

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



UNIVERSITE ABBES LAGHROUR- KHENCHELA
FACULTE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIEL



No. Réf. :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

OPTION : Génie des Procédés et Environnement

Etude des relations morphologie et propriétés mécaniques d'un system PP/Graphène

Directeur de Mémoire : Dr. SAFIEDDINE BAHLOULI

Présenté et soutenu par:

M^{elle}: Saiad Sara

M^{elle}: Djaariri Kahina

Devant le jury :

Président A.MAKHLOUF
Rapporteur S.BAHLOULI
Examineur R.KAHAL

Université ABBES LAGHROUR Khenchela
Université ABBES LAGHROUR Khenchela
Université ABBES LAGHROUR Khenchela

Année Universitaire
2020/2021



Remerciements

En tout premier lieu, On remercie le Bon Dieu tout Miséricordieux de m'avoir accompagnée et accordée la patience et le courage pour voir enfin, le fruit de ce travail.

On tient à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mettre en lumière cette recherche, en prodiguant des conseils, en encourageant les moments sensibles de notre parcours universitaire.

*A notre encadrant **Mr. Safi Eddine Bahlouli***

Pour nous avoir suivis dans notre travail sous ce brief, pour ces précieux conseils, pour sa disponibilité et l'efficacité de son encadrement, pour lesquels vous trouverez ici notre gratitude et notre respect.

*Nous remercions également **tous les professeurs du Département de génie des procédés.***

*Nos remerciements vont également à tous les membres de l'équipe de **direction de Prograz Pipe**, en particulier **Mme. Zeinab et M. Fouad.***

A tous ceux qui m'ont aidé à surmonter tous les obstacles au cours de ce travail.

*On remercie chaleureusement **tous les membres du jury** d'avoir accepté de noter ce modeste travail. On les remercie également d'avoir pris le temps de lire et d'enrichir cet article de leurs commentaires.*

S'il vous plaît pardonnez-moi tous ceux que j'ai oublié de mentionner, on espère qu'ils comprennent

Enfin, un grand merci à tous ceux qui ont contribué à cet humble travail d'une manière ou d'une autre

Merci du fond du cœur



Dédicace

Je dédie ce travail de master à :

Mon père ALI

*La femme la plus affectueuse et la plus douce au monde, l'ange
le plus tendre qui a été toujours pour moi une source d'amour et
d'espoir ; ma très chère mère*

*A mon deuxième père : mon grand-père :, ma sœur : widad, à mes
frères : charaf, Abdel-Waheb et Khalil.*

A mes oncles

A mes tentes

A L'âme de mes grands – mères

A tous mes amies Samira, Chaima, Assia, Khadîdja, Amina, Sabah Fatima

A Toute ma famille.

Saiad Sara

Dédicace



*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de
tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite,*

A ma grand-mère aicha à ma mère,

A mon père la miséricorde de dieu,

Que dieu les garde et les protège.

A mon frère Aymen a ma Sœur Amira

A mes tantes Kenza Ibtissem Samah,

A mon Oncle Rabie, et mon Fiancé Ismail

A tous mes amies samira souad dorsaf amira hadjer amina ilham.

Kahina



LISTE DES FIGURES

Figure I.2.a : produits à bas polyméries

Figure I.2.b : produits à bas polyméries synthétique

Figure I.1.4.a : Les polymères linéaires

Figure I.1.4.b : Les polymères ramifiés

Figure I.1.4.c : Schéma d'un cristal de polyéthylène

Figure I.1.5 : distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé.

Figure I.1.5 : Voies, types et procédés de polymérisation.

Figure II.5.3 : Elaboration des nano composites

Figure II.6.1 : cristalline-graphite

Figure II.6.2 : Structure de diamant

Figure II.6.3 : Structure du fullerène

Figure II.6.4 : La structure d'un nanotube de carbone est constituée d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés. Crédit : cnano-rhone-alpes.org.

Figure II.6.5 : Représentation graphique du graphène

Figure II.7 : Réseau direct du graphène. Les vecteurs a_1 et a_2 et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais

Figure II.7.1 : structure de bande du graphène.

Figure II.8.1.1 : Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier (FTIR)

Figure II.8.1.2 : Spectrum 2 de Perkin Elmer

Figure II.8.1.2 : Analyse au Raman du graphite pour des durées d'exfoliation de 0min,

Figure II.8.1.3 : Microscope électronique à balayage (MEB, en anglais scanning electron mi

Figure II.8.1.5 : Principe de mesure thermogravimétrique Tirée de Zazoum (2014)

croscopie SEM) Hitachi SU8230 30min, 4h

Figure II.8 .5. 1 : ATG Perkin Elmer SII

Figure II.9.1 : Les différentes étapes de l'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite

Figure II.9.2 : Graphène synthétisé par la méthode CVD, A) Image optique du graphène Sur Ni, les flèches marquent des zones couvertes par graphène. B) Image TEM du Graphène sur Ni.

Figure II.9.2.1 : principe du système CVD

Figure II.9.3 : croissance de graphène sur un substrat de carbure de silicium. Ici quatre couches de graphène ont été formées

Figure II.9.4 : (a) Réduction chimique d'oxyde de graphène en graphène et (b) AFM image d'un nano feuillet de graphène chimiquement réduit.

Figure II.10.1 : Les spectres de DRX de (G) graphite et (NFG) graphène exfolié

Figure II.11.2.1 : Images SEM a) Oxyde de graphène b) Oxyde de graphène réduit ⁵³

Figure III.3.a : La procédure de préparation d'oxyde de graphite

Figure III.3.b : La procédure de préparation d'une suspension colloïdale des nano feuillets d'oxyde de graphène exfoliés dans l'eau par la méthode d'ultrason cation.

Figure III.3.c : la procédure de préparation des nano feuillets du graphène par la technique de réduction chimique en utilisant l'hydrazine hydratée comme réducteur chimique

Figure III.4 : Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives.

Figure III.4.a : l'organigramme générale d'élaboration des composites.

Figure III.5 : organes expérimentaux des mélanges étudiés

Figure III.5.2.a : Dimension de l'éprouvette des essais de traction

Figure III.5.2.b : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs

Figure III.7.1 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité

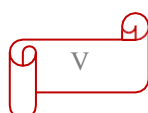


Figure IV.1.1 : Spectre IRTF du Polypropylène vierge.

Figure IV.1.2 : Spectre IRTF de l'oxyde de graphène

Figure IV.b.1 : Variation de la contrainte et de la déformation des mélanges étudiés

Figure IV.b.1 : Variation du module de Young des mélanges étudiés

Figure IV.4.1 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges étudiés

Figure IV.5.1 : Variation de l'indice de fluidité des mélanges étudiés

Figure IV. 6.1 : Image MEB du mélange (PP-OG 1%)

Figure IV.6.2 : Image MEB du mélange (PP-OG 3%).

Figure IV.6.3: Image MEB du mélange (PP-OG 5%).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1.6 : suivant compare ces deux familles de polymères

Tableau I.2.4 : Caractéristiques des polymères thermoplastiques.

Tableau : II.7.2 : Propriétés du graphène

Tableau II.11.1 : montre que la matrice de polypropylène (PP)

Tableau III.1 : Les caractéristiques physiques du polypropylène

Tableau III.2 : Les caractéristiques du graphite naturel

Tableau IV.1 : Résultats des propriétés mécaniques (contrainte / déformation)

Tableau IV.2 : Résultats des propriétés mécaniques (Module de Young)

Tableau IV.3 : Résultats de la résistance aux chocs des composites étudiés

Tableau IV.4 : Résultats de l'indice de fluidité des composites étudiés

LISTE DES ABREVIATIONS

DP : degré de polymérisation	PA : polyamides
PET : polyéthylène téréphtalate	PP : Polypropylène
ΔH_{cris} : Enthalpie de cristallisation	PE : Polyéthylène
PS : polysulfures	RMN : spectroscopie
PS : polysulfures	PPS : Polysulfure de phénylène
PEEK : les polyéthers éther cétone	CH ₃ : Méthyle
ΔH_{fus} : Enthalpie de fusion	CH ₂ : Méthylène
PEHD : polyéthylène haute densité	PEBD : polyéthylène basse densité
T _g : Température de transition	DTG : Analyse thermogravimétrique dérivée (Derived Thermogravimétrique Analysis)
Å : Angstrom	H ₂ O ₂ : Peroxyde d'hydrogène
DRX : Diffraction des rayons-X	HCl : Acide chlorhydrique
h : Heure	C : Carbone
°C : Degré Celsius	E : Module de Young
: GNP : nano plaquettes de graphite	SG : graphite synthétique
MLG : graphène multicouche	FTIR : Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier
MET : microscope électronique à transmission	IRTF : Infrarouge à transformé de fourrie
MEB : Microscope électronique à balayage	m ² /g : Mètre carré par gramme
ml : Millilitre mm/min	α : Alpha (Phase cristalline)

mg/ml : Milligramme par millilitre

g : Gramme

β : Béta (Phase cristalline)

% : Pourcent

C=O : Groupe carbonyle

Nm : nanomètre

NI : nickel

H₂O : Eau

DRX Diffraction des rayons X

° : degré

COD : dépôt chimique en phase vapeur
(Chemical Vapor Deposition)

kg/m³ : Kilogramme par mètre cube

Ru : ruthénium

σ_{yc} : σ_{ym} : respectivement les contraintes
au seuil d'écoulement de la matrice et du
composite

PEN : Polynaphtalate d'éthylène

Masse Moléculaire M_n : g/cm³

Température de fusion T_f : °C

pf : densité de la charge

μm : Micromètre

γ : Gamma (Phase cristalline)

1D : Unidimensionnel

2D : Bidimensionnel

NFOG : Nanofeuillets d'oxyde de graphène

rGO : Oxyde de graphène réduit

Ir : iridium

Pt : platine

T_g : Température de transition

SiC : Carbure de silicium

GPa : Giga pascal

3D : Tridimensionnel

MFI : Indice de fluidité

GO : Oxyde de graphène

PC : Polycarbonate

EPR : éthylène-propylène-Rubber

Taux de cristallinité X_c : g/mol

$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$: watt par mètre-kelvin

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a binding or a scroll edge. The text is centered within this border.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>I</i>
<i>Dédicace</i>	<i>II - III</i>
<i>Liste des figures et des tableaux</i>	<i>IV</i>
<i>Introduction Générale</i>	<i>01</i>
<i>Chapitre I : Généralités sur le polymère</i>	
I.1. Généralité	05
I.1.1 Historique	05
I.1.2. Introduction	06
I.1.3. Définition et exemples de polymère	07
I.1.4. Structure des polymères	07
I.1.5. Degré de polymérisation et masse moléculaire	09
I .1.5.1 Types et procédés de polymérisation	10
I.1.6. Différentes classes de polymères	11
I.2 .Les thermoplastiques	13
I.2.1. Introduction	13
I.2.2. De nombreux thermoplastiques aux propriétés différentes	14
I.2.3. Propriétés thermiques, les thermodurcissables et les thermoplastiques	15
I.2.4. caractéristiques physiques moyennes de quelques polymères	16
Thermoplastique	
I.2.5. Quelles sont les différentes matières thermoplastiques	17
I.2.6. Exemples des polymères grands diffusion	17
I.2.6.1. PEHD	17
I.2.6.2. polypropylène (pp)	17
I.2.6.3. polymères techniques	19
I.2.7. Utilisation des thermoplastiques	19
<i>Chapitre II : Nano composite à base polymère/graphène</i>	
II.1. Introduction	22
II.2. Définition	23
II.3. Propriétés Des Nano Composites	23
II.3.1. Propriétés Thermiques	23
II.4-Classification Du Nano Composite	23
II.4.1. Suivant les différents types de renforts ou charge	23
II.4.2. Classification suivant la matrice :	24
II.5. Elaboration Des Matériaux Nano composites	24
II.5.1. Préparation En Solution	24
II.5.2. Préparation Par Polymérisation In Situ	24
II.5.3. Préparation A L'état Fondu	24
II.6. L'allotropie Du Carbone	25

II.6.1. Graphite	25
II.6.2. Diamant	26
II.6.3. Les Fullerènes	27
II.6.4. Les Nano Tubes du Carbone	27
II.6.5. Graphène	28
II.7. Structure Du Graphène	28
II.7.1. Les Propriétés exceptionnelles du graphène	30
II.7.2- propriétés	31
II.8-Analyse	32
II.8.1-Caractérisation	32
II.8.1.1-Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier (FTIR)	32
II.8.1.2. Spectroscopie Raman	33
II.8.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	34
II.8.1.4. Microscope Electronique A Transmission	34
II.8.1.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	35
II.9. Méthode De Synthèse	36
II.9.1. Exfoliation Mécanique	36
II.9.2. Dépôt Chimique En Phase Vapeur (CVD)	37
II.9.3-Croissance épit axiale SiC :	38
II.9.4-Synthèse Par La Réduction D'oxyde De Graphène	39
II.10-METHODES DE CARACTERISATION	39
II.10.1-Diffraction de rayons-X(DRX)	39
II.11- Nano composites thermoplastiques	40
II.11.1. Nano Composites A Matrice De Polypropylène	40
II.11.2. Résultats et discussion	41
II.11.2.1. Propriétés morphologiques	41
II.12-.Domaines D'application Du Graphène et l'oxyde de graphène	42
<i>Chapitre III : Matériaux et techniques</i>	
Matériaux	45
III.1. Polypropylène	45
III.2. Graphite naturel	45
III.3. Préparation du graphite et d'oxyde de graphène	46
III.3.a. Oxydation chimique du graphite	46
III.3.b. Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée	47
III.3.c. Réduction chimique de l'oxyde de graphène	48
III.4. Mélanges étudiés	49
III.5. Caractérisation des mélanges	52
III.5.1. Etude par spectroscopie IRTF	52
III.5.2. Etudes des propriétés mécaniques	53

III.5.2.a. Essai de traction	53
III.5.2.b. Essai de chocs	54
III.6. Etude des propriétés morphologiques	55
III.7. Etude des propriétés rhéologique	55
III.7.1. Indice de fluidité	55
<i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i>	
IV.1. Infra rouge à transformé de fourrier	58
IV.1.1. Infra rouge à transformé de fourrier du Polypropylène vierge	58
IV.1.2. Infrarouge à transformé de fourrier de l'oxyde de graphène	58
IV.2. Etude des propriétés mécaniques	59
IV.2.1. Etude de la traction :	59
IV.3. Hypothèse de non adhésion entre la matrice et la charge	60
IV.3.1. a. Model développé autour du seuil d'écoulement	61
IV.3.1.b. Poursuite de la déformation	61
IV 5. Résistance aux chocs :	65
IV.6. Etude des propriétés rhéologiques	66
IV.6.1. Indice de fluidité (MFI)	66
IV.7. Etude des propriétés morphologiques	68
<i>Conclusion générale</i>	72
<i>Références bibliographique</i>	74
<i>Résumé</i>	

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a scroll's edge. The text is centered within this border.

Introduction Générale

Introduction Générale

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges que l'on rencontre les plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. Le noir de carbone et les poudres métalliques sont essentiellement utilisés pour rendre les polymères conducteurs de l'électricité ou de la chaleur, et parfois pour augmenter leur densité.

À l'heure actuelle, les nano composites polymères basés sur les dérivées de carbone comme charges sont dominés par les nanotubes de carbone (NTC). Cependant, le coût relativement élevé des NTC et leurs difficultés de la dispersion et l'orientation dans les matrices polymères ont limité la réalisation des matériaux nano composites contenant des NTC bien dispersés avec des orientations contrôlées¹. De nouvelles charges et de nouvelles matrices sont en permanence en cours de développement. Au lieu d'essayer de développer de nouveaux procédés de coût plus faible pour la préparation des NTC, les chercheurs ont travaillé avec diligence pour élaborer des nanomatériaux de carbone qui présentent des propriétés comparables à celles des NTC, avec un coût de fabrication relativement plus faible. Ce développement a mené à la découverte de procédés pour la production des nano plans individuels de graphite que l'on appelle aujourd'hui les « nano feuillets de graphène individuels ».

Le graphène est un nanomatériau de carbone avec une structure en feuillet à deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles.²

Il est considéré comme le "matériau le plus mince dans l'univers" avec un potentiel d'application énorme. Des études expérimentales montrent que le graphène a d'excellentes

propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Ces propriétés intrinsèques du graphène ont suscité un énorme intérêt pour sa mise en œuvre dans l'industrie. Une application très importante qui peut exploiter les propriétés du graphène, c'est son incorporation dans des matrices polymères pour fabriquer des nano composites multifonctionnels à très faible taux de chargement. La production de tels nano composites exige que les feuillets de graphène doivent être produits en grande quantité, mais ils doivent être aussi dispersés et distribués de façon homogène au sein des matrices polymères.

L'oxyde de graphite est couramment utilisé comme un matériau de départ pour la production des nano feuillets de graphène ou d'oxyde de graphène. L'oxyde de graphite est obtenu par l'une des méthodes les plus connues qui ont été développées entre les années 1900-1960. De ce fait, les nano feuillets d'oxyde de graphène peuvent être obtenus en exfoliant l'oxyde de graphite dans une solution aqueuse ou dans un solvant organique à l'aide d'un traitement de sonification¹. En effet, l'oxyde de graphène est électriquement isolant et thermiquement instable en raison de la présence de groupes oxygénés sur les deux faces du feuillet graphène formés au cours de procédé d'oxydation de graphite.

La supériorité des propriétés du graphène en comparaison avec les autres nanomatériaux carboniques (nanotubes et nano fibres de carbone, noir de carbone, graphite expansé, ...) peut être transposée dans la production des nano composites polymères de hautes performances. Récemment, il a été démontré que l'incorporation des nano feuillets de graphène ou l'un de ses dérivés (nano feuillets d'oxyde de graphène et nano feuillets de graphène modifiés) dans des matrices polymères peut largement améliorer les propriétés thermiques, mécaniques, structurales et barrières.

En raison de leur texture en poudre, très vite est apparue l'idée d'associer les NTC à d'autres matériaux pour tirer bénéfice de leurs propriétés. C'est ainsi qu'en 1994, Ajayan fut le pionnier de la fabrication de nano composites à matrice polymère renforcée par des NTC afin d'améliorer les propriétés, notamment mécaniques.²

Ce mémoire se divise en quatre chapitres :

Introduction Générale

Le premier est consacré à une recherche bibliographique sur le Polypropylène (PP), tandis que le deuxième chapitre est une recherche sur les nano composites on se basons sur le graphène, en décrivant les intérêts de cette classe de matériau.

Le troisième chapitre nous présenterons les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration ainsi que la caractérisation des nano composites.

Le chapitre quatre entame les résultats trouvés et la discussion des résultats.

A l'issue de ces quatre parties, nous exposerons notre conclusion générale et les perspectives ouvertes pour une poursuite potentielle de ce travail.

Chapitre I :

***Généralités sur
les polymères***

I.1. Généralité

I.1.1 Historique

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre. Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900.

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie.(théorie de la chimie moléculaire). Dans le début des années 1950, Carothers et Florey admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent. C'est le fondement de la théorie des polymères.⁵

I.1.2. Introduction

Depuis des siècles, nous utilisons les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, tels que le bois (Figure I.1.a), le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie ainsi que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose qui jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux de animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères synthétisés (Figure I.1.b) à partir de petites molécules organiques. Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ;
- leur faible coût de production ;
- leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;
- leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.⁶



Figure. I.1.a : produits à bas polymériques



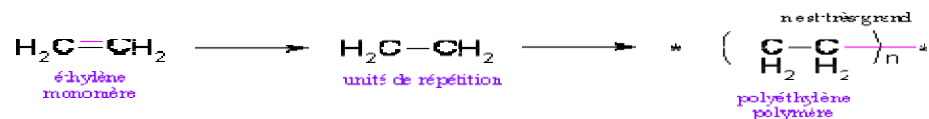
Figure I.1.b : produits à bas polymériques Synthétique Naturel ⁶.

I.1.3. Définition et exemples de polymère

I.1.3.1. Définition de polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unité de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères.

Exemples

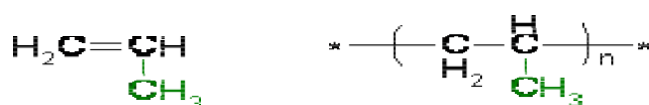
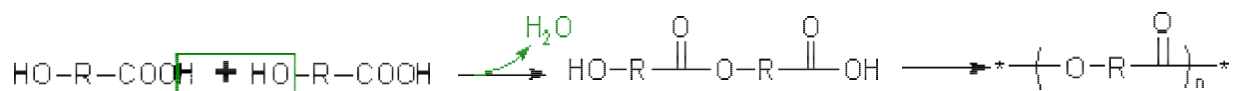


-CH₂-CH₂- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.



Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères ⁷ :



I.1.4. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.1.4.a. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts

hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids :

Il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La figure I.3.a donne différents exemples de polymères linéaires⁸.

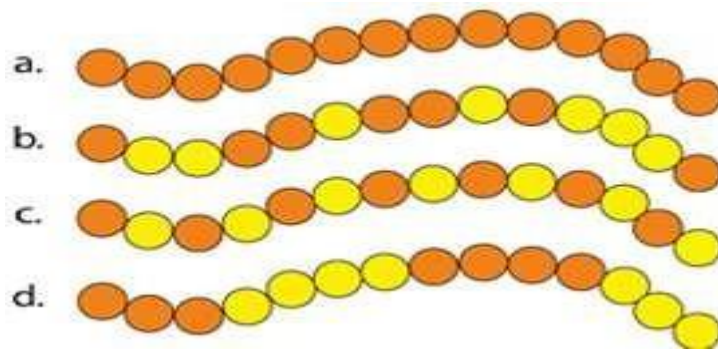


Figure I.1.4.a : Les polymères linéaires⁸.

(a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé)

I.1.4.b. Polymères ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours 20363 de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires (Figure I.1.4.a)⁸.

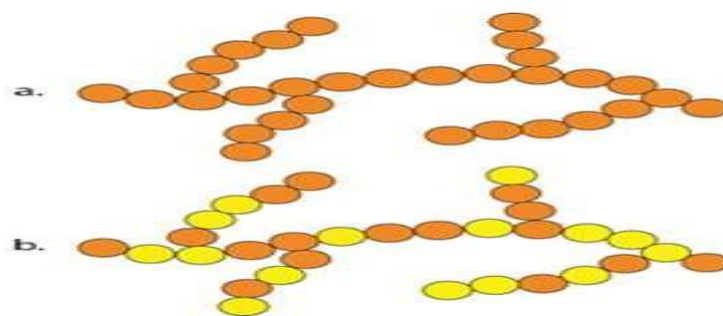


Figure I.1.4.b : Les polymères ramifiés⁸.

I.1.4.c. Polymères semi-cristallines

Le polymère semi-cristallin comporte donc deux phases :

La phase amorphe et la phase cristalline (qui est plus dense que la phase amorphe)

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules : les cristallites et les sphéricités.

Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (Figure I.1.4.c). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est que l'une des directions d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même⁹.

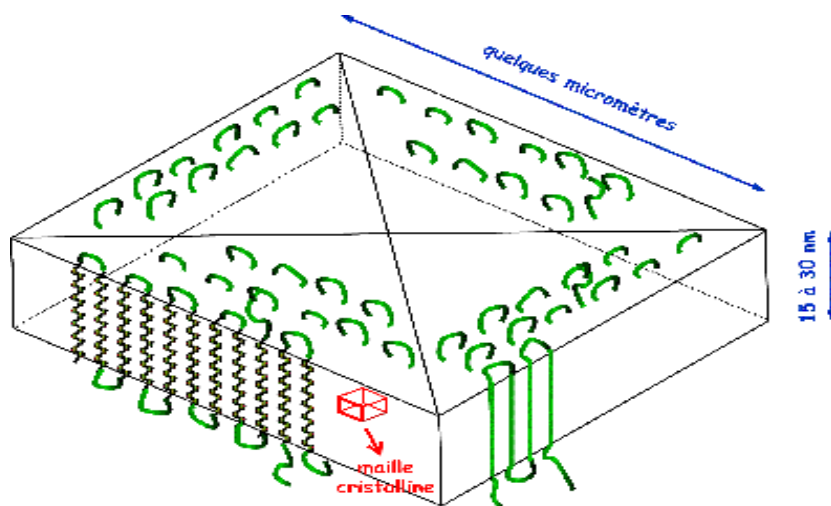


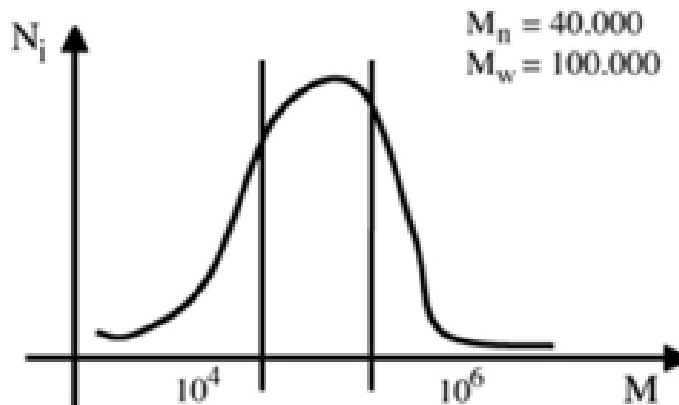
Figure I.1.4.c : Schéma d'un cristal de polyéthylène⁹.

I.1.5. Degré de polymérisation et masse moléculaire

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère. Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :
 M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,
 M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange¹⁰.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad , \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$



(N_i est le nombre de chaînes et M la masse moléculaire).

Figure I.1.5 : distribution des masses moléculaires d'un polymère polydispersé.

I.1.5.1. Types et procédés de polymérisation

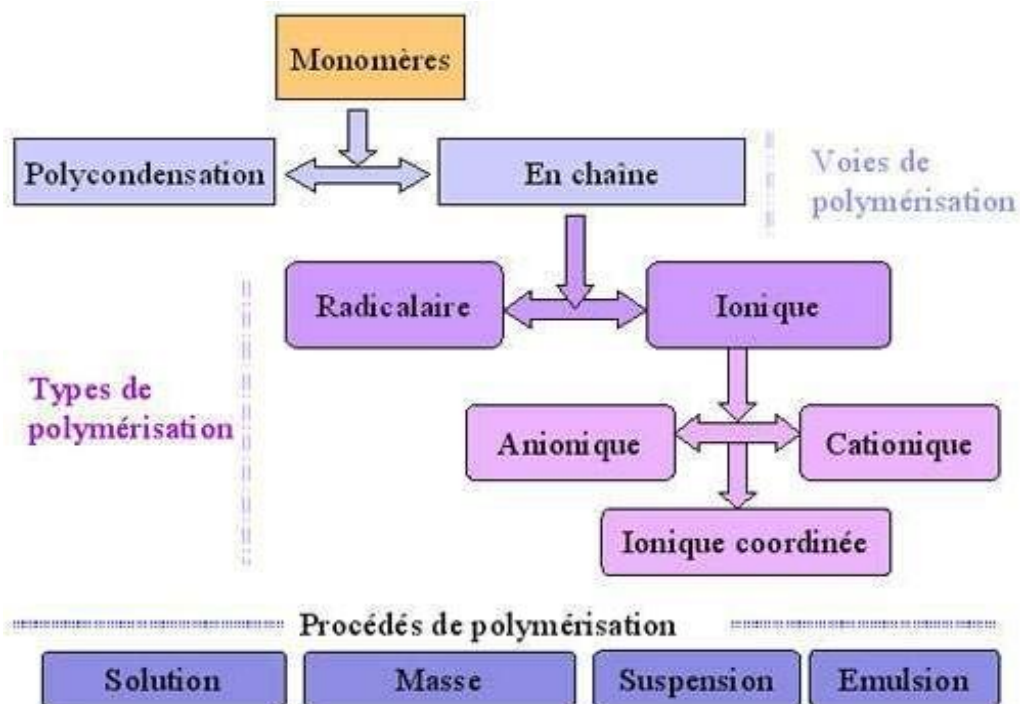


Figure I.1.5 : Voies, types et procédés de polymérisation .¹¹

I.1.6. Différentes classes de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon que l'on choisit, comme base de la classification, l'origine, le type d'architecture, la structure des motifs monomères ou le type de polymérisation. Selon leur :

- Origine on peut classer les polymères en *synthétiques, naturels et artificiels* ; ces derniers résultent de la modification chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.
- Polymères naturels : bio polymères : ce sont des polymères formés par les organismes vivants.
- Polymères artificiels : ces polymères sont obtenus
 - Type d'enchaînement des unités répétitives, les polymères peuvent être classés en :
 - polymères linéaires.
 - polymères ramifiés.
 - polymères réticulés Un polymère peut se présenter à température ambiante à l'état liquide (plus ou moins visqueux) ou solide.
 - cristallinité
 - Polymères amorphes : cas le plus fréquent.
 - Polymères semi-cristallins ¹².

Tableau I.1.6 : suivant compare ces deux familles de polymères ¹³.

Paramètres	Polymères amorphes	Polymères semi-cristallins
Structure du polymère	Inorganisés : Chaînes très ou ramifiées, désordonnées en pelotes	Organisées : chaînes alignées, ordonnées et symétriques
Propriétés mécaniques	Tenue au fluage et au choc, difficile à étirer (peu de fibres ou de films)	Résistance à la fatigue dynamique, bonnes propriétés d'écoulement (possibilité de fabriquer des fibres et des films)
Propriétés optiques	Transparents quand ils ne sont pas modifiés, chargés ou colorés	Translucides ou opaques
Propriétés thermiques	Ramollissement progressif par élévation de température	Intervalle de point de fusion étroit qui permet une transition rapide de l'état solide ou pâteux à l'état fluide, par élévation de température
Propriétés chimiques		Bonne tenue chimique en particulier aux hydrocarbures et solvants
Domaine de température d'utilisation	$< \text{ou} > T_v$ (température de transition vitreuse)	$< T_f$ (température de fusion)
Domaine de température de déformation	$> T_v$	$> T_f$
Exemples	PMMA, polycarbonate de bisphénol A, PS et ses copolymères	PE, PPI, PA

- l'aromaticité de leur chaîne squelettique
- Polymères semi-aromatiques : fabriqués à partir d'un mélange de monomères aliphatiques et aromatiques.
- Polymères aromatiques (les poly aromatiques) : fabriqués à partir de monomères aromatiques.

L'augmentation de l'aromaticité des polymères augmente leur résistance :

- mécanique : chocs, usure, fluage, frottements, etc. ;
- thermique :
 - diminution du coefficient de dilatation, d'où la diminution du retrait au moulage,
 - augmentation de la résistance au feu,
 - augmentation de la température de transition vitreuse,
 - augmentation de la température de dégradation .¹³

I.2 .Les thermoplastiques

I.2.1.Introduction

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaire ou ramifiée. Il existe environ 40 familles de thermoplastiques classées selon leurs structures chimiques.

Les thermoplastiques peuvent être amorphes ou semi-cristallins. Dans un thermoplastique amorphe, les molécules n'ayant pas d'ordre moléculaire à grande distance (molécules distribuées aléatoirement), la partie amorphe possède seulement une transition thermique caractéristique, la transition vitreuse (Tg). Avant cette transition, le polymère est à l'état vitreux ; après ce seuil, il passe à l'état caoutchouteux. Un mélange de phases amorphes (désordonnées) et de phases cristallines (régulière), ainsi, ils possèdent deux transitions thermiques caractéristiques, la transition vitreuse et la fusion. Les températures de transition

Le terme thermoplastique -- qui s'oppose au terme thermodurcissable -- s'applique, de manière générale, à un matériau susceptible de se voir, de manière répétée, ramolli par chauffage -- au-dessus d'une certaine température -- et durci par refroidissement. Le verre et les métaux sont thermoplastiques. Dans le cas des polymères, on dit que la polymérisation d'un matériau thermoplastique est réversible.

Les matériaux thermoplastiques sont transformés sans réaction chimique à l'opposé des polymères thermodurcissables. Il n'apparaît aucune dégradation thermique et la structure

moléculaire du polymère -- qui peut être amorphe ou cristalline ou parfois, semi-cristalline lorsque les deux configurations coexistent -- n'est pas modifiée en cours de transformation. Un matériau thermoplastique apparaît de fait comme potentiellement recyclable après broyage.

À l'état solide, les thermoplastiques se présentent généralement sous la forme d'une poudre ou de granulés. À l'état ramolli, ils prennent une forme liquide visqueuse et pourront être mis en forme par injection, extrusion ou formage dans un moule. La cadence de transformation de ces polymères est presque exclusivement liée à leur vitesse de refroidissement et apparaît donc beaucoup plus rapide que celle des thermodurcissables ou des élastomères. Notez que ces polymères se montrent aussi thermos soudables. Un procédé facile à maîtriser et qui évite le recours à des colles.

I.2.2. De nombreux thermoplastiques aux propriétés différentes

Les thermoplastiques sont de très loin les polymères les plus utilisés. On commence également à en rencontrer dans l'industrie des matériaux composites.

Parmi les variétés les plus couramment utilisées :

- les polyesters thermoplastiques ;
- les polyoléfinés présentent une tenue aux chocs importants et sont des isolants électriques. Polyéthylène (PE) et polypropylène (PP) en sont deux exemples connus. On trouve du PE dans les emballages plastiques, les flacons ou les bouteilles ou encore les sacs poubelle et du PP dans l'automobile, certains tissus ou les pailles à boire ;
- le polyphénylène oxyde ;
- les polyamides (PA) résistent notamment aux hydrocarbures et tiennent à la température ;
- les poly ac étals (polyoxyméthylène) ;
- les polycarbonates ;

Les polyéthers éther cétone (PEEK) sont des matériaux au coût élevé que l'on utilise par exemple pour la fabrication de prothèses ;

Les polysulfures (PS) comme le polysulfure de phénylène (PPS), un matériau haute performance mis au point dans les années 1970. Il sert par exemple à la fabrication de petites pièces dans l'industrie de l'électronique ¹³.

I.2.3. Propriétés thermiques, les thermodurcissables et les thermoplastiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur: les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters. C'est pourquoi il n'est pas recommandé d'oublier le panier à salade en plastique sur la plaque chaude de la cuisinière. En revanche, l'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines poly époxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation ¹⁴.

I.2.4. caractéristiques physiques moyennes de quelques polymères thermoplastique

Tableaux I.2.4 : Caractéristiques des polymères thermoplastiques ¹⁵.

Code	Densité	Taux de cristallinité (%)	T_v (°C)	T_f ou T_r (°C) ¹²	T_{maxi} (°C) ¹³	Module E (GPa)
ABS	1,04-1,12	0	85-125	105-120	70-85	2,5
PA-6	1,13	50	52	215	85	1
PA-6,6	1,14	50	57	260	90	1,5
PC	1,20	0	150	220-250	120	2,4
PE-HD	0,95	80-95	-110	124-135	90	0,8-1,2
PE-LD	0,92	50-70	-110	100-125	70	0,15-0,3
PET amorphe	1,30	0	65-80	255	100	2,7
PET cristallin	1,40	40	65-80	260	100	4,1
PMMA	1,18	0	105	130-140	60-90	3
PP	0,91	60-70	-10	165	100	1,3
PS « cristal »	1,05	0	80-100	100	60	3,2
PVC Rigide	1,38	0-5	80	100-120	65	2,4

I.2.5. Quelles sont les différentes matières thermoplastiques

On parle souvent du plastique comme s'il s'agissait d'un unique matériau. En réalité c'est une grande famille qui regroupe les thermoplastiques, recyclables, et les thermodurcissables, qui ne le sont pas.

Chaque catégorie contient des dizaines de matières avec des caractéristiques qui leur sont propres.

Voici quelques-uns des principaux thermoplastiques utilisés dans l'industrie et leurs spécificités.

D'un point de vue économique, on peut classer les polymères suivant 2 catégories :

- les polymères de grande diffusion, dont le coût est assez faible
- les polymères à vocation technique, qui sont plus chers

I.2.6.Exemples des polymères grands diffusion

I.2.6.1.PEHD

Le polyéthylène haut densité permet de réaliser toutes sortes de formes semi-rigides. Il a une bonne tenue au froid et résiste bien aux produits chimiques.

Exemples d'utilisation

- les jouets et produits du quotidien
- tubes de gros et petits diamètres
- les poubelles urbaines
- réservoir d'essence automobile

I.2.6.2. polypropylène (pp)

I.2.6.2. a. Définition

Le terme de polypropylène (PP) -- ou de polypropène -- renvoie à un polymère thermoplastique semi-cristallin synthétisé pour la première fois au milieu des années 1950.

Le polypropylène est issu de la polymérisation de monomères propylène -- un hydrocarbure simple de la classe des alcènes ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) et la seconde molécule de la pétrochimie -- en présence de catalyseurs. Historiquement, les premiers catalyseurs employés ont permis de produire du polypropylène dit isotactique. Comprenez que la chaîne de ses monomères présente

tous ses groupes méthyle du même côté du squelette carboné. De quoi assurer au polypropylène, une grande rigidité à la flexion. Des catalyseurs modifiés ont ensuite permis de synthétiser du polypropylène syndiotactique -- alternance régulière de l'orientation des groupes méthyle -- puis atactique - répartition au hasard des groupes méthyle le long de la chaîne. Aujourd'hui, de nouveaux catalyseurs permettent d'augmenter encore la productivité, de se passer de l'usage de solvants et de maîtriser la tacticité du polypropylène produit ¹⁶

Le polypropylène permet de réaliser tous types de formes semi-rigides avec une bonne tenue à chaud (110°C à 130°C). Il a une bonne résistance à la flexion et permet de réaliser des charnières minces (0,2mm).

I.2.6.2.b. Les propriétés

Le polypropylène isotactique, de sigle PP, est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation. Sa résistance exceptionnelle à la fatigue en fait un matériau de choix pour les pièces qui doivent être déformées.

Point de fusion : 160 °C

Formule : $(C_3H_6)_n$

Nom IUPAC : poly (propène)

T° fusion : 145 à 175 °C

Masse volumique : $\sim 0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Classification : Polymère, Thermoplastique

Résistance : Sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable, mais il convient de signaler également ses excellentes caractéristiques diélectriques et d'isolation ainsi que sa résistance extraordinaire aux pliages répétés (10 millions de flexions). Il existe dans le commerce nombreux types.

I.2.6.3.c. Caractéristiques principales

- Faible densité
- Très grande dureté

- Très bonne résistance à hautes températures
- Grande résistance à la fissuration
- Faible absorption d'eau
- Grande résistance aux agents chimiques
- Thermoformable
- Inertie physiologique (certains PP sont "alimentaires").

I.2.6. 3. d Exemples d'applications

Chaudronnerie plastique pour l'industrie chimique :

- Ventilation.
- Billots de découpe.
- Bagagerie.
- Tubes pour fluides corrosifs et chaud.
- Mobilier de jardin.
- Boîtes avec charnières intégrées.
- Pièces d'électroménager soumises à la chaleur.
- Climatiseurs automobiles ¹⁷.

I.2.6.3. Polymères techniques

Grâce aux progrès des chimistes et des plasturgistes, les polymères ne cessent d'évoluer. Il existe aujourd'hui des polymères techniques capables de répondre aux cahiers des charges les plus exigeants et même de remplacer les métaux dans de nombreuses situations.

I.2.7. Utilisation des thermoplastiques

S'il y a un domaine où les polymères sont le plus utilisé, c'est bien celui du conditionnement. Autant les matériaux polymères sont utilisés pour l'emballage alimentaire, autant ils sont utilisés dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement.

Les polymères les plus utilisés dans ce domaine sont des thermoplastiques. En effet, ces derniers peuvent facilement être détruits par incinération, ou subir un recyclage. On utilise généralement 7 types de résines. Parmi ceux-ci nous avons les polyoléfines (PEHD, PP, PEBD), le PVC...

La propriété principale des polyoléfines est leur coût très bas, dû à la conjugaison de deux facteurs :

- Les monomères sont des produits primaires de la pétrochimie.
- Les procédés de polymérisation ont été optimisés pour abaisser le coût de la transformation, tout en assurant aux produits une qualité de plus en plus élaboré.

On les utilise donc dans le conditionnement des produits de consommation directe (lait, beurre, chocolat, yaourt,...) et des produits non corrosifs.

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est utilisé pour la fabrication de bidons d'huile ou d'essence, et pour le conditionnement de produits caustiques. En effet ce dernier est résistant aux produits chimiques. Le polyéthylène basse densité (PEBD) est utilisé dans le secteur des emballages (sachets plastiques) de même que le polypropylène (PP). Mais ce dernier du fait de sa dissémination, posent des problèmes environnementaux à tel point que son utilisation subit une réglementation stricte dans certains pays comme l'Afrique du Sud. Le PVC par contre est utilisé dans le conditionnement des dérivés pétroliers, mais aussi dans la confection des blisters pour médicament, de poches de sang et dans les bouteilles d'eau minérale à cause de ses excellentes propriétés d'aspect (transparence), d'innocuité et d'inertie (santé, goût). Parfois on le substitue pour les mêmes usages par le polyéthylène téréphtalate (PET) ou le PMMA .¹⁸

Chapitre II :

*Nano composites à base de
polymère/graphène*

II.1. Introduction

Le graphène est un nouveau matériau qui a été isolé la première fois en 2004 par A. Geim et K. Novoselov ; avec des propriétés exceptionnelles, il trouve actuellement des applications dans tous les domaines : électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...etc. Le graphène pure est encore très cher et il n'y a que quelques sociétés qui monopolisent la production mondiale du graphène, essentiellement en Chine et aux états unis USA. Les techniques industrielles actuelles sont encore assez complexes, c'est pour cela que les recherches visent à simplifier et généraliser la production par de nouvelles méthodes. La fonctionnalisation du (graphène, d'oxyde de graphène ou d'oxyde de graphène réduits) se fait soit par voie non covalente, soit par voie covalente conduit à des composites avec des propriétés très intéressantes qui trouvent aussi de nouvelles applications dans tous les domaines. ¹⁹

La préparation de nano composites conducteurs à base de graphène et de polymères est un enjeu majeur compte-tenu des propriétés exceptionnelles du graphène en termes de conductivités électrique et thermique et de résistance mécanique (synthèse de ces nano composites requiert en général une modification chimique préalable du graphite afin de l'exfolier et le fonctionnaliser pour améliorer la compatibilité du graphite avec la matrice polymère. ²⁰

II.2. Définition

Un nano composite est un matériau solide multi phase dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 (Nm), ²¹ La nanostructure de ces composés leur confère des propriétés mécaniques, Thermique, optique et physico-chimique l'emporte sur les taux d'armement relativement faibles A la matrice polymère, d'une part, et aux matériaux composites micrométriques d'autre part .²²

II.3. Propriétés Des Nano Composites

II.3.1. Propriétés Thermiques

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermiques et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est, augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures .²³

II.4-Classification Du Nano Composite

II.4.1. Suivant les différents types de renforts ou charge

a-nano charges lamellaires / nano argile (1D) sont des matériaux en couche généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport d'aspect suivent leurs deux dimensions restantes

d'au moins 25. Les charges 1D les plus populaires sont des silicates lamellaires, des argiles smectiques, hydroxydes doubles couches ainsi que des feuilles de graphène. :

b-nano fibres ou des whiskers (2D) ont un diamètre inférieur à 100 nm ecaractérisé par un rapport d'aspect d'au moins 100. Les nanotubes de carbone, des substrats nano cellulose, et ainsi de suite toutes entrent dans cette catégorie.

c- Les nanoparticules (3D) présentent des dimensions inférieures à 100 nm. Les nano 3D les plus connus sont des particules de silice, et d'oxydes métalliques .²⁴

II.4.2. Classification suivant la matrice :

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice ²⁵

Les nano composites peuvent être classés en fonction de la température d'utilisation lors du processus de fabrication :

II.4.a. Nano composites à matrice organique ou polymère : les températures de fabrication varient entre 200°c et 300° c, ces matériaux sont très développés du fait de la maîtrise de processus de fabrication .²⁶

II.4.b-composites à matrice métallique : les températures de fabrication atteignent les 600°c processus de fabrication sont inspirés de la métallurgie

c-composite à matrice céramique : les températures dépassent les 100°c .²⁶

II.5. Elaboration Des Matériaux Nano composites

II.5.1. Préparation En Solution

Cette méthode est basée sur la dissolution du polymère (ou pré polymère) et la dispersion de la nano charge dans un solvant commun. Le renfort est dispersé dans un premier temps dans le solvant permettant son exfoliation puis mélangées avec la solution contenant la matrice polymère dans un second temps. Cette opération va permettre aux chaînes polymères de s'insérer entre les feuillets de la nano charge grâce à la désorption des molécules de solvant. Le nano composite est ensuite obtenu par évaporation de solvant .²⁷

II.5.2. Préparation Par Polymérisation In Situ

Dans cette technique, la charge est dispersée dans la solution de monomère et les chaînes

Macromoléculaires peuvent se former entre les feuillets de la nano charge. La polymérisation peut être initiée par un simple chauffage ou par des radiations .²⁷

II.5.3. Préparation A L'état Fondu

Dans ce procédé, le polymère thermoplastique est mécaniquement mélangé avec le la charge à une température permettant sa fusion totale. Grâce au Cisaillement thermomécanique, les chaînes macromoléculaires du polymère sont Intercalées entre les feuillets de la nano charge .²⁷

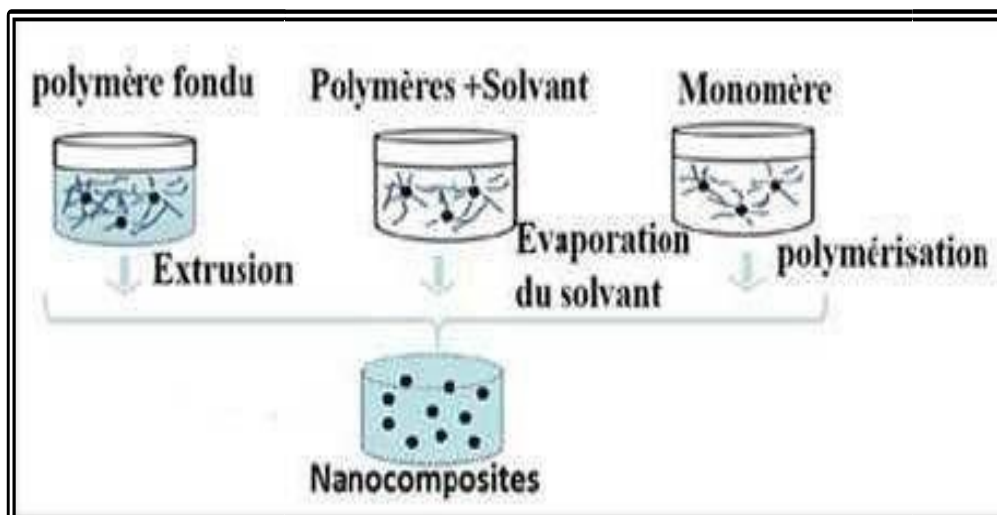


Figure II.5.3 : Elaboration des nano composites²⁷

Morphologie des nanocomposites

Plusieurs morphologies peuvent être générées après introduction de charge lamellaire dans une matrice polymérique. En effet, les propriétés des matériaux nanocomposites sont également dépendantes de l'organisation des feuillets dans le volume de la matrice suivant trois types de structures différentes²⁸

a-Micro composites : Cette microstructure est mise en évidence par la conservation de la distance inter foliaire initiale de la montmorillonite par diffraction des rayons X et par la présence de paquets de feuillets très denses.

b-Nano composites intercalés : Cette structure est obtenue par l'insertion des chaînes polymères au sein d'argiles de type smectite (montmorillonite, hectorite,...)

c-Nano composites exfoliés : Son but est de briser les interactions originales Électricité.²⁸

II.6. L'allotropie Du Carbone

Les trois types de liaison chimique, simples, doubles ou triples, avec des géométries et des longueurs différentes, entraînent la formation de diverses structures allotropiques du carbone sous forme de carbone amorphe (charbon) et cristallisé, le diamant et le graphite étant les plus communs²⁸

II.6.1. Graphite

Le graphite est une espèce minérale qui est, avec le diamant, la Lons délite et la chatoie, l'un des allotropies naturelles du carbone²⁹.

Il est composé d'atome de carbone hybridé SP², dans une structure plane de feuillets superposés. Dans chaque couche, les atomes sont ordonnés dans une maille de type « nid d'abeille » et les plans sont reliés entre eux par des interactions faibles de types Van der Waals avec une distance de 0.335 nm³⁰

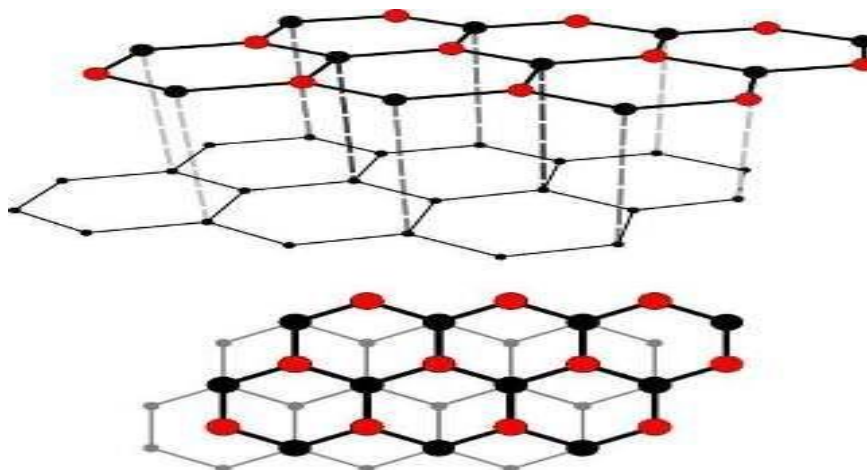


Figure II.6.1 : cristalline-graphite-³⁰

II.6.2. Diamant

Le diamant est la forme la plus stable de carbone à haut pression et à haut température. Il possède une structure cubique à face centrées avec un paramètre de maille de $a_0=0.357$ nm,³¹ et une distance interatomique de $a_{cc}=0.154$ nm, chaque atome est lié par quatre voisins par des liaisons hybridées SP³. contrairement au cas de graphite, tout les électrons de valence sont impliqués dans des liaisons covalente, donc le diamant est isolant électriquement .En revanche, C'est le meilleur conducteur thermique connu, avec une conductivité thermique cinq fois supérieur a celle du cuivre, grâce a ca structure et à ce type de liaison chimique le diamant est aussi le matériaux le plus dur que l'on connaisse³²

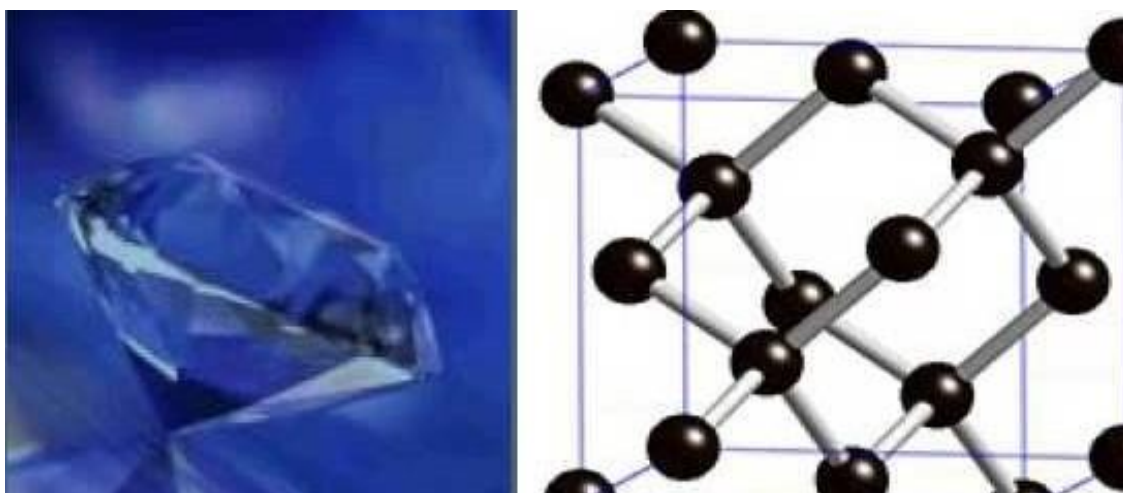


Figure II.6 .2: Structure de diamant³²

II.6.3. Les Fullerènes

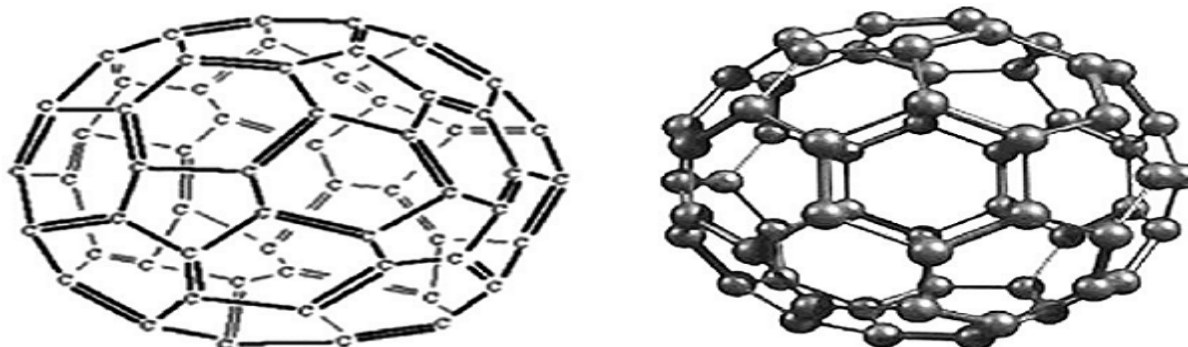


Figure II.6.3 : Structure du fullerène. ³³

En 1985, les scientifiques Ric Hart Smalley, Robert Curl, James Heath, Sean O'Brien et Harold Kroto formée composées ont synthétisé la première molécule de fullerène, ce sont des molécules de 60 atomes est représentée par une sorte de ballon de deuxième composé est constituée de 70 atomes de carbone ce solide cristallin est un bon isolant électrique, mais il est possible de le rendre conducteur par ajout d'impuretés. ³³

II.6.4. Les Nano Tubes du Carbone

Observés pour la première fois en 1991, les nanotubes se présentent comme des tubes creux concentriques séparés de 0,34 nanomètre (parfois il n'y a qu'un seul tube), avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. ³⁴

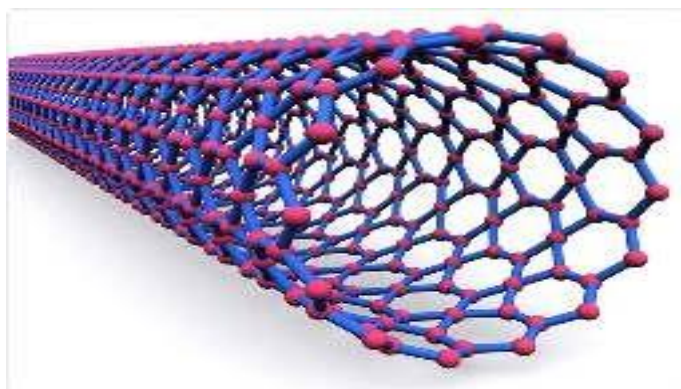


Figure II.6.4 : La structure d'un nanotube de carbone est constituée d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés. Crédit : cnano-rhone-alpes.org. ³⁴

II.6.5. Graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnelle (2D) constitué d'un simple plan d'atomes de carbone en hybridations sp^2 repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, C'est une couche d'épaisseur atomique qui représente l'unité de base du graphite. Il peut être enveloppé pour former de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone comme les fullerènes (0D), les nanotubes (1D) ou empilé en graphite (3D).³⁴

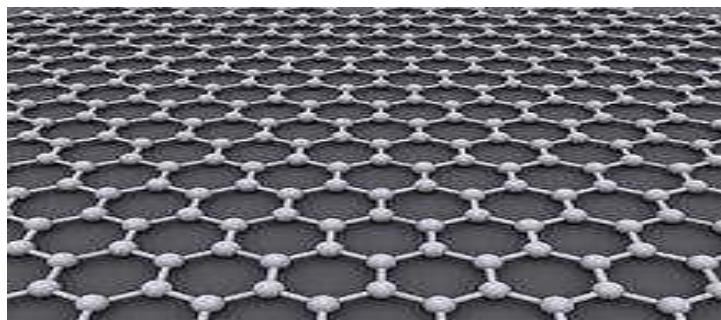


Figure II.6.5 : Représentation graphique du graphène.³⁴

II.5.1. Structure Du Graphène

La maille primitive du graphène est composée de deux atomes de carbones non équivalents A et B et est caractérisée par les vecteurs unitaires a_1 et a_2 . Le paramètre de maille est ³⁵ :

$$a = |a_i| = 2 \times \cos(\pi/6) \times d_{C-C} = 2.49 \text{ \AA} \quad (i = 1, 2),$$

Structure cristallographique Le graphène est un cristal en deux dimensions composées d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille reliés entre eux par des liaisons covalentes σ . La cellule unitaire du graphène contient deux atomes, A et B situés à la distance $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. Elle est constituée de deux sous réseaux triangulaires identiques décalés l'un par rapport à l'autre de la distance a (Figure.5.3.1).

Les vecteurs du réseau dans l'espace direct sont définis par ³⁶.

$$a \rightarrow 1 = a_{C-C} / 2 (3, \sqrt{3}) \quad ; \quad a \rightarrow 2 = a_{C-C} / 2 (3, -\sqrt{3})$$

La constante de maille dans le plan est $\|a \rightarrow 1\| = \|a \rightarrow 2\| = a = 2,456 \text{ \AA}$.

Dans l'espace réciproque, les deux vecteurs de base sont définis ci-dessous :

$$b \rightarrow 1 = 2\pi / 3a_{C-C} (1, \sqrt{3}) \quad ; \quad b \rightarrow 2 = 2\pi / 3a_{C-C} (1, -\sqrt{3})$$

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin de forme hexagonale. Les points de symétrie sont Γ , situé au centre, et K et K' , situés aux coins de la zone de Brillouin. Les points K et K' sont d'une grande importance dans la description de la structure de bande du graphène. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) ; \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right).$$

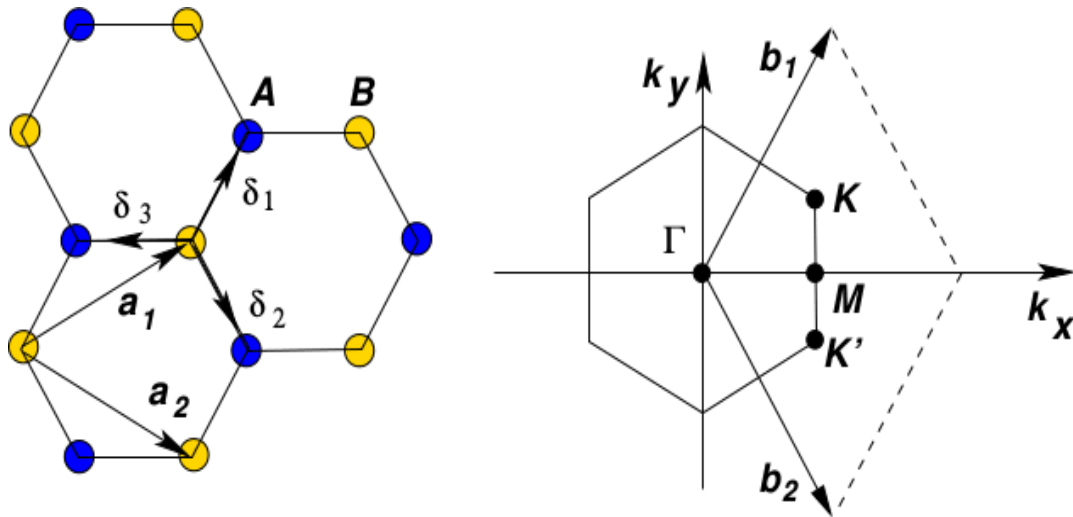


Figure.7 : Réseau direct du graphène. Les vecteurs a_1 et a_2 et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais ³⁶.

II.5.2. Les Propriétés exceptionnelles du graphène

Le graphène se distingue principalement à travers ses propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques, très intéressant est que l'ensemble des propriétés du graphène, du fait de sa structure 2D, sont isotropiques dans le plan du film.³⁷

Trois propriétés exceptionnelles du graphène l'imposent comme un des plus intéressants sujets d'étude du moment.³⁸

La première est : une structure périodique parfaite. L'ordre cristallin parfait semble dériver des liens interatomiques forts, qui donnent une substance plus résistante que le diamant, tout en étant très flexible. La qualité de ce réseau donne aussi une conductivité électrique remarquable pour le graphène, car ses électrons peuvent circuler sans être ralentis par les défauts de réseau. La deuxième caractéristique : exceptionnelle est que les électrons de conduction bougent beaucoup plus vite, comme s'ils avaient une masse beaucoup plus petite que les électrons qui circulent dans des métaux et semi-conducteurs normaux.³⁹

Voici la structure de bande pour le moins étrange du graphène

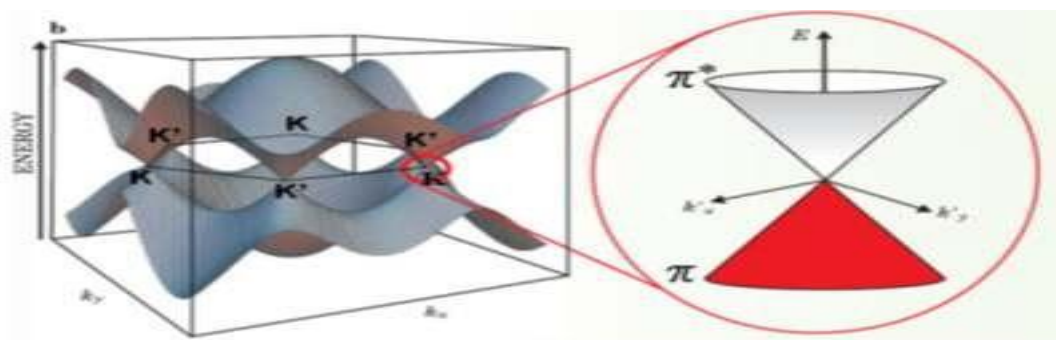


Figure. II.7.1 : structure de bande du graphène.³⁹

Ces « porteurs de charge » dans le graphène sont des particules gouvernées par des lois de la mécanique quantique relativiste. Actuellement, on trouve ce type de phénomène seulement dans le graphène. Grâce à ce matériau, les phénomènes d'électrodynamique quantique ou QEM déjà observables dans la cosmologie et dans les expériences de particules à haute énergie sont maintenant étudiables dans les laboratoires de nanotechnologie.

La troisième propriété est que le graphène est stable aux échelles nanométriques, ouvrant un chemin vers des dispositifs électroniques ultimes.

II.5.2.A. Ce Matériau Possède Aussi Le Record De Conduction Thermique

Jusqu'à $5\,300\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. De plus, il possède une excellente résistance mécanique de l'ordre de la quarantaine de GPa par mètre carré, ainsi qu'une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier et alors qu'il est 6 fois plus léger. Cependant, les effets intéressants du graphène au niveau électronique n'apparaissent que dans le domaine quantique, c'est-à-dire quand l'épaisseur des couches de graphène est proche du libre parcours moyen de l'électron. En pratique, au-delà d'une dizaine de couches de graphène, les effets électroniques perdent nettement en qualité. Alors avec toutes ces propriétés fabuleuses dont dispose le graphène.⁴⁰

II.7.2- propriétés

Si très flexible. Cette flexibilité permet de Structure permettant d'accepter des déformations importantes avant la réorganisation des atomes. Dans une autre structure pour réduire le pouvoir. La qualité de ce réseau donne aussi. La conductivité électrique observée du graphène, car leurs électrons peuvent se propager sans ralentissement dû à des erreurs de réseau. Et remarquable est que les électrons sont conducteurs, en plus Comme ils tournent librement dans la grille, se déplaçant plus rapidement, Le graphique est stable à l'échelle nanométrique, ouvert le chemin vers les appareils électroniques à la fin, Il existe également des propriétés étonnantes, car ils ne sont pas seulement l'un des matériaux les plus fins, mais également les plus puissants.

Ils sont plus chauds que tous les autres matériaux supraconducteurs, visuellement transparents, mais ils sont si denses qu'ils ne sont pas exempts de gaz - pas même l'hélium, le plus petit atome de gaz à traverser ⁴¹. Le graphène est l'un des matériaux les plus minces, les plus puissants et les plus conducteurs au monde, tant pour l'électricité que pour le chauffage ⁴². Le graphène est un matériau mécaniquement puissant qui présente également une grande surface spécifique.

Tableau : II.7.2 : Propriétés du graphène

	Graphène	Comparatif
Densité	0,77 mg/m ²	
Densité de courant	10 ¹² cm ⁻²	6 fois supérieure au cuivre
Conductivité électrique (bulk)	0,96x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	Supérieure au cuivre: 0,60x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Mobilité des charges	2,5x10 ⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	La plus importante connue
Conductivité thermique à température ambiante	5 000 W/mK	10 fois meilleure que celle du cuivre (401 W/mK)
Module d'élasticité	~1 TPa	Jusqu'à 960 MPa pour des fibres de carbone à (Ultra-high-modulus) module ultra élevé
Force de rupture 2D	42 N/m	Au moins 100 fois plus résistant que l'acier (0,084-0,40 N/m)
Allongement	Jusqu'à 20 %	Cristal le plus élastique
Transmission optique	98 %	standard oxyde indium-étain (ITO): 82-85 %

II.8-Analyse

II.8.1- Caractérisation

II.8.1.1-Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier (FTIR)

Les essais sont effectués sur des échantillons en poudre grâce à un spectromètre FTIR Spectrum 2 de Perkin Elmer représenté dans la Figure II.8.1.1. Les échantillons sont en poudre ce qui nous a poussés à choisir le mode de réflexion totale atténuée (ATR) pour réaliser les mesures. Le contact entre le cristal de germanium et l'échantillon permet au faisceau de se propager dans le cristal et de se refléter à l'interface du cristal/échantillon. Par la suite, une onde nommée onde évanescente sera absorbée par le spécimen et elle sera enregistrée sous forme de spectre IR. Un enregistrement des spectres des nano composites de 4000 cm⁻¹ à 450 cm⁻¹ en utilisant un minimum de 5 balayages a été enregistré au moyen l'appareil. ⁴³

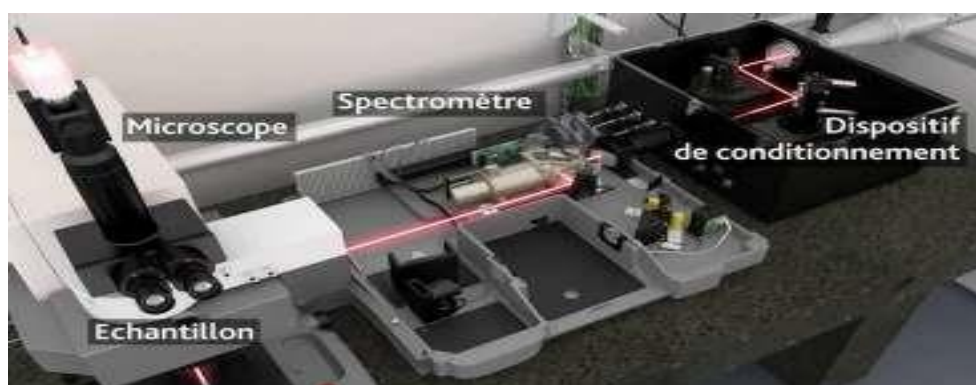


Figure II.8.1.1 : Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier (FTIR) .⁴³

II.8.1.2. Spectroscopie Raman



Figure II.8.1.2 : Spectrum 2 de Perkin Elmer .⁴³

Pour savoir si l'exfoliation du graphite a bien permis d'obtenir moins d'une dizaine de couches de graphène, il faut acquérir une mesure relative de l'épaisseur des feuillets de graphène par rapport à l'épaisseur des morceaux de graphite originaux.

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructive.

Nous avons lu dans certaines études que la raie G aux alentours de 1500cm^{-1} est plus large pour les monocouches que pour les bicouches et sa position se déplace vers les nombres d'ondes plus élevés.

Ce qui nous permettra d'analyser notre progression pendant l'exfoliation .

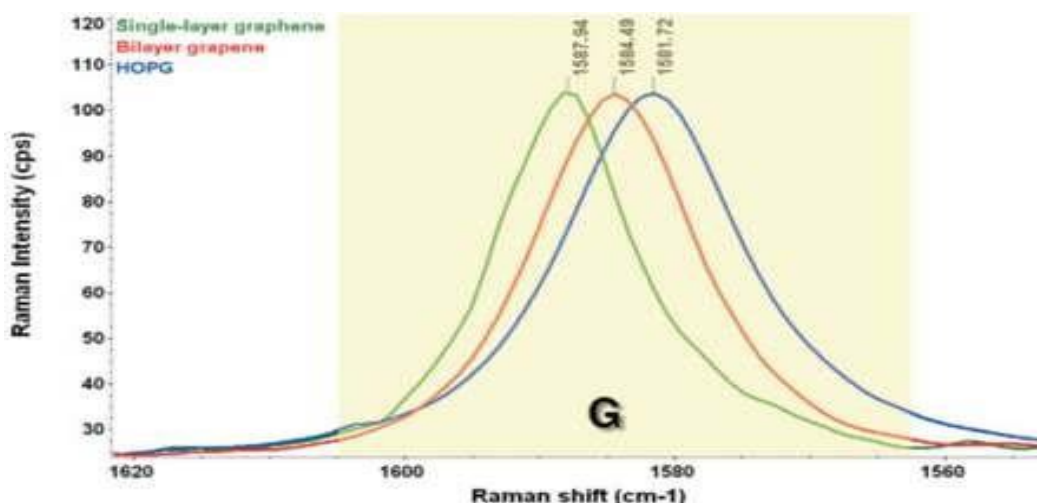


Figure II.8.1.2 : Analyse au Raman du graphite pour des durées d'exfoliation de 0min, 30min, 4h

Etant donné que les prévisions théoriques sont concluantes, nous pouvons lancer l'exfoliation

II.8.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi SU8230 SEM (Figure .II.8.1.3) fonctionnant à une tension d'atterrissage de 10-2000 V permet l'observation des échantillons sensibles, tels que les matières organiques ou les polymères .⁴⁴



Figure.II.8.1.3 : Microscope électronique à balayage (MEB, en anglais scanning electron microscopy SEM) Hitachi SU8230 ⁴⁴

II.8.1.4. Microscope Electronique A Transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) implique la pénétration du faisceau d'électrons à travers des sections d'échantillon minces. Le microscope électronique à transmission utilisée est le LVEM5. Les informations sont obtenues lorsque les électrons du faisceau sont dispersés par les atomes de l'échantillon. Les échantillons typiques pour l'analyse TEM sont des sections ultra-minces de matériaux en vrac ou des particules ou des filaments nanométriques déposés sur un film mince. Accrue d'électrons qui, à son tour, conduit à un plus grand contraste dans l'image. ⁴⁴

II.8.1.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour mesurer la variation de masse des échantillons en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure.(Figure II.8.1.5)

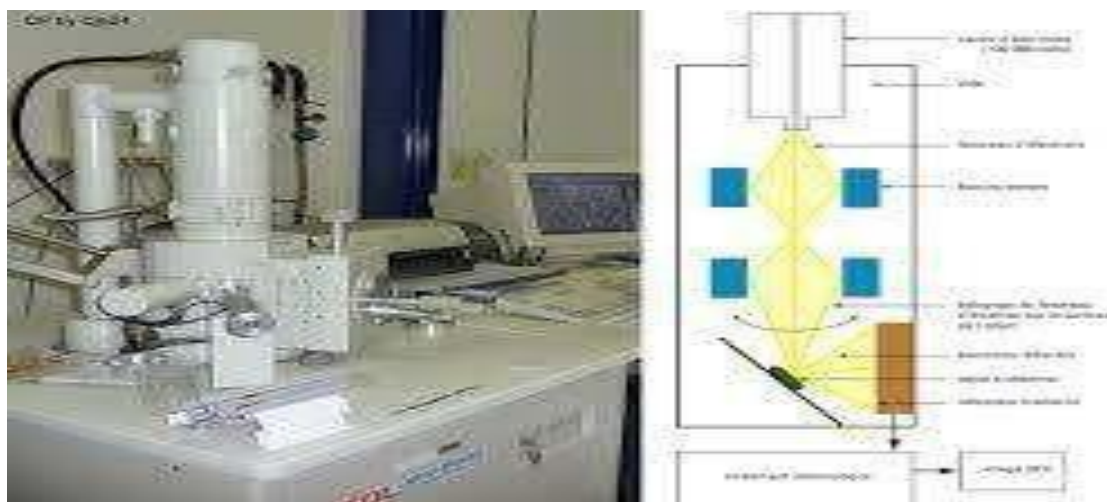


Figure II.8.1.5 : Principe de mesure thermogravimétrique Tirée de Zazoum (2014)⁴⁴

Les mesures de Figure II.8.1.5). Les échantillons avaient une masse de 25 mg, ils ont été mis dans des creusets en platine avec une température entre 50 °C et 800°C. Une comparaison a été faite sous deux atmosphères différentes (l'air et l'azote). La variabilité maximale entre deux répétitions a été de 1 % sur une base de masse.

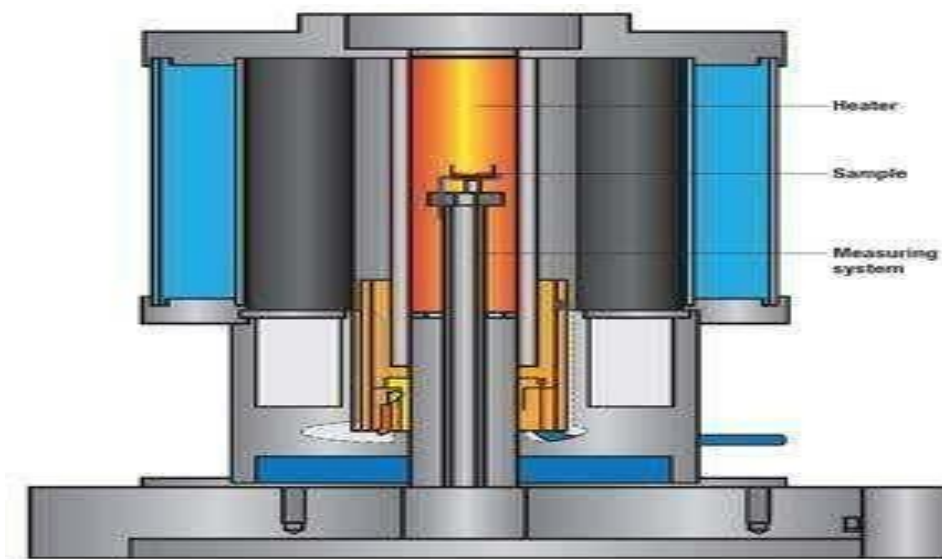


Figure II.8.5.1 : ATG Perkin Elmer SII⁴⁴.

II.9. Méthode De Synthèse

La synthèse du graphène peut se faire en utilisant différentes techniques de synthèse, dont beaucoup ressemblent aux méthodes utilisées pour les fullerènes et les nanotubes de carbone.⁴⁵

II.9.1. Exfoliation Mécanique

Cette méthode est l'une des plus elle se fait en un fait en une seule étape à partir du graphène, un matériau naturel très abondant.

À Partir de cette méthode, des feuillets d'une très grande 10 Um de largeur l'inconvénient de cette méthode la quantité produite est faible.⁴⁵

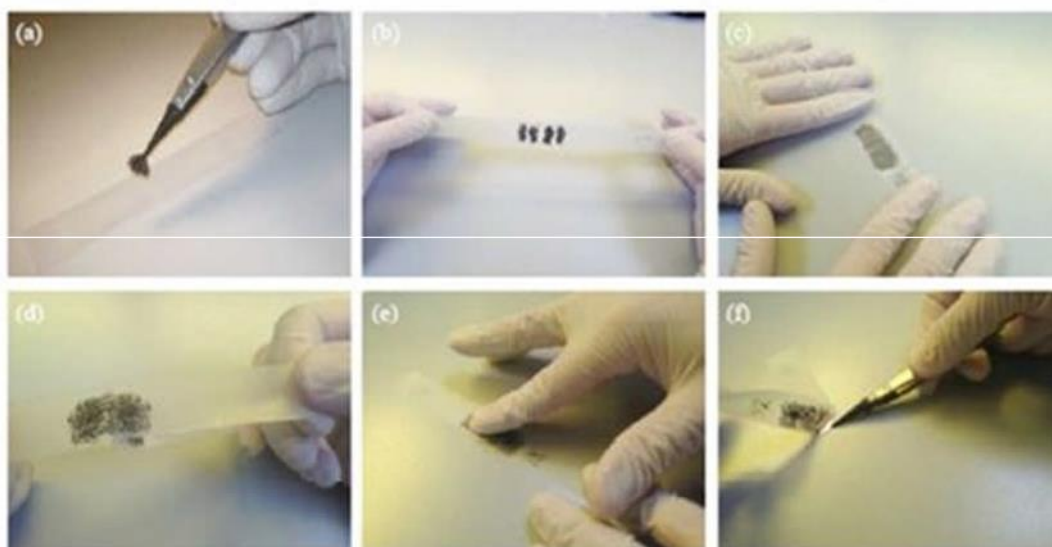


Figure II.9.1 : Les différentes étapes de l'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite⁴⁵

II.9.2. Dépôt Chimique En Phase Vapeur (CVD)

La deuxième méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un hydrocarbure comme le méthane, l'acétylène ou l'éthylène, qu'on chauffe à des températures typiquement entre 700 et 900 C° sur un surface d'un métal comme le cobalt (Co), le platine (Pt), l'iridium (Ir), le ruthénium (Ru), le nickel (Ni) et le cuivre.

Ces métaux ont les propriétés d'idées ces molécules (hydrocarbure à se décomposer, donc

conduit aux dépôts de carbone atomique à la surface de métal, ce carbone se recristallise pour former le graphène .⁴⁶

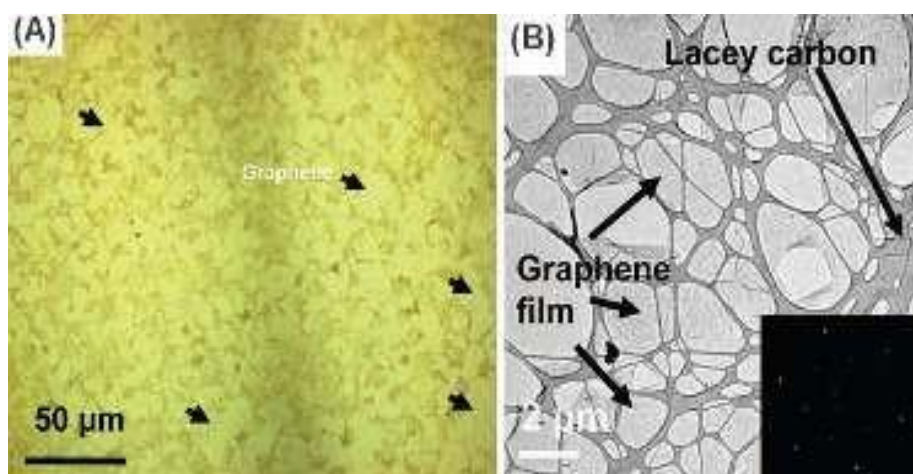


Figure II.9.2 : Graphène synthétisé par la méthode CVD, A) Image optique du graphène sur Ni, les flèches marquent des zones couvertes par graphène. B) Image TEM du Graphène sur Ni. ⁴⁶

L'avantage de cette méthode est lié à son coût de fabrication relativement faible et sa reproductivité. Cette méthode est l'un des méthodes les plus prometteuses pour faire de graphène à grande échelle, en effet il dépend de la dimension de film métallique utilisé. La température et la pression sont des éléments clés de la croissance. Pour utiliser le graphène synthétisé par cette méthode dans la fabrication du composant, une étape supplémentaire de transfert du graphène sur un substrat isolant est nécessaire. ⁴⁷

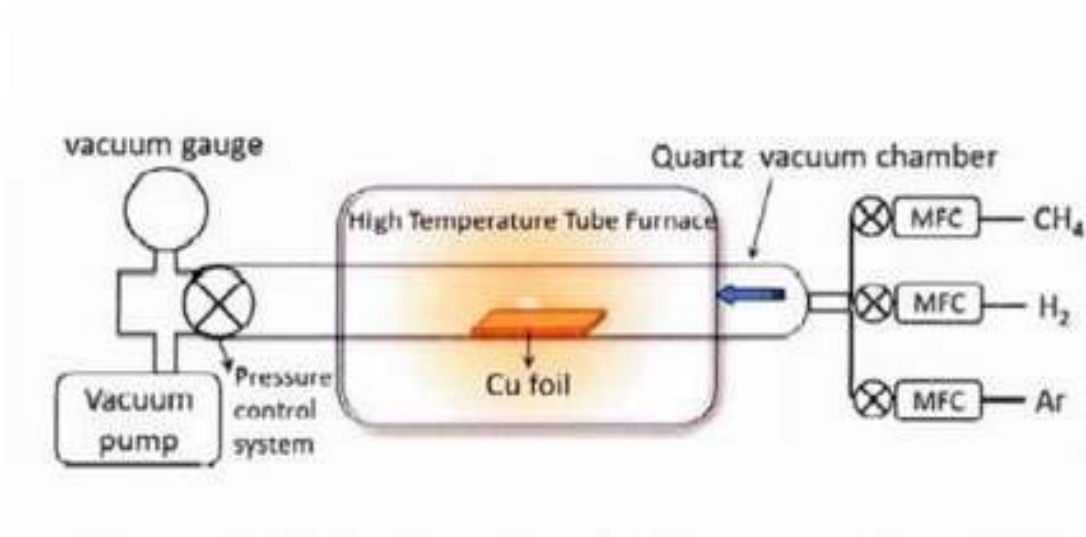


Figure II .9.2.1 : principe du système CVD .⁴⁷

II.9.3-Croissance épit axiale SiC :

Ce procédé de croissance de graphène consiste à chauffer à haute température sous vide ou sous pression atmosphérique, un substrat de carbure de silicium (SiC) jusqu'à la sublimation des atomes de Si en surface. Les atomes de Carbone restant se réorganisent sous forme de structure graphitique. C'est un procédé très intéressant car le graphène obtenu est de bonne qualité structurale. Cependant, le cout élevé du SiC et les températures de synthèse supérieures à 1000 °C du procédé limitent l'intérêt de la croissance sur SiC pour une production à grande échelle.⁴⁸

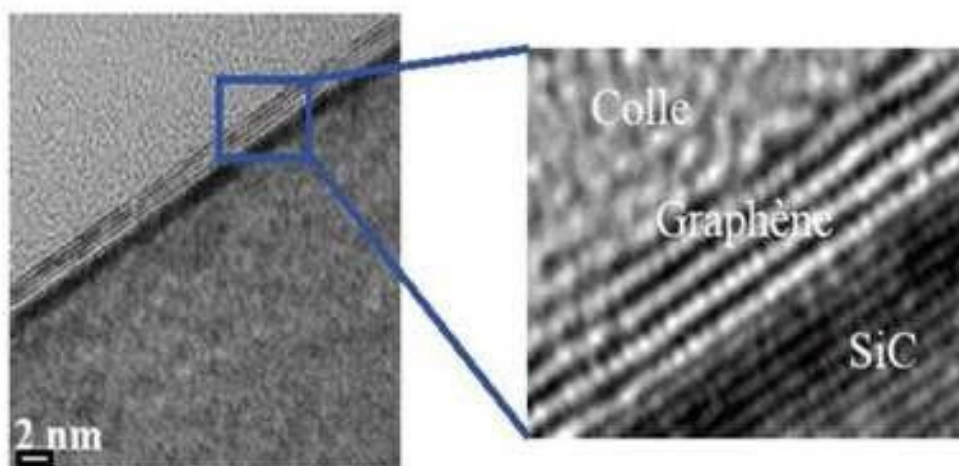


Figure II.9.3 : croissance de graphène sur un substrat de carbure de silicium.

Ici quatre couches de graphène été formées.⁴⁸

II.9.4-Synthèse Par La Réduction D'oxyde De Graphène

La réduction de l'oxyde de graphène pour produire de l'oxyde de graphène réduit dénommé graphène est un processus extrêmement vital car il a un grand impact sur la qualité de la rGO.⁴⁹

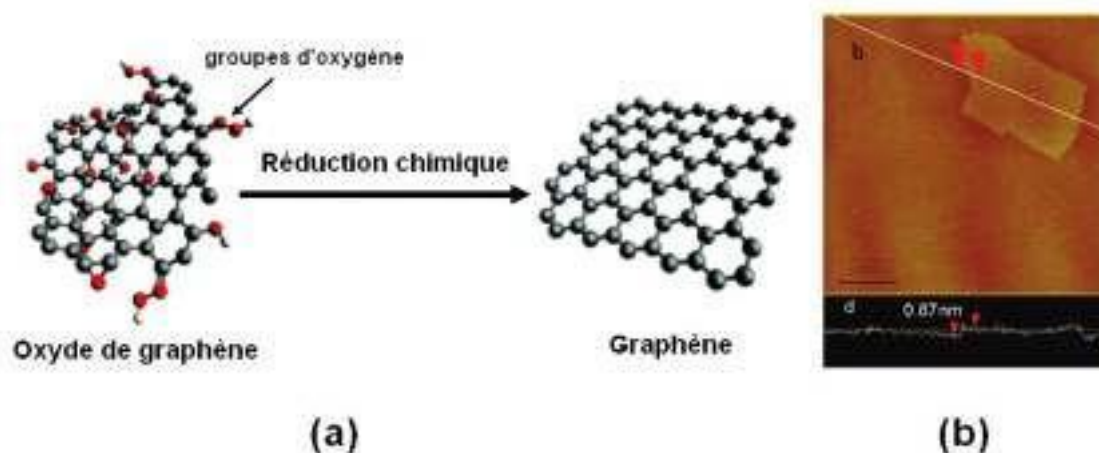


Figure II.9.4 : (a) Réduction chimique d'oxyde de graphène en graphène et (b) AFM image d'un nano feuillet de graphène chimiquement réduit .⁴⁹

II.10-METHODES DE CARACTERISATION

II.10.1-Diffraction de rayons-X(DRX)

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques .⁵⁰

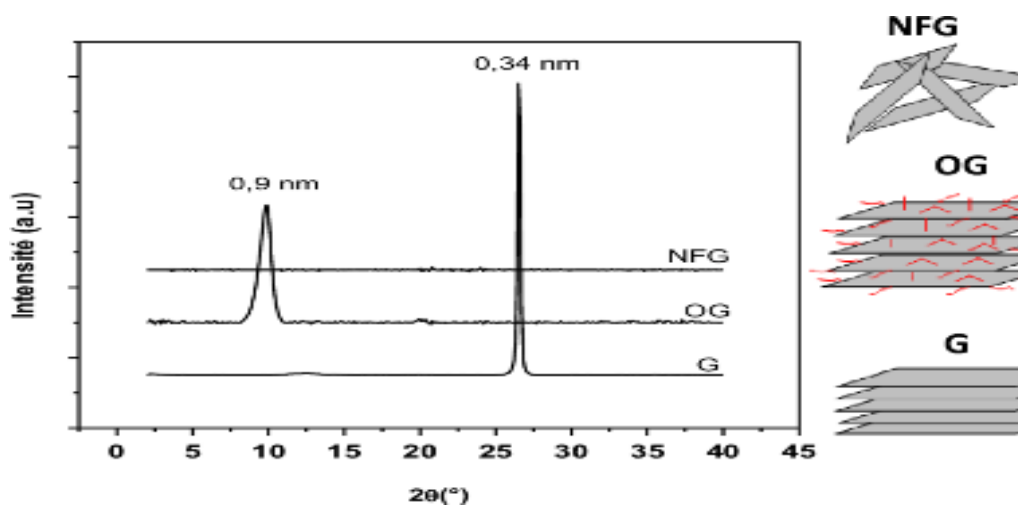


Figure II.10.1 : Les spectres de DRX de (G) graphite et (NFG) graphène exfolié⁵⁰

En ce qui concerne le spectre du graphite, il est caractérisé par la présence d'un seul pic à $2\theta = 26,7^\circ$. La distance inter planaire calculée à partir de la loi de Bragg est de 0.33 nm. Alors que le spectre du graphène montre l'absence de pic de diffraction. Ce qui indique l'enlèvement de la périodicité dans la structure du graphène exfolié. L'exfoliation complète du graphite en des nano plans du graphène a été également confirmée par la diffraction des rayons-X. ⁵⁰

II.11-Nano composites thermoplastiques

Dans cette section, nous avons résumé les publications récentes sur les composites à matrice Thermoplastiques modifiés par l'ajout de nano charges dérivées de graphène, de nano charges de graphène modifié ou de mélanges avec d'autres nanomatériaux. Ces nouveaux nano composites ont été obtenus par extrusion, dans la plupart des cas extrusion biveuse, qui peut être suivie d'un moulage par injection. ⁵¹

II.11.1. Nano Composites A Matrice De Polypropylène

Le tableau montre que la matrice de polypropylène (PP) a été le plus couramment utilisée en raison de sa disponibilité et de sa facilité de traitement. L'effet de la concentration de nano charges est un paramètre clé dans le traitement des nano composites. Iniesta et coll. ont ajouté de l'oxyde de graphène réduit dans une gamme de concentrations entre 0,05 et 1% en poids. %, en utilisant une extrusion à double vis, pour améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et la dureté par rapport au PP. Néanmoins, la formation d'agglomérats de nanoparticules de rOG a été observée. L'effet de la concentration variable de GNP ajouté au PP a été décrit, trouvant une concentration optimale de 0,4% en poids.

Le traitement par extrusion de nano composites PP + G a été comparé au revêtement de surface et au moulage par compression. La ségrégation du graphène a eu lieu dans des conditions d'extrusion ; cependant, un réseau de graphène continu, avec un seuil de percolation de 0,4% en poids. % a été obtenu par moulage par compression, augmentant ainsi la conductivité électrique. Afin d'éviter l'agglomération de la nano charge, un traitement par écoulement d'allongement pour la dispersion de feuilles de OG dans du PP iso tactique a été utilisé. La dispersion plus efficace des nano phases a conduit à l'augmentation de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques des nano composites avec une teneur croissante en OG. ⁵¹

Tableau II.11.1 : montre que la matrice de polypropylène (PP) .

	Nano phase	
PP (polypropylène Matrox)	Oxyde de graphène réduit (rOG)	
PP	OG	
PP	GnP + SG (graphite synthétique)	
PP	OG + fibres de carbone courtes	
PP	GnP + nanotubes de carbone + noir de carbone	
MLG (graphène multicouche)	MLG (graphène multicouche)	MLG (graphène multicouche)

II.11.2. Résultats et discussion

II.11.2.1. Propriétés morphologiques

- La figure II.11.2.1 illustre les images SEM d'oxyde de graphène (OG) et d'oxyde de graphène réduit (rOG). La figure II.11.2.1 (a) révèle l'existence d'une structure de déformation pour l'oxyde de graphène. Cela est dû à l'exfoliation du graphite pour devenir de l'oxyde de graphène et entraîne une déformation lors de l'exfoliation et du ré empilement ; figure II.11.2.1. Images SEM a) Oxyde de graphène b) Oxyde de graphène réduit ⁵²
- Fig. II.1(b) montre l'image de l'oxyde de graphène réduit (rGO), la structure plissée et ridée a été observée. Cette structure de repliement peut être trouvée à la fois sur la surface et le bord de rGO en raison des pertes de fonctions oxygène. Une structure plus pliée et ridée est produite lorsque la réduction est plus forte⁵²

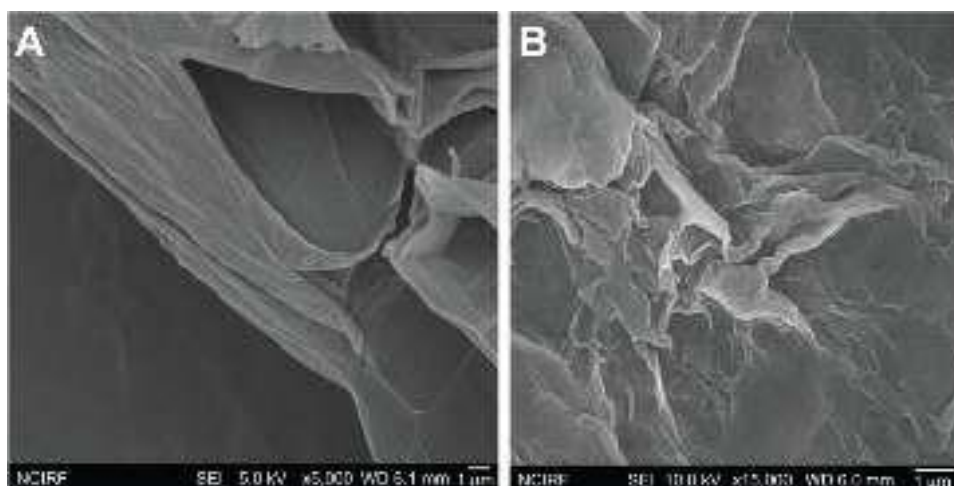


Figure. II.11.2.1 : Images SEM a) Oxyde de graphène b) Oxyde de graphène réduit ⁵²

La figure **II.11.2.1** (b) montre l'image de l'oxyde de graphène réduit (rOG), la structure plissée et ridée a été observée. Cette structure de repliement peut être trouvée à la fois sur la surface et le bord de rOG en raison des pertes de fonctions oxygène. Une structure plus pliée et ridée est produite lorsque la réduction est plus forte. ⁵²

II.12.-Domaines D'application Du Graphène et l'oxyde de graphène

Le graphène est le plus conducteur de chaleur trouvé à ce jour. Comme le graphène est également résistant et léger, cela signifie qu'il s'agit d'un excellent matériau pour la fabrication de solutions de diffusion de chaleur, telles que des dissipateurs de chaleur ou des films de dissipation thermique. Cela pourrait être utile à la fois en microélectronique (par exemple pour rendre l'éclairage LED plus efficace et plus durable) et également dans des applications plus importantes - par exemple des films thermiques pour appareils mobiles. Les derniers Smartphones de Huawei, par exemple, ont adopté des films thermiques à base de graphène. ⁵³

Industrie des semi-conducteurs : Grâce à la bonne conduction électrique et thermique du graphène, ce matériau offre de nouvelles possibilités pour accroître la vitesse de fonctionnement et la capacité des puces (d'ordinateurs et de Smartphones). ⁵⁴

Les applications de l'oxyde de graphène ne se résument pas seulement ici, il peut être utilisé aussi en optoélectronique, détection et imagerie. Après la découverte de la photoluminescence relative à l'OG, son utilisation potentielle dans les dispositifs photoniques, y compris les cellules électroluminescentes et les photos détecteurs ne cesse d'évoluer (Eda et Chhowalla, 2010). L'oxyde de graphène a été utilisé avec succès dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments/des gènes et dans l'imagerie biomédicale (Liu et al., 2008; Sun et al., 2008; Wang, Y. et al., 2011). ⁵⁵

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure de l'OG lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines et applications. En effet, la polarité des groupements fonctionnels lui permet d'avoir une bonne distensibilité dans l'eau ainsi que dans différents solvants (Bissessur et Scully, 2007; Compton et Nguyen, 2010; Paret Ruoff, 2009).

Téléviseurs OLED (Organique LED) qui seront fabriqués avec des matériaux organiques plus respectueux de l'environnement.

Membranes efficaces, du point de vue énergétique, dans la production de gaz naturel et, de plus, dans la réduction des émissions de dioxyde de carbone des cheminées thermiques et des tuyaux d'échappement des véhicules.

Baisse du cout du processus de séparation du gaz dans la fabrication de plastique et de combustibles⁵⁶.

Chapitre III:

Matériaux et techniques

Matériaux :

III.1. Polypropylène :

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler-Natta qui produit du polypropylène isotactique. Polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société «SABIC.» (Arabie Saoudite).

Tableau III.1 : Les caractéristiques physiques du polypropylène

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Indice de fluidité à chaud 230°C/2.16 Kg	2.00	g/10min
Masse Volumique M_v	0.902	g/cm ³
Masse Moléculaire M_n	32000	g/mol
Taux de cristallinité X_c	45	%
Température de fusion T_f	167	°C
Contrainte à la rupture	2.8	MPa
Déformation à la rupture	4.8	%

III.2. Graphite naturel

Les nano feuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène, qui ont été utilisés comme nanocharges pour le renforcement des matrices polymères, ont été obtenus par l'exfoliation du graphite naturel. Ce produit a été choisi dû à son faible coût. Cependant, le graphite utilisé dans cette étude a été acheté chez «Qingdao Xinghe Graphite co. Ltd., China » avec une pureté de 99.99 %. Les caractéristiques décrites par le fournisseur sont données dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Les caractéristiques du graphite naturel

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Masse molaire	12.01	Kg/mol
Densité	1.900	g/cm ³
Point de fusion	3600-3700	°C



III.3. Préparation du graphite et d'oxyde de graphène

L'oxydation du graphite, son exfoliation en des feuillets d'oxyde de graphène suivie d'une réduction chimique présentent les étapes principales pour obtenir des nano feuillets de graphène en large quantité et de haute qualité structurale ⁵⁷⁻⁶². Les nano feuillets individuels de graphène et ceux d'oxyde de graphène ainsi obtenus peuvent être incorporés, sans formation de réarrangement ou d'agglomérats significatifs, dans des polymères thermoplastiques afin d'obtenir de matériaux nanocomposites en utilisant des méthodes conventionnelles de préparation des nano composites, tels que le mélange à l'état fondu et le mélange en solution (par l'utilisation des solvants appropriés).

III.3.a. Oxydation chimique du graphite

En se basant sur la méthode d'Hummers ⁶³, une oxydation complète du graphite (intercalation) a été obtenue par l'utilisation du graphite naturel de taille de particules de l'ordre de 20 µm. Les étapes principales de préparation d'oxyde de graphite sont résumées dans la Figure III.3.1 Dans une procédure typique, 6 g de poudre de graphite et 3 g de nitrate de sodium ont été mélangées dans un ballon de réaction à trois tubulures. Puis, 150 ml d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés au mélange et uniformément agitée dans un bain de glace (~ 0 °C). Sous une agitation vigoureuse, 18 g du permanganate de potassium ont été lentement ajoutés à un taux soigneusement contrôlé pour maintenir la température.

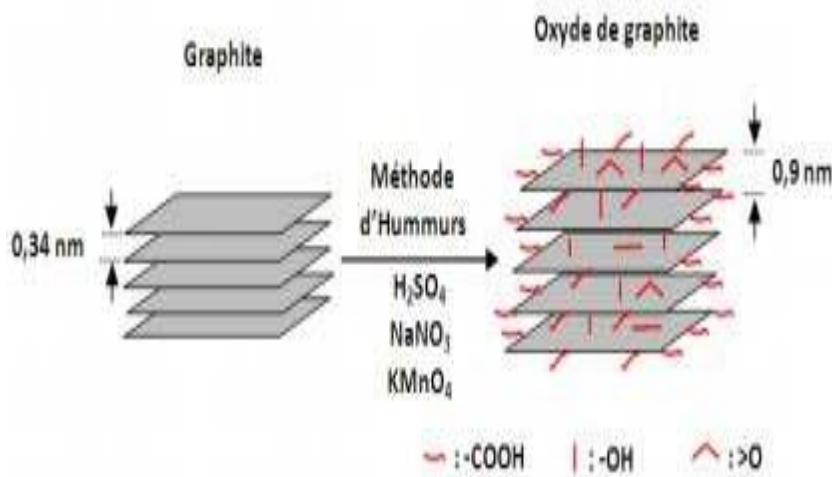


Figure III.3.a : La procédure de préparation d'oxyde de graphite

En dessous de 20 °C. La suspension a été ensuite agitée pendant 2 h après l'enlèvement du bain de glace. Après une agitation de la solution pendant 30 min à une température de 35 °C, 180 ml d'eau distillé ont été lentement ajoutés, donnant une réaction exothermique permettant la solution à atteindre une température de 95°C. Pour compléter la réaction, la solution a été agitée pendant 30 min à la température de 95 °C, ensuite, la solution a été diluée par une grande quantité d'eau distillée (450 ml), et traitée par une solution de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 %) pour réduire le permanganate résiduel en des ions de manganèse solubles jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. Enfin, le mélange a été filtré, après son refroidissement dans l'air, donnant un produit pateux de couleur jaune-brun. Ce dernier a été lavé par une solution d'HCl (37 %) puis par l'eau distillée (plusieurs fois). L'oxyde de graphite a été obtenu par la méthode de centrifugation suivie d'un séchage pendant 24 h, à 60 °C.

III.3.b. Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée

L'exfoliation d'oxyde de graphite dans l'eau distillée, présente une étape intermédiaire importante dans la préparation des nano feuillets de graphène en grande quantité 1-5.. Cependant, nous avons utilisé la méthode d'ultrasonication dans l'eau distillée afin d'exfolier l'oxyde de graphite en des nano feuillets d'oxyde de graphène. Les étapes principales de cette approche sont schématisées dans la Figure III.2. Dans une procédure typique, pour obtenir une suspension aqueuse colloïdale des feuillets d'oxyde de graphène exfolié, une quantité d'oxyde de graphite sous forme de poudre obtenue précédemment a été dispersée dans l'eau distillée avec une concentration de (1 mg/ml)

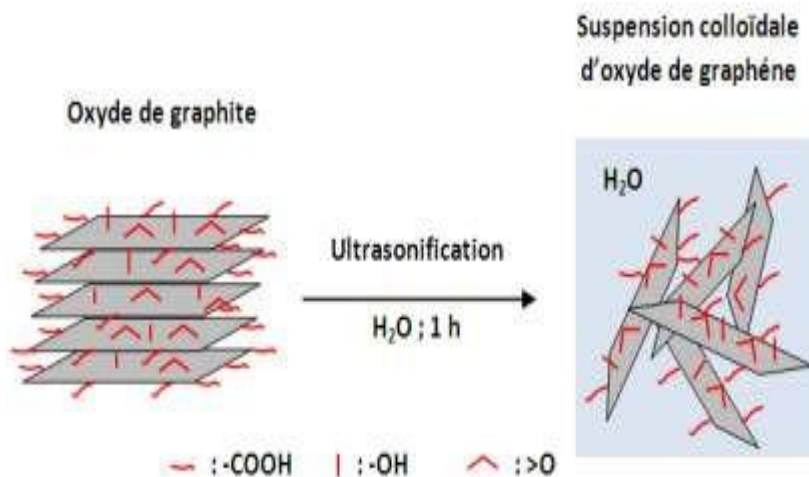


Figure III.3.b : La procédure de préparation d'une suspension colloïdale des nano feuillets d'oxyde de graphène exfoliés dans l'eau par la méthode d'ultrason cation.

Ensuite une forte sonification a été appliquée à cette dispersion pendant 1 heure, permettant l'exfoliation complète d'oxyde de graphite en des feuillets individuels d'oxyde de graphène suspendus dans l'eau distillée (suspension colloïdale d'oxyde de graphène). Au cours de l'opération d'ultrasonification, il a été noté que la dispersion d'oxyde de graphite a été graduellement transformée en une solution Jaune-Brun; ce qui indique que la poudre d'oxyde de graphite a été transformée en feuillets d'oxyde de graphène⁵⁹. En conséquence, la suspension obtenue a été ensuite utilisée pour obtenir des nano feuillets de graphène chimiquement réduit.

III.3.c. Réduction chimique de l'oxyde de graphène

Il est bien connu que l'oxyde de graphène est un matériau thermiquement instable, dû à la présence des groupes fonctionnels oxygénés, dans les bords et les surfaces de chaque feuillet, et qui sont formés durant l'oxydation chimique du graphite⁵⁷⁻⁶²; Ce qui limite son utilisation comme nano chargé pour la préparation de nano composites polymères en utilisant la technique de mélange à l'état fondu à haute température.

Cependant, les méthodes de réduction chimique, qui ont été développées récemment⁵⁷⁻⁶² permettent la préparation des nano feuillets de graphène avec une stabilité thermique relativement élevée, un fort rapport d'aspect et une grande surface spécifique; ce qui rend le graphène un nouveau candidat pour les nano composites polymères multifonctionnels, en utilisant le procédé d'extrusion. Dans ce contexte, nous avons

utilisé l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique pour désoxygéner l'oxyde de graphène afin de préparer le graphène chimiquement réduit ⁵⁷.

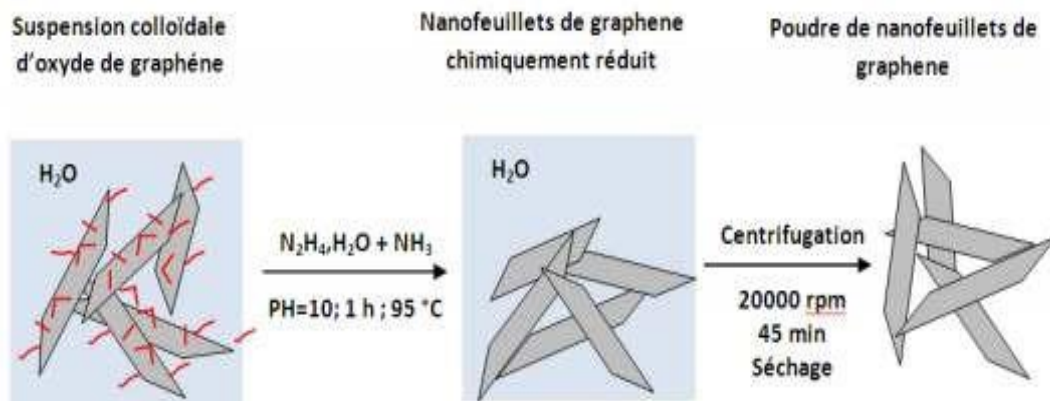


Figure III.3.c : la procédure de préparation des nano feuillets du graphène par la technique de réduction chimique en utilisant l'hydrazine hydratée comme réducteur chimique

Dans un procédé typique, l'hydrazine a été ajoutée à la suspension d'oxyde de graphène exfolié dans l'eau distillée, ensuite la réaction a été effectuée à 95 °C pendant 1 h, en utilisant la solution d'ammoniaque pour ajuster le pH à environ 10. Ensuite, le mélange a été maintenu à la température, puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée et l'éthanol, en utilisant la centrifugation à haute vitesse. Finalement, une quantité des nano feuillets de graphène sous forme poudre agglomérée a été obtenue après un séchage à 80 °C pendant 24 heures. La Figure II.3 résume les étapes suivies pour la préparation des nano feuillets de graphène.

III.4. Mélanges étudiés

Pour la préparation des mélanges PP/oxyde de graphène avec le taux de charge varie de 1,3 et 5%. Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne de type : PLASTOGRAPH BRABENDER, **Figure III.4**. La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 220°C, 40 tours/min et 12 minutes, respectivement.

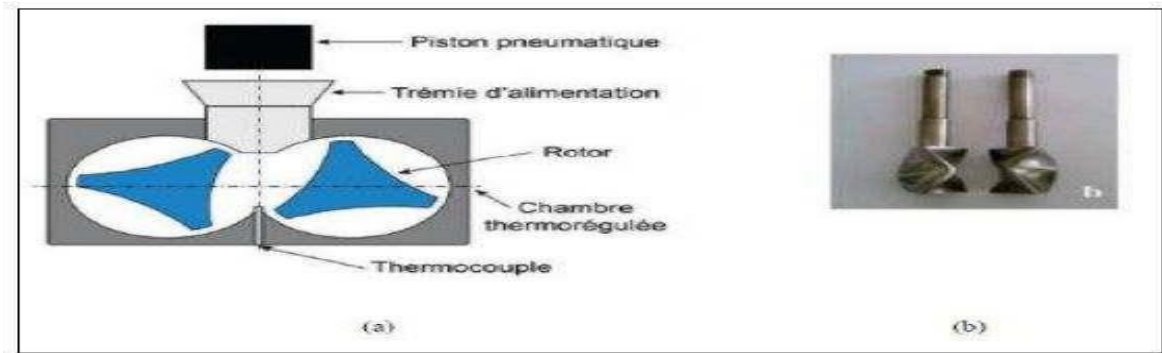


Figure III.4 : Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatifs.

Les mélanges sont retirés et refroidis à l'air libre, puis broyés dans un broyeur de type Controlab pour être désignés aux différentes caractérisations (mécaniques, IRTF et Morphologiques). **Figure III.4.a** montre l'organigramme générale d'élaboration des composites.

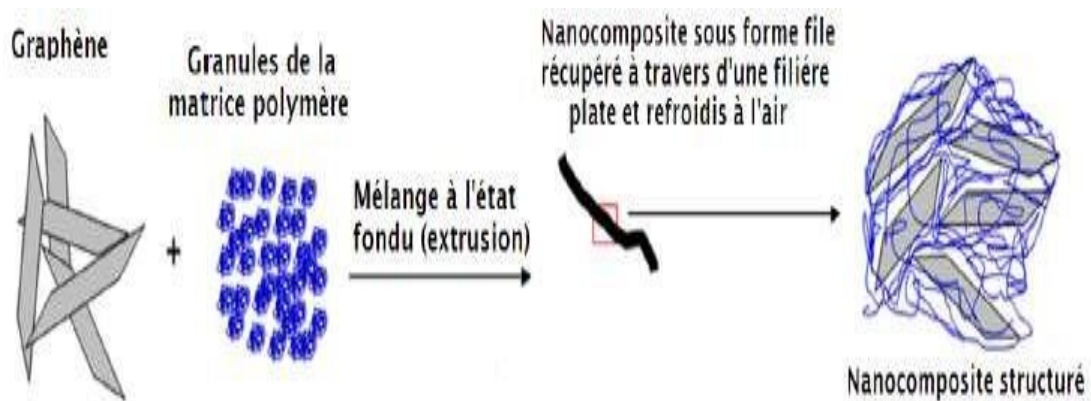


Figure III.4.a : l'organigramme générale d'élaboration des composites.

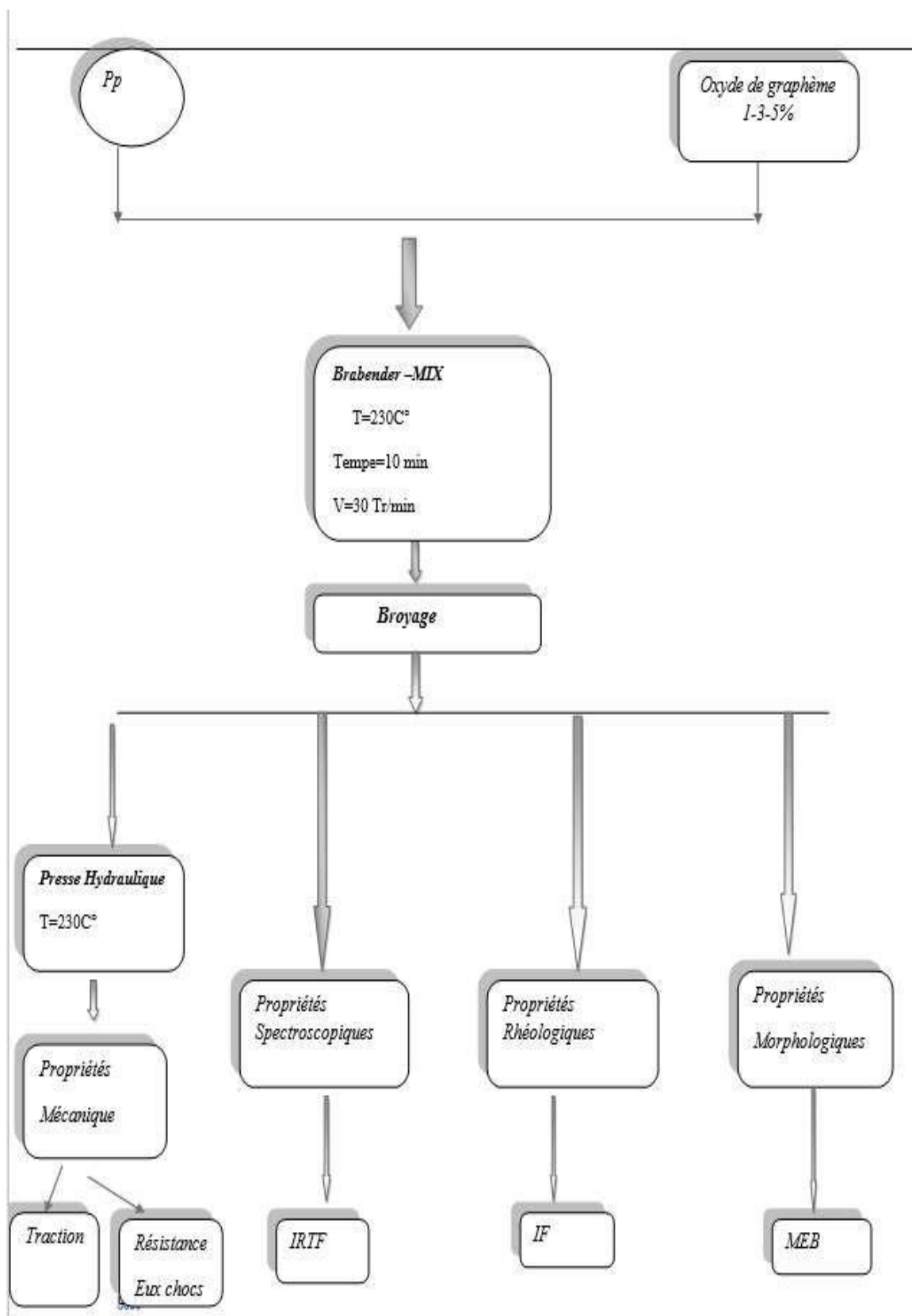


Figure III.5 : organaux expérimentaux des mélanges étudié

III.5. Caractérisation des mélanges

III.5.1. Etude par spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit : Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration. La majorité des études IR effectuées aujourd'hui fait intervenir une transformée de Fourier. La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaisonnés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur.

Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette méthode permet d'améliorer la résolution à $0,01 \text{ cm}^{-1}$ et a l'avantage d'être rapide.

III.5.2. Etudes des propriétés mécaniques

III.5.2.a. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes d'une forme haltère ayant les dimensions (165 x 11 x 2.8) mm² sur une machine universelle d'essai mécaniques type JINGMI modèle WDT-W assisté par micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression à une vitesse d'essai de 5 mm/min, dans une gamme de force de 0 à 10.000 N, pour évaluer les caractéristiques en traction selon la norme ISO 527-1-2, notamment, la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ϵ_r .

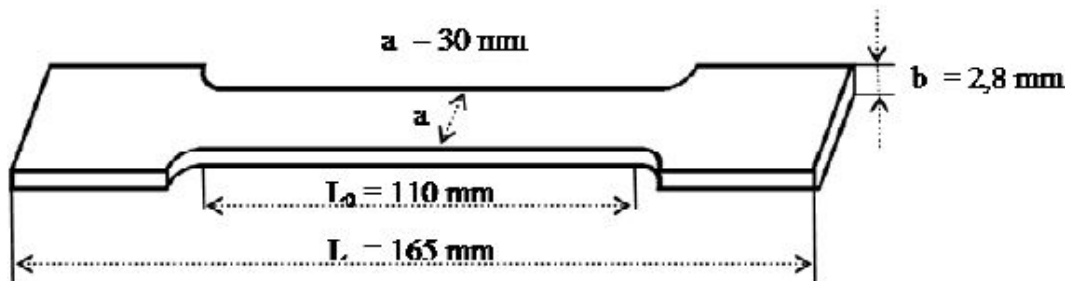


Figure III.5.2.a : Dimension de l'éprouvette des essais de traction

La contrainte à la rupture exprime la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instante de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_r = \frac{f}{S}$$

f : Charge de traction supportée par l'éprouvette (N), S : Section initiale (m²).

Le Module de Young :

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon}$$

La déformation à la rupture est indiquée en pourcentage sous la forme suivante:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

III.5.2.b. Essai de chocs

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatif d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé ou non sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesurer l'énergie totale à la rupture.

Les essais ont été réalisés à température ambiante l'aide d'un appareil type **CEAT** modèle **6546** et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

L'éprouvette, préparée selon les spécifications de la norme ASTM D 256-73, est encadrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité Figure III.5.2.b.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 2 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7 J.

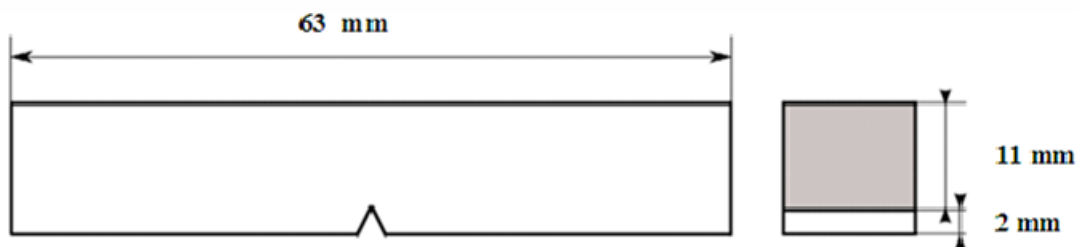


Figure III.5.2.b : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs

La résilience a_K sur barreau entaillé a pour valeur :

$$a_K = \frac{A_K}{b \cdot h_K}$$

Où : A_K : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en joule.

B et h_K sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées suivant l'axe de l'entaille, en cm.

III.6. Etude des propriétés morphologiques

La microscopie électronique à balayage doit pouvoir nous permettre d'obtenir une visualisation des particules de silice dans les nano composites et ainsi de connaître leurs états de dispersion. En utilisant différents niveaux de grossissements nous pouvons recueillir des informations importantes concernant la nanostructure.

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'un convergent qui fournit un faisceau monochromatique parallèle à l'axe optique. Ce faisceau est ensuite condensé sur l'échantillon, puis projeté sur un écran fluorescent. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une partie de son énergie est absorbée par le matériau, et cette partie est directement proportionnelle à la densité atomique du matériau. La caractérisation morphologique des échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisée sur les facettes de fracture obtenue à basse température, en utilisant l'azote liquide dans l'objectif de voir la dispersion de la charge et de l'élastomère dans les matrices polypropylène et polyéthylène sur un microscope électronique marque **QUANTA 200**.

III.7. Etude des propriétés rhéologique

III.7.1. Indice de fluidité

L'indice de fluidité (Melt Flow Index) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de 2,16 Kg, pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données, voir figure **III.7.1**.

L'indice de fluidité à chaud (IF) est donné, en grammes durant le temps de référence, par la formule :

$$\mathbf{IF (T, M) = (S \times m) / t}$$

Avec :

T : température d'essai (°C)

M : charge nominale (kg)

S : temps de référence (s)

m : masse moyenne des extrudats obtenus (g)

t : intervalle de temps (s) entre les deux coupes d'un extrudats

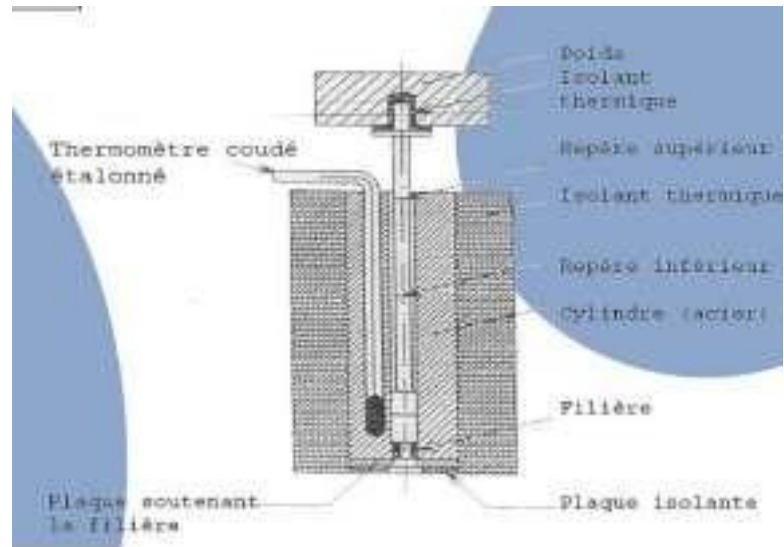


Figure III.7.1 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité

Chapitre IV:

Résultats et Discussions

IV.1. Infra rouge à transformer de fourrier

IV.1.1. Infra rouge à transformer de fourrier du Polypropylène vierge

La **Figure IV.1.1** illustre le spectre IRTF du polypropylène vierge, les bandes caractéristiques suivantes ont été observées :

L'apparition des bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'élongations du groupement -CH de -CH₂ dans la zone entre 2820-3290 cm⁻¹.

L'apparition des bandes à l'environ de 1370-1480 cm⁻¹ attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements -CH₂ et -CH₃.

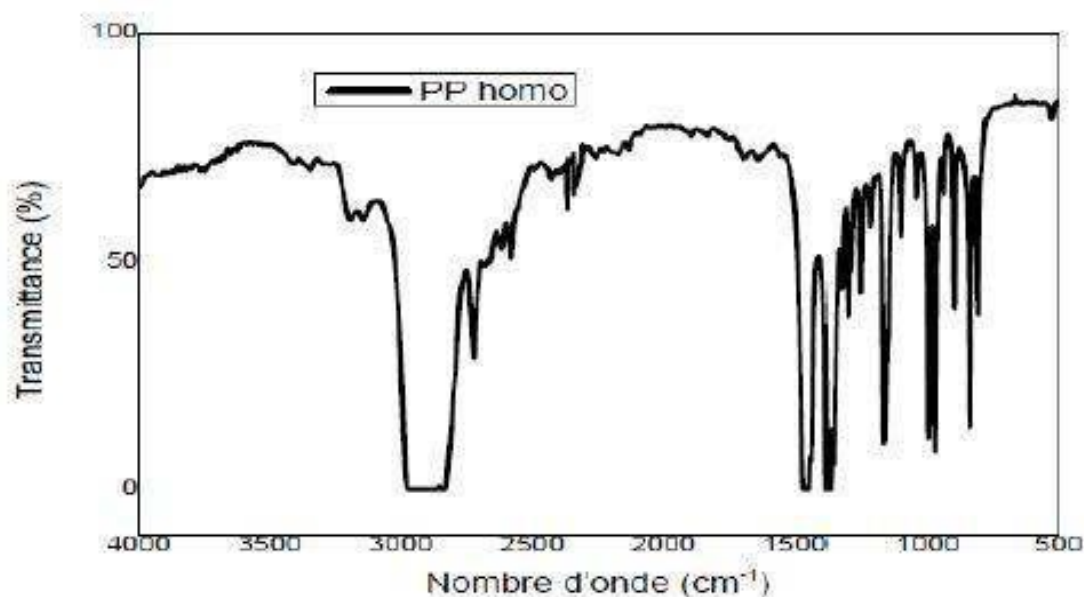


Figure IV.1.1 : Spectre IRTF du Polypropylène vierge.

IV.1.2. Infrarouge à transformer de fourrier de l'oxyde de graphène

La **Figure IV.1.2** illustre le spectre IRTF de l'oxyde de graphène en comparaison avec le graphite, les bandes caractéristiques suivantes ont été observées :

Une bande vers 3405 cm⁻¹ caractéristique de vibration d'élongation du groupement O-H, deux bandes vers 1727 et 1624 cm⁻¹ caractéristique de groupement carbonyle C=O. L'apparition d'une bande caractéristique attribuée aux vibrations d'élongations du groupement -CH dans la zone entre 1122 cm⁻¹. Les bandes vers 752 et 609 cm⁻¹ sont dues à la présence de l'eau H₂O.

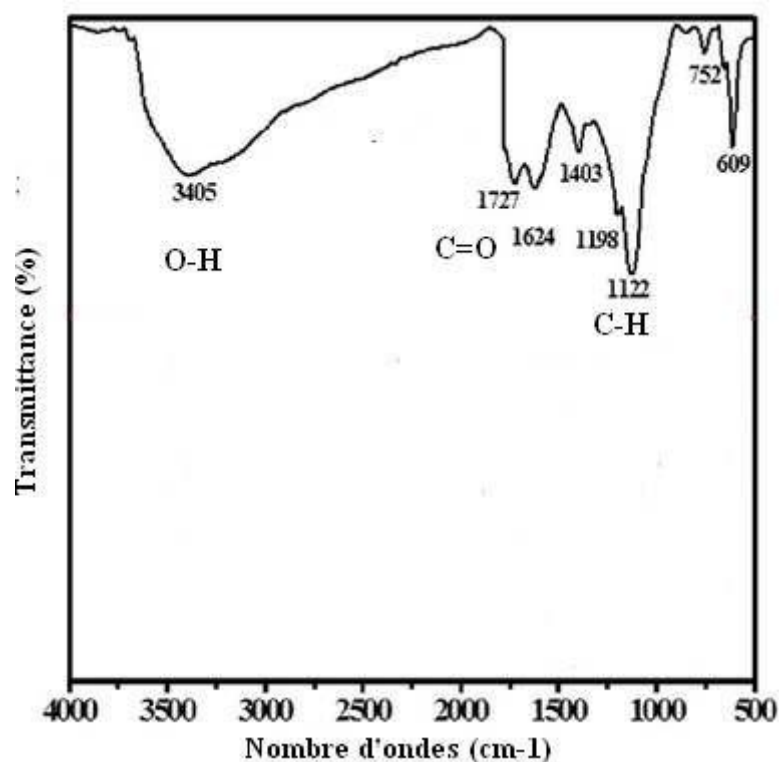


Figure IV.1.2 : Spectre IRTF de l'oxyde de graphène

IV.2. Etude des propriétés mécaniques

IV.2.1. Etude de la traction :

IV.2.1.a-Approche Théorique :

IV.2.1.a.1. Approche au seuil d'écoulement :

Pour rendre compte du déclenchement de plasticité dans les polymères chargés. Jancar et al.⁶⁴ ont développé une approche basée sur la superposition des zones plastiques apparaissant autour de chaque particule. Les auteurs distinguent deux situations :

1- la distance entre particules est en dessous d'un seuil critique et le seuil d'écoulement maximum du matériau atteint 0.33 fois la valeur de celui de la matrice ; il s'agit alors du renforcement théorique maximal déterminé avec les hypothèses retenues par les auteurs ;

2- Il est postulé que pour les fractions volumiques inférieures, le seuil d'écoulement du polymère chargé est proportionnel à la quantité de matière passée dans le domaine plastique. Les calculs conduisent à une équation de la forme :

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = 1 + 0.33. F(C). V_f^2$$

Où σ_{yc} et σ_{ym} sont respectivement les contraintes au seuil d'écoulement de la matrice et du composite, $F(C)$ est fonction de l'étendue de la déformation plastique autour de chaque particule. Son évolution peut être le reflet de la nature (fragile ou ductile) de la matrice utilisée, V_f est la fraction volumique de la charge.

Dans le cas d'une déformation par craquelure, la formation d'une calotte sphérique est observée au pôle de la particule, par démouillage du polymère de la surface inorganique. Il existe donc des conditions (de taille de renfort et d'interactions interfaciales) pour lesquels il est envisager que l'augmentation de contraintes subies par le système chargé se traduit localement par la «**décohésion des particules**» de leur matrice, avant toute autre mécanisme de déformation. Ceci a conduit aux approches de type «**zéro adhésion**» entre le polymère et son renfort.

IV.3. Hypothèse de non adhésion entre la matrice et la charge

Dans l'hypothèse d'une impossibilité de transfert de charges entre la matrice et la particule, toute la déformation sera supportée par la section efficace de la matrice disponible dans le polymère chargé. D'où la relation suivante entre les seuils d'écoulement du composite et de la matrice :

$$\sigma_{yc} = (1 - \Psi). \sigma_{ym}$$

$(1 - \Psi)$: défini comme la section efficace qui supporte la charge. Nicholas et al ⁵⁹ ont proposé pour cette valeur de section efficace $(1 - 1.21.V_f^{2/3})$, pour des particules sphériques idéalement réparties et n'entraînant pas de concentrations de contraintes. L'ambiguïté de cette approche réside dans le fait qu'elle prédit une section efficace volumique inférieure à l'unité, alors que réellement la section efficace est nulle seulement dans le cas d'un matériau contenant exclusivement des renforts. Le seuil d'écoulement est donc confiné dans un domaine délimité par deux « **modèles idéaux** », une borne définie par une adhésion d'interface parfaite et une borne liée à une absence totale d'adhésion entre la matrice et son renfort.

IV.3.1. a. Model développé autour du seuil d'écoulement

Généralement, les modèles présentés délimitent un domaine de variation pour le seuil d'écoulement entre deux bornes dont les niveaux dépendent de la qualité de l'adhésion (nulle ou parfaite). Pukanszky et al.⁶⁰ définissent un paramètre B_y , reflet de l'état d'adhésion entre polymère et charge, et développent ainsi l'équation semi-empirique suivante :

$$\sigma_{yc} = \underbrace{\sigma_{ym} \cdot \frac{1-V_f}{1+2.5.V_f}}_{\text{Réduction de section efficace}} \underbrace{\exp. (B_y \cdot V_f)}_{\text{Interaction}}$$

Avec :

$$B_y = (1 + l \cdot \rho_f \cdot A_f) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}}$$

Où l l'épaisseur de l'interphase, ρ_f la densité de la charge, A_f sa surface spécifique et σ_{yi} la contrainte au seuil d'écoulement de l'interphase. Le paramètre B_y apparaît dans cette équation comme un indicateur relatif de la qualité d'adhésion interfaciale entre polymère

IV.3.1.b. Poursuite de la déformation

Dans la suite des essais à déformation croissante, il est souligné qu'un « durcissement » plastique « consolidation » est observé dans le comportement de certaines matrices organiques sous fort étirage. Ce durcissement résulterait de l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon la direction principale de la déformation. Nicholais et al.⁶¹ ont proposé la relation suivante rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture de la matrice.

$$\epsilon_{rc} = \epsilon_{rm} (1 - 1.101 \cdot V_f^{\frac{1}{3}})$$

Avec la déformation à la rupture de la matrice et FG la déformation à la rupture du composite. La **Figure IV.3.1.b** Compare les comportements des différents matériaux. On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour les mélanges chargés que pour la matrice pure, ce qui peut apparaître comme la manifestation macroscopique de la restriction de la fraction de phase capable de se déformer, du fait de l'introduction de particules rigides dans la matrice.

Le Tableau IV.3.1 englobe les résultats trouvés.

Le graphène est un matériau de renforcement multifonctionnel qui peut améliorer les propriétés physico-chimiques des matrices polymères (mécaniques, thermiques, électriques et de barrière) à faible taux de chargement. Le graphène, comme un renfort, présente plusieurs avantages que les silicates lamellaires et des autres dérivés de carbone (les nanotubes et les nanofibres de carbone). Ces nanofeuillets de carbone peuvent être produits par une variété de techniques en incluant les processus « Top-Down » et « Bottom-Up ». Parmi ces techniques, les approches basées sur l'utilisation du graphite comme matériau initial présentent les voies les plus efficaces pour produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité. Récemment, il a été démontré que l'exfoliation/réduction thermique et l'exfoliation /réduction chimique de l'oxyde de graphite sont les deux méthodes qui sont efficaces à produire des nanofeuillets de graphène en grandes quantités, qui sont souhaitables pour la préparation des nanocomposites polymères de hautes performances.

En comparaison avec les méthodes de mélange en solution et la polymérisation in-situ, la technique de mélange à l'état fondu (extrusion) constitue la voie la plus répandue à l'échelle industrielle pour la préparation des systèmes nano composites polymères. Cette méthode n'est pas encore beaucoup utilisée pour la préparation des nano composites polymères/graphène. Parce que l'utilisation de cette technique présente la difficulté de manipulation des nano feuillettes de graphène pendant le traitement des mélanges. En effet, la faible densité et la grande surface spécifique des nano feuillettes de graphène rend leur incorporation dans des matrices polymère.

Le graphène est le matériau le plus rigide mécaniquement ⁶² ; son incorporation dans une matrice polymère peut donner des améliorations très significatives des propriétés mécaniques de systèmes nano composites ⁶³. Il a été démontré que le graphène a un avantage supérieur comme renfort mécanique en comparaison avec les autres renforts à

base de carbone comme par exemple le noir de carbone, les nanotubes de carbone à simple paroi ou le graphite expansé ⁶⁴. Le graphène ou l'un de ses dérivés a été largement utilisé comme un renfort mécanique pour une variété de matrices polymères, afin de développer de nano composites avec des propriétés très améliorées. En effet, les propriétés mécaniques présentent un intérêt très important dans les applications industrielles, comme dans le domaine de l'automobile ou l'aéronautique.

Très récemment, Kim et al.⁶⁵, Kuila et al.⁶⁶ et Potts et al.⁶⁷ ont publiés trois revues sur le graphène et son utilisation dans les nano composites polymères. Ils ont cité les derniers résultats en termes de propriétés mécaniques ainsi que d'autres propriétés. En effet, les nano composites obtenus avec le graphène ont montré des améliorations significatives du module de Young et de la résistance à la traction à très faible taux de chargement par le graphène ou l'un de ses dérivés ⁶⁸.

Les évolutions observées du comportement en essai de traction en fonction du taux de phase inorganique reflètent sans aucun doute la perte successive du caractère ductile de la phase polymère. L'augmentation des contraintes subies par les systèmes chargés se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice sans manifestation d'une déformation considérable. Des microcavités apparaissent et se réunissent formant des défauts macroscopiques menant ainsi à la rupture du matériau.

Il a été remarqué que le module de Young augmente d'une manière remarquable en comparaison avec la matrice vierge, et la résistance à la traction a été également augmentée de 150 % avec l'addition seulement d'une fraction volumique de 3% du graphène (**Figure IV.4**), cela a été expliqué par la bonne adhésion, les fortes interactions entre le graphène et la matrice polymère et aussi la bonne qualité de dispersion du graphène à l'intérieur de la matrice polymère sont les facteurs nécessaires pour l'amélioration des propriétés mécaniques des nano composites, En contre partie, la mauvaise dispersion du graphène et l'incompatibilité entre les phases peuvent résulter dans un faible transfert de la contrainte à l'interface graphène-polymère, D'autant plus, tandis que le graphène est une nano particule très rigide, son incorporation dans des matrices polymères peut résulter la réduction de l'allongement à la rupture. **Le Tableau IV.4.2** rassemble les résultats du module de Young.

Kim et al. ont montré que le module de Young du PC a été augmenté par 25 % avec l'addition d'une fraction massique de 2,5 % du graphène thermiquement réduit, et pour le

PEN le module a été augmenté de 57 % avec l'addition de 4 % du même type de graphène⁶⁹

Tableau IV.4.1 : Résultats des propriétés mécaniques (contrainte / déformation)

<i>Mélange</i> <i>Propriété</i>	<i>Contrainte à la rupture (MPa)</i>	<i>Déformation à la rupture (MPa)</i>
PP	65	36
PP/OG 1%	66.20	35.2
PP/OG 3%	66.75	34.7
PP/OG5%	67.43	33.94

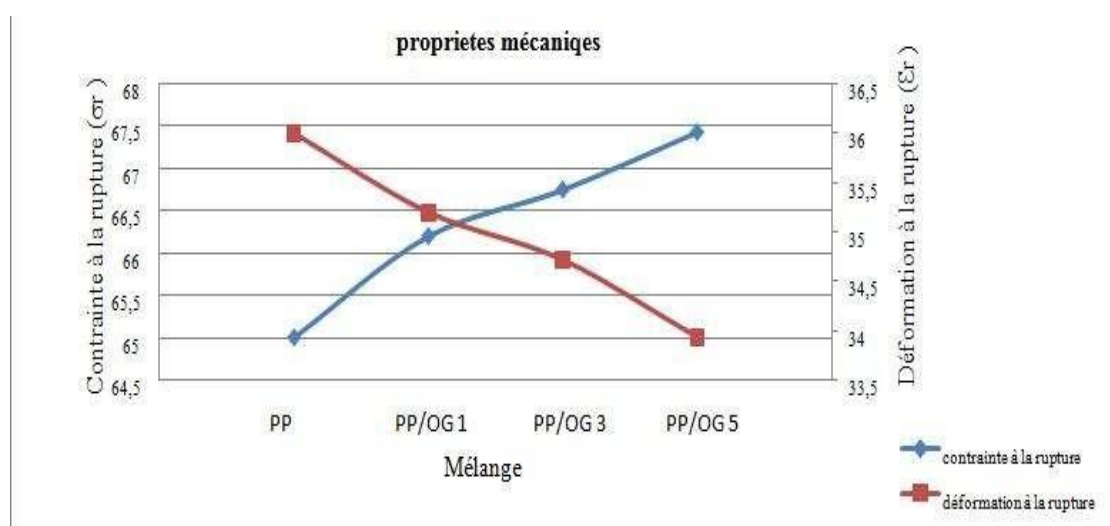


Figure IV.4.1 : Variation de la contrainte et de la déformation des mélanges étudiés

Tableau IV.4.2 : Résultats des propriétés mécaniques (Module de Young)

<i>Mélange</i> <i>Propriété</i>	<i>Module de Young (MPa)</i>
PP	3200
PP/OG1%	3210
PP/OG3%	3285
PP/OG5%	3332

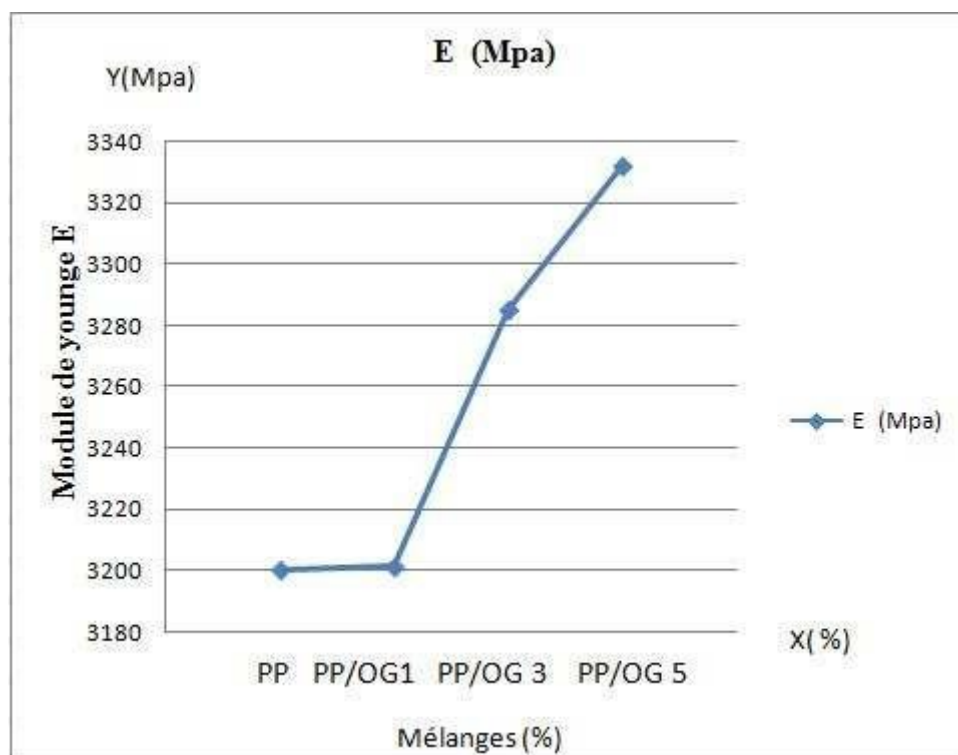


Figure IV.4.2 : Variation du module de Young des mélanges étudiés

IV.5. Résistance aux chocs :

La présence d'oxyde de graphène OG nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite PP/OG, les valeurs de l'énergie d'impact sont inférieures par rapport à celle de la matrice vierge (sans charge). Pour les teneurs massiques supérieures, on observe une diminution de la résistance d'impact surtout avec le taux de 5%. Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance interarticulaire qui reste plus au moins important étant que le taux de charge est faible.

La forte fragilisation des nano composites élaborés à partir de OG test néanmoins attribuée à une forte rigidification de la zone interfaciale. Cette régression pourrait être due à un phénomène de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait la silice forme ça propre phase.

Les **Figure IV.5** et **Tableau IV.5** Résumant les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.

Tableau IV.5 : Résultats de la résistance aux chocs des composites étudiés

Mélange	Résistance aux chocs (KJ/m ²)
PP	6,12
PP/OG 1%	5,99
PP/OG 3%	5,82
PP/OG 5 %	5,11

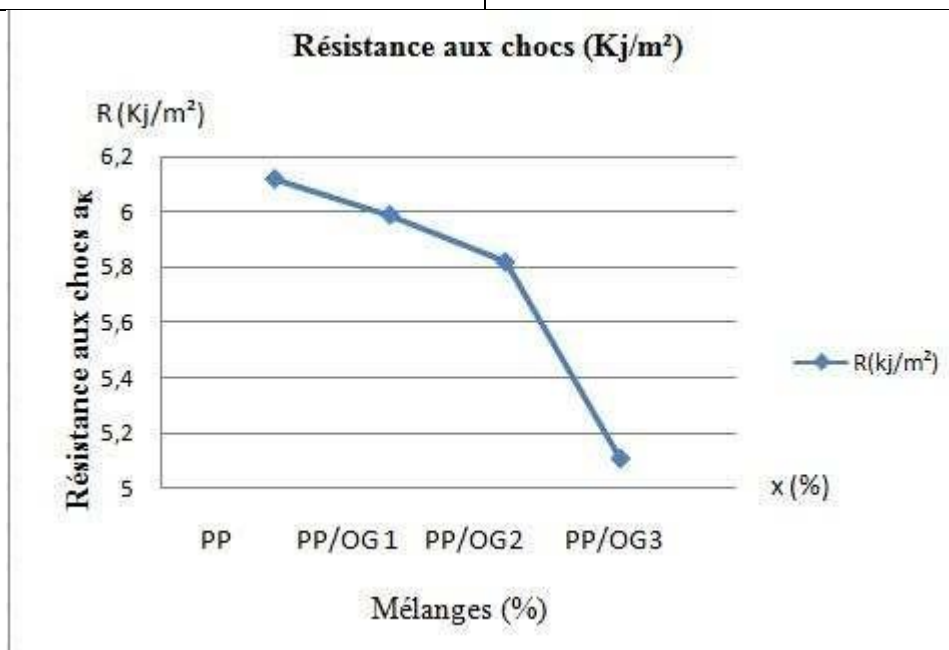


Figure IV.5 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges étudiés

IV.6. Etude des propriétés rhéologiques

IV.6.1. Indice de fluidité (MFI)

Le MFI est une mesure de l'indice de fluidité des polymères fondus et, selon la réduction énergétique de la viscosité, un maximum est observé pour les composites. Un MFI plus élevé (viscosité inférieure) indiquant que les deux homopolymères étaient non-miscibles avec l'un ou l'autre dans le mélange considéré. Cette augmentation énergétique de MFI (réduction de viscosité) a été corrélée avec la présence de la dislocation entre les deux phases non-miscibles en raison de l'interaction réduite et de l'adhérence faible.

Dans la majorité des composites, il a été remarqué une diminution de MFI suite à l'ajoute de l'oxyde de graphène par rapport à la matrice vierge, cette diminution est fonction du taux OG ajoutés c'est à dire un phénomène d'exfoliation a été produit (présence de chaînes de PP entre les nanofeuillets d'oxyde de graphène. Les diminutions observées du MFI avec une quantité croissante en compatibilisant, révèlent l'action de ce dernier.

L'oxyde de graphène réduit la mobilité des chaînes à l'intérieur de la matrice, ce qui provoque une augmentation de la viscosité et par conséquent une diminution de l'indice de fluidité. Plus le taux est élevé plus le MFI est réduit (**Figure IV.6.1** et **Tableau IV.6.1**).

Cai et al ⁷⁰ ont pu remarquer une diminution de l'indice de fluidité dans le système (PP/EPR/ OG).

Tableau IV.6.1 : Résultats de l'indice de fluidité des composites étudiés

Mélange	Indic de fluidité (MFI)
PP	10
PP/OG 1%	9.77
PP/OG 3%	9.52
PP/OG 5%	8.92

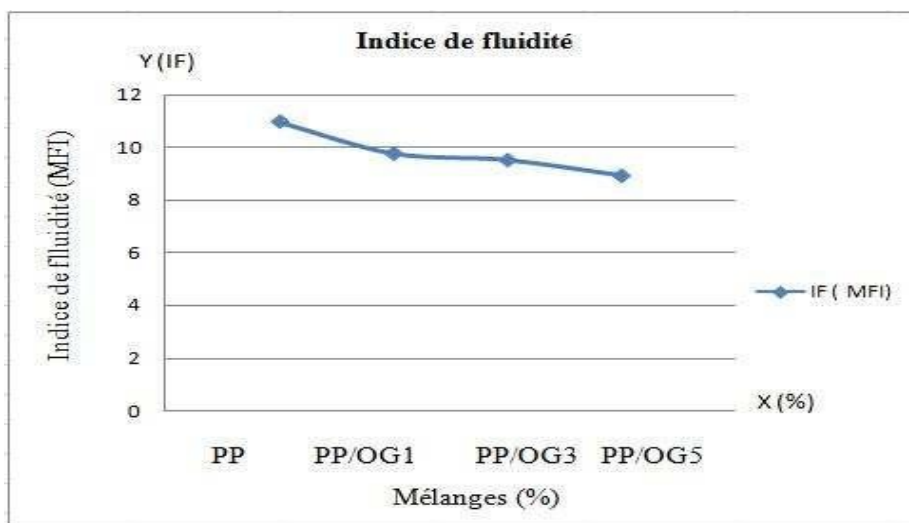


Figure IV.6.1 : Variation de l'indice de fluidité des mélanges étudiés

IV.7. Etude des propriétés morphologiques

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), et de la nature des interfaces.

Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau ⁷¹

En réalité, un certain nombre de paramètres doit être pris en compte tel que le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité qui sont eux-mêmes gouvernés par le temps de malaxage ou de résidence dans l'extrudeuse, de l'intensité du malaxage reliée au gradient de cisaillement, de la composition du mélange (fraction volumique) et de la température.

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces.

Pour les nano composites à base du graphène ou l'un de ses dérivés, les améliorations des propriétés sont fortement corrélées avec l'état de la dispersion des nano feuillets graphitiques et la microstructure nano composite. La caractérisation de la morphologie est importante pour établir des relations structure-propriété pour ces nouveaux matériaux. Le microscope électronique à balayage (MEB) peut fournir des informations importantes sur la qualité de dispersion des nano feuillets de graphène à l'intérieur de la matrice polymère ⁷²⁻⁷³.

Les figures (IV.7) présentent les différentes morphologies, Les images observées mettent en évidence des différences de morphologie selon la composition du système étudié. Il apparaît des micrographes pour les mélanges PP/OG, que le contraste qu'on peut distinguer entre les deux phases. Dans le cas du mélange contenant de l'oxyde de graphène la micrographie montre un fort contraste témoignant de l'existence de zones riches en particules agglomérées. Cette mauvaise dispersion est due à de fortes interactions particule/particule. Les particules tendent donc à se regrouper et à former des agrégats de tailles plus aux moins importantes.

Dans le cas des nano composites chargés par les OG, due à la présence des groupes contenant l'oxygène sur la surface et le bord de chaque nano feuillet d'oxyde de graphène, spécialement le groupe carbonyle (-C=O).

Les images du MEB Figures VI.7 Montrent clairement une très bonne dispersion/distribution de NFOG dans la matrice polymère PP. Quelques petites agglomérations peuvent être observées, cependant à grande fraction massique de 5 %. les films nanocomposites mis en forme présentent une bonne homogénéité à la surface cryofracturée. Les images prises à des grossissements élevés, indique que les nanofeuillets sont isolés l'un de l'autre. Ces observations confirment qu'il y a une bonne adhésion entre les NFOG et le PP.

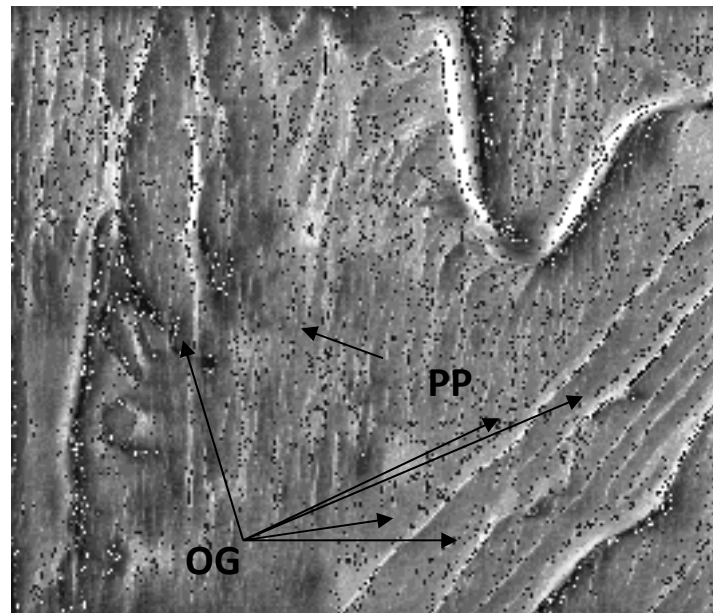


Figure IV. 7.1 : Image MEB du mélange (PP-OG 1%).

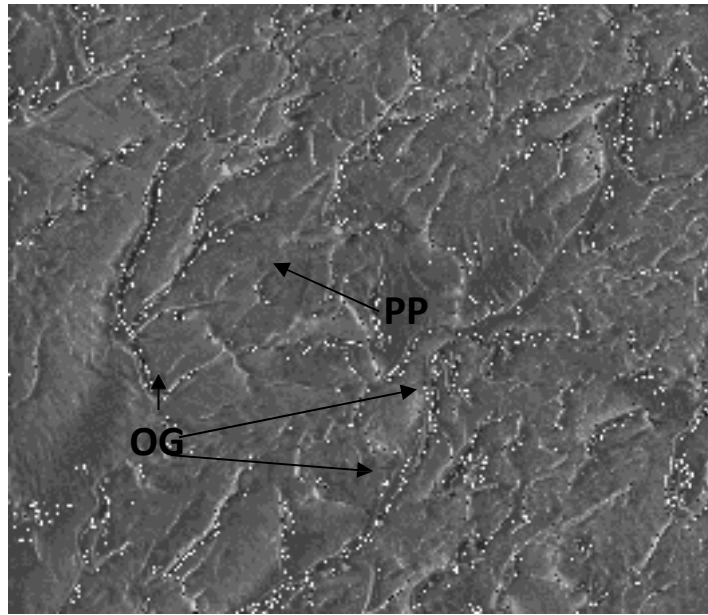


Figure IV.7 .2: Image MEB du mélange (PP-OG 3%).

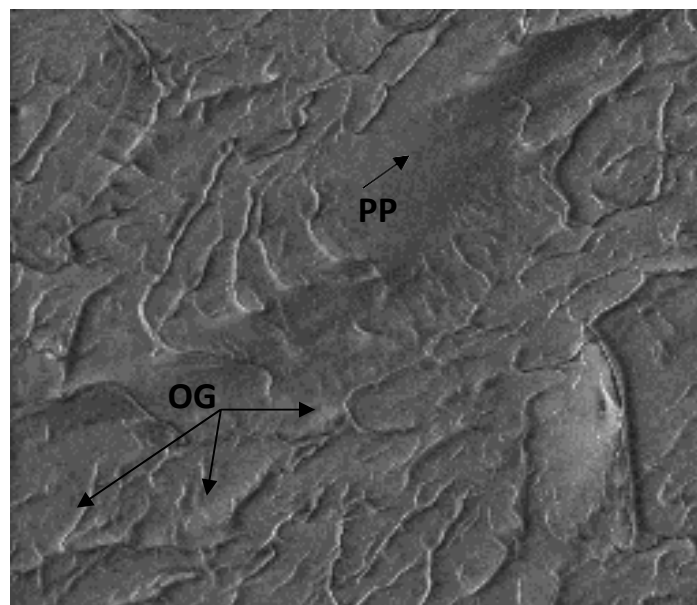


Figure IV.7 .3: Image MEB du mélange (PP-OG 5%).

A decorative red border that resembles a scroll, with rounded corners and a small loop at the top right and bottom left.

*Conclusions
Générales*

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était la production de nouveaux nano composites polymères de hautes performances structurales, thermiques et mécaniques par l'utilisation des nano feuillets de graphène, nano feuillets d'oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés comme nano charges de renforcement ou des agents de nucléation. L'étude a porté, d'une part, sur des échantillons nano composites extrudés à matrices polypropylène (PP) avec des taux d'amidon variant de 1, 3 et 5%.

Les nano feuillets de graphène (NFG) et d'oxyde de graphène (NFOG) ont été obtenus à partir d'oxyde de graphite. Bien que l'oxydation du graphite était essentielle pour l'exfoliation/réduction chimique. Des techniques de caractérisation expérimentales, telles que l'IRTF, la rhéologie et les propriétés mécaniques ont confirmé que les nano feuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène ont été bien formés en large quantité avec une haute qualité structurale.

Globalement, il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion des particules au sein du mélange mais aussi du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase inorganique et la phase polymère surtout avec la matrice compatibilisée. L'étude de la structure par IRTF a permis de mettre en œuvre les différents groupements existant sur l'oxyde de graphène. et sur le polypropylène ce qui confirme la nature des matériaux utilisés dans cette étude.

Les résultats des propriétés mécaniques en traction et la résistance aux chocs ont été étudiés. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion de l'amidon au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale naturelle et la phase organique. L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation d'oxyde de graphène de taille nanométrique sur les propriétés des mélanges sur les propriétés de la région interfaciale avec un gain de rigidité.

L'étude des propriétés morphologiques des mélanges renforcés a montré l'état de dispersion d'oxyde de graphène dans le mélange : des agglomérations ont été détectées sur les faciès de rupture des échantillons étudiés. Cela est due principalement à la haute tension interfaciale de la charge, ce qui favorise le regroupement de cette dernière le long du cliché, donc la morphologie obtenue dans les composites est étroitement liée aux interactions

Conclusion Générale

développées entre les différents constituants du mélange on se rencontre du phénomène d'intercalation.

L'étude des propriétés rhéologique (Indice de fluidité) nous a permis de voir l'augmentation de la viscosité de l'ensemble des composites avec une diminution de l'indice de fluidité surtout avec les composites comptabilisés suite a la bonne dispersion des particules d'oxyde de graphène par une intercalation des chaines du PP sur les nano feuillis d'oxyde de graphène.

A la suite de ce travail, de nombreuses perspectives apparaissent :

Une première perspective concerne le traitement de la charge dans le but de diminuer sa tension interraciale par d'autres traitements.

Il serait intéressant d'utiliser la technique d'analyse par la diffraction des rayons X (**RDX**), Analyse Thermique Gravimétrique (**ATG**) aussi la technique d'image par microscopie électronique à transmission (**MET**) et la résonance magnétique nucléaire (**RMN**) qui restent des outils intéressants pour étudier les nano composites semi-cristallin, en particulier la répartition des phases cristallines au voisinage du renfort.

Références Bibliographiques

- [1] X. Zhao, Q. Zhang and D. Chen, “Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly (Vinyl Alcohol) Composites,” *Macromolecules*, Vol. 43, No. 5, 2010, 2357.
- [2] Kim H, Kobayashi S, AbdurRahim MA, Zhang MJ, Khusainova A, Hillmyer MA et al. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. *52 No 8*, 2012, 1837-1846.
- [3] L.N Dang, Ulla Hippie, Juuso T. Korhonen, Antti J. Soininen, Janne Ruokolainen, Leena-Sisko Johansson, Jae-Do Nam, Hoang Sinh Le, Jukka Seppälä. Enhanced mechanical and electrical properties of polyimide film by graphene sheet via in situ polymerization. *52 No 53,2014*, 5237-5242
- [4] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski et al. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer (2011)* ; vol. 52 : p. 5.
- [5] «Généralités les polymères ». [Enligne]. Disponible sur :
<<http://chimie.sup.pagespersoorange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.htm>> .
(Consulté le 17/04/2021).
- [6] KAL .Naima. , « Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV », Tizi ouzo université mouloud mammer, 2004, 59p.
- [7]-[5] «Généralités les polymères ». [En ligne]. Disponible sur :
<<http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.htm>> .
(Consulté le 17/04/2021).
- [8]- [6] KAL. Naima., «Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV ». Tizi-Ouzou université mouloud mammer, 2014, 59p.
- [9]-[11] « La chimie de polymère ». [Enligne]. Disponible sur :
< <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/4.html#4>>, (Consulté le 17/04/2021).
- [10] : A. Boudet., « Les polymères ». [Enligne]. Disponible sur :
< <https://www.spirit-science.fr/Matiere/polymeres.html> > (Consulté le 07/05/2021).

- [12] Y. Ngonon-Ravache. « Études des polymères sous rayonnements ». [En ligne]. Disponible sur : <<https://www.futura-sciences.com/sciences/personnalites/chimie-yvette-ngonon-ravache-144/>>. (Consulté le 07/05/2021).
- [13] « Classification Des Polymères ». [En ligne]. Disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Classification_d%27un_polym%C3%A8re>. (Consulté le 07/05/2021)
- [14] « Les Thermoplastiques ». [En ligne]. Disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Classification_d%27un_polym%C3%A8re >, (Consulté le 10/05/2021).
- [15] A. Boudet., « Les polymères ». [En ligne]. Disponible sur : <<https://www.spirit-science.fr/Matière/polymeres.html> >, (Consulté le 10/05/2021).
- [16] « les polymères ». [En ligne]. Disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Mati%C3%A8re_plastique > (Consulté le 13/05/2021).
- [17] N. Marie., « polypropylène ». [En ligne]. Disponible sur : <<https://www.futurasciences.com/sciences/definitions/chimie-polypropylene-16673/>> (Consulté le 06/06/2021).
- [18] J. Nkongo Dim., « les polymères ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.memoireonline.com/01/14/8519/m_Les-polymeres-dans-l-industrie9.html> (Consulté le 06/06/2021).
- [19] Guemihi. N., « Synthèse de l'oxyde de graphène réduit et des composites métalliques de graphène à base de Nickel et Cobalt », Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020.
- [20] Abdel. w. Dhahri. , « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de graphène » et de polysaccharides », l'université Lyon1, 2017.
- [21] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun., « Définition ». [En ligne]. Disponible sur : <http://ent2.cloudonline.pro:81/wikipedia_fr_all_mini/A/Nanocomposite> (Consulté le 06/06/2021).
- [22] C. Bendjaouahdou ., « Définition ». [En ligne]. Disponible sur : <<http://thesis.univ-biskra.dz/3429/1/CHAPITRE%20I.pdf>>. (Consulté le 15/06/2021).
- [23] Chaoui. S., « Élaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère approche expérimentale », université sétif, 2018.
- [24] AYACHI. H., Ouadah., « Influence du taux de charge sur un nanocomposite Polystyrène/Argile » Université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2017.
- [25] Chaoui. S., « Élaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère approche expérimentale », université sétif, 2018.
- [26] A. Illaïk., « SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES POLYMÈRES /

- HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL) » Université Blaise Pascal, 2008.
- [27] Chaoui. S, « Élaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère approche expérimentale », université sétif, 2018.
- [28] IMZI .S, ZIANE. S., « Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS) », Université A. Mira – Bejaia ,2018.
- [28] IMZI .S, ZIANE. S., « Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS) », Université A. Mira – Bejaia ,2018.
- [29] H. BARÈS., « Fonctionnalisation Chimique Du Graphène Vers Des Matériau Bidimensionnels Photo-Actifs Pour La Reconnaissance Et L'électronique Moléculaire », Université De Bordeaux, 2015.
- [30] OUAZAR. R, LAHOUM .S., « Le graphène et ses applications en électronique », Université Mouloud Mammeri Detizi-Ouzou, 2018.
- [31] BAGHDADI .F., « Etude de graphène et de GrFET », Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou ,2016.
- [32] IMZI S. ZIANE. S., « Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS) », Université A. MIRA – BEJAIA ,2017.
- [33] M. Mohan Gokhal et R. Ravindrasomani, « Fullerènes : chemistry and its application », université de Mumbai-India, 2015.
- [34] H. BARÈS., « fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique », Université de BORDEAUX, 2015.
- [35] M. Nguyen., « Fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène », Université de Montréal ,2016.
- [36] O. Duigou., « Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale », Université Paris-Saclay ,2015.
- [37] P. TRINSOUTROT., « Synthèse de graphène par CVD catalytique sur cuivre et nickel », L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2014.
- [38] « Les Propriétés exceptionnelles du graphène ». [Enligne] .Disponible sur : < <http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Graphene/proprietes.html>>. (Consulté le 25/05/2021).
- [39] R. Pralus, P. Charlier « Graphene Fabrication Et Proprietes », Université E De Nice Sophia-Antipolis, 2015.
- [40] « Ce Matériau Possède Aussi Le Record De Conduction Thermique » [Enligne] .Disponible sur : < <http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Graphene/proprietes.html>>. (Consulté le 25/05/2021).
- [41] « propriétés ». [Enligne] .Disponible sur : <<http://www.nanowork.com/what Is graphene.php>>, (Consulté le 25/05/2021).

- [42] « propriétés ». [Enligne]. Disponible sur :
<<http://www.graphene-info.com/graphène-application>>. (Consulté le 01/06/2021).
- [43] Zak. BOUSSABOUN. , « Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques ». Université Du QUÉBEC ,2016.
- [44] Boudra N, H. Hakim., « Synthèse et caractérisation de l'oxyde du graphène », Université A. MIRA, Béjaia, 2018.
- [45] M B. Nour-Edinne, H. Hakim., « Synthèse et caractérisation de l'oxyde du graphène », université A. MIRA, Béjaia, 2018.
- [46] Baghdadi. F., « Etude de graphène et de GrFET », Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.
- [47] D. Oliver., « développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyse morphologique et structurale », university Paris-Saclay, 2015.
- [48] Dhahri. A., « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de graphène et de polysaccharides », université de Lyon, 2017.
- [49] « Synthèse Par La Réduction D'oxyde De Graphène ». [Enligne]. Disponible sur :
<<http://www.nanowork.com/what is graphene.php> >. (Consulté le 02/6/2021).
- [50] « Synthèse Par La Réduction D'oxyde De Graphène ». [Enligne]. Disponible sur :
<<http://www.nanowork.com/what is graphene.php> >. (Consulté le 02/6/2021).
- [51] J. Sanes, Cristian Sánchez, R. Pamies, M-Dolores. Avilés, and M-Dolores. Bermudez. , « Extrusion of Polymer Nanocomposites with Graphene and Graphene Derivative Nanofillers: An Overview of Recent Developments », Vol13 (3); 2020.
- [52] E. Jaafar « M. Kashif « b S.K Sahari « Z. Ngaini., « Study on Morphological, Optical and Electrical Properties of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) », Vol 917, 2018.
- [53] GUEMIHI. N., « Synthèse de l'oxyde de graphène réduit et des composites métalliques de graphène à base de Nickel et Cobalt », Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020.
- [54] « Domaines D'application Du Graphène et l'oxyde de graphène ». [Enligne]. Disponible Sur: <<https://www.bronkhorst.com/fr-fr/blog/comment-produire-du-graphene-a-grande-echelle/>>. (Consulté le 02/5/2021).
- [55] S. Chergui. « Fabrication et bio fonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux » université du Québec à Montréal, 2018.
- [56] Guezout .Z. « Nanocomposites PP/EPR/ Oxyde de graphène : effets de la synthèse par voie chimique et de la fonctionnalisation sur les propriétés physico-chimiques », Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2018.

- [57] Jancar J., Diabselmo A., Dibenetto A., Kucera J. « Failure mechanics in elastomer Loughheed polypropylene». *Polymer*, 1993, 34, 1684-1694.
- [58] Nicholais.L, Narkis.M. , « Characterization of polymer-layered silicate (Clay) Nanocomposites by transmission electron microscopy and X-Ray diffraction: a comparative study». *Polym. Eng. Sci.* 1971, 11, 194-198 in : REYNAUD E., « Etude des relations structure propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques». Thèse matériaux : Villeurbanne, 2000.
- [59] Pukanszky B., Fekete B, «Particle break-up and coalescence in heterogeneous PP/EPDM blends: effect of particle size on some mechanical properties». *Plastics, Rubber and composites processing and applications*, 1991, 15, 31-38.
- [60] Nicholais.L, Narkis. M., « Characterization of polymer-layered silicate (clay) Nanocomposites by transmission electron microscopy and X-Ray diffraction : a comparative study». *Polym. Eng. Sci.* 1971, 11, 194-198 in : REYNAUD E., « Etude des relations structure-propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques». Thèse matériaux : Villeurbanne, 2000.
- [61] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science* (2008) ; vol. 321 : p. 385.
- [62] H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko. *Macromolecules* (2010) ; vol. 43 : p. 6515.
- [63] R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, D. Adamson et al. U.S. Patent (2007) N° 0092432.
- [64] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim et al. *Polymer* (2011); vol. 52 : p. 1837.
- [65]T. Kuila, S. Bose, P. Khanra et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2011); vol. 42: p. 1856.
- [66] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski et al. *Polymer* (2011); vol. 52 : p. 5.
- [67] M. Fang, K. Wang, H. Lu et al. *J. Mater. Chem.* (2009); vol. 19 : p. 7098.
- [68] H. Kim, C. W. Macosko. *Polymer* (2009); vol. 50 : p. 3797.
- [69] D. Cai, M. Song. *Nanotechnology* (2009); vol. 20 : p. 315708/1.
- [70] SUNDARARAJ U., MACOSKO C., «Morphology development in polymer blends». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1992, 1814-1823,181.
- [71] H. B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan et al. *Polymer* (2010); vol. 5: p. 1191.
- [72] H. C. Schniepp, K. N. Kudin, J.-L. Li et al. *ACS Nano* (2008); vol. 2 : p. 2577.

ATTESTATION DE STAGE

Cette attestation est délivrée à :

Mlle SAIAD Sara

Je soussigne : **HARCHE Kamel.**

Agissant en qualité de : **Gérant.**

Société : **SARL HARSEF INDUSTRIELLE.**

Certifie que Mlle : **SAIAD Sara**

A effectué un stage pratique au sein de notre société du : **31/05/2021** au **14/06/2021**

Thème du Stage : **Réalisation de tests de traction et rhéologique « Indice de Fluidité »**

El Eulma le : **13/06/2021**



ATTESTATION DE STAGE

Cette attestation est délivrée à:

Mlle DJAARIRI Kahina

Je soussigné : **HARCHE Kamel,**

Agissant en qualité de : **Gérant,**

Société : **SARL HARSEF INDUSTRIELLE.**

Certifie que Mlle : **DJAARIRI Kahina**

A effectué un stage pratique au sein de notre société du : **31/05/2021 au 14/06/2021**

Thème du Stage : **Réalisation de tests de traction et rhéologique « Indice de Fluidité »**

El Eulma le : **13/06/2021**

Le Gérant **HARCHE KAMEL**
[Signature]

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation de particules rigides d'oxyde de graphène sur les propriétés mécaniques, spectroscopiques et morphologiques de cette classe. L'analyse spectroscopique IRTF nous a permis de confirmer les différents groupements présents sur la surface de nos matériaux. L'étude des propriétés mécaniques a révélé, une augmentation de la contrainte et du module de Young tandis que la déformation et la résistance aux chocs ont été diminuées suite à l'effet qu'apportent les particules d'oxyde de graphène au sein du mélange. L'étude de la rhéologie par le calcul de l'indice de fluidité a montré que la viscosité augmente en fonction de l'incorporation d'oxyde de graphène. L'étude des propriétés morphologiques ont montrés l'état de dispersion de l'amidon au sein des mélanges, la dispersion est grossière avec présence d'agglomérats de taille différentes suite aux interactions charge-charge et charge-polymère.

Mots clés : Polypropylène, composite, oxyde de graphène, indice de fluidité.

Abstract:

The aim of this work is to study the effect of the incorporation of rigid particles of graphene oxide on the mechanical, spectroscopic and morphological properties of this class. The IRTF spectroscopic analysis allowed us to confirm the different groups present on the surface of our materials. The study of the mechanical properties revealed an increase in stress and Young's modulus while deformation and impact resistance were reduced as a result of the effect of graphene oxide particles in the mixture. The study of rheology by calculating the melt index has shown that the viscosity increases as a function of the incorporation of graphene oxide. The study of the morphological properties showed the state of dispersion of the starch within the mixtures, the dispersion is coarse with the presence of agglomerates of different size following the charge-charge and charge-polymer interactions

Key words: Polypropylene, graphene oxide, composite, melt flow indexer

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير دمج الجسيمات الصلبة لأوكسيد الغرافين على الخصائص الميكانيكية والطيفية والمورفولوجية لهذه الفئة سمح لنا التحليل الطيفي ل (إرف ت) ، بتأكيد المجموعات المختلفة الموجودة على موادنا . كشفت دراسة الخواص الميكانيكية عن زيادة الضغط ، و معامل يونغ بينما انخفضت مقاومة التشوه والصدمات نتيجة لتأثير جزيئات أكسيد الغرافين في الخليط . أظهرت دراسة الخصائص والمورفولوجية حالة تشتت النشاء داخل الخليط ، حيثي يكون التشتت خشنا مع وجود تكتلات ذات أحجام مختلفة بعد تفاعلات الشحنة و الشحنة والبوليمر .

الكلمات المفتاحية : البولي بروبيلين ، المركب ، أكسيد الغرافين ، مؤشر الذوبان