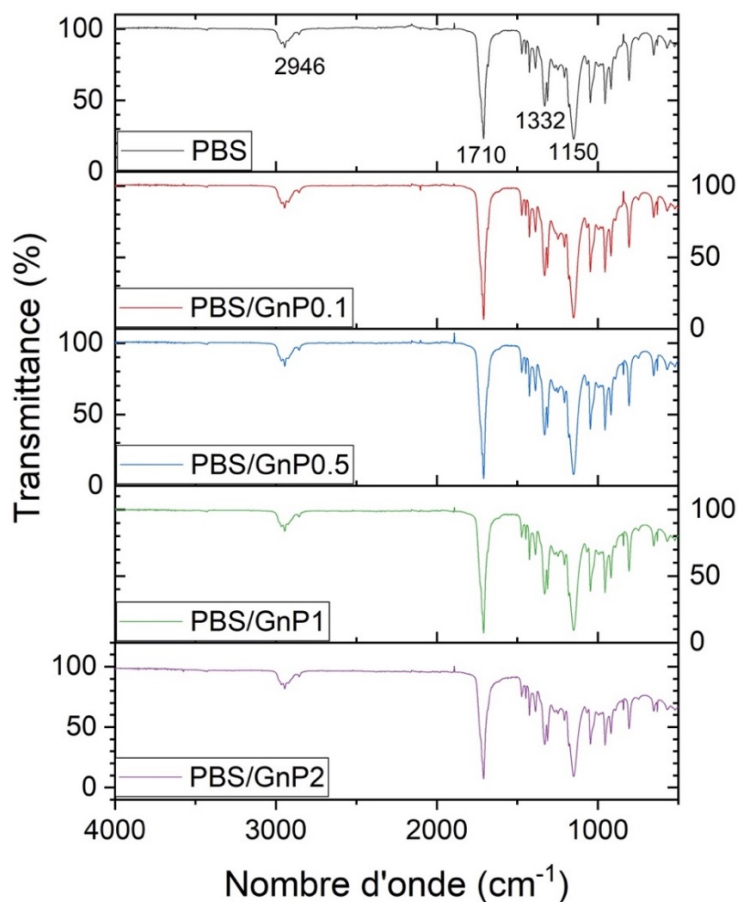


Figure IV.B-1 — Spectres FTIR en mode ATR du PBS des nanocomposites PBS/GnP et du PBS seul.

La structure chimique du PBS est confirmée par la présence de pics de bandes d'absorption principales typiques telles que l'étirement de la liaison C-H à 2946 cm^{-1} , l'étirement de la liaison C=O à 1710 cm^{-1} , l'étirement de la liaison -COO- à 1332 cm^{-1} , l'étirement de la liaison C-O-C à 1150 cm^{-1} ^{38,191}. Aucune modification de la structure chimique du PBS n'est observée après l'ajout de GnP dans la matrice du PBS.

L'influence de la présence des GnP sur la longueur des chaînes et la dispersité de la matrice PBS au cours de la méthode de mise en œuvre des films a été évaluée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Les valeurs de masses molaires en nombre (\overline{M}_n), poids (\overline{M}_w) et la dispersité (\mathcal{D}) obtenues sont présentées dans le Tableau III.B-1.

Tableau IV.B-1 — Valeurs des masses molaires en nombre (\overline{M}_n) et indice de polydispersité (\mathcal{D}) du PBS et des nanocomposites PBS/GnP.

	$\overline{M}_n (\times 10^{-4}) (\text{g.mol}^{-1})$	$\overline{M}_w (\times 10^{-4}) (\text{g.mol}^{-1})$	\mathcal{D}
PBS	$6,79 \pm 0,23$	$14,61 \pm 0,18$	$2,2 \pm 0,1$
PBS/GnP0.1	$6,60 \pm 0,22$	$14,47 \pm 0,20$	$2,2 \pm 0,1$
PBS/GnP0.5	$7,03 \pm 0,21$	$15,35 \pm 0,16$	$2,2 \pm 0,1$
PBS/GnP1	$5,77 \pm 0,25$	$12,05 \pm 0,17$	$2,1 \pm 0,1$
PBS/GnP2	$5,42 \pm 0,32$	$9,89 \pm 0,26$	$1,8 \pm 0,1$

Les valeurs de \overline{M}_n , \overline{M}_w , et \mathcal{D} pour le PBS, le PBS/GnP0.1 et le PBS/GnP0.5 sont proches, ce qui montre que la présence de GnP n'a pas d'effet sur la longueur des chaînes du PBS lors de la mise en œuvre à ces deux taux de charges.

Pour des teneurs en GnP plus élevées (PBS/GnP1 et PBS/GnP2), une légère diminution de \overline{M}_n , \overline{M}_w , et \mathcal{D} est observée, impliquant des coupures de chaînes dans le PBS. La diminution de la taille des chaînes pourrait potentiellement conduire à une réduction de la température de transition vitreuse (T_g). Cependant, la valeur de \overline{M}_n n'a pas été drastiquement réduite car le rapport $\overline{M}_{n_{PBS/GnP2}}/\overline{M}_{n_{PBS}}$ n'est que de 0,8. Néanmoins, considérant l'évolution des valeurs de \mathcal{D} et en tenant compte de leurs incertitudes, ces dernières semblent légèrement modifiées pour le taux de charges le plus élevé.

IV.B.2 Stabilité thermique et compositions des nanocomposites PBS/GnP

La dégradation thermique des nanocomposites est étudiée dans le but de déterminer les taux de charges réels en masse et en volume à partir des courbes de perte de masse des échantillons chargés et d'étudier la stabilité thermique des échantillons.

Les courbes de perte de masse thermogravimétrique du GnP, du PBS seul et des nanocomposites PBS/GnP sont présentées dans la Figure IV.B-2. Lors du Chapitre III, la dégradation thermique du PBS et de la poudre de GnP a été étudiée.

Lorsque les charges de GnP sont ajoutées dans la matrice PBS, l'évolution de la perte de masse en fonction de la température suit la même tendance que celle observée pour le PBS, quel que soit le taux de charges. Les charges ne modifient donc pas la stabilité thermique de la matrice.

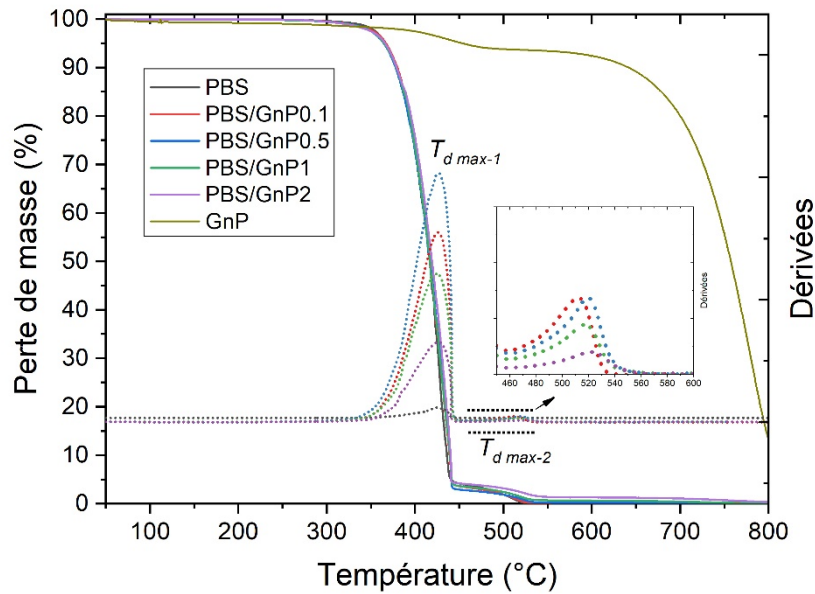


Figure IV.B-2 — Évolution de la perte de masse en fonction de la température pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP sous air.

Les températures à 5 % de perte de masse ($T_{d5\%}$), 50 % de perte de masse ($T_{d50\%}$), 90 % de perte de masse ($T_{d90\%}$) et au maximum de la dérivée de la première perte de masse ($T_{d\ max-1}$) et de la deuxième ($T_{d\ max-2}$) sous air, à une vitesse de chauffe de 20 °C/min sont présentées dans ce Tableau III.B-2.

Les valeurs de $T_{d5\%}$, $T_{d50\%}$ et $T_{d90\%}$, $T_{d\ max-1}$ des nanocomposites sont proches de celles obtenues pour la matrice PBS. À noter une légère augmentation des valeurs de $T_{d\ max-2}$, correspondant à la dégradation par oxydation thermique des chaînes de PBS. Néanmoins, cette dégradation survient en même temps que la première dégradation des GnP et les deux phénomènes sont donc difficilement dissociables. Il est donc difficile de conclure quant à un réel effet des charges sur $T_{d\ max-2}$.

Tableau IV.B-2 — Températures de dégradation thermique du PBS.

Échantillons	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	$T_{d90\%}$ (°C)	$T_{d\ max-1}$ (°C)	$T_{d\ max-2}$ (°C)
PBS	367 ± 1	415 ± 2	435 ± 2	426 ± 2	511 ± 2
PBS/GnP0.1	368 ± 1	417 ± 2	439 ± 3	427 ± 2	511 ± 2
PBS/GnP0.5	365 ± 2	417 ± 3	439 ± 3	427 ± 2	518 ± 3
PBS/GnP1	366 ± 1	415 ± 2	438 ± 2	425 ± 3	517 ± 2
PBS/GnP2	366 ± 1	419 ± 3	439 ± 3	426 ± 2	520 ± 2

Les différents échantillons, avec les taux de charges théoriques et mesurés, sont présentés dans le Tableau IV.B-3. Pour les calculs, les masses volumiques du PBS et des GnP ont été prises comme respectivement 1,27 et 2,2 g.cm⁻³.

Tableau IV.B-3 — Taux de charges expérimentaux de GnP dans les nanocomposites PBS/GnP.

Nom des échantillons	Quantité théorique	Quantité de GnP expérimentale	
	%mass	%mass	%vol
PBS	0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
PBS/GnP0.1	0,10	0,06 ± 0,02	0,03 ± 0,01
PBS/GnP0.5	0,50	0,28 ± 0,12	0,16 ± 0,06
PBS/GnP1	1,00	0,66 ± 0,05	0,38 ± 0,03
PBS/GnP2	2,00	1,35 ± 0,02	0,78 ± 0,01

La quantité de GnP dans chaque nanocomposite est déduite des résidus de masse, mesurés à 560 °C sur les nanocomposites et la matrice seule. Cette valeur de 560 °C a été choisie car à cette température, les deux pertes de masse du PBS sont déjà observées. Il faut également noter que la perte de masse du GnP à 560 °C a été prise en compte pour le calcul de la charge en GnP. Les différences entre les valeurs théoriques et expérimentales proviennent de la perte d'une certaine quantité de poudre de GnP par le système d'extraction lors de la mise en œuvre du masterbatch.

IV.C Structure et morphologies des nanocomposites PBS/GnP

IV.C.1 État de la dispersion des GnP dans la matrice PBS

L'état de dispersion des charges et l'état des interfaces entre la matrice et les charges sont deux paramètres importants dans la compréhension des différentes propriétés finales des nanocomposites. Les images obtenues afin de déterminer l'état de dispersion des GnP dans les nanocomposites PBS/GnP ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et transmission (TEM) (à deux grossissements) et sont présentées sur les Figure IV.C-1 et Figure IV.C-2 respectivement.

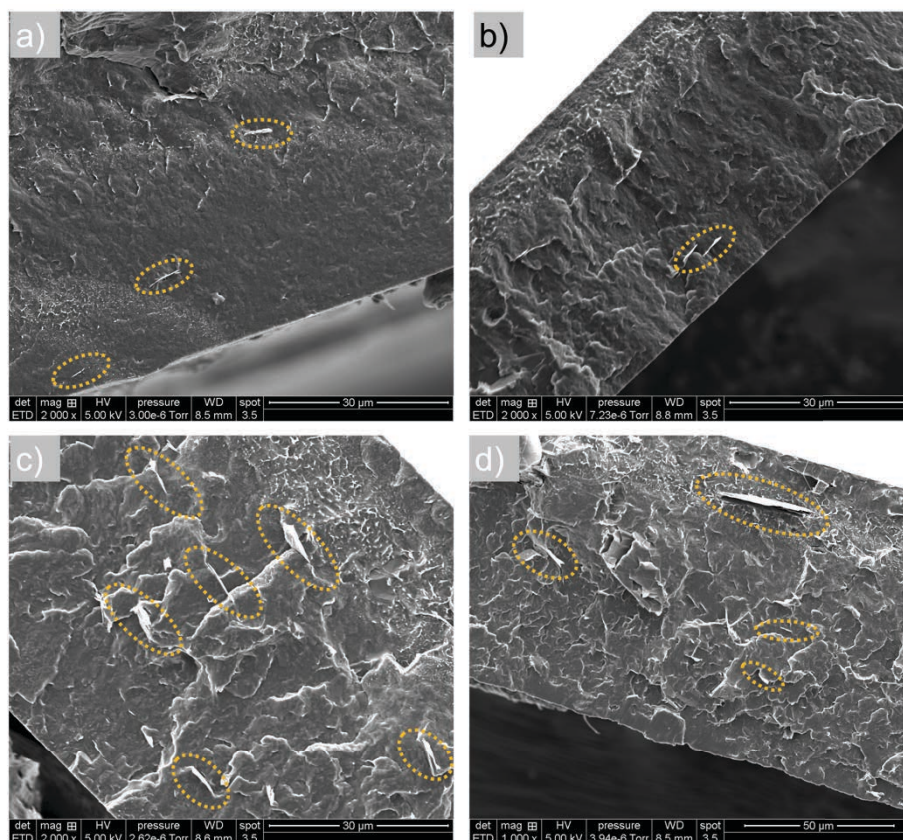


Figure IV.C-1 — Images de microscopie électronique à balayage de films nanocomposites PBS/GnP : (a) PBS/GnP0.1 ; (b) PBS/GnP0.5 ; (c) PBS/GnP1 ; (d) PBS/GnP2 (électrons secondaires).

Sur les images MEB, les charges de GnP apparaissent comme des traits blancs, souvent linéaires. Quel que soit le taux de charges, la majorité des charges sont orientées parallèlement à la surface du film. Un état de dispersion similaire est obtenu, quelle que soit la quantité de GnP. L'incorporation de GnP dans la matrice de PBS conduit à des nanocomposites pour lesquels la qualité de dispersion des charges peut être considérée comme bonne compte tenu de la taille initiale des GnP (longueur moyenne de 30 μm mesurée par MEB, et d'épaisseur d'environ 10-20 nm mesurée par DRX à l'aide de la formule de Debye-Scherrer), bien qu'une faible quantité d'agrégats de grandes tailles soient présents au plus haut taux de charges comme observé sur la Figure IV.C-1d). Des conclusions similaires peuvent être faites à partir des images MET de la Figure IV.C-2.

Des résultats de dispersions similaires ont été rapportés par Fukushima *et al.* lors de l'incorporation de graphite expansé dans une matrice polymère de polyacide lactique (PLA) ²¹².

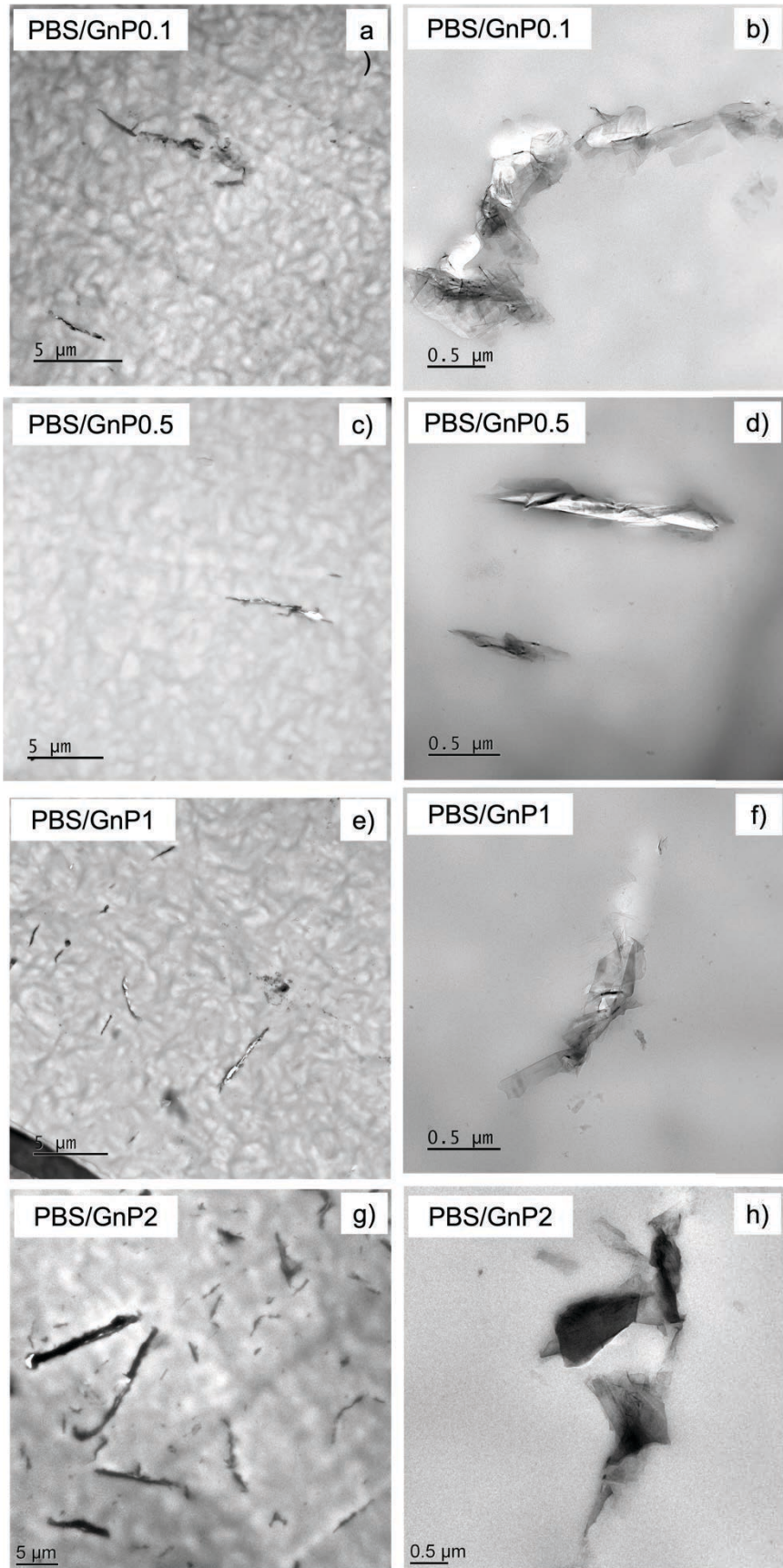


Figure IV.C-2 — Images de microscopie électronique à transmission de films nanocomposites PBS/GnP : (a et b) PBS/GnP0.1 ; (c et d) PBS/GnP0.5 ; (e et f) PBS/GnP1 ; (g et h) PBS/GnP2 à des grossissements différents.

Ainsi, quel que soit le taux de charges des films nanocomposites, la dispersion est homogène dans le matériau. Des charges de dimensions similaires aux GnP sous forme de poudre sont observées. Il faut cependant noter la présence de quelques agrégats au plus haut taux de charges.

Des analyses en spectroscopie Raman ont également été effectuées et permettent également d'évaluer une éventuelle réduction de la taille des GnP. Les spectres Raman sont présentés dans la Figure IV.C-3. Sur tous les spectres, les signaux issus de la structure du PBS sont inchangés après ajout de charges. Ce résultat est cohérent avec ceux de spectroscopie FTIR-ATR discutés précédemment.

Indépendamment du taux de charges dans les films nanocomposites, la position de la bande 2D n'est pas modifiée et est identique à celle de la poudre de GnP initiale. Ainsi, il est possible de confirmer que le nombre de couches de graphène composant les charges de GnP insérées dans les nanocomposites n'a, à minima, pas été réduit suffisamment pour observer une modification par spectroscopie Raman. La position des bandes est également typique d'un nombre de feuillets de graphène dans le graphite.

L'intensité des trois pics du GnP augmente lorsque la quantité de GnP augmente dans les nanocomposites. Néanmoins, du fait de la présence de pics du PBS aux valeurs de nombres d'ondes similaires à ceux du GnP (pics G et 2D) qui sont de surcroît de faible intensité, il est très difficile de calculer les rapports (I_G/I_{2D}) et donc de discuter d'une éventuelle modification du nombre de feuillets de graphène.

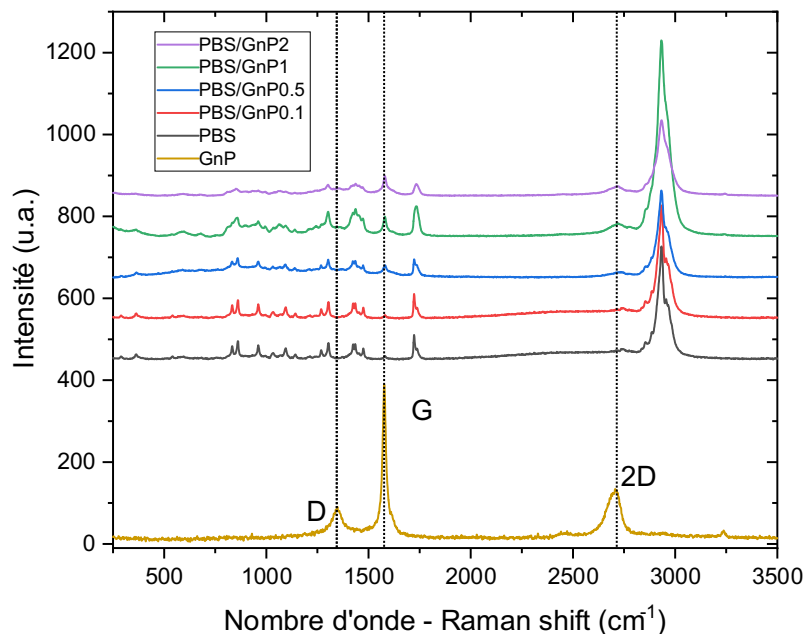


Figure IV.C-3 — a) Spectres Raman du PBS et des nanocomposites PBS/GnP.

Ainsi, de ces différentes analyses, nous pouvons conclure que l'état de dispersion des charges de GnP est globalement de bonne qualité, présentant des charges de GnP dont la majorité ont une taille

similaire à celle que l'on retrouve dans la poudre de GnP initiale. Des agrégats de taille plus importante sont également présents dans une proportion plus faible et notamment à plus hauts taux de charges. L'épaisseur des charges de GnP dans la matrice PBS semble similaire à celle de la poudre initiale de GnP. À noter que les charges semblent orientées parallèlement à la surface du film.

IV.C.2 Caractérisation de la mobilité de la phase amorphe et de la phase cristalline des nanocomposites PBS/GnP

Dans certains cas, l'ajout de charge dans une matrice polymère peut conduire à une modification de la structure de ce dernier via la mobilité de la phase amorphe et la structure cristalline. Ces paramètres peuvent influencer sur les propriétés finales (transport, mécanique, thermique, etc.) d'un matériau. Il est nécessaire d'évaluer les potentielles modifications induites par l'ajout des charges de GnP sur la mobilité et la structure cristalline de la matrice PBS.

IV.C.2.1 Mobilité de la phase amorphe des nanocomposites PBS/GnP

L'influence de la présence des charges sur la mobilité des chaînes de la phase amorphe a été évaluée par mesures DSC et DMA. Les T_g des différents échantillons ont été déterminées et les données sont répertoriées dans le Tableau IV.C-1.

Tableau IV.C-1 — Valeurs de T_g déterminées par DSC lors de la première montée en température à 10 °C/min.

	PBS	PBS/GnP0.1	PBS/GnP0.5	PBS/GnP1	PBS/GnP2
1ère montée T_g (°C)	-35 ± 1	-36 ± 1	-36 ± 2	-36 ± 2	-38 ± 1

En tenant compte des incertitudes, après l'incorporation des GnP, la T_g est non modifiée (-35 ± 1 °C), excepté pour l'échantillon le plus chargé (PBS/GnP2 : -38 ± 1 °C). Cette légère réduction pourrait être due à la diminution de la masse molaire comme montré dans le paragraphe IV.B.1 à partir des données de SEC. Cependant, en considérant l'incertitude sur chaque valeur, la diminution des valeurs de T_g n'est pas significative. Goncalves *et al.*, sur des nanocomposites PLA/GnP, ont également observé une valeur de la T_g constante entre le PLA seul et des échantillons chargés à 0,5 % mass ¹⁰⁵.

La Figure IV.C-4 montre l'évolution en fonction de la température de E' pour la première montée en température pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP à 1 Hz.

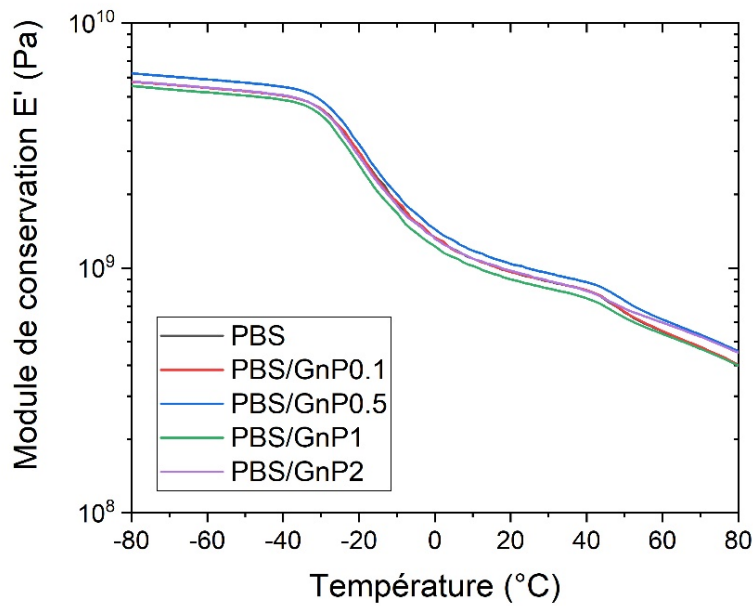


Figure IV.C-4 — Évolution du module de conservation (E') en fonction de la température pour la première montée en température du PBS et des nanocomposites, à 1 Hz.

L'incorporation de GnP n'a pas d'influence significative sur l'évolution du module de conservation de l'échantillon. Dans tous les cas, le plateau vitreux est suivi d'une diminution du module à partir de -40 °C . Le petit épaulement, discuté dans le cas du PBS est également présent pour les nanocomposites.

Les modules de conservation au plateau vitreux et à 25 °C sont listés pour chaque échantillon dans le Tableau IV.C-2. Les valeurs du module de conservation au plateau vitreux à 25 °C sont du même ordre de grandeur, confirmant les similitudes entre les PBS et les échantillons chargés.

Tableau IV.C-2 — Valeurs de modules de conservation (E') au plateau vitreux et à 25 °C , température au maximum de $\tan \delta$ pour le PBS et les nanocomposites, à 1 Hz.

	PBS	PBS/GnP0.1	PBS/GnP0.5	PBS/GnP1	PBS/GnP2
E' à 25 °C (MPa)	916	866	993	853	926
Maximum $\tan \delta$ ($^{\circ}\text{C}$)	-16	-17	-16	-18	-19

La Figure IV.C-5 montre l'évolution en fonction de la température de $\tan \delta$, pour la première montée en température pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP à 1 Hz.

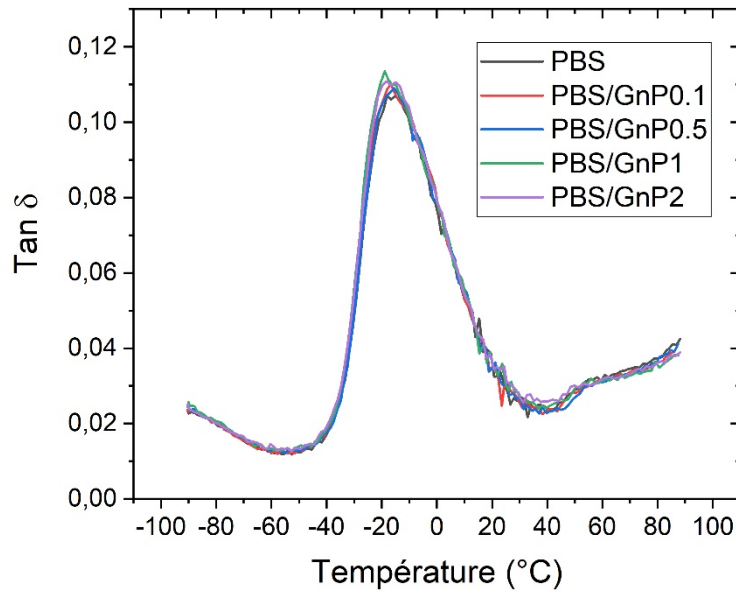


Figure IV.C-5 — Évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour la première montée en température du PBS et des composites correspondants, à 1 Hz.

La température au maximum du pic de la relaxation α (T_α) du PBS et des nanocomposites PBS/GnP, sont listées dans le Tableau IV.C-2. Quelle que soit la quantité de charges, la présence de GnP ne conduit ni à un déplacement du pic ni à un élargissement significatif de ce dernier comparativement au pic obtenu pour la matrice PBS. Une légère diminution de la T_α est observée de -16 à -19 °C pour respectivement le PBS et le PBS/GnP2. Ce comportement observé est en accord avec celui observé à partir des analyses DSC et pourrait s'expliquer par la diminution des masses molaires comme indiqué dans le paragraphe IV.B.1.

L'épaulement à environ 40 °C est également présent, quel que soit le taux de charges.

IV.C.2.2 Caractérisation de la structure cristalline des nanocomposites PBS/GnP

L'influence de la présence des charges sur la microstructure cristalline du PBS a été évaluée par analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Les thermogrammes DSC de la première montée en température de la matrice et des composites sont présentés sur la Figure IV.C-6.

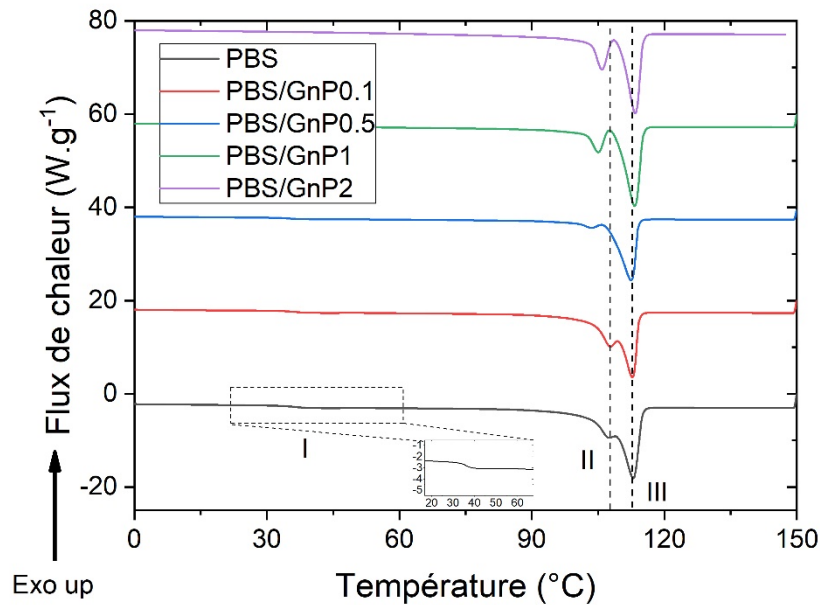


Figure IV.C-6 — Thermogrammes DSC de la première montée en température du PBS et des nanocomposites PBS/GnP à 10 °C/min. Thermogrammes décalés sur l'axe Y.

Quelle que soit la quantité de charges, trois endothermes *I*, *II* et *III* sont observés. Les températures respectives de chaque endotherme, T_{mI} , T_{mII} et T_{mIII} , sont listées sur le Tableau IV.C-3.

Tableau IV.C-3 — Valeurs de T_m (*I*, *II*, *III*) et χ_c du PBS et des nanocomposites PBS/GnP (déterminées par DSC).

		PBS	PBS/GnP0.1	PBS/GnP0.5	PBS/GnP1	PBS/GnP2
1 ^{ère} montée	T_{mI} (°C)	35 ± 1	36 ± 1	35 ± 1	34 ± 1	33 ± 1
	T_{mII} (°C)	106 ± 1	107 ± 1	103 ± 1	105 ± 1	104 ± 1
	T_{mIII} (°C)	113 ± 1	113 ± 1	112 ± 1	113 ± 1	113 ± 1
	χ_c -DSC (%)	38 ± 1	39 ± 2	37 ± 1	39 ± 1	39 ± 1

Pour tous les composites, l'endotherme *I* est toujours présent et disparaît lors de la deuxième montée en température, comme observé pour la matrice PBS.

Sur la Figure IV.C-6, aucune modification de T_{mIII} n'est observée alors qu'une légère diminution de T_{mII} est observée lorsque le taux de charges augmente. Cette légère diminution est observable sur la Figure IV.C-6 et pourrait être interprétée comme la création de cristaux de plus petites tailles lorsque le taux de charges augmente.

Le taux de cristallinité des nanocomposites a également été déterminé et les données sont listées dans le Tableau IV.C-3. Quel que soit le taux de charges, les valeurs de χ_c sont identiques et égales à celle obtenue pour la matrice, impliquant que dans cette gamme de taux, les GnP n'ont pas ou peu d'impact

sur le taux de cristallinité du PBS. Goncalves *et al.* ont observé le même phénomène sur des nanocomposites PLA/GnP dans des taux de charges allant jusque 0,5 %mass¹⁰⁵.

L'analyse DSC a également permis de déterminer l'influence de la présence des GnP sur la cristallisation du PBS lors du refroidissement à 10 °C/min à partir du fondu (150 °C). Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure IV.C-7 et les données issues de cette figure sont listées sur le Tableau IV.C-4.

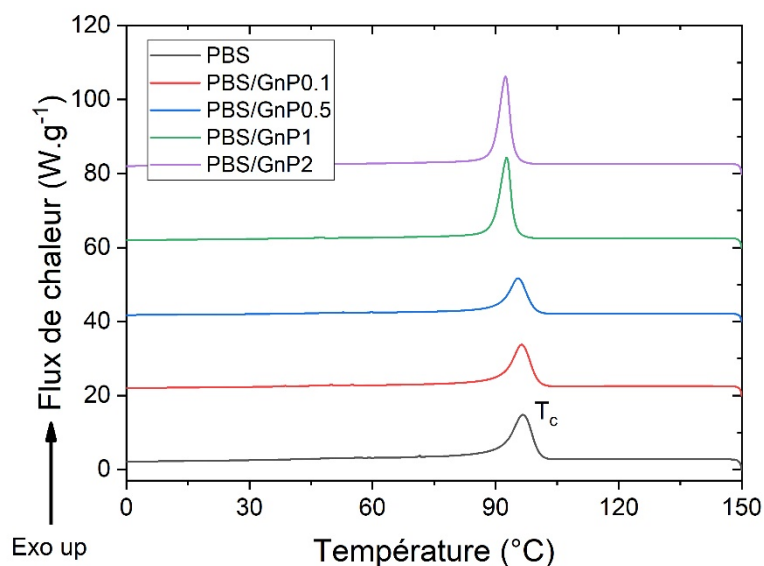


Figure IV.C-7 — Thermogrammes DSC de la descente en température du PBS et des nanocomposites PBS/GnP à 10 °C/min. Thermogrammes décalés sur l'axe Y.

Les matériaux graphitiques sont connus pour être des agents nucléants lorsqu'ils sont introduits dans une matrice PBS^{11,96}. Par exemple, Du *et al.* ont présenté une augmentation de T_c de 74,4 °C à 80,7 °C pour des taux de charges de graphène oxydé de 0 à 0,5 %mass, puis une température constante ou légèrement diminuée pour des taux de charges plus élevés (1 et 2 %mass)⁹⁶. Wan *et al.* ont, eux, montré une augmentation de T_c de 70,3 °C à 75,4 °C pour des taux de charges de graphène oxydé de 0 à 2 %mass dans du PBS¹¹. Dans notre cas, l'effet inverse est observé. Une diminution de T_c de 97 °C à 92 °C est observée pour des charges allant de 0 à 1,35 %mass (PBS et PBS/GnP2).

Tableau IV.C-4 — Valeurs de T_c , largeur totale à mi-hauteur maximale du pic de cristallisation ($FWHM$), T_{onset} , ΔT du PBS et des nanocomposites PBS/GnP (déterminés par DSC).

	PBS	PBS/GnP0.1	PBS/GnP0.5	PBS/GnP1	PBS/GnP2	
Refroidissement	T_c (°C)	97 ± 1	97 ± 1	96 ± 1	93 ± 1	92 ± 1
	T_{onset} (°C)	104 ± 1	103 ± 1	103 ± 1	100 ± 1	99 ± 1
	$FWHM$ (°C)	5 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
	ΔT (°C)	7 ± 1	7 ± 1	8 ± 1	7 ± 1	7 ± 1

La température de début de cristallisation, T_{onset} , est également légèrement diminuée de 104 °C à 99 °C pour le PBS/GnP2 comparativement à la matrice. Ceci va dans le sens de la réduction de T_c observée précédemment et impliquerait donc que les GnP ralentissent le début de la cristallisation du PBS.

Le degré de surfusion ($\Delta T = T_{onset} - T_c$), corrélé à l'étroitesse du pic de cristallisation, rend compte de la vitesse de cristallisation lors d'une cristallisation anisotherme. Plus celui-ci est faible, plus la vitesse de cristallisation est rapide. Gomari *et al.*, ont observé une diminution de T_c et une augmentation de ΔT après ajout de charges de GnP dans la matrice PEO ¹⁹⁴. À l'aide de ces deux données, les auteurs ont conclu que les chaînes de PEO avaient plus de difficulté à cristalliser en présence de GnP ¹⁹⁴. Dans notre cas, le ΔT reste inchangé avec l'augmentation de la quantité de GnP. Ce résultat indique que, quel que soit le taux de charges, la vitesse de cristallisation est similaire et que les GnP « retardent » seulement le début de la cristallisation, sans modifier la vitesse de cristallisation de manière significative.

La largeur totale à mi-hauteur du pic de cristallisation ($FWHM$) est considérée comme un indicateur de la distribution de taille des sphérolites. Les plus petites valeurs de $FWHM$ démontrent une distribution de taille plus étroite ^{194,195}. Dans notre cas, une légère diminution de la valeur du $FWHM$ est obtenue lorsque la quantité de GnP augmente, indiquant une diminution de la distribution de taille des cristallites. Bhattacharyya *et al.* ont montré sur des nanocomposites polypropylène/nanotubes de carbone à paroi simple (SNWT) que cet effet pouvait être expliqué, au moins partiellement, par une distribution uniforme de la chaleur sur le polymère en raison de la conductivité thermique plus élevée des nanotubes de carbone par rapport au polymère pur ¹⁹⁵. Ce phénomène a été remarqué dans diverses études avec des charges carbonées ^{195,213}.

L'influence de la présence de GnP sur la structure cristalline du PBS a également été étudiée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III.B-8. Pour plus de clarté, les diffractogrammes des films ont été déplacés verticalement et l'intensité de l'échantillon de GnP a été divisée par 10.

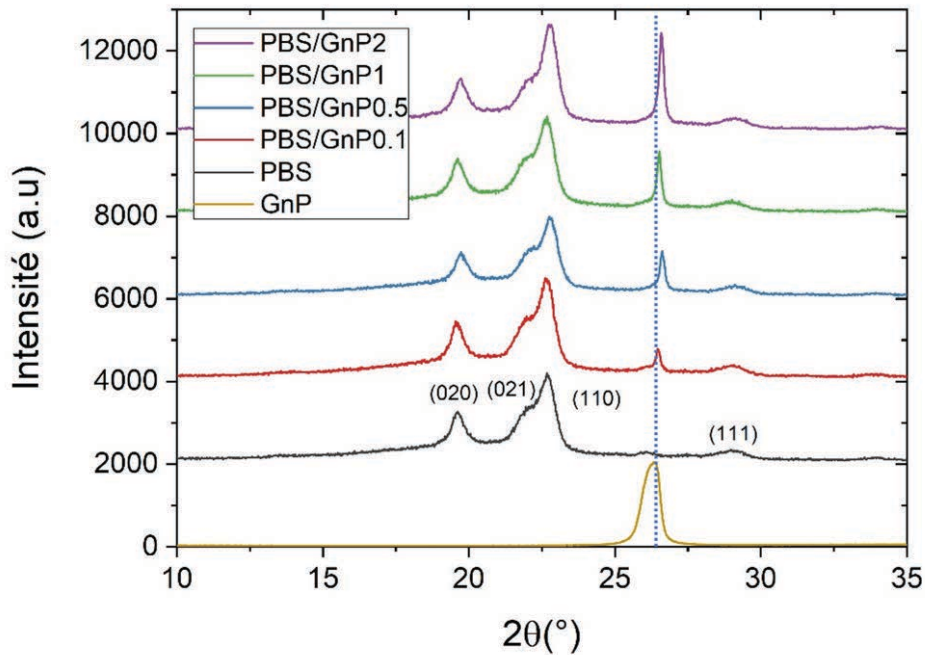


Figure IV.C-8 — Diffractogrammes expérimentaux WAXS du PBS et des nanocomposites PBS/GnP.
Diffractogrammes décalés sur l'axe Y.

Le pic du GnP dans les diffractogrammes des nanocomposites présente un pic très intense et étroit à $26,6^\circ$ correspondant au plan (002) du graphite. L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de la quantité de GnP dans les nanocomposites. Comme décrit précédemment, ce pic est usuellement utilisé pour calculer la distance inter-réticulaire des charges de GnP¹³. La loi de Bragg a été utilisée afin de calculer l'espacement $d_{spacing}$ entre deux feuilles de GnP. Une valeur de $d_{(002)} = 0,33$ nm est obtenue pour la poudre de GnP seule, correspondant à la distance inter-feuillets du graphite^{210,211}. Étant donné que ce pic n'est pas déplacé à des valeurs de 2θ plus faibles dans les composites, la valeur de $d_{spacing}$ des GnP dans les nanocomposites PBS/GnP est la même.

Les pics de diffraction relatifs au PBS sont similaires pour la matrice PBS et les composites. La présence des GnP n'a donc aucun impact sur la microstructure cristalline de la matrice, de type α .

IV.D Propriétés mécaniques des nanocomposites PBS/GnP

L'influence de la présence des GnP sur les propriétés mécaniques a été évaluée par des tests de traction uniaxiale. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la Figure IV.D-1. Les valeurs du module d'Young, de la contrainte et de la déformation à la rupture associées sont listées dans le Tableau IV.D-1.

Tableau IV.D-1 — Valeurs du module d'Young, de la déformation et de l'allongement à la rupture pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP. Valeurs d'écart-type mesurées sur 10 échantillons.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (mm/mm)
PBS	230 ± 40	45 ± 7	0,35 ± 0,06
PBS/GnP0.1	260 ± 30	50 ± 4	0,34 ± 0,03
PBS/GnP0.5	210 ± 20	40 ± 2	0,29 ± 0,03
PBS/GnP1	260 ± 30	46 ± 3	0,27 ± 0,02
PBS/GnP2	260 ± 30	38 ± 6	0,23 ± 0,04

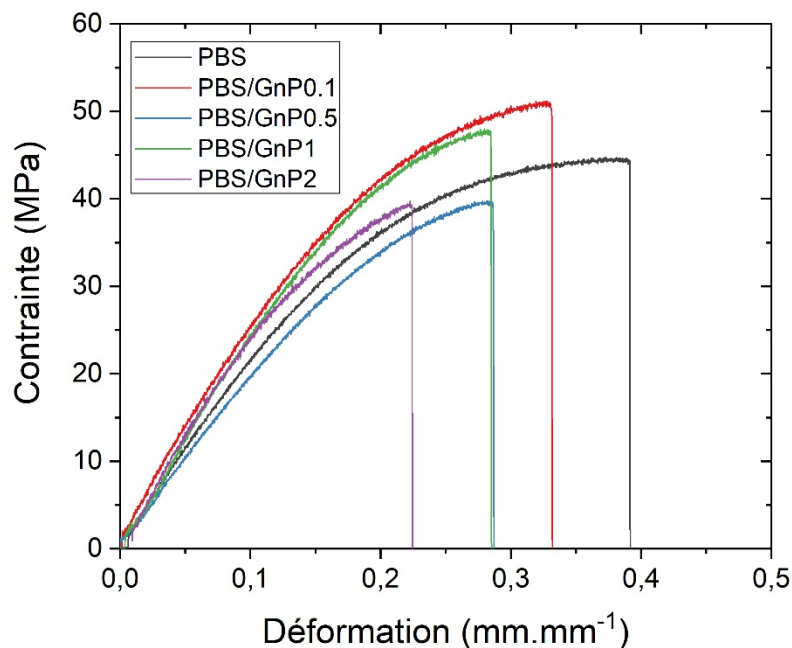


Figure IV.D-1 — Courbes de contrainte - déformation en traction pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP. La vitesse de déplacement de traverse est fixée à 10 mm.min⁻¹.

Généralement, l'ajout de charges dans une matrice polymère conduit à une augmentation de la rigidité accompagnée d'une fragilisation du matériau final. Dans notre cas, l'introduction de charges, quelle que soit leur quantité (à l'exception de PBS/GnP0.5), a conduit à une légère augmentation du module d'Young (13 %) et à aucun changement de la contrainte à la rupture, en tenant compte de l'incertitude. Cependant, une légère diminution de la déformation à la rupture est observée lorsque la quantité de GnP augmente.

Il est ainsi possible de conclure que la présence de GnP a conduit à un léger effet de renforcement.

L'ajout de charges dans la matrice PBS a donc été étudié. La stabilité thermique ne semble pas être influencée significativement par l'ajout de charges. L'état de dispersion des GnP dans la matrice PBS

est considéré comme bon compte tenu de la taille initiale des GnP sous forme de poudre, bien que quelques agrégats soient observés pour le plus haut taux de charges. L'introduction des GnP dans cette gamme de fractions molaires (0 à 1,35 %mass) n'a pas conduit à une modification significative de la mobilité de la phase amorphe et de la cristallinité du PBS.

Enfin, les essais de traction ont montré un léger effet de renforcement et une diminution de la déformation à la rupture en présence des GnP.

IV.E Propriétés de transport des nanocomposites PBS/GnP

IV.E.1 Sorption d'eau dans les nanocomposites PBS/GnP

IV.E.1.1 Isotherme de sorption de l'eau dans les nanocomposites PBS/GnP à température ambiante

Les isothermes de sorption du PBS et des nanocomposites, à 25 °C sont présentées sur la Figure IV.E-1. Toutes les isothermes présentent une allure de type BET III selon la classification de Brunauer, Emmett, et Teller (BET) ¹⁹⁸.

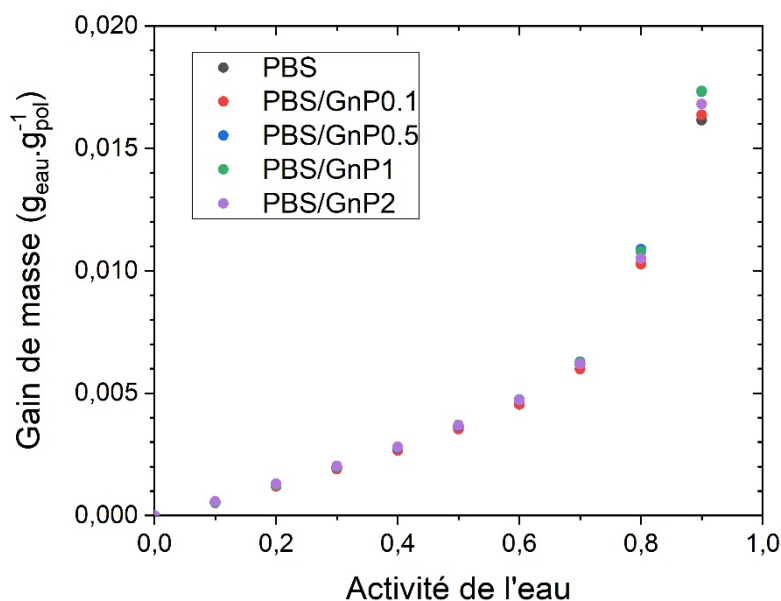


Figure IV.E-1 — Isothermes de sorption à 25 °C de la matrice PBS et des nanocomposites PBS/GnP.

En présence de GnP, quelle que soit la quantité, les gains de masse à l'équilibre sont similaires sur toute la gamme d'activité de l'eau étudiée. Considérant la partie cristalline de la matrice PBS et la quantité de GnP qui sont tous deux considérés comme imperméables aux molécules d'eau, le gain de masse à l'équilibre ramené à la phase amorphe a été calculé. Les courbes obtenues sont superposées. Ainsi, la présence de GnP n'a pas eu d'impact sur la capacité de sorption des films composites et seule la phase amorphe du polymère est impliquée dans le mécanisme de sorption. Cela confirme la présence d'interfaces non-diffusives pouvant induire des chemins diffusifs entre les charges et la matrice polymère.

Toute la partie concernant l'étude à l'échelle moléculaire utilisant le modèle de GAB et la théorie de Zimm-Lundberg conduit aux mêmes résultats et aux mêmes conclusions que ceux obtenus pour la matrice seule (Chapitre III dans le paragraphe III.B.4.1.b à partir de la page 136).

IV.E.1.2 Diffusion de l'eau dans le PBS et les nanocomposites PBS/GnP

Avant d'évaluer l'influence de la présence des charges sur le coefficient de diffusion des nanocomposites, la nature de la cinétique (Fickienne ou non) a été déterminée. Les valeurs du coefficient n ont été calculées pour tous les échantillons et sont proches de 0,5 pour presque toutes les activités (les R^2 sont supérieurs à 0,99 dans tous les cas). Ces valeurs de 0,5 permettent de confirmer le comportement Fickien de la diffusion pour tous les échantillons.

Les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau (D_l) ont été déterminées à l'aide de l'Eq. II.C-11 à la page 116, et sont représentées en fonction de l'activité de l'eau sur une échelle semi-logarithmique sur la Figure IV.E-2.

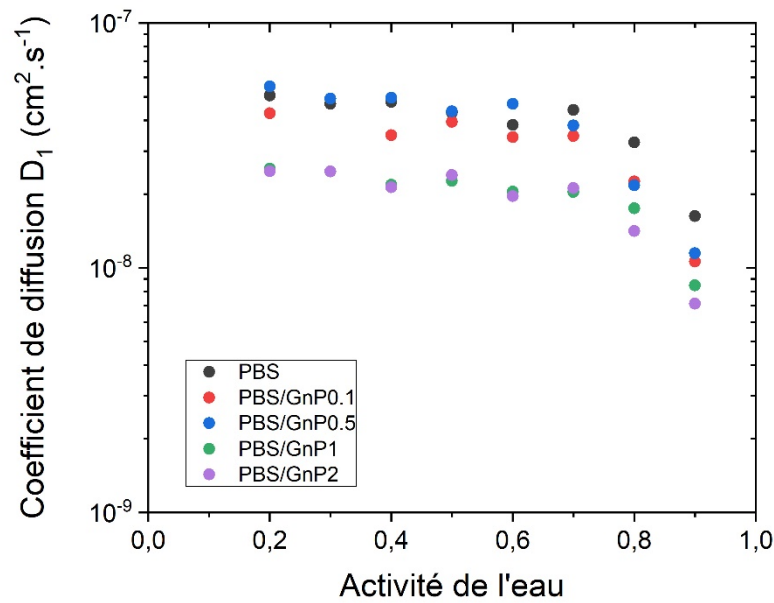


Figure IV.E-2 — Évolution du coefficient de diffusion D_1 en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP à 25 °C.

Les allures des courbes de D_1 des nanocomposites sont les mêmes que celle de la matrice. Également, quel que soit l'activité, les coefficients de diffusion diminuent lorsque le taux de charges augmente. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les GnP agissent comme des obstacles imperméables rendant la diffusion plus lente. Les molécules d'eau suivent un chemin plus tortueux pour traverser le film composite. De même, la diminution de D_1 confirme l'absence d'interfaces diffusives entre les charges et la matrice.

Le facteur de tortuosité τ a été déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{\tau} \quad \text{Eq. IV.E-1}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion dans la matrice, D le coefficient de diffusion considéré dans le composite.

Le taux de cristallinité n'étant pas modifié par l'ajout de charge, la tortuosité est considérée comme étant due à la présence de GnP. Les facteurs de tortuosité τ , ont été déterminés sur toute la gamme d'activité de l'eau et sont présentés sur la Figure IV.E-3.

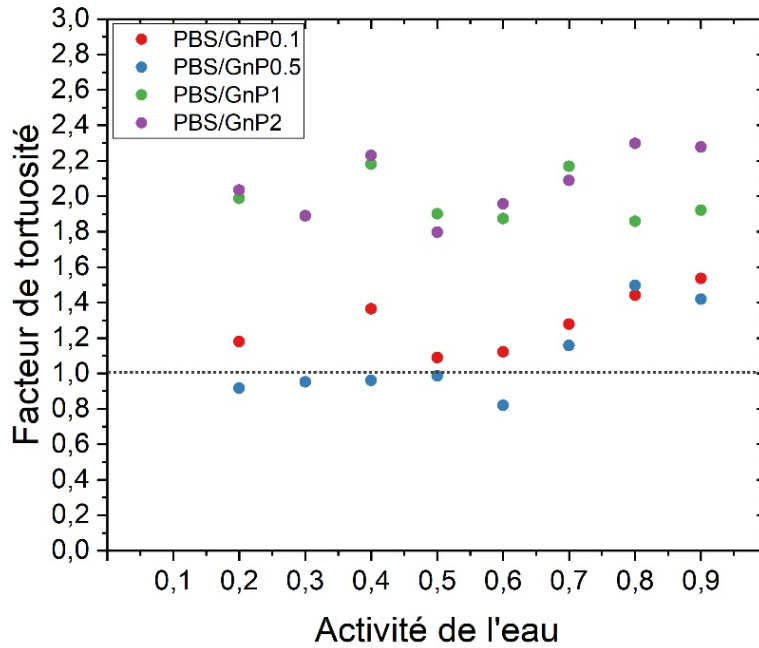


Figure IV.E-3 — Évolution du facteur de tortuosité en fonction de l'activité de l'eau pour les nanocomposites PBS/GnP à 25 °C.

Quel que soit le taux de charges, le facteur de tortuosité est indépendant de l'activité de l'eau et, en tenant compte des incertitudes, est donc constant sur toute la gamme d'activité de l'eau. En prenant la moyenne sur toute la gamme d'activité de l'eau, lorsque la quantité de GnP augmente, le facteur de tortuosité augmente de $1,3 \pm 0,2$ à $2,1 \pm 0,2$ pour PBS/GnP0.1 et PBS/GnP2 respectivement.

IV.E.2 Perméabilité à l'eau et au dioxygène du PBS

Lors du chapitre précédent, la perméabilité de la matrice PBS seule a été déterminée. La présence de charges imperméables est connue pour conduire à une diminution de la perméabilité (dans le cas où les interfaces entre matrice et charges ne sont pas diffusives). Ces prochains paragraphes vont donc se concentrer sur l'évaluation de la perméabilité à l'eau et au dioxygène des nanocomposites PBS/GnP.

IV.E.2.1 Perméabilité à l'eau

Des mesures de perméabilité à l'eau ont été réalisées sur la matrice seule et sur les différents nanocomposites pour une gamme d'activité de l'eau allant de 0,5 à 1 à 25 °C. Les évolutions des coefficients de perméabilité à l'eau (P_{H_2O}) en fonction de l'activité de l'eau sont présentées Figure IV.E-4.

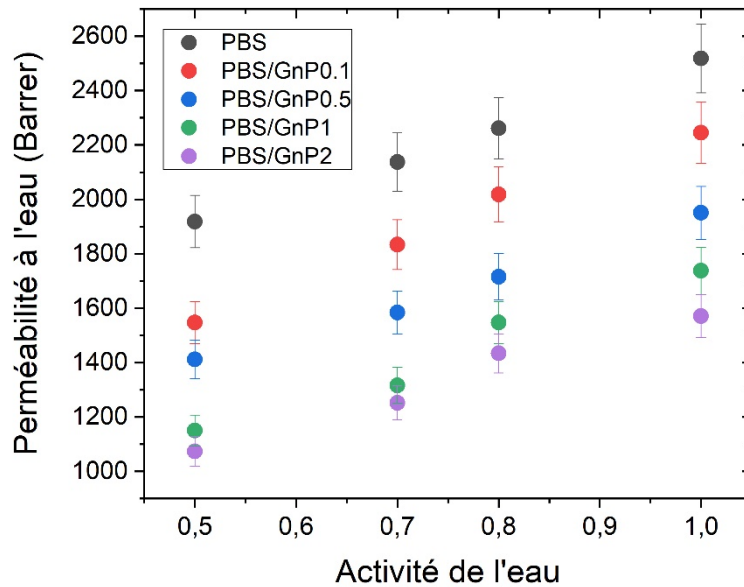


Figure IV.E-4 — Évolution des coefficients de perméabilité à l'eau en fonction de l'activité de l'eau pour les nanocomposites PBS/GnP et le PBS à 25 °C.

Dans la gamme d'activité étudiée, quelle que soit la quantité de charges, la perméabilité augmente lorsque l'activité de l'eau augmente, comme observé dans le cadre de la matrice. L'introduction de GnP conduit à une amélioration des propriétés barrière sur toute la gamme d'activité testée. À une activité donnée, la perméabilité diminue lorsque le taux de charges augmente. Comme indiqué dans la littérature, les charges de GnP sont considérées comme des charges imperméables pour les petites molécules ^{158,214}. En outre, comme le montrent les images de microscopie électronique (Figure IV.C-1 et Figure IV.C-2), des nanoplaquettes dispersées de manière homogène dans la matrice et parallèles au plan du film ont été observées, conduisant à une augmentation du chemin de diffusion des molécules.

Pour discuter plus particulièrement de l'effet de la présence de GnP, les valeurs de perméabilité relative à l'eau ($P_{r_{H_2O}}$), définie comme le rapport du coefficient de perméabilité du nanocomposite sur la perméabilité de sa matrice associée, ont été déterminées. Les évolutions de $P_{r_{H_2O}}$ en fonction de l'activité de l'eau sont présentées dans la Figure IV.E-5.

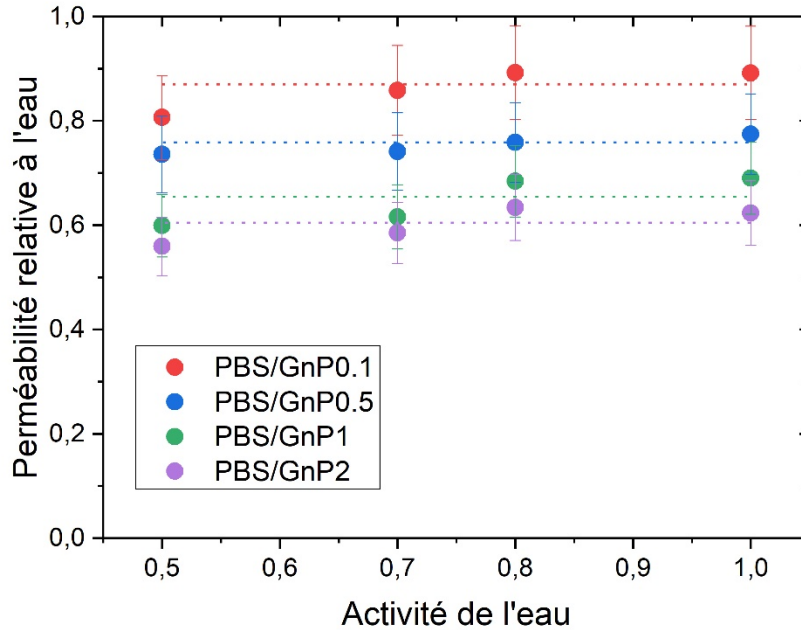


Figure IV.E-5 — Évolution des coefficients de perméabilité relatifs à l'eau en fonction de l'activité de l'eau pour les nanocomposites PBS/GnP et le PBS à 25 °C.

Sur ce graphique, pour une activité donnée, la perméabilité relative diminue quand le taux de charges augmente. Pour l'échantillon le plus chargé, une diminution de la perméabilité relative de 40 % est obtenue par rapport à la matrice.

L'effet de l'activité de l'eau sur la perméabilité relative peut également être discuté à partir de cette figure. La valeur de perméabilité relative n'évolue pas et reste constante sur toute la gamme d'activité étudiée pour une composition donnée. Ce résultat s'explique par le faible caractère hydrophile du PBS. En effet, l'augmentation des molécules d'eau sorbées par le polymère n'a pas conduit à un gonflement de la matrice polymère suffisamment important pour réduire la tortuosité amenée par les GnP.

Le coefficient de perméabilité dépend à la fois de la solubilité et de la diffusivité. Les coefficients de perméabilité sont calculés à partir des valeurs expérimentales des coefficients de solubilité S et de diffusion D_l , déterminées par les expériences de sorption, et ont été comparés aux valeurs de perméabilité à l'eau P_{H_2O} , déterminées en perméation. Le Tableau IV.E-1, qui récapitule les valeurs expérimentales et calculées, sont relativement proches pour tous les échantillons. Cela signifie que la loi fondamentale de transport $P = D \times S$ est bien respectée.

Tableau IV.E-1 — Valeurs expérimentales des coefficients de solubilité, diffusion, perméabilité et valeurs des coefficients de perméabilité calculées à l'aide de la formule $P = D \times S$ pour différentes activités de l'eau pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.

		Expérience de sorption			Expérience de perméation
		Expérimentales		Calculées	Expérimentales
a_w	Échantillons	S ($cm^3_{STP}/cm^3.cm_{Hg}$)	D_I ($cm^2.s^{-1}$)	P_{H_2O} ($cm^2.cm^3_{STP}/s.cm^3.cm_{Hg}$)	P_{H_2O} ($cm^2.cm^3_{STP}/s.cm^3.cm_{Hg}$)
0,5	PBS	4,5	$4,3.10^{-8}$	$1,9.10^{-7}$	$1,9.10^{-7}$
	PBS/GnP0.1	4,4	$4,0.10^{-8}$	$1,7.10^{-7}$	$1,6.10^{-7}$
	PBS/GnP0.5	4,5	$4,4.10^{-8}$	$2,0.10^{-7}$	$1,4.10^{-7}$
	PBS/GnP1	4,6	$2,3.10^{-8}$	$1,0.10^{-7}$	$1,2.10^{-7}$
	PBS/GnP2	4,6	$2,4.10^{-8}$	$1,1.10^{-7}$	$1,1.10^{-7}$
0,7	PBS	5,4	$4,4.10^{-8}$	$2,4.10^{-7}$	$2,1.10^{-7}$
	PBS/GnP0.1	5,3	$3,5.10^{-8}$	$1,8.10^{-7}$	$1,8.10^{-7}$
	PBS/GnP0.5	5,4	$3,8.10^{-8}$	$2,1.10^{-7}$	$1,6.10^{-7}$
	PBS/GnP1	5,5	$2,0.10^{-8}$	$1,1.10^{-7}$	$1,3.10^{-7}$
	PBS/GnP2	5,5	$2,1.10^{-8}$	$1,2.10^{-7}$	$1,3.10^{-7}$
0,8	PBS	7,9	$3,3.10^{-8}$	$2,6.10^{-7}$	$2,2.10^{-7}$
	PBS/GnP0.1	7,9	$2,3.10^{-8}$	$1,8.10^{-7}$	$2,0.10^{-7}$
	PBS/GnP0.5	7,9	$2,2.10^{-8}$	$1,7.10^{-7}$	$1,7.10^{-7}$
	PBS/GnP1	8,3	$1,8.10^{-8}$	$1,5.10^{-7}$	$1,6.10^{-7}$
	PBS/GnP2	8,1	$1,4.10^{-8}$	$1,1.10^{-7}$	$1,4.10^{-7}$

IV.E.2.2 Perméabilité au dioxygène

Des mesures de perméabilité au dioxygène ont été réalisées sur la matrice et les différents nanocomposites à 25 °C, à l'état anhydre et à l'état hydraté sur une gamme d'activité de l'eau allant de 0,35 à 0,9. L'évolution des coefficients de perméabilité au dioxygène (P_{O_2}) en fonction de l'activité de l'eau est présentée sur la Figure IV.E-6.

Dans la gamme d'activité étudiée, quelle que soit la quantité de charges, la perméabilité augmente lorsque l'activité de l'eau augmente, comme observé dans le cadre de la matrice. Des comportements similaires ont été rapportés dans la littérature par Tenn *et al.* sur le PLA¹⁵¹.

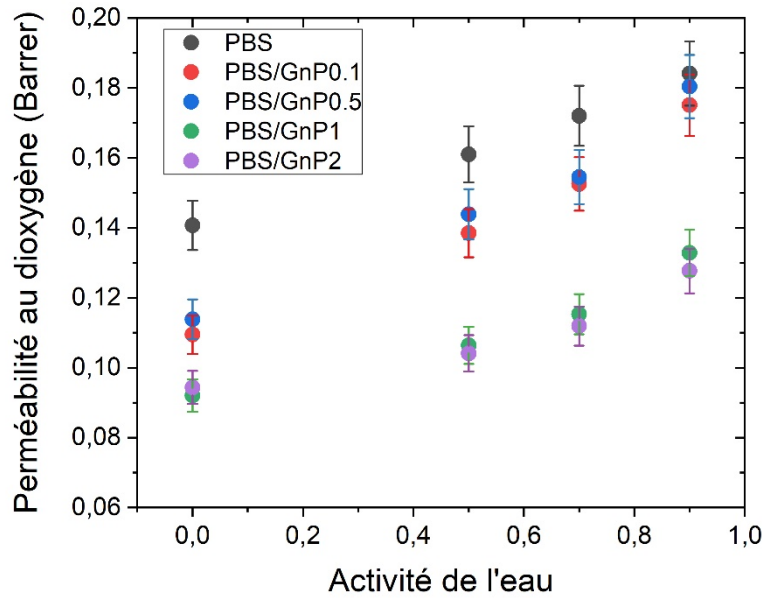


Figure IV.E-6 — Évolution des coefficients de perméabilité au dioxygène en fonction de l'activité de l'eau pour les nanocomposites PBS/GnP et le PBS à 25 °C.

Après ajout de charges de GnP, sur la gamme d'activité de l'eau testée, P_{O_2} diminue lorsque le taux de charges augmente. Cet effet est attribué à l'augmentation du facteur de tortuosité.

La perméabilité relative au dioxygène, est présentée sur la Figure IV.E-7 pour les nanocomposites PBS/GnP.

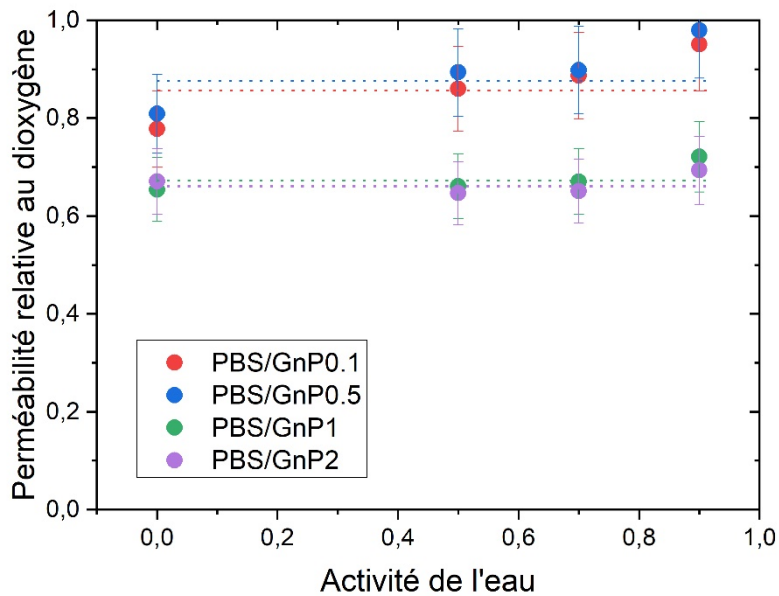


Figure IV.E-7 — Évolution de la perméabilité relative au dioxygène en fonction de l'activité de l'eau pour les nanocomposites PBS/GnP et le PBS à 25 °C.

L'ajout de charges conduit à une réduction de 36 % de la perméabilité par rapport à la matrice pour l'échantillon le plus chargé. Compte tenu de l'incertitude des mesures, $P_{r_{O_2}}$ est constante, sur toute la gamme d'activité de l'eau. Comme expliqué précédemment, l'augmentation des molécules d'eau sorbées par le polymère n'a pas conduit à un gonflement de la matrice polymère suffisamment important pour réduire l'effet de la tortuosité amenée par les GnP.

La présence de charges a donc démontré un effet certain sur les propriétés barrière à l'eau et au dioxygène, expliqué par un effet géométrique (tortuosité).

IV.E.3 Modélisation des propriétés de perméation avec le modèle de Bharadwaj

Afin d'analyser les mécanismes de perméation dans les nanocomposites, le facteur de forme moyen des charges a été estimé à l'aide d'une approche de modélisation.

Différents modèles géométriques, tels que celui de Nielsen ¹⁴⁶, de Cussler-Aris ²¹⁵, ou de Bharadwaj ¹⁴⁴, ont été proposés dans la littérature. Ces modèles visent à décrire l'amélioration des propriétés barrière par un effet de tortuosité, induite par la dispersion de charges lamellaires imperméables dans une matrice polymère.

Le modèle de Bharadwaj est un modèle à deux paramètres ajustables (S_{ori} et α) permettant une modélisation de la perméabilité en fonction de la fraction volumique de charges dispersées (Eq. IV.E-2)

¹⁴⁴.

$$P_r = \frac{1 - \varphi}{1 + \frac{\alpha\varphi}{2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \left(S_{ori} + \frac{1}{2}\right)} \quad \text{Eq. IV.E-2}$$

Où P_r est la perméabilité relative, α le facteur de forme des charges, φ est la fraction volumique de la phase imperméable et S est l'orientation des charges dans les nanocomposites. Une valeur de $S = -0,5$ traduit une orientation perpendiculaire des charges avec la surface de la membrane, une valeur de $S = 0$ traduit une orientation aléatoire des charges et une valeur de $S = 1$ traduit une orientation des charges parallèle avec la surface de la membrane.

Ce modèle a été sélectionné car il donne les meilleurs résultats dans le cas de cette étude. À partir du modèle de Bharadwaj, le facteur de forme moyen a été calculé et un exemple obtenu est présenté dans la Figure IV.E-8. Sur cette figure, les perméabilités relatives à l'eau et au dioxygène sont représentées en fonction de la fraction volumique de charges de GnP, pour une activité de l'eau de 0,7, à 25 °C.

À partir du lissage, un facteur de forme moyen de 820 ± 50 pour une valeur de S égale à 1. Ce facteur de forme est inférieur à celui que l'on peut déterminer expérimentalement. Le fait que la meilleure modélisation soit obtenue pour une valeur de S égale à 1 est en accord avec l'orientation des charges parallèlement à la surface du film comme observé sur les images MEB de la Figure IV.C-1.

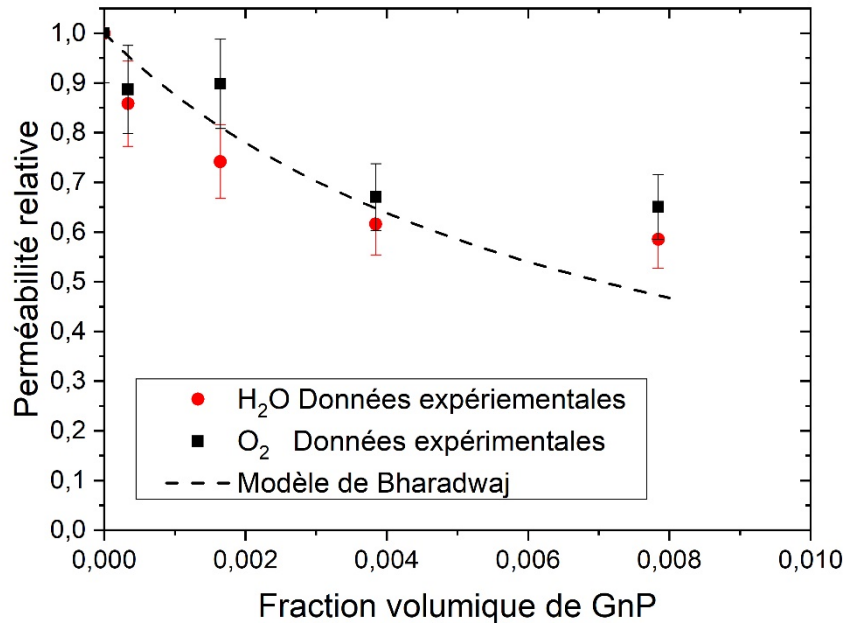


Figure IV.E-8 — Évolution de la perméabilité relative à l'eau et à l'oxygène en fonction de la fraction volumique de GnP pour une activité de l'eau = 0,7 et le modèle de Bharadwaj.

À noter qu'avec une valeur de $S = 1$, le modèle de Bharadwaj est identique au modèle de Nielsen ¹⁴⁶ :

$$P_r = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha \frac{\phi}{2}} \quad \text{Eq. IV.E-3}$$

Néanmoins, le modèle de Bharadwaj ne permet pas un bon lissage sur toute la gamme de concentration en GnP. En effet, il semblerait qu'une « valeur seuil apparente » au-delà de l'échantillon à 0,66 %mass (représenté en fraction volumique sur la Figure IV.C-1) (PBS/GnP1) soit atteinte. Au-delà la perméabilité est constante. Si l'on considère que l'interface entre la matrice et les charges n'est pas modifiée, ceci pourrait s'expliquer par la présence de charges agrégées, ce qui est cohérent avec les images MEB et TEM. Les charges graphitiques sont connues pour avoir une concentration critique d'agrégation au-delà de laquelle les propriétés de perméation n'évoluent plus, généralement inférieure à 1 %mass ^{87,216-218}. Certaines études comme celle de Jin *et al.* sur des nanocomposites PA/graphène montrent, qu'à partir d'un taux de graphène de 0,1 %mass, qu'aucune amélioration des propriétés barrière à l'eau et au dioxygène n'est observée ⁸⁷. Les auteurs ont également montré qu'à partir d'un certain taux de charges, la perméabilité à l'eau et au dioxygène pouvait même ré-augmenter et attribuent

cet effet à la présence d'agrégats de graphène créant des chemins de diffusions à l'interface charges/matrice ⁸⁷.

Les propriétés de transport des nanocomposites PBS/GnP ont été décrites. Les charges de GnP dans une gamme de taux de charges allant de 0,06 à 1,35 %mass n'ont que peu d'impact sur les capacités de sorption de la matrice PBS. De ce fait, le phénomène à l'échelle moléculaire est le même en présence de charges ou non. D'un point de vue cinétique, l'évolution du coefficient de diffusion des échantillons chargés est similaire à celle du PBS seul (linéaire pour les faibles activités, puis diminution aux hautes activités due à l'agrégation des molécules d'eau). Cependant, la valeur du coefficient de diffusion diminue de façon continue lorsque le taux de charges augmente. Cet effet a été attribué à un phénomène de tortuosité et d'interfaces matrice/charges non diffusives.

Les résultats obtenus par des mesures de perméation à l'eau et au dioxygène à différents taux d'hydratation ont montré des comportements similaires. Une augmentation de la perméabilité avec l'activité de l'eau a été observée et a été attribuée à un léger effet de plastification de la matrice PBS et ce indépendamment de la quantité de charges introduite. L'ajout de charges conduit à une diminution de la perméabilité, également expliquée par l'ajout de tortuosité. Cet effet semble similaire pour les deux molécules perméantes. Des réductions de la perméabilité relative de près de 40 % pour l'eau et 36 % pour le dioxygène sont obtenues avec le taux de charges le plus élevé.

IV.F Conclusion

Lors des différentes analyses, il a été montré que la structure chimique du PBS n'est pas influencée par la présence des charges. Une légère diminution de la masse molaire pour les taux de charges les plus élevés est néanmoins observée. La stabilité thermique de la matrice PBS est peu impactée en présence de charges.

La structure et la morphologie des nanocomposites PBS/GnP ont été évaluées à l'aide de différentes techniques. La dispersion a été évaluée à l'aide de MEB et MET. Quel que soit le taux de charges, il y a une coexistence de charges de GnP dont la taille est similaire à celle déterminée sur la poudre de GnP et d'une faible quantité de charges agrégées pour le plus haut taux de charges. Des analyses DRX, DSC et DMA ont montré un faible impact de la présence des charges sur la mobilité de la phase amorphe et le taux de cristallinité du PBS.

L'étude des propriétés mécaniques, estimées par des tests de traction, a montré une légère augmentation de la rigidité accompagnée d'une légère diminution de la déformation à la rupture lors de l'ajout de charges.

Les propriétés de transport des nanocomposites PBS/GnP ont été décrites. Les GnP n'ont que peu d'impact sur les capacités de sorption de la matrice PBS. D'un point de vue cinétique, l'évolution du coefficient de diffusion des échantillons chargés est similaire à celle du PBS seul. Cependant, la diffusion diminue en présence de charges. Cette diminution est accentuée lorsque le taux de charges augmente. Ce phénomène est attribué à un effet de tortuosité.

Concernant la perméabilité à l'eau et au dioxygène (anhydre et hydraté), les interprétations des résultats sont similaires. La perméabilité augmente lorsque l'activité augmente. Ce phénomène a été attribué à l'augmentation de la quantité d'eau sorbée par le film, facilitant le transfert des molécules d'eau. Cet effet n'a néanmoins pas amené à un gonflement suffisant de la matrice pour minimiser les améliorations de propriétés barrière apportées par les charges. L'ajout de charges conduit à une diminution de la perméabilité, expliquée par l'ajout de tortuosité. Cette diminution est similaire pour l'eau et le dioxygène. Des réductions de la perméabilité de près de 40 % pour l'eau et 36 % pour le dioxygène sont obtenues avec le taux de charges le plus élevé, et ce pour les deux molécules.

Les résultats des propriétés de transport ont également pu montrer la présence d'interfaces matrice/charges non diffusives.

Ce chapitre a donc permis d'établir les relations entre la structure, la morphologie et les propriétés de transport à 25 °C. Le prochain chapitre s'attachera à présenter ces relations à différentes températures, afin de pouvoir remonter aux énergies d'activation des processus de transport.

Chapitre V

Propriétés barrière en température de nanocomposites polybutylène succinate / nanoplaquettes de graphène

Sommaire

Chapitre V	Propriétés barrière en température de nanocomposites polybutylène succinate / nanoplaquettes de graphène	187
V.A	Introduction	189
V.B	Phase cristalline du PBS à 10, 25 et 40 °C	190
V.C	Effet de la température sur la sorption d'eau du PBS et des nanocomposites PBS/GnP ...	191
V.C.1	Sorption et solubilité de l'eau à 10, 25 et 40 °C	191
V.C.2	Modélisation avec le modèle de Guggenheim, Anderson et De Boer	193
V.C.3	Coefficient de solubilité de l'eau à 10, 25 et 40 °C dans le PBS et les nanocomposites PBS/GnP	195
V.C.4	Coefficient de diffusion de l'eau à 10, 25 et 40 °C dans le PBS et les nanocomposites PBS/GnP	198
V.D	Effet de la température sur la perméation du PBS et des nanocomposites PBS/GnP	202
V.D.1	Perméation de l'eau à 10, 25 et 40 °C du PBS et des nanocomposites PBS/GnP	202
V.D.2	Perméation au dioxygène à 10, 25 et 40 °C du PBS et des nanocomposites PBS/GnP	207
V.E	Conclusion	212

V.A Introduction

Les deux chapitres expérimentaux précédents se sont concentrés sur l'étude des relations entre la structure, la morphologie et les propriétés de transport de la matrice PBS et des nanocomposites PBS/GnP à différents taux de charges à 25°C.

Ce dernier chapitre sera consacré à la détermination des propriétés de sorption de vapeur d'eau, de perméation à l'eau et au dioxygène à différentes températures et différentes activités.

Les propriétés de transport des polymères sont généralement dépendantes de la température et de l'activité. Ainsi, des analyses de la solubilité, la diffusion et la perméation à différentes températures permettent la détermination des énergies d'activation associées à ces derniers. Ces données sont d'autant plus intéressantes dans le cas du PBS car son mécanisme de dégradation, par hydrolyse des liaisons ester de la chaîne principale, est lié à la présence d'eau dans le polymère. Ainsi, par la détermination des coefficients de solubilité et diffusivité de l'eau, il est possible de prédire la quantité et la vitesse de diffusion des molécules d'eau à une température et une activité donnée. L'étude des phénomènes de perméation à l'eau et au dioxygène du PBS, à différentes températures et à différentes activités, trouve également son sens dans des applications diverses telle que l'emballage alimentaire. En effet, pour ce type d'application, la perméabilité à l'eau et au dioxygène est un critère essentiel.

Les propriétés de transport ont été déterminées à trois températures : 10 °C, 25 °C et 40 °C. L'influence de la présence des charges sur les propriétés de transport à différentes températures et à différentes activités sera évaluée. Les évolutions des coefficients de solubilité, des coefficients de diffusion et des coefficients de perméabilité à l'eau ainsi qu'au dioxygène seront discutées. De ces mesures, les différentes énergies d'activation de la perméation et diffusion, ainsi que l'enthalpie de sorption seront calculées afin de déterminer les paramètres clés des différents phénomènes de transport.

V.B Phase cristalline du PBS à 10, 25 et 40 °C

Afin d'évaluer un éventuel changement de la structure cristalline du PBS aux différentes températures d'études (10, 25 et 40 °C), des analyses WAXS en transmission ont été réalisées. Les diffractogrammes WAXS des films de PBS à 10 °C, 25 °C et 40 °C sont présentés dans la Figure V.B-1.

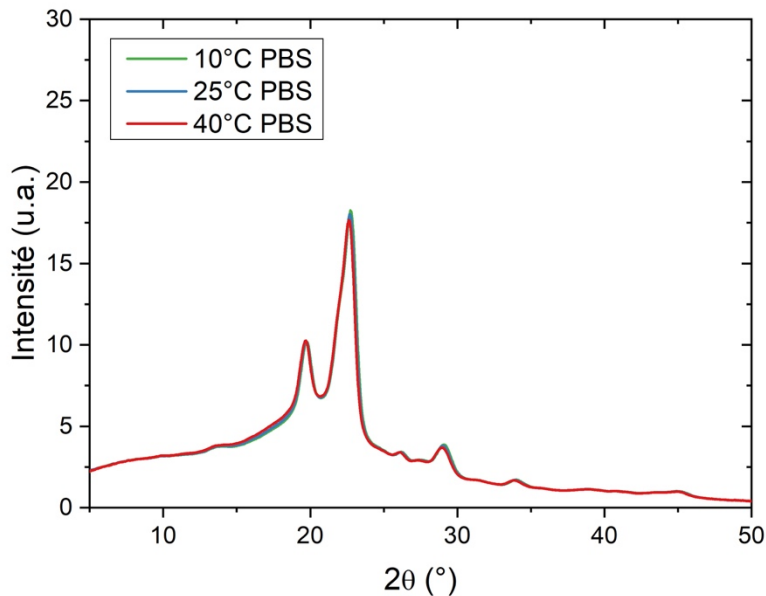


Figure V.B-1 — Diffractogrammes WAXS du PBS à 10 °C, 25 °C et 40 °C en mode transmission. Anode Cu à $\lambda = 0,15418$ nm.

Indépendamment de la température, la phase cristalline du PBS correspond à la phase α avec quatre pics de diffraction principaux à 19,6 °, 21,9 °, 22,7 ° et 29,0 ° correspondant respectivement aux plans (020), (021), (110) et (111)^{25,193,196}. En superposant les diffractogrammes des trois températures, l'intensité des différents pics de diffraction reste inchangée. Par conséquent, le taux de cristallinité de la matrice est considéré comme identique pour les trois températures.

V.C Effet de la température sur la sorption d'eau du PBS et des nanocomposites PBS/GnP

V.C.1 Sorption et solubilité de l'eau à 10, 25 et 40 °C

Les isothermes de sorption à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS sont présentées sur la Figure V.C-1.

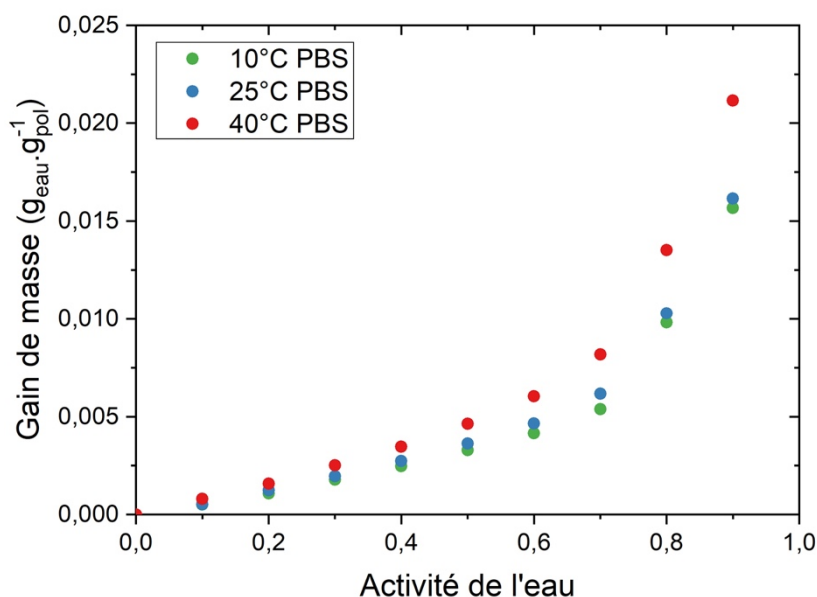


Figure V.C-1 — Évolution du gain de masse en fonction de l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Quelle que soit la température, toutes les isothermes présentent une forme BET III selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ¹⁹⁸. Elle consiste en une évolution linéaire de l'absorption d'eau à faible activité de l'eau ($a_w \leq 0,4$) suivie d'une partie convexe à plus haute activité ($a_w > 0,4$). À une activité de 0,9, les gains de masse (G) sont de 1,5 %, 1,6 % et 2,1 % pour des températures de 10, 25 et 40 °C respectivement. Les gains de masse augmentent lorsque la température augmente. Les valeurs pour 10 °C et 25 °C sont proches pour la même activité de l'eau alors qu'un écart plus important est à noter entre les valeurs à 25 et 40 °C, et d'autant plus aux plus hautes activités lorsque le phénomène d'agrégation des molécules d'eau est présent.

Les isothermes des nanocomposites pour les trois températures sont présentées sur l'Annexe 1 (page 222). Pour chaque température, les isothermes de sorption des nanocomposites sont identiques, à l'incertitude de mesure près, à celle de la matrice. Ce phénomène est expliqué notamment par la faible quantité de charges introduites et à l'absence d'interfaces diffusives matrice/charges.

La phase amorphe étant la seule capable de sorber des molécules d'eau, le gain de masse est normalisé à la fraction de phase amorphe. Les isothermes de sorption à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour la phase amorphe du PBS sont présentées sur l'axe Y de gauche la Figure V.C-2.

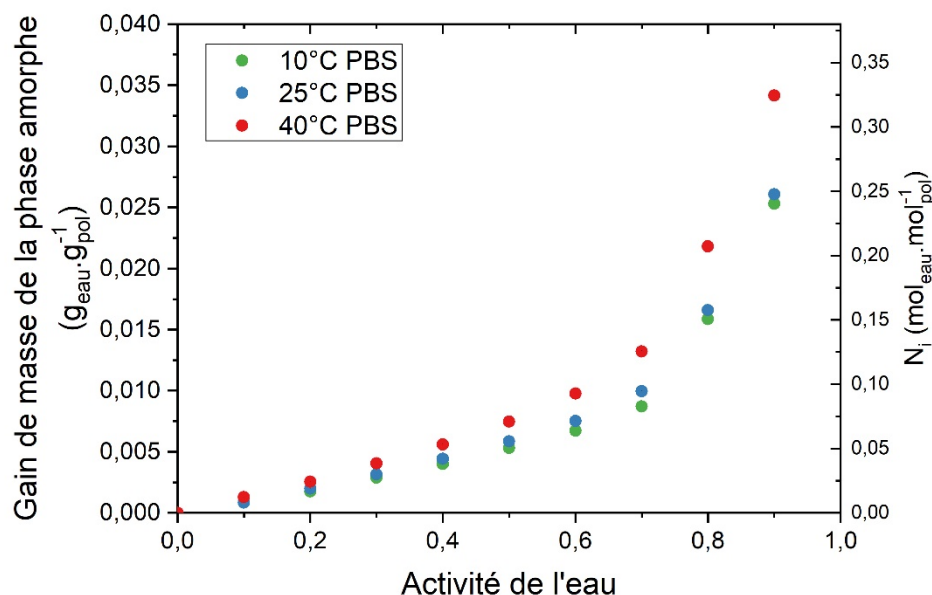


Figure V.C-2 — Évolution du gain de masse de la phase amorphe et du nombre moyen de molécules d'eau sorbées par seule unité amorphe du polymère (N_i) en fonction de l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

L'évolution en fonction de la température du gain de masse dans la phase amorphe (G_a) a logiquement la même tendance que le gain de masse global puisque, précédemment dans ce chapitre, il a été annoncé que la fraction de phase amorphe est considérée comme constante pour cette gamme de température.

À partir des données de gain de masse dans la phase amorphe, le nombre moyen de molécules d'eau sorbées par unité de motif de répétition dans la phase amorphe (N_i), a été calculé. L'évolution de N_i en fonction de l'activité de l'eau est présentée sur l'axe Y de droite de la Figure V.C-2. Les courbes de N_i obtenues présentent logiquement la même forme que les courbes d'isothermes. De cette représentation, on peut voir que pour $a_w = 0,9$, il y a en moyenne une molécule d'eau sorbée toutes les 4 unités de PBS dans la phase amorphe pour 10 °C et 25 °C, alors qu'il y a en moyenne une molécule d'eau sorbée toutes les 3 unités de PBS dans la phase amorphe à 40 °C.

Après ajout des charges de GnP (Annexe 2 à la page 223), comme pour le gain de masse de l'échantillon dans sa globalité, les gains de masse de la phase amorphe pour 10, 25 et 40 °C sont sensiblement identiques, à l'incertitude de mesure près, quel que soit le taux de charges.

V.C.2 Modélisation avec le modèle de Guggenheim, Anderson et De Boer

Pour approfondir la compréhension du processus de sorption, les isothermes de sorption ont été modélisées en utilisant le modèle de GAB. Les trois paramètres définis dans le modèle GAB sont listés dans le Tableau V.C-1 pour chaque température.

Tableau V.C-1 — Valeurs des paramètres déduits du modèle GAB considérant l'isotherme de sorption de la partie amorphe du PBS et des nanocomposites correspondants à 10 °C, 25 °C et 40 °C.

	M_m ($\times 10^3$)			C_g			K			MRD (%)		
	10 °C	25 °C	40 °C	10 °C	25 °C	40 °C	10 °C	25 °C	40 °C	10 °C	25 °C	40 °C
PBS	4,2	4,7	6,1	2,0	2,1	2,1	0,94	0,93	0,94	5,6	5,2	4,8
PBS/GnP0.1	4,2	4,7	6,1	2,0	2,1	2,1	0,94	0,93	0,94	5,6	5,2	4,8
PBS/GnP0.5	4,2	4,6	5,9	2,0	2,1	2,2	0,94	0,93	0,91	5,7	5,1	3,5
PBS/GnP1	4,1	4,8	5,7	1,9	2,0	2,2	0,95	0,93	0,93	6,3	5,4	3,6
PBS/GnP2	4,1	4,8	5,7	2,1	2,1	2,4	0,93	0,94	0,91	5,6	5,5	2,7

Tout d'abord, l'examen du *MRD* indique que le modèle est adéquat et permet une description de l'isotherme de sorption ($MRD < 10\%$) pour tous les échantillons. Pour le PBS et les nanocomposites, les valeurs de M_m augmentent lorsque la température augmente alors que les valeurs C_g et K sont similaires, quelle que soit la température. Ainsi, l'analyse des paramètres GAB du processus de sorption de l'eau a permis de conclure que la principale différence observée est la quantité de molécules d'eau sorbées dans la monocouche qui dépend de la température étudiée.

En utilisant la théorie de Zimm-Lundberg, il a été possible de déterminer les valeurs de *MCS* à partir des paramètres déduits du modèle GAB pour la matrice pure et les films nanocomposites à 10 °C, 25 °C et 40 °C. Le tracé de la taille moyenne des agrégats (*MCS*) dans la phase amorphe en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS à différentes températures est représenté dans la Figure V.C-3. Pour le calcul du *MCS* aux différentes températures, les valeurs de ρ_{pol} et ρ_{eau} à 25 °C ont été utilisées puisque l'influence des masses volumiques dans le calcul du *MCS* est faible dans la gamme de température étudiée.

Les évolutions du *MCS* sont similaires dans la gamme de températures étudiées. Le nombre de molécules d'eau par agrégat n'est donc pas modifié.

Après l'ajout de charges, quelle que soit la température (Annexe 3 à la page 224), il n'y a pas de modification significative du nombre de molécules d'eau par agrégat.

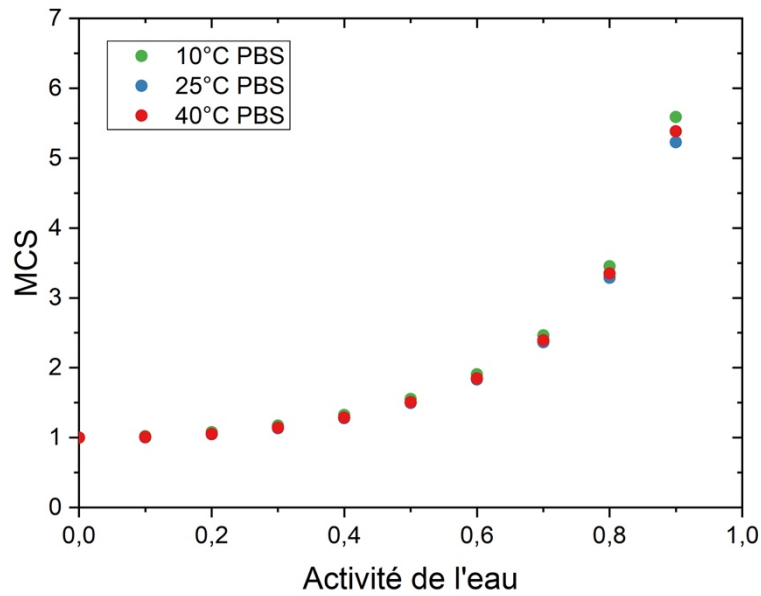


Figure V.C-3 — Évolution de la taille moyenne des agrégats d'eau (MCS) avec l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Les valeurs Ni/MCS ont été calculées et l'évolution en fonction de l'activité de l'eau est représentée sur la Figure V.C-4.

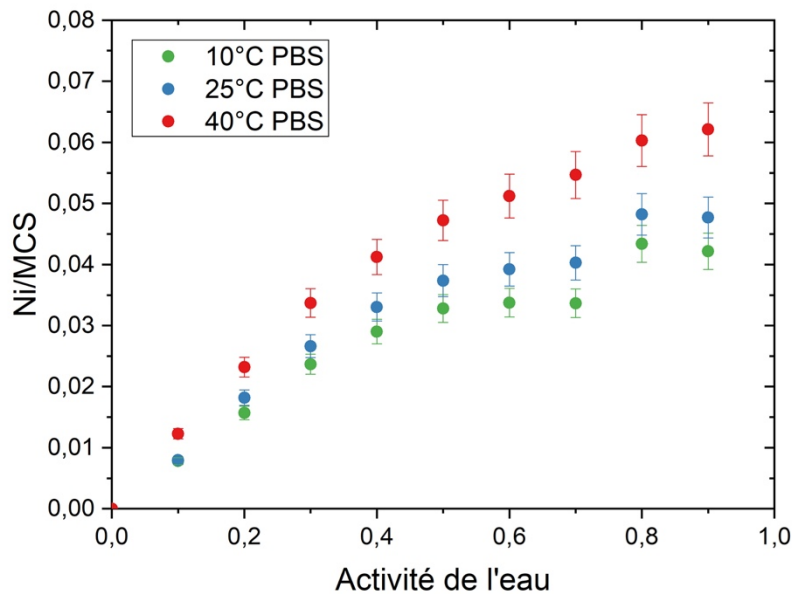


Figure V.C-4 — Évolution du nombre de sites de sorption par unité monomère dans la phase amorphe (Ni/MCS) avec l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Quelle que soit la température, les courbes présentent la même allure : une augmentation linéaire à faible activité de l'eau, puis un plateau est atteint. La valeur obtenue au plateau augmente avec l'augmentation

de la température et est de 0,042 ; 0,047 et 0,062 et le nombre moyen de sites de sorption est de 1 toutes les 24, 21 et 16 unités monomères de PBS dans la phase amorphe pour 10 °C, 25 °C et 40 °C. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de M_m vu précédemment.

Après ajout de charges, à 10, 25 et 40 °C, sur l'Annexe 4 à la page 225, il ne semble pas y avoir de modification du nombre moyen de sites de sorption dans la phase amorphe du PBS et ce quelle que soit la température.

V.C.3 Coefficient de solubilité de l'eau à 10, 25 et 40 °C dans le PBS et les nanocomposites PBS/GnP

Les coefficients de solubilité ont été déterminés à l'aide du gain de masse et de la pression de vapeur à différentes températures et activités à l'aide de l'Eq. III.B-4 à la page 145. La pression de vapeur saturante a été calculée pour chaque température à l'aide de la formule de Antoine et du Handbook des valeurs des coefficients de Antoine de Yaws ²⁰⁴.

L'évolution du coefficient de solubilité pour 10 °C, 25 °C et 40 °C en fonction de l'activité de l'eau est présentée dans la Figure V.C-5.

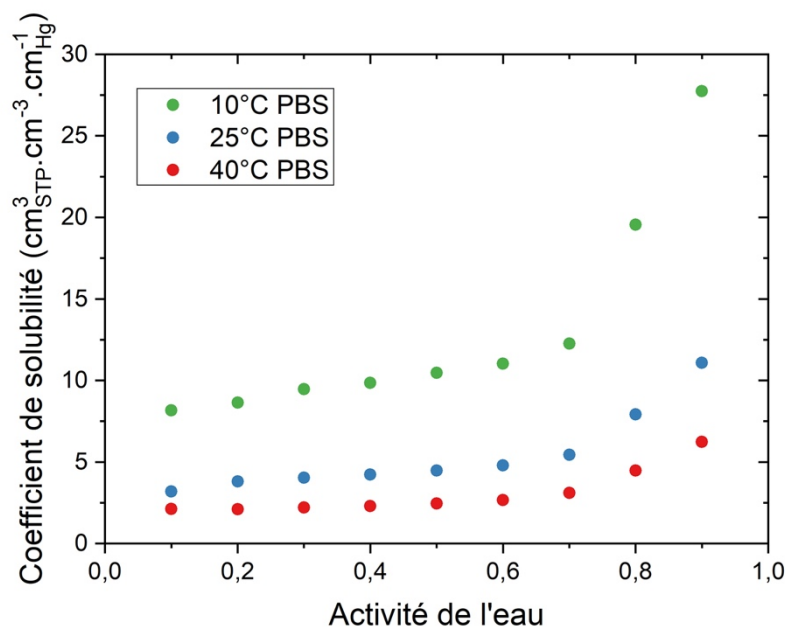


Figure V.C-5 — Évolution du coefficient de solubilité avec l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Indépendamment de la température, les valeurs du coefficient de solubilité augmentent légèrement jusqu'à $a_w = 0,6$ et plus fortement pour une activité de l'eau plus élevée. L'augmentation de la solubilité à haute activité de l'eau peut être expliquée par l'effet d'agrégation des molécules d'eau comme décrit précédemment. Aux fortes activités, les interactions eau-eau sont plus importantes que les interactions eau-polymère, ce qui entraîne la présence d'agrégats de molécules d'eau. Cette évolution est en accord avec la forme de la courbe de l'isotherme BET III.

Contrairement à la tendance observée pour le gain de masse à l'équilibre, les valeurs du coefficient de solubilité diminuent lorsque la température augmente. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Siparsky *et al.*. Les auteurs ont étudié la sorption de vapeur d'eau du PLA pour une plage de température de 20 à 50 °C ¹⁷⁸. Ce phénomène de diminution de S quand la température augmente peut être expliqué par le fait que la concentration (c) et la pression partielle (p_{vap}) utilisées pour la détermination de S (Eq. III.B-4 à la page 145) augmentent toutes les deux avec la température. Cependant, l'augmentation de la p_{vap} est plus importante que celle de c , pour une même activité lorsque la température augmente. Ceci entraîne donc une diminution de S avec l'augmentation de la température ¹⁷⁸.

Les coefficients de solubilité de la vapeur d'eau dans le PBS à 25 °C, compris entre 2,5 et 10 $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}_{\text{Hg}}$, peuvent être comparés à ceux d'autres polymères à des températures similaires. Les valeurs de S sont comparables à celles des polymères hydrophobes tels que le polyéthylméthacrylate (PEMA), la PCL et le PLA qui présentent une valeur de S égale à 2,7, 2,1 et 5,3 $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}_{\text{Hg}}$ respectivement (activité de l'eau non précisée par les auteurs) ¹⁷⁸. Ces valeurs de S obtenues mettent en évidence le caractère hydrophobe du PBS par rapport à d'autres polymères hydrophiles comme le nitrate de cellulose, la polyéthylcellulose et le polyimide (Kapton) qui présentent une valeur de 23,4 ; 31,2 et 28,5 $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}_{\text{Hg}}$ respectivement (activité de l'eau non précisée par les auteurs) ¹⁷⁸.

Après ajout des charges, le coefficient de solubilité de l'eau des échantillons varie peu lorsque le taux de charges augmente et ce quelle que soit la température (Annexe 5 à la page 226).

Le coefficient de solubilité est un terme thermodynamique et suit une loi de type Arrhénius. L'enthalpie de sorption ΔH_s a donc été calculée en traçant $\ln(S)$ en fonction de $1000/T$. Des exemples de tracés sont présentés pour le PBS à des activités de 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 0,9 (Figure V.C-6a)). Dans chaque cas, le facteur de corrélation (R^2) est supérieur à 0,99 pour toutes les activités.

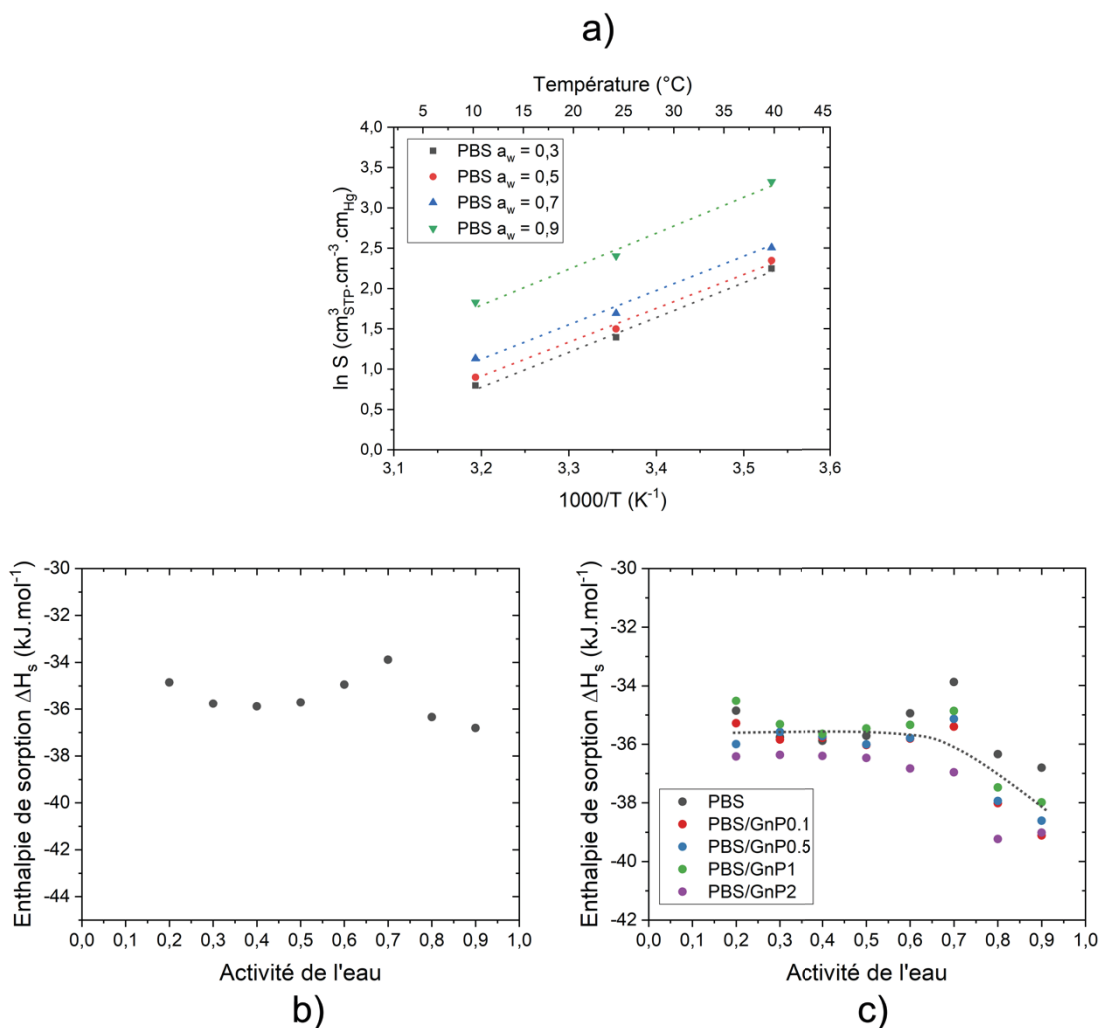


Figure V.C-6 — a) Tracés d'Arrhenius pour des activités de 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 0,9. b) Évolution de l'enthalpie de sorption (ΔH_s) pour le PBS et c) pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP en fonction de l'activité de l'eau.

L'enthalpie de sorption (ΔH_s) pour le PBS a été calculée à chaque activité et l'évolution en fonction de l'activité de l'eau est représentée sur la Figure V.C-6b). Quelle que soit l'activité, les valeurs de ΔH_s sont négatives, ce qui s'explique par une diminution de la solubilité de l'eau à mesure que la température augmente. Ceci exprime le fait que l'eau a de plus en plus de difficultés à se solubiliser dans le polymère lorsque la température augmente.

Ce résultat est en accord avec les données rapportées dans la littérature. Yoon *et al.* ont étudié la sorption de l'eau dans le polyglycolide (PGA), le poly-L-lactide (PLLA), le poly[(R)-3-hydroxybutyrate] (PHB), la poly- ϵ -caprolactone (PCL), dans la plage de température de 36 °C à 60 °C et les valeurs obtenues de ΔH_s étaient respectivement de -27,4, -48,4, -46,8 et -43,4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cependant, l'activité à laquelle les mesures ont été effectuées n'a pas été spécifiée ²¹⁹.

Dans notre étude, ΔH_s pour le PBS est constant pour des activités inférieures à 0,7 pour une valeur d'environ $-35 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une légère diminution est observée pour une activité supérieure à 0,7. Cette

tendance apparaît plus clairement sur la Figure V.C-6c) et après l'ajout de la charge, quelle que soit la quantité de GnP, les courbes d'évolution de ΔH_s en fonction de l'activité de l'eau présentent la même allure que celle obtenue pour la matrice PBS seule. La diminution à haute activité peut s'expliquer par le phénomène d'agrégation des molécules d'eau. En effet, dans le calcul de ΔH_s (Eq. I.E-32 à la page 74), deux termes sont additionnés ; ΔH_{cond} qui est l'enthalpie de liquéfaction, terme négatif dans le cas de l'eau (-44 kJ.mol^{-1}), et ΔH_l qui est l'enthalpie partielle de mélange. En d'autres termes, ΔH_l peut être interprété comme l'écart qu'il existe entre des interactions eau-eau (ΔH_{cond}) et les interactions polymère-eau (ΔH_s). Si ΔH_l est égal à 0 alors l'énergie libérée au cours du phénomène ne provient que de la liquéfaction des molécules d'eau et donc de l'agrégation de ces dernières. Dans notre cas, et en tenant compte des incertitudes, ΔH_l diminue et passe de $9 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des activités inférieures à 0,7, à $5 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour une activité de 0,9. Ainsi, cette diminution de ΔH_l , malgré les faibles écarts observés, traduit une diminution des interactions eau-polymère et donc une augmentation des interactions eau-eau pour des activités supérieures à 0,7. Cette interprétation est en accord avec les résultats présentés par Siparsky *et al.* qui montrent une diminution de ΔH_s pour les hautes activités et qui l'expliquent par une agrégation des molécules d'eau ¹⁷⁸. En considérant l'incertitude de mesure, nous pouvons conclure que la présence des charges n'a pas d'effet significatif sur l'enthalpie de sorption du PBS.

V.C.4 Coefficient de diffusion de l'eau à 10, 25 et 40 °C dans le PBS et les nanocomposites PBS/GnP

La cinétique de sorption de l'eau dans le PBS a également été étudiée et les évolutions des coefficients de diffusion en fonction de l'activité de l'eau à différentes températures sont représentées sur la Figure V.C-7.

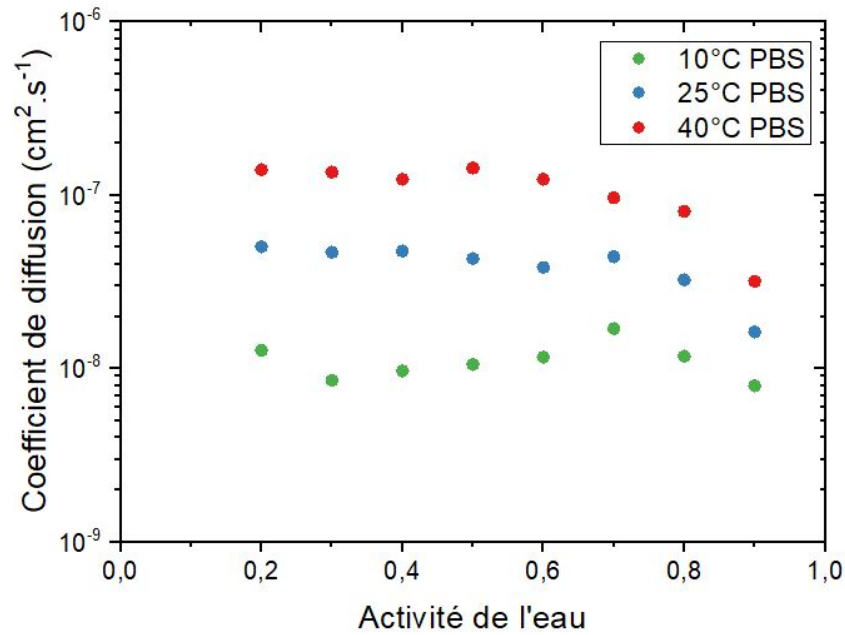


Figure V.C-7 — Évolutions du coefficient de diffusion D_l en fonction de l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Indépendamment de la température, D_l dépend de l'activité de l'eau. Une valeur de D_l constante est obtenue jusqu'à une a_w d'environ 0,7 puis diminue pour des activités supérieures. Cet effet est attribué à l'agrégation des molécules d'eau.

À une activité donnée, D_l augmente avec l'augmentation de la température. Cet effet peut être expliqué par une augmentation du volume libre directement liée à l'expansion du polymère due à l'augmentation des mouvements segmentaires des chaînes de PBS. Ainsi, le processus de diffusion des molécules est facilité.

Lors de l'ajout de charge (Figure V.C-8) pour 10, 25 et 40 °C, les coefficients de diffusion des nanocomposites diminuent comparativement à ceux de la matrice seule, et ce quelle que soit la température.

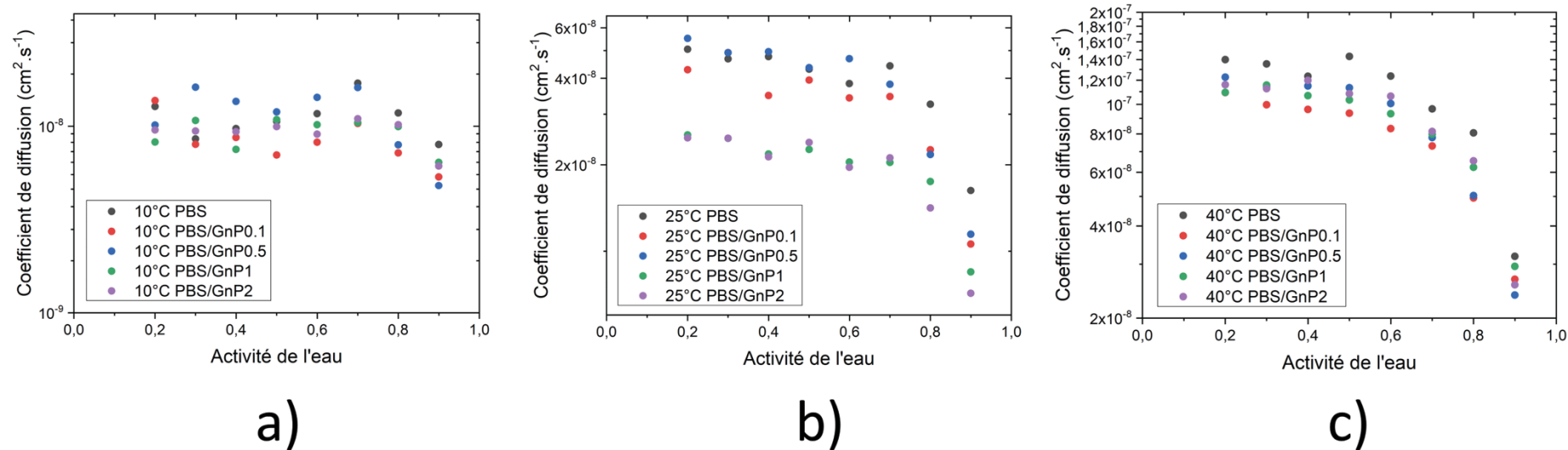


Figure V.C-8 — Évolution des coefficients de diffusion en fonction de l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.

Les énergies d'activation de diffusion (E_D) ont été calculées pour chaque activité à l'aide des tracés de $\ln D$ en fonction de $1000/T$. Des exemples de tracés pour le PBS à différentes activités (0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 0,9) sont présentés sur la Figure V.C-9a). Dans chaque cas, le facteur de corrélation (R^2) du tracé d'Arrhenius est supérieur à 0,99.

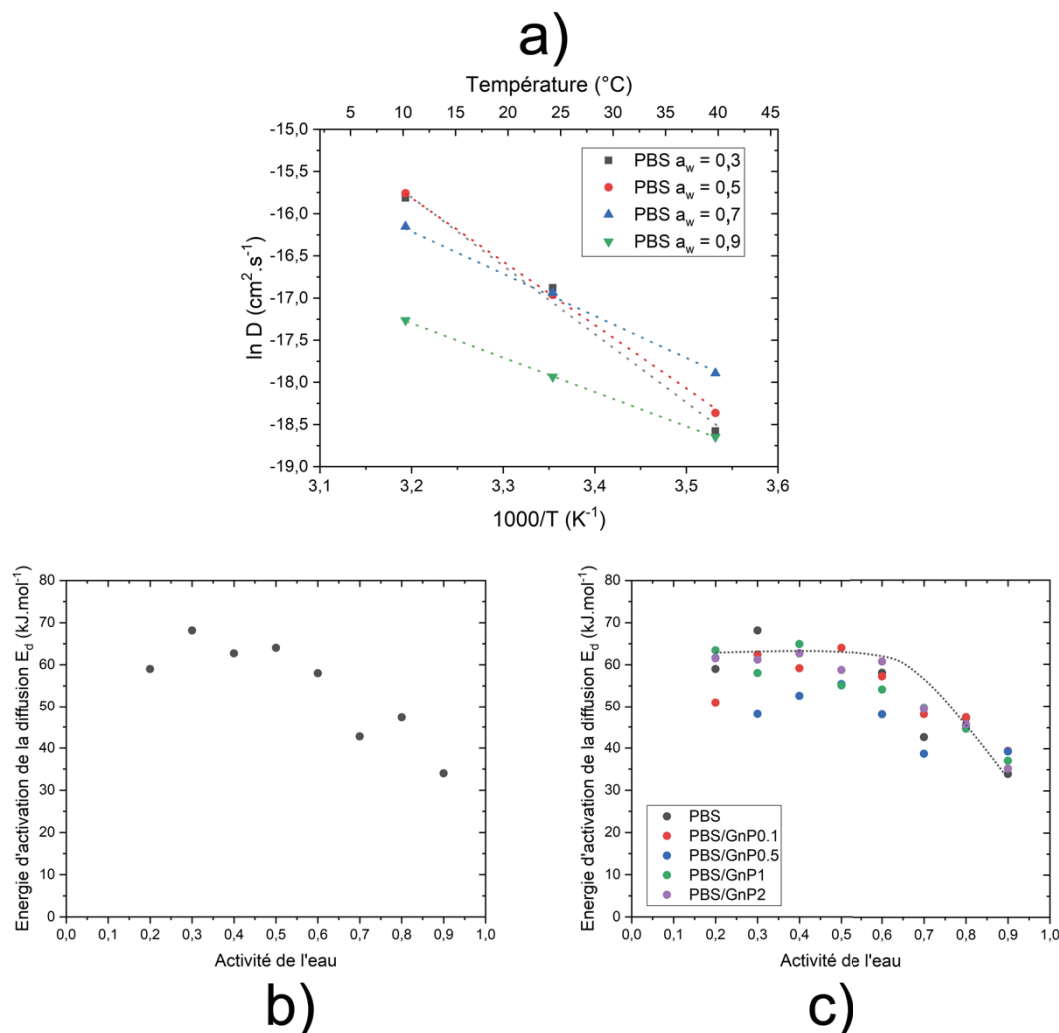


Figure V.C-9 — a) Tracés d'Arrhenius pour des activités de 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 0,9. b) Évolution de l'énergie d'activation de diffusion (E_D) pour le PBS et c) pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP en fonction de l'activité de l'eau.

Flaconèche a expliqué que E_D représente le niveau d'énergie qu'une molécule doit atteindre pour faire un saut entre une position et une autre, ainsi, cette valeur est toujours positive ¹²⁴. La valeur de E_D est donc d'autant plus élevée que les forces cohésives entre les chaînes sont fortes. Pour le PBS seul (Figure V.C-9b)), E_D est constant jusqu'à une valeur de $a_w = 0,6$ avec une valeur d'environ 60 ± 6 kJ.mol⁻¹ et diminue ensuite pour atteindre une valeur de 34 ± 3 kJ.mol⁻¹ à $a_w = 0,9$. La diminution de E_D pour une activité de l'eau élevée peut être expliquée par une diminution de la densité d'énergie cohésive du polymère due à la formation d'agrégats d'eau, qui facilitent la diffusion des molécules d'eau dans le polymère, comme vu précédemment. Ce résultat est cohérent avec ce que précise Flaconèche dans son

article, où l'auteur indique que la valeur de E_D est d'autant plus élevée que la densité d'énergie cohésive dans le polymère est élevée ¹²⁴. Ces résultats indiquent également que le franchissement de l'endotherme I (discuté lors des analyses DSC) n'a pas eu un impact significatif sur les différences de coefficient de diffusion aux différentes températures.

Les valeurs d' E_D de l'eau du PBS obtenues dans notre étude sont du même ordre que celles obtenues pour différents polyesters tels que le PLA (état vitreux entre 20 et 50 °C) ¹⁷⁸, la PCL (état caoutchoutique entre 20 et 50 °C) ¹⁷⁸ et le PET (état vitreux entre 20 et 70 °C) ¹⁷⁴ qui présentaient une valeur d' E_D de 37, 31 et 44 kJ.mol⁻¹ pour $a_w = 0,9$ respectivement. Une valeur de E_D égale à 20 kJ.mol⁻¹ a été rapportée par Siparsky *et al.* pour un mélange de polymères PLA/PEG (80/20) (état vitreux entre 20 et 50 °C) ¹⁷⁸. Cette valeur plus faible peut être expliquée par la présence de PEG qui conduit à une augmentation de la mobilité des chaînes associée à une augmentation du volume libre et à une diminution de la densité d'énergie cohésive.

Après l'ajout de GnP (Figure V.C-9c)), l'évolution de E_D en fonction de l'activité de l'eau présente la même allure de courbe, ainsi que des valeurs similaires, que celle obtenue pour la matrice seule en tenant compte des incertitudes. Ce résultat signifie que la présence des charges ne conduit pas à une modification de la densité d'énergie cohésive du PBS dans les nanocomposites. La diminution de D lors de l'ajout des charges peut donc être attribuée uniquement à un facteur géométrique qui est la tortuosité et l'absence d'interfaces diffusives.

V.D Effet de la température sur la perméation du PBS et des nanocomposites PBS/GnP

V.D.1 Perméation de l'eau à 10, 25 et 40 °C du PBS et des nanocomposites PBS/GnP

Les évolutions des coefficients de perméabilité à l'eau (P_{H_2O}) du PBS en fonction de l'activité de l'eau sont présentées sur la Figure V.D-1.

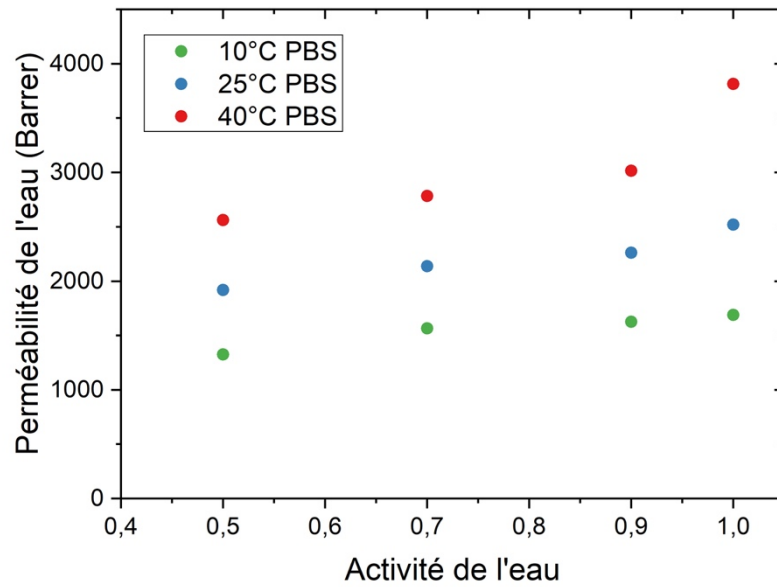


Figure V.D-1 — Évolution des coefficients de perméabilité à l'eau avec l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Quelle que soit l'activité, P_{H_2O} augmente avec l'augmentation de la température. Ceci peut être expliqué par une augmentation des mouvements segmentaires du polymère. Pour une température donnée, une augmentation de la perméabilité est observée avec l'augmentation de l'activité de l'eau.

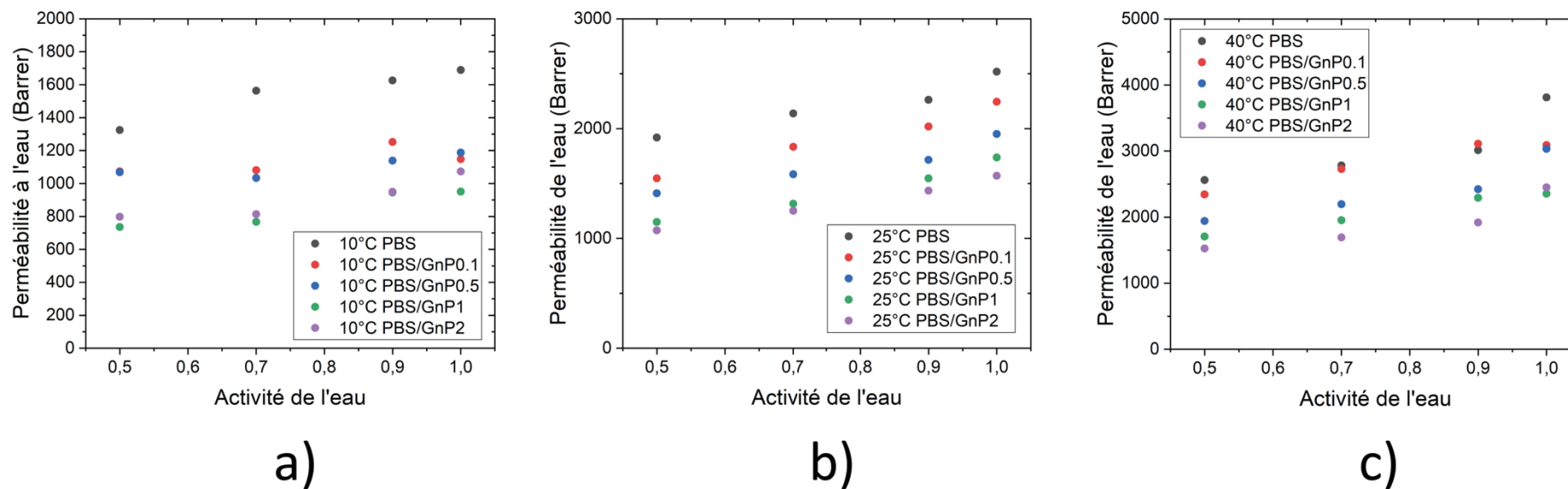


Figure V.D-2 — Évolution des coefficients de perméabilité à l'eau en fonction de l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.

Les évolutions des coefficients de perméabilité de l'eau du PBS et des nanocomposites PBS/GnP à 10, 25 et 40 °C en fonction de l'activité de l'eau sont présentées sur la Figure V.D-2. Quelle que soit la température, l'introduction de GnP conduit à une diminution de la perméabilité par rapport à la matrice PBS sur toute la gamme d'activité de l'eau. De plus, à une température donnée, l'amélioration des propriétés barrière est d'autant plus importante que le taux de charges est élevé. À une activité de l'eau de 1, des diminutions des perméabilités relatives de près de 40 % sont observées à 10, 25 et 40 °C pour la quantité de charges la plus élevée comparativement à la matrice seule. Ce résultat démontre que l'amélioration des propriétés barrière obtenue grâce à l'ajout de GnP est conservée pour toute la gamme de température étudiée.

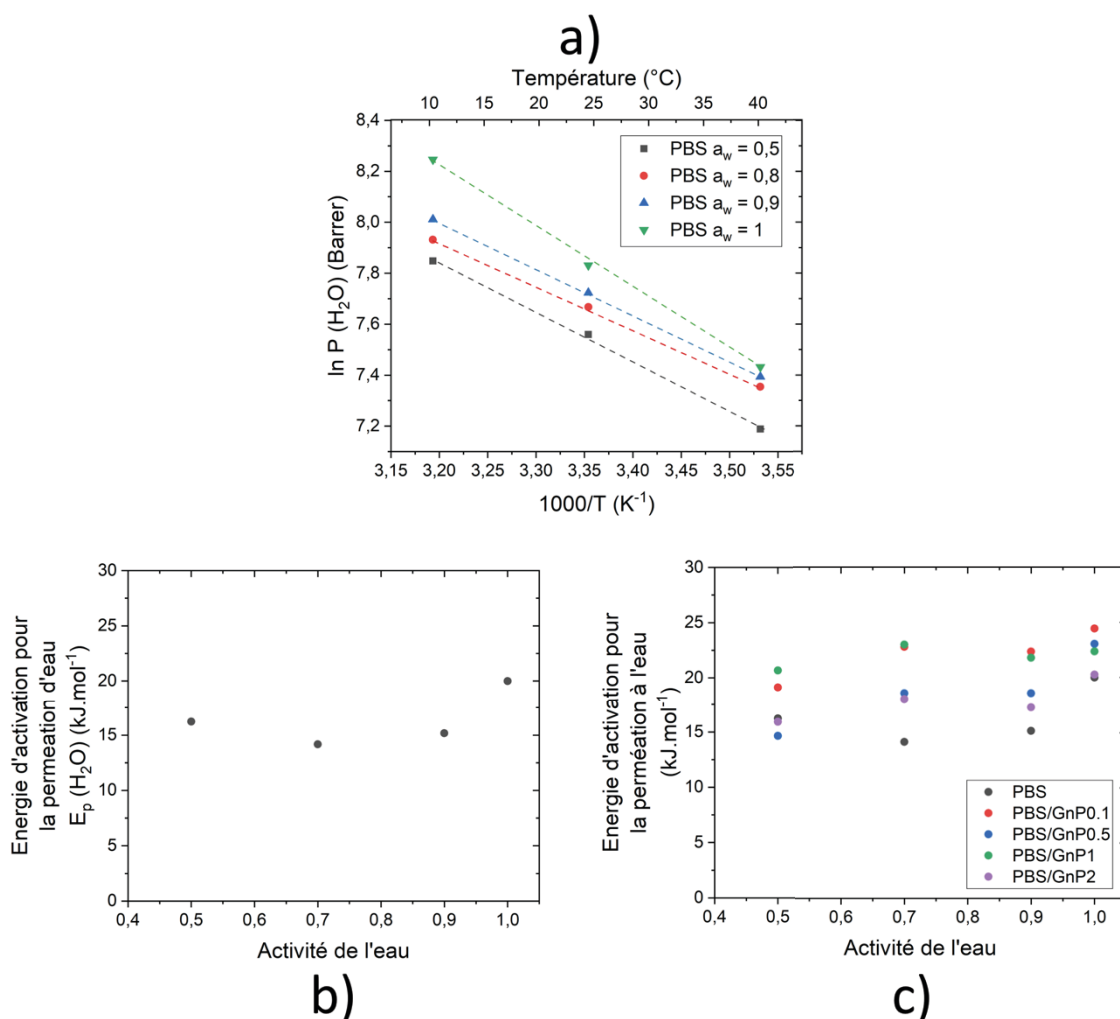


Figure V.D-3 — a) Tracés $\ln P$ en fonction de $1000/T$ pour des activités de 0,5 ; 0,8 ; 0,9 et 1. b) Évolution de l'énergie d'activation de perméation de l'eau ($E_{p_{H_2O}}$) en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS et c) pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP en fonction de l'activité de l'eau.

L'énergie d'activation de perméation à l'eau a été déterminée. En traçant pour chaque activité l'évolution de $\ln P$ en fonction de $1000/T$. Des exemples de tracés pour le PBS à différentes activités

(0,5 ; 0,8 ; 0,9 et 1) sont présentés sur la Figure V.D-3a). Toutes les valeurs du facteur de corrélation obtenues (R^2) du tracé d'Arrhenius, étaient supérieures à 0,99.

L'évolution de $E_{P(H_2O)}$ en fonction de l'activité pour le PBS est présentée sur la Figure V.D-3b). $E_{P(H_2O)}$ est constant pour le PBS (environ $17 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour des activités comprises entre 0,5 et 1. À notre connaissance, aucune étude ne référence l'énergie d'activation de la perméation à l'eau pour le PBS.

Après ajout de GnP (Figure V.D-3c)), les évolutions et les valeurs de $E_{P(H_2O)}$ sont similaires dans la gamme d'activité de l'eau testée par rapport à celles obtenues pour la matrice seule.

Les valeurs de $E_{P(H_2O)}$ du PBS ont été déterminées à partir des analyses de perméation de l'eau. Ces dernières ont été comparées aux valeurs de $E_{P(H_2O)}$ calculées à partir des E_D et ΔH_S (obtenus à partir des analyses de sorption de la vapeur d'eau) et sont présentées dans le Tableau V.D-1, à titre d'exemple, pour $a_w = 0,5$.

Tableau V.D-1 — Comparaison de $E_{p_{H_2O}}$ déterminées expérimentalement et de $E_{p_{H_2O}}$ calculées par addition de ΔH_S et E_D pour $a_w = 0,5$.

	Expérience de sorption			Expérience de perméation
	Expérimental		Calculé	Expérimental
	ΔH_S (kJ.mol ⁻¹)	E_D (kJ.mol ⁻¹)	$E_{P(H_2O)}$ (kJ.mol ⁻¹)	$E_{P(H_2O)}$ (kJ.mol ⁻¹)
PBS	-36 ± 2	64 ± 4	28 ± 6	17 ± 2
PBS/GnP0.1	-36 ± 2	64 ± 4	28 ± 6	19 ± 2
PBS/GnP0.5	-36 ± 2	55 ± 3	19 ± 5	17 ± 2
PBS/GnP1	-35 ± 2	55 ± 3	20 ± 5	20 ± 2
PBS/GnP2	-36 ± 2	59 ± 4	22 ± 6	16 ± 2

Sur ce tableau il apparaît que les valeurs calculées et expérimentales de $E_{P(H_2O)}$ sont similaires pour le PBS/GnP0.5 et le PBS/GnP1 et que ces valeurs sont un peu plus éloignées de celles calculées. Ceci peut provenir des nombreuses incertitudes associées au calcul, qui sont estimées à au moins 10 %. Néanmoins, l'équation $E_P = E_D + \Delta H_S$ semble être valable dans ce cas-ci.

Dans le Chapitre III, il avait été conclu que lorsque les mesures des propriétés de perméation et sorption étaient réalisées de façon isotherme, le coefficient de solubilité était le phénomène prédominant et permettait d'expliquer l'augmentation de la perméabilité en fonction de l'activité. Ce fait reste valable pour les trois températures étudiées.

Lorsque les mesures des propriétés de transport sont réalisées à différentes températures mais à la même activité (Figure V.D-4), le coefficient de solubilité diminue alors que le coefficient de diffusion augmente lorsque la température augmente. Ainsi, la diffusion est le phénomène prépondérant dans le processus de perméation en fonction de la température.

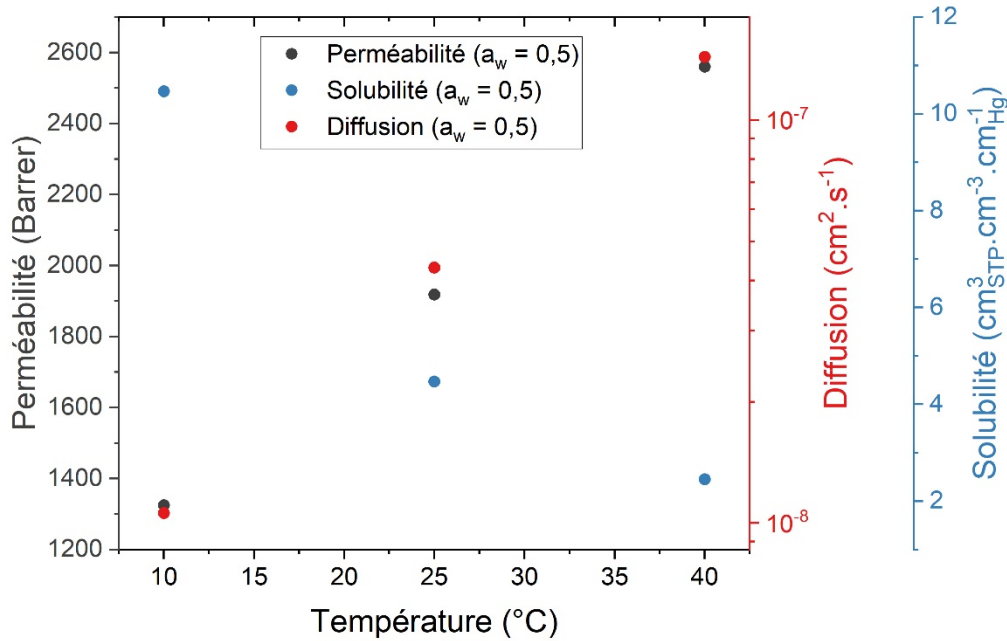


Figure V.D-4 — Évolution des coefficients de perméabilité (axe de gauche), de diffusion (axe de droite rouge) et de solubilité (axe de droite bleu) en fonction de la température à une activité de l'eau de 0,5 pour le PBS

V.D.2 Perméation au dioxygène à 10, 25 et 40 °C du PBS et des nanocomposites PBS/GnP

Des mesures de perméabilité au dioxygène ont été réalisées sur le PBS et sur les différents nanocomposites pour une gamme d'activité de l'eau allant de 0 à 0,9 à 10 °C, 25 °C et 40 °C. Les évolutions des coefficients de perméabilité au dioxygène (P_{O_2}) en fonction de l'activité de l'eau pour le PBS aux différentes températures sont présentées sur la Figure V.D-5.

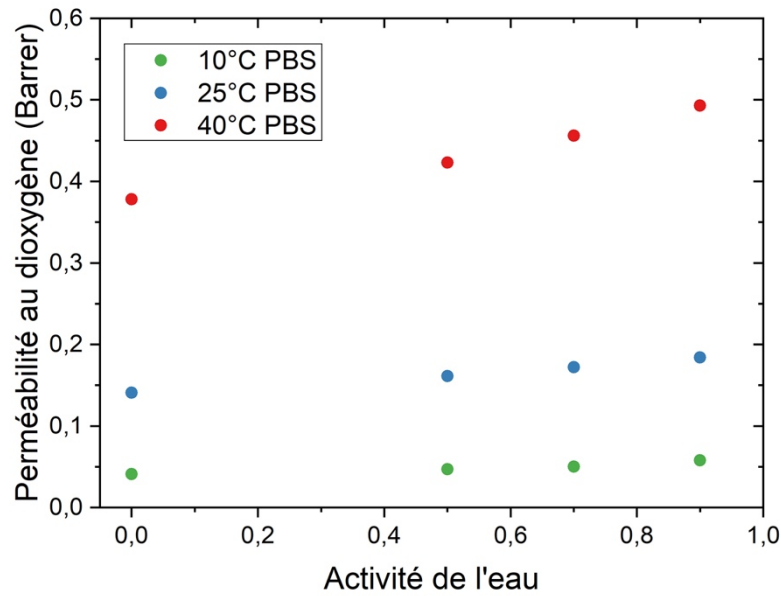


Figure V.D-5 — a) Évolutions des coefficients de perméabilité au dioxygène en fonction de l'activité de l'eau à 10 °C, 25 °C et 40 °C pour le PBS.

Comme dans le cas de l'analyse de la perméabilité à l'eau à température ambiante et en température, dans la gamme testée d'activité de l'eau, P_{O_2} augmente avec l'augmentation de l'activité de l'eau.

À l'état anhydre ($a_w = 0$), une augmentation significative de P_{O_2} avec l'augmentation de la température est observée pour la matrice avec une valeur de P_{O_2} passant de 0,041 barrer à 10 °C à 0,378 barrer à 40 °C. Comme vu précédemment, cette augmentation de la perméabilité avec la température peut s'expliquer par une augmentation de la mobilité de chaînes du polymère, associée à une augmentation du volume libre.

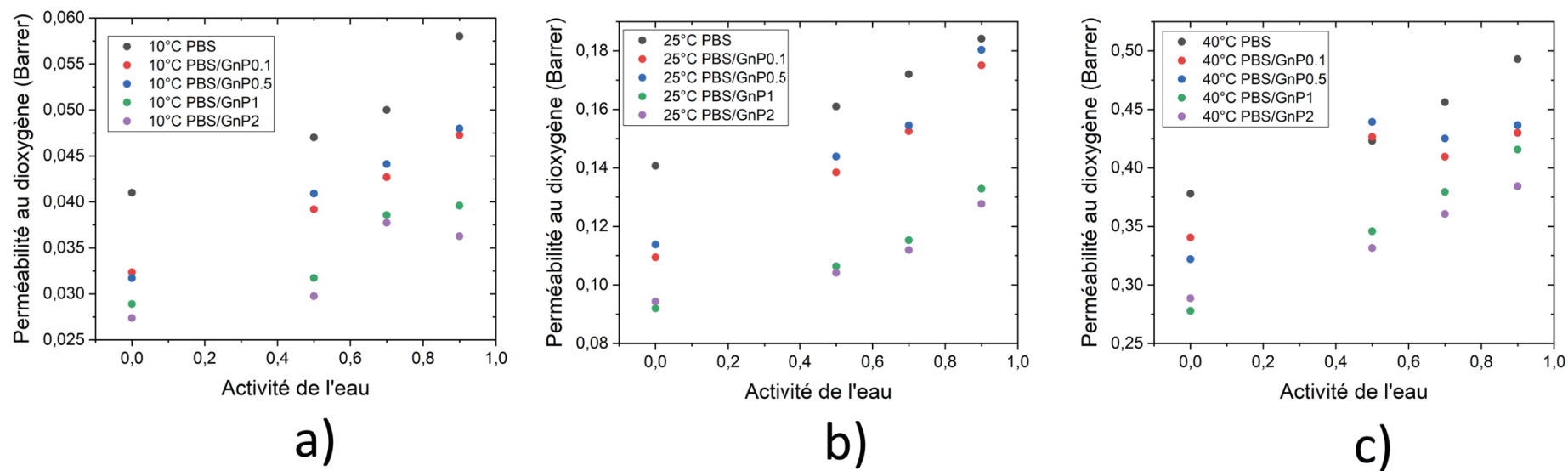


Figure V.D-6 — Évolution de la perméabilité au dioxygène avec l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.

Les évolutions des coefficients de perméabilité au dioxygène du PBS et des nanocomposites PBS/GnP à 10, 25 et 40 °C en fonction de l'activité de l'eau sont présentées sur la Figure V.D-6. Quelle que soit la température, l'introduction de GnP conduit à une diminution de la perméabilité comparativement à la matrice PBS sur toute la gamme d'activité de l'eau. À une température donnée, l'amélioration des propriétés barrière est d'autant plus importante que le taux de charges est élevé. À l'état anhydride, des diminutions des perméabilités relatives de près de 30 % sont obtenues à 10, 25 et 40 °C pour la quantité de charges la plus élevée comparativement à la matrice seule. Comme dans le cas de l'eau, ces augmentations des propriétés barrière sont attribuées à un effet de tortuosité générée par la présence des GnP.

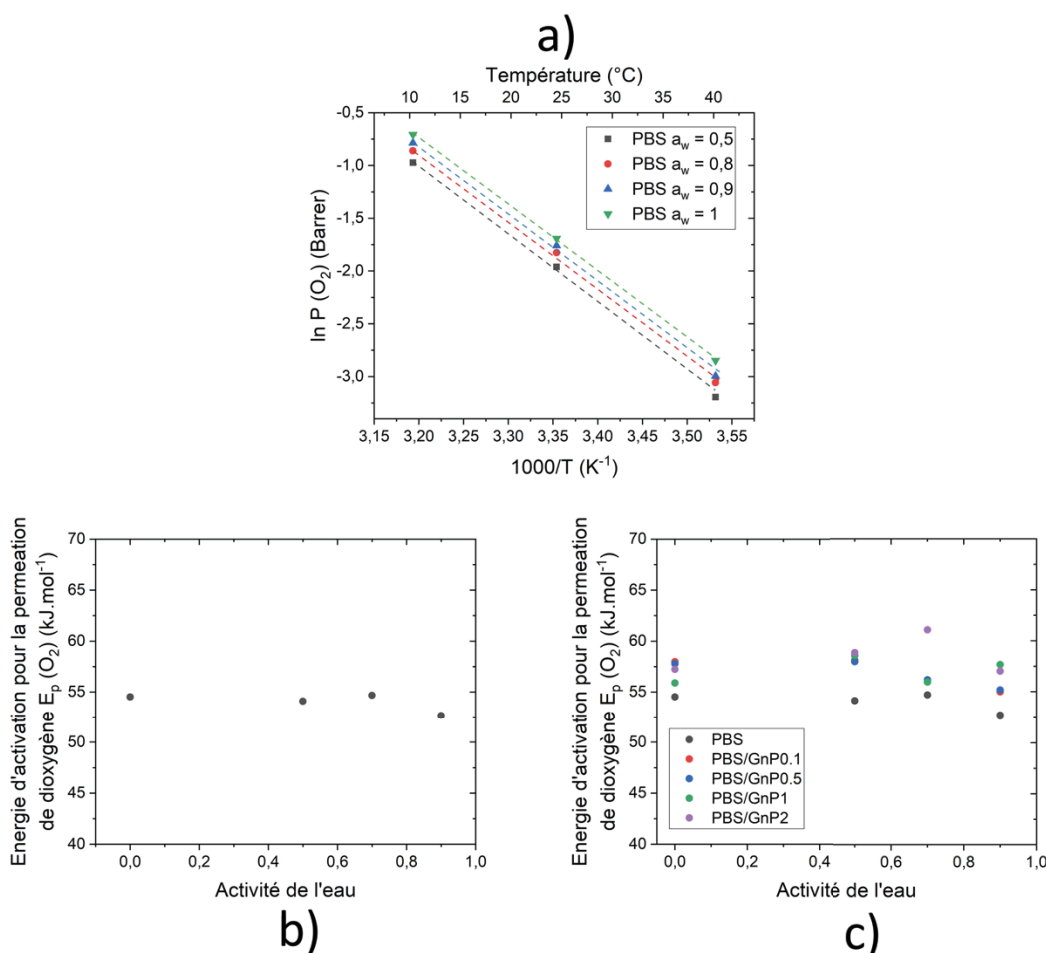


Figure V.D-7 — a) Tracés d'Arrhenius pour des activités de 0,5 ; 0,8 ; 0,9 et 1. b) Évolution de l'énergie d'activation de la perméation du dioxygène ($E_{p(O_2)}$) pour le PBS et c) pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP en fonction de l'activité de l'eau, calculée à partir du tracé d'Arrhenius.

Les tracés de $\ln P$ en fonction de $1000/T$ sont présentés pour chaque activité sur la Figure V.D-7a). Toutes les valeurs du facteur de corrélation (R^2) du tracé d'Arrhenius obtenues sont supérieures à 0,99. L'évolution de $E_{p(O_2)}$ en fonction de l'activité de l'eau est présentée sur la Figure V.D-7b). Pour le PBS,

les valeurs de $E_{P(O_2)}$ sont constantes (environ $54 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sur toute la gamme d'activité. Comme dans le cas de la perméation à l'eau, il n'y a pas à notre connaissance de données de $E_{P(O_2)}$ pour le PBS dans la littérature. Cependant, la même tendance a également été observée par Auras *et al.* ²²⁰ pour les évolutions des valeurs de $E_{P(O_2)}$ pour le PET et le PLA pour une gamme d'activité de l'eau allant de 0 à 0,9.

La valeur obtenue de $E_{P(O_2)}$ pour le PBS est dans le même ordre de grandeur que les données rapportées dans la littérature pour des polyesters. Salehi *et al.* ont rapporté des valeurs de $E_{P(O_2)}$ de 27 et 44 kJ.mol^{-1} (état anhydre et températures comprises entre 0 et 55 °C) pour le PP et le PLA respectivement ¹⁷⁹ et Auras *et al.* ont rapporté des valeurs de $E_{P(O_2)}$ de 24 et 30 kJ.mol^{-1} (état anhydre et températures comprises entre 5 et 40 °C) pour le PLA et le PET respectivement ²²⁰. Cette différence observée de la valeur $E_{P(O_2)}$ du PLA entre les différents auteurs peut être expliquée par la différence de cristallinité du polymère.

Après ajout de GnP (Figure V.D-7c), l'évolution et les valeurs de $E_{P(O_2)}$ sont similaires dans la gamme d'activité de l'eau testée à celles obtenues pour la matrice seule.

Enfin, il est intéressant de noter une différence entre les deux molécules sur la valeur de l'énergie d'activation. Les valeurs de $E_{P(O_2)}$ sont plus élevées que celle de $E_{P(H_2O)}$. À partir de ces résultats, il a pu être confirmé que l'énergie d'activation était dépendante de la molécule perméante étudiée pour un même échantillon. Cette différence pourrait être attribuée, au moins en partie, aux différences d'interactions pénétrant/polymère mais également la différence de diamètres cinétique des deux molécules (2,65 Å pour l'eau et 3,46 Å pour le dioxygène selon le Tableau I.E-1 à la page 73). Cette hypothèse est cohérente avec l'étude de Flaconnèche qui précise que l'énergie d'activation de la diffusion (dont est dépendante l'énergie d'activation de la perméation) augmente avec l'augmentation de la taille de la molécule pénétrante ¹²⁴.

V.E Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à présenter les propriétés de transport à différentes températures du PBS et des nanocomposites PBS/GnP.

La structure du PBS a tout d'abord été évaluée par des analyses WAXS en transmission aux trois différentes températures d'études, à savoir 10, 25 et 40 °C. Cette analyse n'a montré aucune influence de la température sur la morphologie cristalline du PBS.

Les propriétés de transport ont par la suite été déterminées. Il en ressort que dans la gamme de température testée, le gain de masse du PBS augmente légèrement lorsque la température augmente et que la présence des charges n'a aucun effet, quelle que soit la température. Le nombre de sites de sorption augmente lorsque la température augmente alors que la taille des agrégats de molécules d'eau (MCS) n'est pas modifiée. Le coefficient de solubilité de l'eau dans le PBS diminue lorsque la température augmente. L'enthalpie de sorption associée est constante pour des activités inférieures à 0,7 pour une valeur d'environ $-35 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une légère diminution est observée pour une activité supérieure à 0,7. Cette tendance est également remarquée en présence de charges et peut être attribuée au phénomène d'agrégation des molécules d'eau. En considérant l'incertitude de mesure, qui est relativement élevée, il a été avancé que la présence des charges n'a pas d'effet significatif sur l'enthalpie de sorption des matériaux.

Concernant la diffusion de l'eau dans le PBS et les nanocomposites, l'augmentation de la température a conduit à une augmentation du coefficient de diffusion de l'eau. L'énergie d'activation de la diffusion est également constante pour des activités allant jusque 0,6 (environ $60 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour le PBS puis diminue pour les plus hautes activités (environ $30 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à une activité de 0,9). Cet effet est attribué à l'agrégation des molécules d'eau à haute activité. En considérant l'incertitude de mesure, il a été avancé que la présence des charges n'a pas d'effet significatif sur l'énergie d'activation de la diffusion dans les matériaux. Ainsi, il est possible de conclure que l'effet de diminution de la diffusion lors de l'ajout de charges est attribué à un effet de tortuosité amenée par ces dernières.

Enfin, les perméabilités à l'eau et au dioxygène augmentent lorsque la température augmente. Pour l'eau, $E_{P(H_2O)}$ du PBS est constant ($15 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour des activités comprises entre 0,5 et 1. Après ajout de charges, les allures des courbes et les valeurs de $E_{P(H_2O)}$ des nanocomposites sont similaires à celle de la matrice. Dans le cas du dioxygène, pour le PBS, les valeurs de $E_{P(O_2)}$ sont constantes (environ $54 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sur toute la gamme d'activité. De la même manière que pour l'eau, après ajout de

charges, les allures des courbes et les valeurs de $E_{P(O_2)}$ des nanocomposites sont similaires à celle de la matrice. Ainsi, de la même manière que dans le cas de la diffusion, les améliorations des propriétés barrière à l'eau et au dioxygène sont attribués à l'effet de tortuosité amené par les charges de GnP.

Conclusion générale

Le polybutylène succinate (PBS), un polyester aliphatique biodégradable pouvant être 100 % biosourcé, est un matériau d'intérêt dans bon nombre d'applications. Bien que certaines de ses propriétés, telles que les propriétés mécaniques, soient similaires à celle de polymères usuels comme le polyéthylène téréphtalate (PET) ou encore le polyéthylène (PE), ses propriétés barrière à l'eau et au dioxygène peuvent être optimisées. Le PBS étant un polyester, des réactions d'hydrolyse de ses fonctions ester, générées par la présence d'eau et l'énergie thermique, peuvent amener à une dégradation précoce du matériau et, dans certains cas, nuire à son application finale. La littérature a ainsi pu montrer que les propriétés barrière aux petites molécules peuvent être améliorées par ajout de charges lamellaires imperméables, constituants des petites « briques » que les molécules perméantes doivent contourner pour diffuser à travers le polymère. Des charges de natures différentes peuvent être utilisées. Des charges inorganiques telles que les argiles ont très largement été utilisées au cours de ces dernières années. La présence de ces dernières a montré un effet significatif dans l'amélioration des propriétés barrière pour des taux de charges relativement élevées (aux alentours de 15-20 %mass). Des charges organiques, dérivées du graphite, ont également montré de très bonnes améliorations des propriétés barrière, et ce pour des taux de charges moins élevés (inférieures à 5 %mass). C'est donc vers ce type de charges que cette étude s'est orientée. Les nanoplaquettes de graphène (GnP) ont été retenues car ces dernières sont un bon compromis entre le graphite et le graphène en termes de prix, d'amélioration des propriétés, mais surtout de « facilité » d'utilisation lors d'une mise en œuvre par voie fondu.

L'étude des propriétés barrière à l'eau, et au dioxygène à différentes températures et à différentes activités du PBS et des nanocomposites PBS/GnP constitue donc le cœur de ce manuscrit de thèse. Néanmoins, afin d'avoir une compréhension globale des phénomènes de transport tant à l'échelle du matériau qu'à l'échelle moléculaire, la structure et la morphologie des différents matériaux étudiés ont également été prises en compte afin d'établir des relations entre les propriétés de transport, la structure et la morphologie.

Dans le chapitre bibliographique, nous avons donc rappelé les différentes méthodes de synthèse et de dégradation du PBS ainsi que ses principales propriétés (thermiques, mécaniques, transport de petites molécules, etc.). D'un point de vue de la structure et de la morphologie, le PBS est un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse de l'ordre de -35 °C et une température de fusion débutant à 100 °C. Ceci, associé à l'étude de la stabilité thermique du PBS, a permis de fixer les conditions de mise en œuvre du PBS seul et des nanocomposites. Les différents types de charges lamellaires dérivées du graphite pouvant être utilisés dans la réalisation des nanocomposites ont été décrits. Les différentes méthodes de mise en œuvre de nanocomposites, ainsi que l'état de dispersion des nanocomposites résultants, ont été étudiés. Les résultats de la littérature concernant l'influence de la présence des charges graphitiques sur les propriétés, thermiques, mécaniques, etc. ont également été présentés. Enfin, ce chapitre bibliographique s'est attaché à présenter les propriétés de transport des petites molécules, essentiellement la vapeur d'eau et le dioxygène, de nanocomposites dont la

composition se rapproche de celle utilisée dans cette étude. Nous avons pu voir que les améliorations décrites sont liées à l'augmentation de la tortuosité, la présence d'interfaces idéalement cohésives ou non-diffusives, une dispersion des charges la plus homogène possible et à une orientation de ces dernières préférentiellement parallèles à la surface du film. L'étude des propriétés de transport à différentes températures permet d'appréhender les mécanismes mis en jeu par la détermination des énergies d'activation de diffusion et de perméation et aussi d'enthalpies de sorption d'eau. À ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'est répertoriée pour des systèmes à base de PBS.

Les films à base de PBS ont été réalisés par voie fondu et pour des taux de charges mesurés allant de 0,06 à 1,35 %mass de GnP.

À l'aide d'analyses par MEB et MET, la dispersion des charges de GnP dans la matrice PBS a été évaluée et a montré la présence de charges dont la taille est similaire à celle de la poudre de GnP initiale, ainsi que la présence d'une faible quantité de GnP agrégés pour le plus haut taux de charges. De manière générale, cette dispersion est considérée comme bonne.

La morphologie des nanocomposites a également été déterminée dans le but d'établir des relations structure – morphologie – propriétés de transport. Le PBS présente une température de transition vitreuse mesurée par DSC de -35 °C et une température maximum de la relaxation α de -16 °C à 1 Hz mesurée par DMA. Une analyse WAXS de la structure cristalline du PBS a montré la présence de la forme α . Une faible influence des charges sur la matrice PBS, dans la gamme de taux de charges présentée (0,06 à 1,35 %mass), sur la température de la transition vitreuse et sur le taux de cristallinité a été démontrée.

Concernant les propriétés mécaniques sur des films de PBS, l'ajout de charges a montré une légère augmentation de la rigidité accompagnée d'une légère fragilisation lors de l'ajout de charges.

Le cœur de ce manuscrit s'est attaché à décrire les propriétés de transport à l'eau et au dioxygène du PBS sans et en présence de charges. L'originalité de cette étude provient de son aspect fondamental, par la description des propriétés de transport à température ambiante et à différentes températures. Ce dernier point est peu développé dans le cadre de polymères dans la littérature et encore moins en présence de charges. Ainsi, l'étude en température a permis la détermination des énergies d'activation des différents processus et peut donc aussi être utilisée à des fins prédictives des propriétés de transport.

A température ambiante, les caractéristiques de transport à l'eau et au dioxygène ont été déterminées sur une large gamme d'activités (de 0,1 à 0,9). Les résultats ont montré une sorption d'eau faible du PBS même à de fortes activités (1,6 % de gain de masse). L'exploitation de l'isotherme de sorption par le modèle de GAB et l'utilisation de la théorie d'agrégation de Zimm et Lundberg a permis une analyse à l'échelle moléculaire. La présence d'un site de sorption tous les 22 motifs de PBS de la phase amorphe et la présence de 5 molécules d'eau par agrégat à une activité de 0,9 a été démontrée. En termes de

cinétique, la diminution du coefficient de diffusion a été observée à partir de 2 à 3 molécules d'eau par agrégat en moyenne. L'augmentation de la perméabilité en fonction de l'activité, quelle que soit la molécule pénétrante, a été associée à la présence de molécules d'eau sorbées qui facilitent la perméation des molécules d'eau.

Après ajout des charges, à 25 °C, la présence de ces dernières n'a que peu d'impact sur les capacités de sorption de la matrice. Ainsi, les conclusions reportées de l'étude à l'échelle moléculaire sur la matrice PBS sont les mêmes en présence de charges. D'un point de vue cinétique, une diminution des coefficients de diffusion est observée lorsque le taux de charges augmente. Cet effet a été attribué à la présence de charges GnP imperméables augmentant le facteur de tortuosité, mais également à la présence d'interfaces non diffusives entre les charges et la matrice de PBS. Concernant la perméabilité à l'eau et au dioxygène, l'ajout de charges permet une diminution de la perméabilité relative de près de 40 % pour le taux de charges le plus élevé. Cet effet est similaire pour les deux molécules perméantes. Le gain de propriétés barrière a été expliqué par un effet géométrique (tortuosité) et par la présence d'interfaces matrice/charges non diffusives.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés de transport, ces mesures de perméation et de sorption ont été réalisées à différentes températures dans le but d'accéder aux énergies d'activation des processus mis en jeu.

Dans la gamme de températures étudiées (de 10 à 40 °C), le coefficient de solubilité diminue lorsque la température augmente et l'ajout de charges n'a pas d'impact sur ce coefficient. L'enthalpie de sorption associée est globalement constante pour des activités inférieures à 0,7 pour une valeur d'environ $-35 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une légère diminution est observée pour une activité supérieure à 0,7. La présence de charge ne modifie pas significativement cette valeur. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de la température conduit à une augmentation du coefficient de diffusion de l'eau, qui s'explique par une augmentation de la mobilité moléculaire. Quelle que soit la température, la diffusion est diminuée après l'ajout de charges. Pour le PBS, l'évolution de l'énergie d'activation de la diffusion (E_D) en fonction de l'activité montre deux régimes : E_D est constante ($60 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour des activités allant jusque 0,6 puis diminue pour les plus hautes activités ($30 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à une activité de 0,9). Cet effet a été attribué à l'agrégation des molécules d'eau à haute activité. Après ajout de charges, la même tendance est observée avec des valeurs similaires à celles obtenues pour la matrice PBS. Ainsi, la diminution de la diffusion lors de l'ajout des charges est attribuée uniquement à un effet de tortuosité. Les perméabilités à l'eau et au dioxygène augmentent lorsque la température augmente et cet effet est attribué, l'augmentation de la mobilité moléculaire. Après l'ajout des charges, pour les trois températures, la diminution des perméabilités relatives (à la matrice PBS seule dans les mêmes conditions de température et d'humidité) est de près de 40 %. Ceci indique que l'effet de tortuosité,

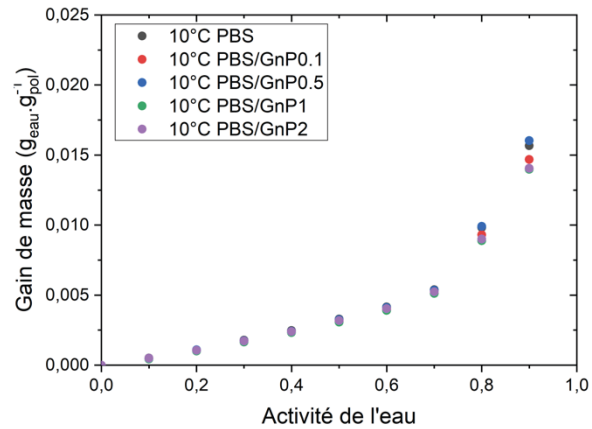
induit par les charges permettant des diminutions des perméabilités relatives, est préservé, quelle que soit la température dans la gamme étudiée (10 à 40 °C). Pour l'eau, $E_{P(H_2O)}$ du PBS est constant ($15 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour des activités comprises entre 0,5 et 1. Après ajout de charges, les allures des courbes et les valeurs de $E_{P(H_2O)}$ des nanocomposites sont similaires à celles de la matrice. Dans le cas du dioxygène, pour le PBS, les valeurs de $E_{P(O_2)}$ sont constantes (environ $54 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$), sur toute la gamme d'activité. De la même manière que pour l'eau, après ajout de charges, les allures des courbes et les valeurs de $E_{P(O_2)}$ des nanocomposites sont similaires à celle de la matrice. Ainsi, comme dans le cas de la diffusion, les améliorations des propriétés barrière à l'eau et au dioxygène sont attribuées à l'effet de tortuosité amené par les charges de GnP.

Il est possible de déterminer le phénomène prépondérant dans le cas des mesures de perméation réalisées à différentes températures et à différentes activités. Ainsi, en augmentant l'activité à une température donnée, l'augmentation de la perméabilité s'explique par l'augmentation de la solubilité, qui est le phénomène prépondérant. En augmentant la température à une activité donnée, l'augmentation de la perméabilité s'explique par l'augmentation de la diffusion, qui est dans ce cas le phénomène prépondérant.

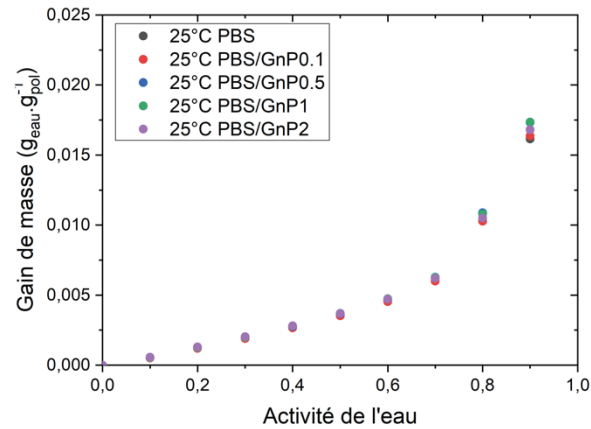
En perspectives de cette étude, plusieurs points seraient intéressants à développer. Tout d'abord à court terme. Lors de la modélisation des perméabilités relatives, nous avons donc pu voir que le modèle de Bharadwaj n'était pas adéquat pour décrire au mieux l'évolution de la perméabilité relative des échantillons PBS/GnP sur toute la gamme de concentration en GnP. Une piste serait de considérer un modèle qui prend en compte la présence de charges de différentes dimensions selon le taux ajouté. Une modification du modèle de Cussler-Lape prenant en compte une distribution des facteurs de forme a été développée par Picard *et al.* ²²¹ et pourrait ainsi être étudié. Il serait également intéressant d'étudier plus en détail la mobilité moléculaire du PBS en présence de charges, à l'aide de mesures par spectroscopie diélectrique, pour évaluer un éventuel effet des charges.

À plus long terme, plusieurs pistes d'études peuvent être envisagées. Le mélange PBS/GnP peut également être réalisé par voie solvant. Il serait ainsi intéressant de comparer les deux techniques (voie fondu et solvant) sur l'état de dispersion des charges et les améliorations des propriétés de transport associées. Une autre perspective serait d'utiliser d'autres charges organiques (ou de modifier les charges de GnP utilisées dans cette étude), telles que des charges de graphène oxydé ou greffé, dans le but d'améliorer les interactions avec la matrice PBS et ainsi évaluer ces différences sur les modifications des propriétés de transport. Enfin, étant donné que nous avons montré que l'ajout de charges de GnP permet de diminuer le coefficient de diffusion à l'eau du PBS, il serait possible d'étudier les cinétiques de dégradation, en présence ou non de ces charges, pour évaluer d'éventuels effets sur la dégradation du PBS.

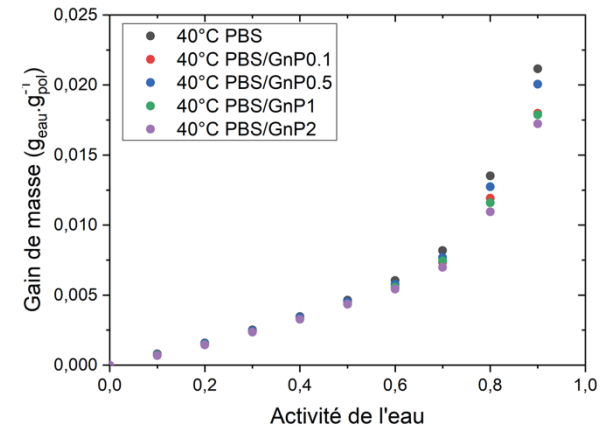
Annexes



a)

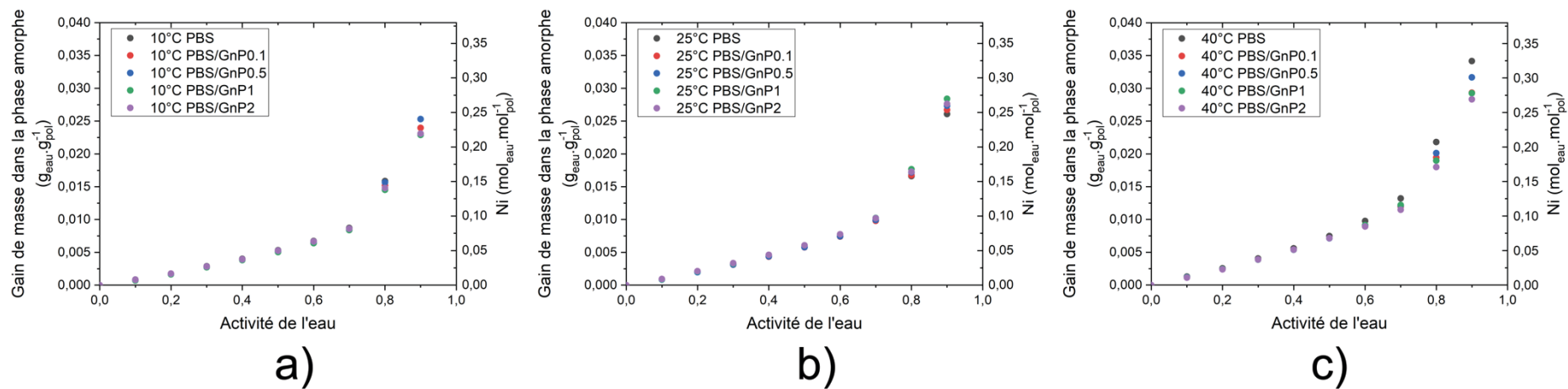


b)

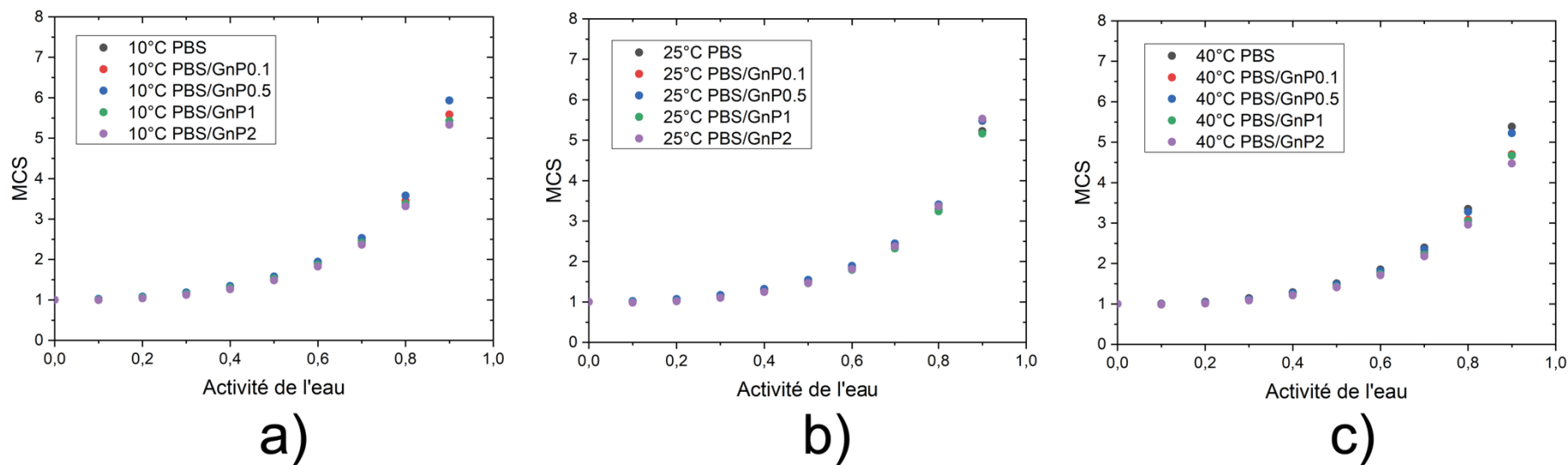


c)

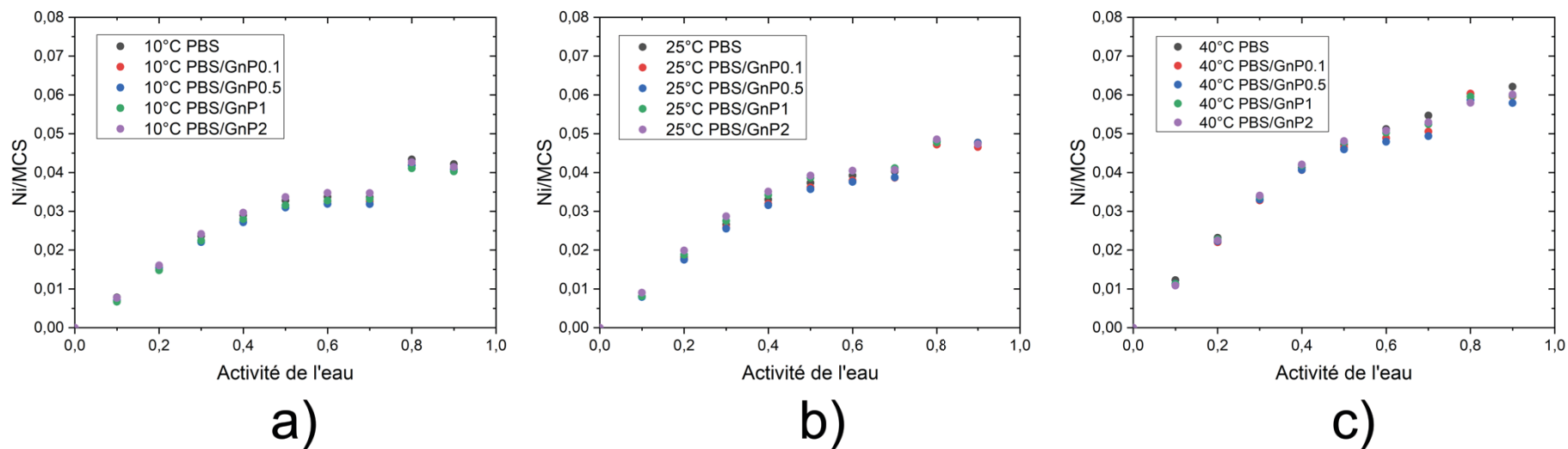
Annexe 1 — Évolution du gain de masse avec l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.



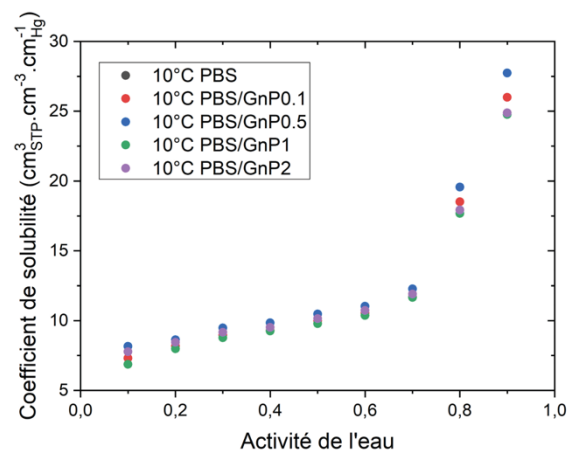
Annexe 2 — Évolution du gain de masse de la phase amorphe et de Ni avec l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.



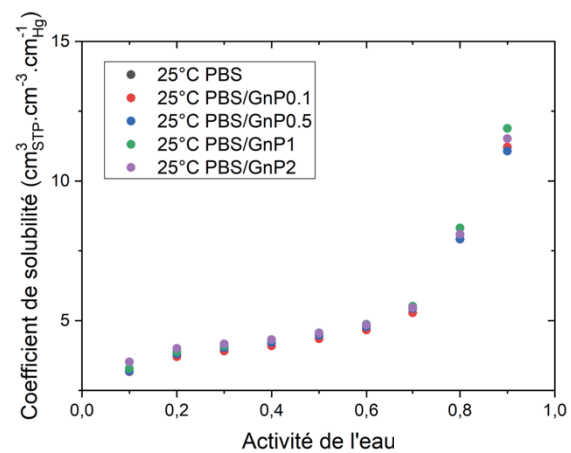
Annexe 3 — Évolution de la taille moyenne des molécules d'eau par agrégat en fonction de l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.



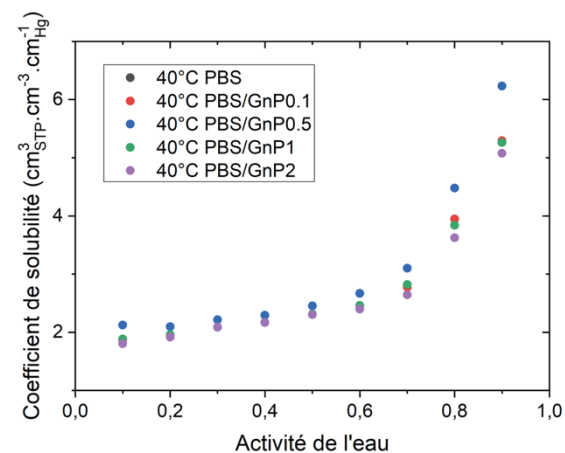
Annexe 4 — Évolution du nombre de sites de sorption par unité monomère dans la phase amorphe (Ni/MCS) en fonction de l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.



a)



b)



c)

Annexe 5 — Évolution du coefficient de solubilité en fonction de l'activité de l'eau à a) 10 °C, b) 25 °C et c) 40 °C pour le PBS et les nanocomposites PBS/GnP.

Références

1. Zhang, K., Mohanty, A. K. & Misra, M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 3091–3101 (2012).
2. Bewa, H. *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables Note de synthèse I.* (2005).
3. Averous, L. & Boquillon, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr. Polym.* **56**, 111–122 (2004).
4. Bewa, H. *Matériaux polymères biodégradables et applications Note de Synthèse II.* (2006).
5. Fukushima, K. & Kimura, Y. Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties, and application. *Polym. Int.* **55**, 626–642 (2006).
6. Rafiqah, S. A., Khalina, A., Harmaen, A. S., Tawakkal, I. A., Zaman, K., Asim, M., Nurrazi, M. N. & Lee, C. H. A review on properties and application of bio-based poly(Butylene succinate). *Polymers (Basel)*. **13**, 1–28 (2021).
7. Smith, R. *Biodegradable polymers for industrial applications.* (CRC Press, 2005).
8. Thurber, H. & Curtzwiler, G. W. Suitability of poly(butylene succinate) as a coating for paperboard convenience food packaging. *Int. J. Biobased Plast.* **2**, 1–12 (2020).
9. Ma, J., Xu, J., Ren, J.-H., Yu, Z.-Z. & Mai, Y.-W. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **44**, 4619–4624 (2003).
10. Wang, X. W., Wang, P. L., Zhao, J., Zhang, W., Ji, J. H., Hua, K., Zhou, J., Yang, X. B. & Li, X. P. Enhanced Performance of Biodegradable Poly(butylene succinate)/ Graphene Oxide Nanocomposites via in Situ Polymerization. *Langmuir* **28**, 7091–7095 (2012).
11. Wan, C. & Chen, B. Reinforcement of biodegradable poly(butylene succinate) with low loadings of graphene oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 5094–5099 (2013).
12. Rouf, T. B. & Kokini, J. L. Biodegradable biopolymer–graphene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **51**, 9915–9945 (2016).
13. Kim, H., Miura, Y. & Macosko, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater.* **22**, 3441–3450 (2010).
14. Cui, Y., Kundalwal, S. I. & Kumar, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon N. Y.* **98**, 313–333 (2016).
15. Yang, J., Bai, L., Feng, G., Yang, X., Lv, M., Zhang, C., Hu, H. & Wang, X. Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**,

- 16745–16754 (2013).
16. Freyermouth, F. Thèse : Etude et modification des propriétés du poly (butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable. INSA de Lyon. (2014).
 17. Andersson, C. Thèse : Biobased Production of Succinic Acid by Escherichia coli Fermentation. Lulea University of Technology. (2009).
 18. Cukalovic, A. & Stevens, C. V. Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: A marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2**, 505–529 (2008).
 19. Sharif, M., Rathmell, C., John, W., Carter, A. B., Scarlett, J. & Harris, N. Patent : Process for the production of butane-1, 4-diol. (1988).
 20. Azim, H., Dekhterman, A., Jiang, Z. & Gross, R. A. Candida antarctica Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. *Biomacromolecules* **7**, 3093–3097 (2006).
 21. Xu, J., Guo, B.-H. & Jun, X. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. *Plast. from Bact. Nat. Funct. Appl.* **14**, 347–388 (2010).
 22. Miyata, T. & Masuko, T. Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate). *Polymer (Guildf)*. **39**, 1399–1404 (1998).
 23. Yue, X., Liu, P., Ning, Y. & Xu, Y. Upgrading poly(butylene succinate)/wood fiber composites by esterified lignin. *Compos. Interfaces* **23**, 873–885 (2016).
 24. Ichikawa, Y., Kondo, H., Igarashi, Y., Noguchi, K., Okuyama, K. & Washiyama, J. Crystal structures of a and b forms of poly (tetramethylene succinate). *Polymer (Guildf)*. **41**, 4719–4727 (2000).
 25. Ichikawa, Y., Suzuki, J., Washiyama, J., Moteki, Y., Noguchi, K. & Okuyama, K. Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate). *Polymer (Guildf)*. **35**, 14–15 (1994).
 26. Ichikawa, Y., Washiyama, J., Moteki, Y., Noguchi, K. & Okuyama, K. Crystal Transition Mechanisms in Poly(tetramethylene succinate). *Polym. J.* **27**, 1230–1238 (1995).
 27. Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., Vachliotis, D. & Panayiotou, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 367–376 (2006).
 28. Qiu, Z., Komura, M., Ikehara, T. & Nishi, T. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). *Polymer (Guildf)*. **44**, 7781–7785 (2003).
 29. Makhatha, M. E., Ray, S. S., Hato, J., Luyt, A. S. & Bousmina, M. Thermal and Thermomechanical Properties of Poly(butylene succinate) Nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 1–11 (2007).
 30. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Sugimoto, Y. & Nakafuku, C. Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **42**, 25–32 (2004).
 31. Yasuniwa, M. & Satou, T. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal

- analysis of melt-crystallized samples. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 2411–2420 (2002).
32. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Satou, T. & Iura, K. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 2039–2047 (2005).
33. Wang, X., Zhou, J. & Li, L. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). *Eur. Polym. J.* **43**, 3163–3170 (2007).
34. Ezzeddine, I., Ghorbel, N., Ilsouk, M., Arous, M., Lahcini, M., Bouharras, F. Z., Raihane, M. & Kallel, A. Dielectric and thermal characteristics of Beidellite nanoclay-reinforced poly (butylene succinate). *Mater. Chem. Phys.* **258**, 123855 (2021).
35. Di Lorenzo, M. L. The melting process and the rigid amorphous fraction of cis-1,4-polybutadiene. *Polymer (Guildf)*. **50**, 578–584 (2009).
36. Righetti, M. C., Di Lorenzo, M. L., Tombari, E. & Angiuli, M. The low-temperature endotherm in poly (ethylene terephthalate): partial melting and rigid amorphous fraction mobilization. *J. Phys. Chem. B* **112**, 4233–4241 (2008).
37. Wang, X., Yang, H., Song, L., Hu, Y., Xing, W. & Lu, H. Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1–6 (2011).
38. Kumari Pallathadka, P., Koh, X. Q., Khatta, A., Luckachan, G. E. & Mittal, V. Characteristics of biodegradable poly(butylene succinate) nanocomposites with thermally reduced graphene nanosheets. *Polym. Compos.* **38**, E42–E48 (2017).
39. Papageorgiou, G. Z. & Bikiaris, D. N. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study. *Polymer (Guildf)*. **46**, 12081–12092 (2005).
40. Messin, T., Marais, S., Follain, N., Guinault, A., Gaucher, V., Delpouve, N. & Sollogoub, C. Biodegradable PLA/PBS multilayer membrane with enhanced barrier performances. *J. Memb. Sci.* **598**, (2020).
41. Siracusa, V., Lotti, N., Munari, A. & Dalla, M. Poly (butylene succinate) and poly (butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications : Gas barrier properties after stressed treatments. *Polym. Degrad. Stab.* **119**, 35–45 (2015).
42. Charlon, S., Marais, S., Dargent, E., Soulestin, J., Sclavons, M. & Follain, N. Structure–barrier property relationship of biodegradable poly(butylene succinate) and poly[(butylene succinate)-co-(butylene adipate)] nanocomposites: influence of the rigid amorphous fraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29918–29934 (2015).
43. Wang, X., Song, L., Yang, H., Lu, H. & Hu, Y. Synergistic Effect of Graphene on Antidripping and Fire Resistance of Intumescent Flame Retardant Poly (butylene succinate) Composites. 5376–5383 (2011).
44. Gan, Z., Abe, H., Kurokawa, H. & Doi, Y. Solid-state microstructures, thermal properties, and

- crystallization of biodegradable poly(butylene succinate) (PBS) and its copolyesters. *Biomacromolecules* **2**, 605–613 (2001).
45. Li, F., Xu, X., Li, Q., Li, Y., Zhang, H., Yu, J. & Cao, A. Thermal degradation and their kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthate)s under nitrogen and air atmospheres. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1685–1693 (2006).
 46. Holland, B. . & Hay, J. . The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer (Guildf)*. **43**, 1835–1847 (2002).
 47. Xu, J. & Guo, B. H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* **5**, 1149–1163 (2010).
 48. Bellenger, V., Ganem, M., Mortaigne, B. & Verdu, J. Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. *Polym. Degrad. Stab.* **49**, 91–97 (1995).
 49. Göpferich, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials* **17**, 103–114 (1996).
 50. Tsuji, H. & Ikarashi, K. In Vitro Hydrolysis of Poly(L -lactide) Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites: II. Effects of Hydrolysis Temperature. *Biomacromolecules* **5**, 1021–1028 (2004).
 51. Li, H., Chang, J., Cao, A. & Wang, J. In vitro evaluation of biodegradable poly(butylene succinate) as a novel biomaterial. *Macromol. Biosci.* **5**, 433–440 (2005).
 52. Tsuji, H., Yamamura, Y., Ono, T., Saeki, T., Daimon, H. & Fujie, K. Hydrolytic degradation and monomer recovery of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate/adipate) in the melt. *Macromol. React. Eng.* **2**, 522–528 (2008).
 53. Honda, N., Taniguchi, I., Miyamoto, M. & Kimura, Y. Reaction mechanism of enzymatic degradation of poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) with a Lipase originated from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **3**, 189–197 (2003).
 54. Lee, C. W., Kimura, Y. & Chung, J. Do. Mechanism of enzymatic degradation of poly(butylene succinate). *Macromol. Res.* **16**, 651–658 (2008).
 55. Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, ‘BIONOLLE’, synthesized by polycondensation reaction’. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, 209–214 (1998).
 56. Sabard, M. Thèse : Etude de films PA6 et nanocomposites : effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l’eau et à l’éthanol. Université Claude Bernard Lyon 1. (2014).
 57. Okada, A. & Usuki, A. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* **291**, 1449–1476 (2006).
 58. Yin, M., Li, C., Guan, G., Zhang, D. & Xiao, Y. Influence of montmorillonite treatment and montmorillonite dispersion state on the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, 2327–2338 (2009).

59. Ke, Y., Long, C. & Qi, Z. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1139–1146 (1999).
60. Ke, Z. & Yongping, B. Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization. *Mater. Lett.* **59**, 3348–3351 (2005).
61. Guimont, A. Thèse : Greffage de polydiméthylsiloxane et de polyéthylène sur des feuillets de graphène oxydé : application à la synthèse de (nano)composites conducteurs. Université Claude Bernard Lyon 1. (2018).
62. Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E. & de With, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technol.* **221**, 351–358 (2012).
63. Otieno, G. & Kim, J.-Y. Conductive graphite/polyurethane composite films using amphiphilic reactive dispersant: Synthesis and characterization. *J. Ind. Eng. Chem.* **14**, 187–193 (2008).
64. Ansari, S. & Giannelis, E. P. Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **47**, 888–897 (2009).
65. Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I. & Seal, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178–1271 (2011).
66. Alam, S. N., Sharma, N. & Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Graphene* **06**, 1–18 (2017).
67. El Achaby, M. Thèse : Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Université Mohammed V-Agdal. (2013).
68. Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).
69. Krupa, I. & Chodák, I. Physical properties of thermoplastic/graphite composites. *Eur. Polym. J.* **37**, 2159–2168 (2001).
70. Celzard, A., Marêché, J. F. & Furdin, G. Surface area of compressed expanded graphite. *Carbon N. Y.* **40**, 2713–2718 (2002).
71. Shin, K.-Y., Hong, J.-Y., Lee, S. & Jang, J. High electrothermal performance of expanded graphite nanoplatelet-based patch heater. *J. Mater. Chem.* **22**, 23404 (2012).
72. Li, Y., Zhu, J., Wei, S., Ryu, J., Wang, Q., Sun, L. & Guo, Z. Poly(propylene) Nanocomposites Containing Various Carbon Nanostructures. *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 2429–2438 (2011).
73. Botta, L., Scaffaro, R., Suter, F. & Mistretta, M. C. Reprocessing of PLA/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **10**, (2018).
74. Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S. & Ruoff, R. S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N. Y.* **49**, 3019–3023 (2011).
75. Manafi, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H. & Ehsaninamin, P. Effect of graphene

- nanoplatelets on crystallization kinetics of poly (lactic acid). *Soft Mater.* **12**, 433–444 (2014).
76. Mcallister, M. J., Li, J., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. a, Liu, J., Herrera-alonso, O. M., Milius, D. L., Car, R., Prud, R. K. & Aksay, I. a. Expansion of Graphite. *Society* **19**, 4396–4404 (2007).
77. Yang, J., Feng, C., Dai, J., Zhang, N. & Huang, T. Compatibilization of immiscible nylon 6 / poly (vinylidene fluoride) blends using graphene oxides. *Soc. Chem. Ind.* **62**, 1085–1093 (2012).
78. Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H. & Yao, J. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8192–8195 (2008).
79. Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T. & Kaner, R. B. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem.* **15**, 974–978 (2005).
80. Shen, J., Hu, Y., Li, C., Qin, C. & Ye, M. Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets. *Small* **5**, 82–85 (2009).
81. Chang, B. Y. S., Huang, N. M., An'amt, M. N., Marlinda, A. R., Norazriena, Y., Muhamad, M. R., Harrison, I., Lim, H. N. & Chia, C. H. Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite. *Int. J. Nanomedicine* **7**, 3379–3387 (2012).
82. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. Electric field in atomically thin carbon films. *Science (80-)*. **306**, 666–669 (2004).
83. Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L. & Novoselov, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1459–1476 (2012).
84. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. & Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 638–670 (2011).
85. Leenaerts, O., Partoens, B. & Peeters, F. M. Graphene: A perfect nanoballoon. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193107 (2008).
86. Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S. & Lee, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1350–1375 (2010).
87. Jin, J., Rafiq, R., Gill, Y. Q. & Song, M. Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **49**, 2617–2626 (2013).
88. Komarneni, S. Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2**, 1219–1230 (1992).
89. Ali, F. B. & Mohan, R. Thermal, mechanical, and rheological properties of biodegradable polybutylene succinate/carbon nanotubes nanocomposites. *Polym. Compos.* **31**, 1309–1314 (2010).
90. Gain, O., Espuche, E., Pollet, E., Alexandre, M. & Dubois, P. Gas barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites: Influence of the morphology and polymer/clay interactions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 205–214 (2005).
91. Charlon, S., Follain, N., Chappey, C., Dargent, E., Soulestin, J., Sclavons, M. & Marais, S.

- Improvement of barrier properties of bio-based polyester nanocomposite membranes by water-assisted extrusion. *J. Memb. Sci.* **496**, 185–198 (2015).
92. Miri, V., Elkoun, S., Peurton, F., Vanmansart, C., Lefebvre, J. M., Krawczak, P. & Seguela, R. Crystallization kinetics and crystal structure of nylon6-clay nanocomposites: Combined effects of thermomechanical history, clay content, and cooling conditions. *Macromolecules* **41**, 9234–9244 (2008).
93. Murase, S., Inoue, A., Miyashita, Y., Kimura, N. & Nishio, Y. Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon-6/clay hybrid films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 479–487 (2002).
94. Xue, M., Li, F., Zhu, J., Song, H., Zhang, M. & Cao, T. Structure-based enhanced capacitance: In situ growth of highly ordered polyaniline nanorods on reduced graphene oxide patterns. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1284–1290 (2012).
95. Jin, T. X., Liu, C., Zhou, M., Chai, S. G., Chen, F. & Fu, Q. Crystallization, mechanical performance and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites obtained via in situ polymerization. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **68**, 193–201 (2015).
96. Du, X. C., Xu, X. L., Liu, X. H., Yang, J. H., Wang, Y. & Gao, X. L. Graphene oxide induced crystallization and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate). *Polym. Degrad. Stab.* **123**, 94–104 (2016).
97. Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W. & Paul, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **42**, 9513–9522 (2001).
98. Xu, J., Hu, Y., Song, L., Wang, Q., Fan, W., Liao, G. & Chen, Z. Thermal analysis of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites. *Polym. Degrad. Stab.* **73**, 29–31 (2001).
99. Song, L. & Qiu, Z. Crystallization behavior and thermal property of biodegradable poly(butylene succinate)/functional multi-walled carbon nanotubes nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 632–637 (2009).
100. Pinto, A. M., Cabral, J., Tanaka, D. A. P., Mendes, A. M. & Magalhães, F. D. 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 (2013).
101. Platnieks, O., Gaidukovs, S., Neibolts, N., Barkane, A., Gaidukova, G. & Thakur, V. K. Poly(butylene succinate) and graphene nanoplatelet–based sustainable functional nanocomposite materials: structure-properties relationship. *Mater. Today Chem.* **18**, 100351 (2020).
102. Huang, H. D., Ren, P. G., Xu, J. Z., Xu, L., Zhong, G. J., Hsiao, B. S. & Li, Z. M. Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets. *J. Memb. Sci.* **464**, 110–118 (2014).
103. Norazlina, H. & Kamal, Y. Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review.

- Polym. Bull.* **72**, 931–961 (2015).
104. Zhang, H. Bin, Zheng, W. G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J. W., Lu, Z. H., Ji, G. Y. & Yu, Z. Z. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer (Guildf)*. **51**, 1191–1196 (2010).
105. Gonçalves, C., Pinto, A. M., Machado, A. V., Moreira, J., Gonçalves, I. C. & Magalhães, F. Biocompatible reinforcement of poly(Lactic acid) with graphene nanoplatelets. *Polym. Compos.* **39**, E308–E320 (2018).
106. Liang, J., Ding, C., Wei, Z., Sang, L., Song, P., Chen, G., Chang, Y., Xu, J. & Zhang, W. Mechanical, morphology, and thermal properties of carbon fiber reinforced poly(butylene succinate) composites. *Polym. Compos.* **36**, 1335–1345 (2015).
107. Pinto, A. M., Gonçalves, C., Gonçalves, I. C. & Magalhães, F. D. Effect of biodegradation on thermo-mechanical properties and biocompatibility of poly(lactic acid)/graphene nanoplatelets composites. *Eur. Polym. J.* **85**, 431–444 (2016).
108. Wang, D., Lu, X. & Qu, J. Role of In situ thermal-reduced graphene oxide on the morphology and properties of biodegradable poly(Lactic acid)/poly(butylene succinate) blends. *Polym. Compos.* **39**, 3057–3065 (2018).
109. Valapa, R., Hussain, S., Iyer, P. K., Pugazhenth, G. & Katiyar, V. Influence of graphene on thermal degradation and crystallization kinetics behaviour of poly(lactic acid). *J. Polym. Res.* **22**, 1–14 (2015).
110. Kuila, T., Bose, S., Hong, C. E., Uddin, M. E., Khanra, P., Kim, N. H. & Lee, J. H. Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method. *Carbon N. Y.* **49**, 1033–1037 (2011).
111. Koros, W. J. & Walker, D. R. B. Gas separation membrane material selection criteria. Weakly and strongly interacting feed component situations. *Polym. J.* **23**, 481–490 (1991).
112. Guggenheim, E. A. *Applications of Statistical Mechanics*. (Clarendon, Oxford, 1966).
113. Anderson, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 686–691 (1946).
114. De Boer, J. . *The Dynamical Character of Adsorption*. (Clarendon, Oxford, 1968).
115. Park, G. S. in *Synth. Membr. Sci. Eng. Appl.* 57–107 (Springer Netherlands, 1986). doi:10.1007/978-94-009-4712-2_3
116. Lundberg, J. L. Molecular clustering and segregation in sorption systems. *Pure Appl. Chem.* **31**, 261–282 (1972).
117. Zimm, B. H. & Lundberg, J. L. Sorption of Vapors by High Polymers. *J. Chem. Phys.* **60**, 425–428 (1956).
118. Aranda, P., Chen, W.-J. & Martin, C. R. Water transport across polystyrenesulfonate/alumina composite membranes. *J. Memb. Sci.* **99**, 185–195 (1995).
119. Del Nobile, M. A., Mensitieri, G. & Sommazzi, A. Gas and water vapour transport in a

- polyketone terpolymer. *Polymer (Guildf)*. **36**, 4943–4950 (1995).
120. Starkweather, H. W. Clustering of water in polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1**, 133–138 (1963).
121. Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Flow of gases through polyethylene. *J. Polym. Sci.* **50**, 413–439 (1961).
122. Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Solubility of gases in polyethylene. *J. Polym. Sci.* **50**, 393–412 (1961).
123. Michaels, A. S. & Parker, R. B. Sorption and flow of gases in polyethylene. *J. Polym. Sci.* **41**, 53–71 (1959).
124. Flaconnèche, B. & Klopffer, M. H. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil Gas Sci. Technol.* **56**, 223–244 (2001).
125. Peterlin, A. Dependence of diffusive transport on morphology of crystalline polymers. *J. Macromol. Sci. Part B* **11**, 57–87 (1975).
126. Klute, C. H. Diffusion of small molecules in semicrystalline polymers. II. The permeability of unoriented polymer films. *J. Polym. Sci.* **41**, 307–317 (1959).
127. Lasoski, S. W. & Cobbs, W. H. Moisture permeability of polymers. I. Role of crystallinity and orientation. *J. Polym. Sci.* **36**, 21–33 (1959).
128. Slee, J. A., Orchard, G. A. J., Bower, D. I. & Ward, I. M. The transport of oxygen through oriented poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **27**, 71–83 (1989).
129. Kaplan, W. A. & Tabor, R. L. The effect of polymer structure on the gas permeability of model polyurethanes. *Cell. Polym.* **12**, 102–130 (1993).
130. Huber, K., Nowack, J. & Göritz, D. Pervaporation of alcohols in PBT near the glass temperature: An analysis of the concentration-dependent diffusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 1503–1515 (1998).
131. Picard, E., Gérard, J. F. & Espuche, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. *J. Memb. Sci.* **313**, 284–295 (2008).
132. Picard, E. Thèse : Étude et modélisation du transport de petites molécules dans des nanocomposites à charges lamellaires : optimisation des propriétés barrière. Université Claude Bernard Lyon 1. (2007).
133. El-Banbi, A., Alzahabi, A. & El-Maraghi, A. in *PVT Prop. Correl.* 29–63 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-812572-4.00003-5
134. Kentish, S. E., Scholes, C. A. & Stevens, G. W. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents Chem. Eng.* **1**, 52–66 (2010).
135. Ivanova, E. & Karsheva, M. Ethanol vapours adsorption on natural clinoptilolite - Equilibrium experiments and modelling. *Sep. Purif. Technol.* **73**, 429–431 (2010).
136. Barrer, R. M. Nature of the Diffusion Process in Rubber. *Nature* **140**, 106–107 (1937).
137. Acharya, N. K. Temperature-dependent gas transport and its correlation with kinetic diameter in

- polymer nanocomposite membrane. *Bull. Mater. Sci.* **40**, 537–543 (2017).
138. Costello, L. M. & Koros, W. J. Effect of structure on the temperature dependence of gas transport and sorption in a series of polycarbonates. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **32**, 701–713 (1994).
139. Flaconnèche, B., Martin, J. & Klopffer, M. H. Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride) Polymer Characteristics. *Oil Gas Sci. Technol. IFP* **56**, 261–278 (2001).
140. Felder, R. M. & Huvard, G. S. *Permeation, Diffusion, and Sorption of Gases and Vapors. Methods Exp. Phys.* **16**, (1980).
141. Gee, G. Some thermodynamic properties of high polymers, and their molecular interpretation. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1**, 265 (1947).
142. Shogren, R. Water vapor permeability of biodegradable polymers. *J. Environ. Polym. Degrad.* **5**, 91–95 (1997).
143. Barrer, R. M. & Petropoulos, J. H. Diffusion in heterogeneous media: lattices of parallelepipeds in a continuous phase. *Br. J. Appl. Phys.* **12**, 691–697 (1961).
144. Bharadwaj, R. K. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **34**, 9189–9192 (2001).
145. Maxwell, J. C. *A treatise on electricity and magnetism.* **1**, (Oxford: Clarendon Press, 1873).
146. Nielsen, L. E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1**, 929–942 (1967).
147. Alexandre, B., Colasse, L., Langevin, D., Médéric, P., Aubry, T., Chappey, C. & Marais, S. Transport Mechanisms of Small Molecules through Polyamide 12/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Phys. Chem. B* **114**, 8827–8837 (2010).
148. Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Seytre, G., Fillot, L.-A. & Trouillet-Fonti, L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6 : Consequences on water and ethanol sorption properties. *J. Memb. Sci.* **416**, 670–680 (2012).
149. Charlon, S., Follain, N., Soulestin, J., Sclavons, M. & Marais, S. Water transport properties of poly(butylene succinate) and poly[(butylene succinate)-co-(butylene adipate)] Nanocomposite films: Influence of the water-assisted extrusion process. *J. Phys. Chem. C* **121**, 918–930 (2017).
150. Krause, S. & Goh., S. H. *Miscible Polymers in Polymer Handbook, Fourth Edition.* (1999).
151. Tenn, N., Follain, N., Soulestin, J., Crétois, R., Bourbigot, S. & Marais, S. Effect of Nanoclay Hydration on Barrier Properties of PLA/Montmorillonite Based Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **117**, 12117–12135 (2013).
152. Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S. & Lebrun, L. Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites. *J. Memb. Sci.* **467**, 56–66 (2014).
153. Tan, B. & Thomas, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and

- polymer/graphene nanocomposites. *J. Memb. Sci.* **514**, 595–612 (2016).
154. Gorrasi, G., Tammaro, L., Vittoria, V., Paul, M. A., Alexandre, M. & Dubois, P. Transport properties of water vapor in polylactide/montmorillonite nanocomposites. *J. Macromol. Sci. - Phys.* **43 B**, 565–575 (2004).
155. Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Galli, G. & Chiellini, E. Transport and mechanical properties of blends of poly(ϵ -caprolactone) and a modified montmorillonite-poly(ϵ -caprolactone) nanocomposite. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 1118–1124 (2002).
156. Liu, R., Gong, T., Zhang, K. & Lee, C. Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification. *Sci. Rep.* **7**, 9761 (2017).
157. Ghanem, A. F., Yassin, M. A., Rabie, A. M., Gouanvé, F., Espuche, E. & Abdel Rehim, M. H. Investigation of water sorption, gas barrier and antimicrobial properties of polycaprolactone films contain modified graphene. *J. Mater. Sci.* **56**, 497–512 (2021).
158. Yoo, B. M., Shin, H. J., Yoon, H. W. & Park, H. B. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 1–23 (2014).
159. Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M. & Dubois, P. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: Effect of clay dispersion. *Polymer (Guildf)*. **44**, 2271–2279 (2003).
160. Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Seytre, G., Fillot, L. A. & Trouillet-Fonti, L. Influence of montmorillonite and film processing conditions on the morphology of polyamide 6: Effect on ethanol and toluene barrier properties. *J. Memb. Sci.* **450**, 487–498 (2014).
161. Cheviron, P., Gouanvé, F. & Espuche, E. Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films. *J. Memb. Sci.* **497**, 162–171 (2016).
162. Mokwena, K. K. & Tang, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **52**, 640–650 (2012).
163. Manikandan, N. A., Pakshirajan, K. & Pugazhenthii, G. Preparation and characterization of environmentally safe and highly biodegradable microbial polyhydroxybutyrate (PHB) based graphene nanocomposites for potential food packaging applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **154**, 866–877 (2020).
164. Goh, K., Heising, J. K., Yuan, Y., Karahan, H. E., Wei, L., Zhai, S., Koh, J.-X., Htin, N. M., Zhang, F., Wang, R., Fane, A. G., Dekker, M., Dehghani, F. & Chen, Y. Sandwich-Architected Poly(lactic acid)–Graphene Composite Food Packaging Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 9994–10004 (2016).
165. Rhim, J. W., Park, H. M. & Ha, C. S. Bionanocomposites for Food Packaging Applications. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1629–1652 (2013).
166. Mrkić, S., Galić, K., Ivanković, M., Hamin, S. & Ciković, N. Gas transport and thermal characterization of mono- and Di-polyethylene films used for food packaging. *J. Appl. Polym. Sci.* **99**, 1590–1599 (2006).

167. Iglesias, H. . & Chirife, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *Int. J. Food Sci. Technol.* **11**, 109–116 (1976).
168. Quirijns, E. J., Boxtel, A. J. B. Van, Loon, W. K. P. Van & Straten, G. Van. Sorption isotherms , GAB parameters and isosteric heat of sorption. *J. Sci. Food Agric.* **1814**, 1805–1814 (2005).
169. Blahovec, J. & Yanniotis, S. GAB generalized equation for sorption phenomena. *Food Bioprocess Technol.* **1**, 82–90 (2008).
170. Fontan, C. F., Chrife, J., Sancho, E. & Iglesias, H. . Analysis of a Model for Water Sorption Phenomena in Foods. *J. Food Sci.* **47**, 1590–1594 (1982).
171. Wang, N. & Brennan, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *J. Food Eng.* **14**, 269–287 (1991).
172. Medeiros, M. L., Ayrosa, A. M. I. B., De Moraes Pitombo, R. N. & Da Silva Lannes, S. C. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *J. Food Eng.* **73**, 402–406 (2006).
173. Peng, G., Chen, X., Wu, W. & Jiang, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *J. Food Eng.* **80**, 562–567 (2007).
174. Dubelley, F., Planes, E., Bas, C., Pons, E., Yrieix, B. & Flandin, L. Water Vapor Sorption Properties of Polyethylene Terephthalate over a Wide Range of Humidity and Temperature. *J. Phys. Chem. B* **121**, 1953–1962 (2017).
175. Maroulis, Z. B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D. & Saravacos, G. D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *J. Food Eng.* **7**, 63–78 (1988).
176. Cuq, B., Gontard, N., Aymard, C. & Guilbert, S. Relative Humidity and Temperature Effects on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Myofibrillar Protein-based Films. *Polym. Gels Networks* **5**, 1–15 (1997).
177. Kalaouzis, P. J., Demertzis, P. G. & Kontominas, M. G. Determination of water uptake and moisture sorption isotherms of PVC-based food packaging materials: Effect of plasticizer content and temperature. *Packag. Technol. Sci.* **6**, 261–270 (1993).
178. Siparsky, G. L., Voorhees, K. J., Dorgan, J. R. & Schilling, K. Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends. *J. Environ. Polym. Degrad.* **5**, 125–136 (1997).
179. Salehi, A., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A. & Ebadi-Dehaghani, H. Temperature dependency of gas barrier properties of biodegradable PP/PLA/nanoclay films: Experimental analyses with a molecular dynamics simulation approach. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 1–13 (2018).
180. Samaniego-Esguerra, C. M. & Robertson, G. L. Development of a mathematical model for the effect of temperature and relative humidity on the water vapour permeability of plastic films. *Packag. Technol. Sci.* **4**, 61–68 (1991).
181. Lehermeier, H. J., Dorgan, J. R. & Way, J. D. Gas permeation properties of poly(lactic acid). *J. Memb. Sci.* **190**, 243–251 (2001).
182. Pauly, S. in *J. Brand. E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), Polym. Handbook, 4th Ed. Wiley, New*

- York, 1999, pp. 543–569*
183. Bao, L., Dorgan, J. R., Knauss, D., Hait, S., Oliveira, N. S. & Maruccho, I. M. Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited. *J. Memb. Sci.* **285**, 166–172 (2006).
 184. Dickmann, M., Tarter, S., Egger, W., Pegoretti, A., Rigotti, D., Brusa, R. S. & Checchetto, R. Interface nanocavities in poly (lactic acid) membranes with dispersed cellulose nanofibrils: Their role in the gas barrier performances. *Polymer (Guildf)*. **202**, 122729 (2020).
 185. Charlier, Q., Girard, E., Freyermouth, F., Vandesteene, M., Jacquel, N., Ladavière, C., Rousseau, A. & Fenouillot, F. Solution viscosity -molar mass relationships for poly(Butylene succinate) and discussion on molar mass analysis. *Express Polym. Lett.* **9**, 424–434 (2015).
 186. Um, J. G., Jun, Y. S., Alhumade, H., Krithivasan, H., Lui, G. & Yu, A. Investigation of the size effect of graphene nano-platelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites. *RSC Adv.* **8**, 17091–17100 (2018).
 187. Saenko, N. S. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory. *Phys. Procedia* **23**, 102–105 (2012).
 188. Sabard, M., Gouanvé, F., Espuche, E., Fulchiron, R., Fillot, L. A. & Trouillet-Fonti, L. Erasure of the processing effects in polyamide 6 based cast films by the introduction of montmorillonite: Effect on water and oxygen transport properties. *J. Memb. Sci.* **456**, 11–20 (2014).
 189. Despond, S., Espuche, E. & Domard, A. Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **39**, 2363–2377 (2001).
 190. Gouanvé, F. Thèse : Comportement à l'eau d'un composite à matrice polyester insaturé renforcé par des fibres de lin. Université de Rouen. (2005).
 191. Abderrahim, B., Abderrahman, E., Mohamed, A., Fatima, T., Abdesselam, T. & Krim, O. Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study. *World J. Environ. Eng. Vol. 3, 2015, Pages 95-110* **3**, 95–110 (2015).
 192. Bhatia, A., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N. & Choi, H. J. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. *Korea Aust. Rheol. J.* **19**, 125–131 (2007).
 193. Yoo, E. S. & Im, S. S. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **37**, 1357–1366 (1999).
 194. Gomari, S., Ghasemi, I. & Esfandeh, M. Functionalized graphene nanoplatelets/poly(ethylene oxide) nanocomposites: Correlation between crystallization behavior and mechanical performance. *Fibers Polym.* **18**, 2153–2160 (2017).
 195. Bhattacharyya, A. R., Sreekumar, T. V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L. M., Hauge, R. H. & Smalley, R. E. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer (Guildf)*. **44**, 2373–2377 (2003).
 196. Pramoda, K. P., Linh, N. T. T., Zhang, C. & Liu, T. Multiwalled carbon nanotube nucleated

- crystallization behavior of biodegradable poly(butylene succinate) nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 2938–2945 (2009).
197. Phua, Y. J., Chow, W. S. & Mohd Ishak, Z. A. Mechanical properties and structure development in poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under uniaxial cold rolling. *Express Polym. Lett.* **5**, 93–103 (2011).
198. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
199. Blanchard, A., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films. *J. Memb. Sci.* **540**, 1–9 (2017).
200. Follain, N., Belbekhouche, S., Bras, J., Siqueira, G., Marais, S. & Dufresne, A. Water transport properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. *J. Memb. Sci.* **427**, 218–229 (2013).
201. Burgess, S. K., Mikkilineni, D. S., Yu, D. B., Kim, D. J., Mubarak, C. R., Kriegel, R. M. & Koros, W. J. Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). Part 1: Equilibrium sorption. *Polymer (Guildf)*. **55**, 6861–6869 (2014).
202. Zeppa, C., Gouanvé, F. & Espuche, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2044–2056 (2009).
203. Gouanvé, F., Marais, S., Bessadok, A., Langevin, D. & Métayer, M. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *Eur. Polym. J.* **43**, 586–598 (2007).
204. Yaws, C. L. *The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients*. (Gulf Professional Publishing, 2015).
205. Wang, S., Nishide, H. & Tsuchida, E. Oxygen permeability of biodegradable copolycaprolactones. *Polym. Adv. Technol.* **10**, 282–286 (1999).
206. Gao, Y., Shi, W., Wang, W., Wang, Y., Zhao, Y., Lei, Z. & Miao, R. Ultrasonic-assisted production of graphene with high yield in supercritical CO₂ and its high electrical conductivity film. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2839–2845 (2014).
207. Yudanov, N. F., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G., Asanov, I. P., Shubin, Y. V., Yudanov, L. I., Alferova, N. I., Sokolov, V. V., Gavrilov, N. N. & Tur, V. A. Layered compounds based on perforated graphene. *J. Struct. Chem.* **52**, 903–909 (2011).
208. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S. & Geim, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
209. Li, Z. Q., Lu, C. J., Xia, Z. P., Zhou, Y. & Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N. Y.* **45**, 1686–1695 (2007).
210. Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D. & Lu, P. Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. *Macromolecules* **43**, 2357–2363 (2010).

211. Gao, Y., Picot, O. T., Bilotti, E. & Peijs, T. Influence of filler size on the properties of poly(lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **86**, 117–131 (2017).
212. Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G. & Dubois, P. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 1063–1076 (2010).
213. Lai, M., Li, J., Yang, J., Liu, J., Tong, X. & Cheng, H. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. *Polym. Int.* **53**, 1479–1484 (2004).
214. Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. B. T. & Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
215. Cussler, E. L., Hughes, S. E., Ward, W. J. & Aris, R. Barrier membranes. *J. Memb. Sci.* **38**, 161–174 (1988).
216. Kwon, H., Kim, D., Seo, J. & Han, H. Enhanced moisture barrier films based on EVOH/exfoliated graphite (EGn) nanocomposite films by solution blending. *Macromol. Res.* **21**, 987–994 (2013).
217. Lai, C. L., Fu, Y. J., Chen, J. T., Wang, D. M., Sun, Y. M., Huang, S. H., Hung, W. S., Hu, C. C. & Lee, K. R. Composite of cyclic olefin copolymer with low graphene content for transparent water-vapor-barrier films. *Carbon N. Y.* **90**, 85–93 (2015).
218. Kabiri, R. & Namazi, H. Nanocrystalline cellulose acetate (NCCA)/graphene oxide (GO) nanocomposites with enhanced mechanical properties and barrier against water vapor. *Cellulose* **21**, 3527–3539 (2014).
219. Yoon, J.-S., Jung, H.-W., Kim, M.-N. & Park, E.-S. *Diffusion Coefficient and Equilibrium Solubility of Water Molecules in Biodegradable Polymers. J Appl Polym Sci* **77**, (2000).
220. Auras, R., Harte, B. & Selke, S. Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 1790–1803 (2004).
221. Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J. F. & Espuche, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state. Consequences on modelling. *J. Memb. Sci.* **292**, 133–144 (2007).



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : COSQUER

DATE de SOUTENANCE : 13/05/2022

Prénoms : Raphaël

TITRE : Étude des propriétés de transport de films nanocomposites de polybutylène succinate (PBS)/nanoplaquettes de graphène (GnP) : influence de la température et de l'humidité

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2022LYSEI039

Ecole doctorale : ED34 Matériaux

Spécialité : Matériaux

RESUME : Dans un contexte où des alternatives à l'utilisation de ressources fossiles sont recherchées, une des stratégies est d'effectuer la transition de matériaux polymères pétrosourcés non biodégradables vers des matériaux biosourcés et biodégradables. Ainsi, le polybutylène succinate (PBS) est un matériau d'intérêt. En termes de propriétés barrière aux petites molécules, le PBS possède des perméabilités à l'eau et au dioxygène relativement élevées. Une des voies d'amélioration des propriétés barrière consiste en l'ajout de charges imperméables lamellaires à haut facteur de forme telles que les nanoplaquettes de graphène (GnP). Dans ce travail, les propriétés de transport (sorption d'eau et perméation à l'eau et au dioxygène) de films nanocomposites PBS/GnP, élaborés par voie fondu, ont été évaluées pour différentes activités d'eau et pour différentes températures. Ces analyses ont conduit à la détermination des énergies d'activation des différents phénomènes de transport. Il a ainsi été possible d'utiliser de façon originale les petites molécules comme « sondes » à l'échelle moléculaire dans le but d'établir les relations entre la structure, la morphologie et les propriétés de nanocomposites PBS/GnP à différents taux de charges.

MOTS-CLÉS : Polybutylène Succinate, Nanoplaquettes de graphène, Nanocomposites, Sorption de vapeur d'eau, Perméation aux gaz, Énergie d'activation.

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR-5223)

Directeur de thèse: PRUVOST Sébastien (Directeur) et GOUANVE Fabrice (Co-Directeur)

Président de jury : DOMENEK Sandra

Composition du jury : FOLLAIN Nadège (Rapporteuse), BRUZAUD Stéphane (Rapporteur), DOMENEK Sandra (Examinatrice), PRUVOST Sébastien (Directeur) et GOUANVE Fabrice (Co-Directeur)