

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-

**THESE**

*Présentée à*

**LA FACULTE DE TECHNOLOGIE**

*Département de Génie des Procédés*

*Pour l'obtention du titre de*

*Docteur en Sciences*

**Option: Génie Chimique**

Par

**BOUDJEMAA SOUFIANE**

**THEME**

**Etude et Caractérisation de Nanocomposites  
Poly(méthylméthacrylate)/Montmorillonite Organomodifiée  
(PMMA/ MMT-HTACI) Préparés par Polymérisation In Situ**

**Soutenue le : 23 / Mai / 2017**

**Devant le jury**

<b>Président</b>	<b>: Pr. D. BENACHOUR</b>	<b>Université Ferhat ABBAS, Sétif 1</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>: Feu Pr. B. DJELLOULI</b>	<b>Université Ferhat ABBAS, Sétif 1</b>
<b>Co/Rapporteur</b>	<b>: Pr. S. NACEF</b>	<b>Université Ferhat ABBAS, Sétif 1</b>
<b>Examineurs</b>	<b>: Pr. N. HADDAOUI</b>	<b>Université Ferhat ABBAS, Sétif 1</b>
	<b>Pr. N. CHELALI</b>	<b>Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, BBA</b>
	<b>Pr. A. MARROUCHE</b>	<b>Université Mohamed BOUDIAF, M'Sila</b>
	<b>Pr. D. OUALI</b>	<b>Université Mohamed BOUDIAF, M'Sila</b>

"Ceux qui savent et ceux qui ne savent pas, sont-ils égaux ?

Seuls réfléchissent ceux qui se remémorent,

ceux doués d'esprit"

[Sourate 39 - Verset 8/9 ]

« Cherchez la connaissance du berceau

jusqu'à la tombe »

Le Prophète Mohammed "صلى الله عليه و سلم"

## اعتراف وتقدير وترحم

وبعد الحمد لله، رحم الله مؤظري الأستاذ الدكتور جلولي ابراهيم وأسكنه  
فسيح جناته، ومكن لأعماله وعطائه وتضحياته لتبقى قدوة ملهمة لكل الأجيال  
ومصباحا وهاجا يرشدها إلى طريق المواطنة الصادقة ودروب التضحية والالتزام،  
فلولا مثابرتة ودعمه المستمر ماتم هذا العمل. راجيا للفقيد الرحمة والغفران وجنة  
الرضوان ولذويه الصبر والسلوان وإنا لله وإنا إليه راجعون.

*Rahima Allah mon encadreur : feu Pr BRAHIME  
DJELLOULI, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail  
en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses  
orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma  
profonde gratitude.*

## Remerciements

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent.

Je remercie profondément mon encadreur : feu **Pr. B. DJELLOULI** (Rahimaho Allah), pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie, **Pr N. SACI** pour m'avoir accepté de diriger ce travail, Ses précieux conseils et son optimisme constant m'ont guidé pendant ces deux années.

J'adresse mes sincères remerciements **Pr. D. BENACHOUR** qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements **Pr. N. CHELALI, Pr. A. MARROUCHE, Pr. N. HADDAOUI et Pr. D. OUALI** d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Une grand merci, au **Pr. M MEJATY** et Directeur du Laboratoire de Matériaux Avancé et Phénomènes Quantique(LMAPQ) (Université Tunis El Manar) pour son accueil, sa disponibilité et pour les caractérisations pendant mes divers stage au laboratoire. Je tiens à remercier infiniment ainsi toute l'équipe du laboratoire(LMAPQ).

Un grand merci aussi au **Pr. S. RAMDHAN** pour son accueil, sa disponibilité et pour les caractérisations pendant mon séjour à Tunisie Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie Technopole Borj Cédria (**CRTE**n). Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de **CRTE**n.

Je tiens à remercier infiniment l'ensemble du personnel de : Laboratoire de recherche et de contrôle de qualité de l'**ENIP** de Skikda, laboratoire de l'unité calandrage de Sétif (**ENPC**), laboratoire de génie des procédés, Université de M'sila, laboratoire de recherche de sonatrach, Boumerdèche (**CRD**).

Je tiens à remercier infiniment l'ensemble du personnel du laboratoire de Génie des Procédés Chimiques, Université Ferhat Abbas, Sétif-1(**LGPC**).

Je remercie et reste reconnaissante à toutes les personnes qui m'ont facilité la tâche pour la réalisation et l'accomplissement de cette thèse.

# Sommaire

<b>Liste des figures</b> .....	I
<b>Liste des tableaux</b> .....	V
<b>Liste des acronymes</b> .....	VI
<b>Introduction générale</b> .....	1

## Chapitre I : Les phyllosilicates

<b>I. 1. Structure cristalline des phyllosilicates</b> :.....	3
<b>I. 2. Classification des phyllosilicates</b> .....	4
<b>I. 3. La montmorillonite</b> .....	6
I. 3.1. Structures de la montmorillonite.....	6
I. 3. 1. 1. Le feuillet élémentaire.....	8
I. 3. 1. 2. La particule primaire.....	9
I. 3. 1. 3. L'agrégat.....	9
I. 3. 2. Organisation des espaces poreux.....	9
I. 3. 3. Composition chimique de quelques Montmorillonite.....	10
I. 3. 4. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	11
I. 3. 4. 1. Charges électriques de surface.....	11
I. 3. 4. 1. 1. Charge permanente du feuillet.....	11
I. 3. 4. 1. 2. Charge de bordure de feuillet.....	12
I. 3. 4. 2. La capacité d'échange cationique.....	12
I. 3. 4. 3. La surface spécifique.....	13
I. 3. 5. Gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux.....	15
I. 3. 5. 1. Le gonflement cristallin.....	15
I. 3. 5. 2. Le gonflement osmotique (Gonflement macroscopique).....	16
<b>I.4. Méthodes de modification des phyllosilicates</b> .....	16
I. 4. 1. L'échange cationique.....	16
I.4.1.1. Influence de la structure hôte.....	17
I.4.1.2. Influence du type de cation compensateur.....	18
I.4.1.3. Influence du type d'ion alkylammonium.....	18
I.4.1.4. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets.....	29
I. 4. 2. Greffage d'organosilanes.....	20
I.4.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères.....	21

I.4.4. Utilisation de copolymères à blocs.....	22
I. 4. 5. Mode d'association des feuillets en milieu aqueux.....	21
I.4.6. La rhéologie des suspensions aqueuses de montmorillonite.....	23
I.4.7. Interactions entre les feuillets en milieu aqueux.....	23
<b>I. 5. Caractérisations physico-chimiques des montmorillonites.....</b>	<b>26</b>
I. 5. 1. Analyse thermogravimétrique.....	26
I. 5. 2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	27
I. 5. 3. Diffraction des rayons X.....	28
<b>I. 6. Conclusion.....</b>	<b>29</b>

## **Chapitre II : Les nanocomposites à base d'argile**

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>30</b>
<b>II.2. Intérêt des nanocomposites à matrice polymère et charge lamellaire.....</b>	<b>30</b>
<b>II.3. Mise en œuvre de nanocomposites.....</b>	<b>31</b>
II.3.1. Morphologie des nanocomposites.....	31
II.3.2. Influence de la modification de surface des phyllosilicates sur les interactions physico-chimiques.....	34
II.3.3. Les méthodes de préparation des nanocomposites polymère /montmorillonite.....	35
II.3.3.1. L'intercalation de chaînes polymère à l'état fondu.....	35
II.3.3.2. L'intercalation directe par polymérisation in-situ.....	40
II.3.3.3. Intercalation par adsorption de polymère ou pré-polymère en solution.....	42
II.3.4. Influence de la charge sur la structure du polymère au cours de la mise en œuvre.....	44
II.3.4.1. Influence de la charge sur la microstructure cristalline des matrices.....	44
II.3.4.2. Influence sur la température de transition vitreuse.....	45
II.3.4.3. Influence de la masse moléculaire sur l'exfoliation.....	46
II.3.4.4. Effet catalytique.....	47
II.3.5. Comportement rhéologique des nanocomposites.....	47
<b>II.4. Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites.....</b>	<b>48</b>
II.4.1. Les propriétés mécaniques.....	49
II.4.2. Propriétés thermiques.....	51
II. 4. 2. 1. La Stabilité thermique.....	52
II. 4. 2. 2. Propriétés de retard au feu.....	53
II. 4. 3. Propriétés barrières.....	55
<b>II. 5. Conclusion.....</b>	<b>58</b>

## Chapitre III: Partie expérimentale

<b>III.1. Introduction</b> .....	59
<b>III.2. Matières premières</b> .....	59
III.2.1. L'argile.....	59
III.2.2. Méthyle Méthacrylate (MMA).....	59
III.2.3. Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACI).....	60
<b>III.3. Produits chimiques utilisés</b> .....	60
<b>III.4. Purification de l'argile</b> .....	62
III.4.1. Sédimentation.....	62
III.4.2. Traitement chimique.....	63
III.4.2.1. Lavage par HCl.....	63
III.4.2.2. Lavage par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pour l'élimination des matières organiques.....	63
<b>III.5. Préparation de la Montmorillonite Sodique (MMT-Na)</b> .....	63
<b>III.6. Préparation de la montmorillonite organomodifiée (MMT-HTACI)</b> .....	64
II.6.1) 1 CEC de concentration.....	64
II.6.2) 2 CEC de concentration.....	65
<b>III.7. Préparation du PMMA/MMT-HTACI nanocomposite par polymérisation in situ</b> .....	65
<b>III.8. Méthodes de caractérisation</b> .....	66
III.8.1. Caractérisation de la Montmorillonite naturelle.....	66
III.8.1.1. Détermination de la perte au feu (PAF).....	66
III.8.1.2. Taux d'humidité.....	66
III.8.1.3. Densité de bentonite naturelle.....	66
III.8.1.4. Mesure du pH.....	66
III.8.1.5. Granulométrie.....	66
III.8.1.6. Indice de gonflement (IG).....	67
III.8.1.7. Colloïdalité.....	67
III.8.2. Détermination de la capacité d'échange cationique(C.E.C).....	67
III.8.3. Fluorescence X.....	68
III.8.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
III.8.5. La diffraction des rayons X (DRX).....	69
III.8.6. Spectroscopie IRTF.....	70
III.8.7. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	71

III.8.8. Analyse thermique.....	72
III.8.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	72
III.8.8.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	72
III.8.8.3. Détermination de l'indice de fluidité (Melt Flow Index, MFI).....	75
III.8.8.4. Test d'inflammabilité.....	76
III.8.9. Tests mécaniques de traction.....	76
III.8.10. Tests Rhéologiques (DMA).....	79
<b>III.9. Conclusion.....</b>	<b>81</b>

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

<b>IV.1.Introduction.....</b>	<b>82</b>
<b>IV.2. Caractérisation de la Montmorillonite brute.....</b>	<b>82</b>
IV.2.1. Propriétés physiques.....	82
IV.2.2. Analyse granulométrique.....	83
IV.2.3. Détermination de la capacité d'échange cationique des argiles (CEC).....	84
IV.2.4. Analyse chimique.....	85
IV.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
<b>IV.3. Caractérisation de la montmorillonite sodique (MMT-Na).....</b>	<b>87</b>
IV.3.1. Spectroscopie IR.....	87
IV.3.2. Diffraction des RX.....	88
IV.3.3. Analyse thermique.....	90
IV.3.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	90
IV.3.3.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	91
<b>IV.4.Caractérisation de la montmorillonite organomodifiée (OMMT).....</b>	<b>92</b>
IV.4.1. OMMT avec 1CEC de concentration.....	93
IV.4.1.1. Spectroscopie IR.....	93
IV.4.1.2. Diffraction des RX.....	94
IV.4.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	96
IV.4.1.4. Analyse calorimétrique (D.S.C).....	97
IV.4.2. OMMT avec 2 CEC de concentration.....	97
<b>IV.5.Caractérisation des nanocomposites PMMA/ montmorillonite modifiée (PMMA/OMMT).....</b>	<b>99</b>
IV.5.1. Caractérisation morphologique (structurale).....	99
IV.5.1.1 Diffraction de rayons X (DRX).....	99

IV.5.1.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	101
IV.5.2. Analyse thermique.....	102
IV.5.2.1. Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG).....	102
IV.5.2.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	104
IV. 5.2.3. Indice de fluidité.....	106
IV. 5.2.4. Résistance au feu.....	106
<b>IV.6. Propriétés rhéologiques.....</b>	<b>107</b>
<b>IV.7. Propriétés mécaniques.....</b>	<b>112</b>
IV.7.1. Module d'élasticité et contrainte à la rupture.....	112
IV.7.2. Déformation à la rupture.....	114
<b>IV.8. Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>116</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>118</b>
.	

## Liste des figures

**Figure I.1.** Structure cristallographique d'un phyllosilicate

**Figure I.2.** a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite

**Figure I.3.** Structure Multi-échelle de la montmorillonite

**Figure I.4.** Les différents types d'espaces poreux

**Figure I.5.** Représentation de la structure lamellaire de la montmorillonite avec les cations hydratés interlamellaires

**Figure I.6.** Formule chimique du bleu de méthylène.

**Figure I.7.** Surface interne et externe des particules argileuses (Smectite)

**Figure I.8.** Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau

**Figure I.9.** Processus d'échange cationique entre les ions d'alkylammonium et les cations intercalés entre les lamelles (feuillets) de l'argile

**Figure I.10.** Représentation schématique des arrangements des ions alkyls dans une galerie interfoliaire : (a) monocouches, (b) bicouches, (c) pseudotrimoléculaires, (d) paraffiniques.

**Figure I.11.** Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la montmorillonite pour (a) de courtes chaînes, (b) des chaînes de longueur intermédiaire, (c) de longues chaînes. Les cercles vides ( $\circ$ ) représentent les segments  $\text{CH}_2$ ; les cercles pleins ( $\bullet$ ) les têtes cationique

**Figure I.12.** Hydrolyse d'organosilanes (a) et le group silanol réagi avec les groupements hydroxyle de l'argile (b)

**Figure I.13.** Représentation schématique des modes d'association supposés des feuillets de montmorillonite en suspension

**Figure I.14.** Représentation pour une suspension aqueuse de montmorillonites des comportements rhéologiques et de leurs équations correspondantes

**Figure I.15.** Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la particule à la solution, d'après Israelachvili

**Figure I.16.** Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculée (B) et coagulée (C)

**Figure I.17.** Analyse thermogravimétrique sous Argon de a) WYOMING (montmorillonite sodique), b) OPTIGEL EXO255 (sodique activée) et c) BENTONIL FVO (calciqie naturelle)

**Figure I.18.** Spectre IR-FT de la montmorillonite

**Figure I.19.** Spectre DRX de l'argile de WYOMING (montmorillonite sodique)

**Figure II.1.** Schématisation des différentes structures possibles des nanocomposites polymère/argile

**Figure II.2.** Illustration des différents états de la dispersion des argiles dans les polymères avec des résultats DRX et TEM : a) Composite conventionnel, b) Nanocomposite intercalé, c) Nanocomposite exfolié

**Figure II.3.** Représentation schématique des états de dispersion dans les nanocomposites (A): Microcomposite, (B): Intercalée, (C): Exfoliée Ordonnée, (D): Exfoliée Désordonnée

**Figure II.4.** Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

**Figure II.5.** Processus présentant les différentes étapes de l'intercalation de chaînes polymère à l'état fondu.

**Figure II.6.** Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un polystyrène (PS) dans une argile (F18, fluorohectroite modifiée par l'octadecyl-ammonium) recuite à 160°C dans le vide d'après Vaia et al.

**Figure II.7.** Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent compatibilisant d'après Usuki et al [73,74].

**Figure II.8.** Principe de l'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu (a) d'après Dennis et al. [75], (b) d'après Fornes et al. [76].

**Figure II.9.** Schéma représentant la technique de polymérisation in situ

**Figure II.10.** Processus présentant les différentes étapes de la polymérisation in-situ.

**Figure II.11.** Illustration schématique du processus d'exfoliation dans le cas de la polymérisation *in situ* du monomère styrène en présence de feuillets d'argile: (a) Argile modifiée, (b) Etat intercalé par le monomère styrène et (c) Différentes forces agissantes sur un tactoïde de deux feuillets.

**Figure II.12.** Organigramme représentant la technique en Solution pour la préparation d'un nanocomposite

**Figure II.13.** L'intercalation du polymère en solution. Les points noirs représentent les molécules de solvant

**Figure II.14.** Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et de nanocomposites contenant 1%(b), 3 % (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile, d'après Liu et al. [86].

**Figure II.15.** Thermogrammes obtenus en calorimétrie différentielle à balayage sur un polystyrène (PS) non chargé, un mélange physique du même PS avec un silicate lamellaire (PS/OLS) et du même mélange après le traitement thermique à 165°C (PS/OLS 165°C), d'après Vaia et al. [40].

**Figure II.16 :** Evolution du module d'élastique  $G'$  en fonction de la fréquence d'oscillation à 170 °C pour le poly (acide lactique) (PLA) et différents nanocomposites (PLA) [89].

**Figure II.17 :** Modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) pour de nanocomposites à matrice nylon-6 chargés en argile à 2 et 5 % en masse [90].

**Figure II.18.** Effet du nombre de feuillets par tactoïde sur: (a) le module dans la direction parallèle aux feuillets (b) le facteur de forme du tactoïde

**Figure II.19.** Comparaison des valeurs expérimentales des modules d'Young d'EVA nanocomposites en fonction des fractions volumiques de nanocharges avec celles prédites par le modèle de Guth pour différents facteurs de formes

**Figure II.20.** Propriétés mécaniques de nanocomposites polyamide 6/argile organophile en traction uniaxiale

**Figure II.21.** Stabilité thermique de nanocomposites à matrice PS

**Figure II.22.** Taux de chaleur libérée (Heat Release Rate : HRR) d'une matrice PA6 pure et d'un nanocomposite à 2, 5% d'argile modifiée (OMMT)

**Figure II.23.** Evolution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps en fonction du taux de nanocharges, sous un flux thermique de 35 kW/m<sup>2</sup>, (●) PP nanocomposite de morphologie intercalée avec 2 % de nanocharges, (○) PP nanocomposite de morphologie intercalée avec 4 % de nanocharges, (□) matrice PP de référence

**Figure II.24.** Evolution de la perméabilité à la vapeur d'eau d'un polyimide en fonction du taux de charges, d'après Yano et al

**Figure II.25.** Représentation schématique de la tortuosité dans le cas d'un nanocomposite avec des plaquettes d'argile ayant un facteur de forme important

**Figure II.26.** Représentation schématique de l'augmentation du chemin de diffusion d'un gaz par l'incorporation de nanocharges dans une matrice

**Figure II.27.** Effet de la longueur des particules et de la fraction volumique de particules sur la perméabilité relative dans un nanocomposite

**Figure III.1.** Représentation schématique de polymérisation in situ du Nanocomposites PMMA/MMT-HTACI

**Figure III.2.** Schéma représentant le principe de la DRX

**Figure III.3.** Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC

**Figure III.4.** Représentation schématique d'un pic de fusion mesuré par DSC

**Figure III.5.** Éprouvette de traction

**Figure III.6.** Courbe charge-déformation pour un polymère thermoplastique ductile

**Figure III.7.** Schéma de la géométrie plaque-plaque

**Figure IV.1.** Courbe granulométrique de la bentonite brute

**Figure IV.2.** Image MEB des particules de la montmorillonite brute

**Figure IV.3.** Image MEB des particules de la montmorillonite sodique

**Figure IV.4.** Spectre IR des montmorillonites sodée et purifiée (MMT-Na)

**Figure IV.5.** Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques

**Figure IV.6.** Diffractogramme RX de la montmorillonite sodique (MMT-Na)

**Figure IV.7.** Courbe ATG sous azote de la MMT-Na: **(a)** Perte de masse en %, **(b)** première dérivée

**Figure IV.8.** Courbe DSC sous azote de la MMT-Na

**Figure IV.9.** Spectre IR de la montmorillonite organophile

**Figure IV.10.** Diffractogramme RX de : **(a)** MMT-Na, **(b)** OMMT

**Figure IV.11.** Courbe ATG sous azote de la MMT-HTACl: **(a)** Perte de masse en %, **(b)** première dérivée

**Figure IV.12.** Courbe DSC de la montmorillonite organophile.

**Figure IV.13.** Spectre de diffraction des rayons X des OMMT pour des concentrations en ions alkylammonium: **(a)** 1CEC **(b)** 2CEC

**Figure IV.14.** Dérivées des courbes d'analyse thermogravimétrique des OMMT pour des concentrations en ions alkylammonium: **(a)** 1CEC **(b)** 2CEC

**Figure VI.15.** XRD Patterns of PMMA/MMT-HTACl composites with different MMT-HTACl contents: **(a)** 0, **(b)** 1, **(c)** and **(d)** 5 wt%

**Figure IV.16.** Images MET des nanocomposites: **(a)** PMMA/1 % MMT-HTACl et **(b)** PMMA/5% MMT-HTACl

**Figure III.17.** Courbes d'ATG des nanocomposites PMMA/1%MMT-HTACl : **(a)** 0, **(b)** 1, **(c)** 3 and **(d)** 5 % en MMT-HTACl

**Figure VI.18.** Courbes d'ATG des nanocomposites PMMA/MMT-HTACl : **(a)** 0, **(b)** 1, **(c)** 3 et **(d)** 5 % en MMT-HTACl

**Figure IV.19.** Courbe DSC des nanocomposites PMMA/MMT-HTACl : **(a)** 0, **(b)** 1, **(c)** 3 et **(d)** 5 % en MMT-HTACl

**Figure IV.20.** Temps d'inflammabilité des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACl en fonction du taux de MMT-HTACl (%)

**Figure IV.21.** Module élastique en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACl

**Figure IV.22.** Module de perte en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACl

**Figure IV.23.** Evolution de la tangente delta en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACl

**Figure IV.24.** Viscosité complexe en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACl

**Figure IV.25.** Variation de contrainte à la rupture de PMMA/%MMT-HTACl en fonction de la quantité de MMT-HTACl

**Figure IV.26.** Variation du module d'élasticité de PMMA/%MMT-HTACI en fonction de la quantité de MMT-HTACI

**Figure IV.27.** Variation de la déformation à la rupture de PMMA/%MMT-HTACI en fonction de la quantité de MMT-HTACI

## Liste des tableaux

- Tableau I.1.** Type et composition chimique des argiles minérales
- Tableau I.2.** Classification des phyllosilicates
- Tableau I.3.** Composition chimique de quelques bentonites
- Tableau I.4.** Valeurs de surface spécifique des grandes familles argileuses
- Tableau I.5.** Principales bandes caractéristiques de la montmorillonite
- Tableau II.1.** Evaluation de la dispersion des montmorillonites dans le styrène et le polystyrène en fonction du traitement de surface de la montmorillonite
- Tableau II.2.** L'effet de la longueur de la chaîne carbonée de l'ion co-amino-acide sur la distance interfoliaire de la MMT en présence de l'  $\epsilon$ -caprolactame
- Tableau II.3.** Variation dans les proportions des phases cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$  du Nylon 6, due à l'introduction de montmorillonite organophile à différents taux, d'après Lincoln et al
- Tableau II.4.** Température de transition vitreuse et pourcentage d'enthalpie résiduelle obtenue par calorimétrie différentielle à balayage sur des nanocomposites thermodurcissables élaborés à partir de prépolymères époxydes (TGAP et TGDDM) et d'un comonomère diamine (DETDA)
- Tableau IV.1.** Quelques caractéristiques de la bentonite naturelle
- Tableau IV.2.** Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite naturelle
- Tableau IV.3.** Valeur des capacités d'échange cationique des bentonites naturelle et sodique
- Tableau IV.4.** Composition chimique des montmorillonites
- Tableau IV.5.** Résultats de MFI pour les nanocomposites PMMA/MMT-HTACI

## Liste des acronymes

**MMT**: Montmorillonite

**MMT-Na**: Montmorillonite sodée

**OMMT**: Montmorillonite organophile

**HTACI** : Hexadecyltriméthyl ammonium chloride

**MMT-HTACI**: Montmorillonite-Hexadecyltriméthyl ammonium chloride

**MMA** : méthyle Méthacrylate

**PMMA** : Poly méthyle Méthacrylate

**PMMA/ MMT-HTACI**: Nanocomposite Poly méthyle Méthacrylate/MMT-HTACI

**CEC**: capacité d'échange cationique

**IR** : Infrarouge

**DRX** : Diffractions des Rayons X

**ATG**: Analyse thermogravimétrique

**DSC**: Calorimétrie différentielle à balayage

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MET** : Microscopie électronique à transmission

**MFI** : Melt flow Index

$\phi_v$  : Fraction volumique de la charge

$\sigma$ : contrainte à la rupture (MPa)

**E** : module d'élasticité(MPa)

$\epsilon$  : allongement à la rupture (%)

**G'** : module d'élastique

**G''** : module de perte

$\eta^*$  : viscosité complexe (Pa.s)

$\eta_0$  : Viscosité de la matrice seule.

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Les composites polymères consistent en une matrice polymère renforcée par des particules inorganiques. Ces particules peuvent avoir une forme sphérique comme le carbonate de calcium, les oxydes métalliques ou une forme multidirectionnelle comme des fibres de verre et de cellulose. Ces agents de renfort ont des dimensions qui varient du micromètre au millimètre et sont dispersés au sein de la matrice polymère à l'état fondu par des procédés de mise en œuvre tels que l'extrusion, le moulage par injection, le calandrage et le moulage par compression.

Toutefois, l'apparition des nanocharges (ayant une des trois dimensions à l'échelle du nanomètre) a permis de mettre en évidence que l'effet du renforcement devient de plus en plus remarquable au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue. D'où, la naissance des *matériaux nanocomposites* à matrice polymère, et notamment l'utilisation des particules d'argile comme nanocharges. Contrairement aux charges conventionnelles, il suffit de 1% à 5% en poids de ce type de charges pour améliorer les propriétés barrières de la matrice, sa résistance thermique, son aptitude à la coloration, sa stabilité dimensionnelle et dans une certaine mesure, ses propriétés mécaniques, sans pour autant changer de beaucoup sa transparence et sa densité. Ces caractéristiques attrayantes ouvrent de vastes perspectives d'application pour les nanocomposites polymères dans des secteurs comme l'emballage alimentaire, l'industrie de l'automobile et l'aérospatiale [1, 2].

L'argile avec une structure bidimensionnelle est permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques. Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour l'élaboration de nanocomposites [3].

Il est nécessaire d'améliorer la compatibilité et les interactions interfaciales entre l'argile hydrophile et la matrice polymère généralement hydrophobe. C'est le cas des argiles qui possèdent une structure cristallographique en feuillets empilés, et chacun avec une épaisseur d'un nanomètre. Il suffit alors de séparer ces feuillets par les chaînes macromoléculaires de polymère. C'est pourquoi de nombreuses études sur les nanocomposites utilisent l'argile comme renfort et s'intéressent à promouvoir la dispersion de la charge dans la matrice polymère. Les matériaux obtenus ainsi sont souvent qualifiés de « Polymer Layered Silicate Nanocomposite (PLSN) » ou de « Polymer Clay Hybrid (PCH) ». Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice [4].

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse et l'étude de nanocomposites Poly méthylméthacrylate- montmorillonite organophile (PMMA/OMMT) à base d'une matrice polymère de Poly méthylméthacrylate (PMMA) par la polymérisation in situ de méthyl méthacrylate (MMA) en utilisant la montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement par l'alkyl ammonium (Hexadecyltriméthyl ammonium chloride). Jusqu'à présent ce polymère, qui représente l'un des tonnages les plus conséquents, a suscité peu de publications dans le domaine des nanocomposites. Notre motivation concerne l'amélioration potentielle des propriétés de Poly méthylméthacrylate qui pourrait être obtenue en exfoliant l'argile. Cette amélioration des propriétés est très souvent évoquée dans la littérature mais peu de résultats y sont présentés.

L'objectif majeur de cette thèse est centré sur l'étude de :

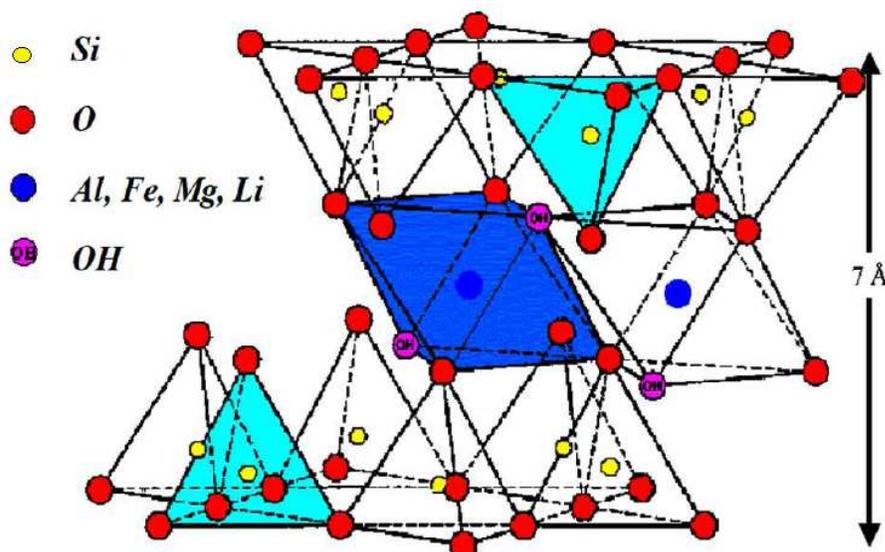
L'effet de nanoargiles modifiée organiquement sur les propriétés et la morphologie des nanocomposites obtenus afin d'optimiser la concentration et l'état de dispersion des nanocharges incorporés dans les mélanges PMMA/OMMT. La détermination du comportement des mélanges ainsi que ses propriétés mécaniques et thermiques ont été menés dans le but de mieux comprendre les relations structures-propriétés de nanocomposites.

Avant d'entamer l'étude, nous présenterons dans le premier chapitre de cette thèse, une revue bibliographique sur les argiles. Nous nous sommes intéressés au matériau de départ, à savoir la montmorillonite, en présentant la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la montmorillonite au sein de cette famille de minéraux. Le deuxième chapitre a été consacré aux nanocomposites à renforts lamellaires afin de mettre en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériaux. Il s'agit également de décrire les morphologies variées et les paramètres influençant les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires ; ainsi que les différentes méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites. Le troisième chapitre décrit les produits, les méthodes d'élaboration des nanocomposites PMMA-montmorillonite organophile et les techniques de caractérisations des matériaux étudiés tout au long de ce travail. Enfin, dans le quatrième chapitre intitulé « résultats et discussions » nous avons exposé les résultats obtenus et les discussions inhérentes.

*Chapitre I*  
*Les phyllosilicates*

## I. 1. Structure cristalline des phyllosilicates

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions dont les unités de base sont des feuillets infinis bi-dimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. La majorité des études sont effectuées avec la famille des smectites issue du sous-groupe des phyllosilicates T/O/T (tétraèdre/octaèdre/tétraèdre). La structure cristallographique de leurs feuillets est composée d'atomes d'aluminium, de silicium, d'oxygène, d'ions hydroxyle, constituant une couche d'*octaèdres* entre deux couches de *tétraèdres*, on parle alors de phyllosilicates **2:1**(figure I.1)[5]. La structure cristallographique de la Montmorillonite a été établie en 1933 par Hofmann et al. [6] et améliorée en suite par Marshall [7]. La structure de base des smectites est celle de la pyrophyllite dont la formule est  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  [5].



**Figure I.1** : Structure cristallographique d'un phyllosilicate.

L'enchaînement des demi-mailles dans les directions x et y forme un feuillet. L'épaisseur d'un feuillet est environ de **1 nm** et les dimensions latérales de ces couches peuvent varier de 30 nm à plusieurs microns, selon le type de silicate. L'empilement de ces feuillets conduit à un espace régulier de Van der Waals entre les couches appelé espace interfoliaire ou la galerie (notée  $d_{001}$ ). La substitution isomorphe dans les couches (par exemple,  $\text{Al}^{3+}$  remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  remplacé par  $\text{Li}^+$ ) produit des charges négatives qui sont équilibrées par des cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et alcalino terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ) situés à l'intérieur des galeries. Ce type de silicates est caractérisé par une charge extérieure modérée connue sous le nom de capacité

d'échange cationique (CEC) et généralement exprimée en milliéquivalent pour 100g de charge. Dans le cas des silicates tétraédriques substitués, la charge négative est située sur la surface des couches tétraédriques [8].

La demi-maille cristalline à la base des feuillets bi-dimensionnels des smectites est constituée de sept couches atomiques superposées. Le terme demi-maille est utilisé car deux feuillets sont pris en compte pour définir le motif de répétition dans la direction (001). Cette demi-maille se décompose en une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Nous pouvons également la décomposer en une couche médiane d'oxyde métallique, comprise entre deux couches de silice. Les périodes de la demi-maille déterminées par Hofmann et al. [6] sont  $a = 5,10 \text{ \AA}$  et  $b = 8,83 \text{ \AA}$ .

## I. 2. Classification des phyllosilicates

Il y a plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [9] :

- a) **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- b) **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:Tou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- c) **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- d) **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Chacun de ces quatre groupes se subdivise en deux sous-groupes suivant que les couches octaédriques sont dioctaédriques ou trioctaédriques. Une classification plus fine est effectuée en fonction de la distance interfoliaire, ainsi qu'en fonction de la composition chimique des argiles minérale (tableau I.1).

**Tableau I.1** : Type et composition chimique des argiles minérales [10]

Structure	Groupe	Exemple	Formule chimique	$d_{001}(\text{Å})$
2 : 1(TOT)	Smectite	Montmorillonite Hectorite Saponite	$[(Al_{4-y}Mg_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4] M_Y^+$ $[(Mg_{6-y}Li_y)(Si_8) O_{20}(OH)_4] M_Y^+$ $[(Mg_6)(Si_{8-y}Al_y O_{20})(OH)_4] M_Y^+$	12.4-17.0
2 : 1(TOT)	Illite	Illite	$[(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y} M_Y^{+2})O_{20}(OH)_4] K^{+}_{x+y}$	10.0
2 : 1(TOT)	Vermiculite	Vermiculite	$[(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y} M_Y^{+3})O_{20}(OH)_4] K^{+}_{x+y}$	9.3-14.0
1 : 1(TOT)	Kaolin Serpentine	Kaolinite Dickite, Nacrite	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	7.14

$d_{001}$  : Distance interfoliaire

Le tableau I.2 présente une synthèse de deux classifications pour les phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro [11], prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, qui sont la fluorhectorite, le fluoromica ou la laponite.

Les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Elles sont dioctaédriques, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme l'hectorite, lorsque les trois sites octaédriques sont occupés par des atomes de magnésium. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la beidellite. Pour l'hectorite et la montmorillonite des atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques. Les ions compensateurs des smectites ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ .....) possédant leurs substitutions isomorphe dans la couche octaédrique sont moins fortement liés aux feuillets et plus facilement hydratables.

L'effet du déficit de charge est apparaître sur la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faibles. De plus, elles développent une surface spécifique assez élevée ( $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour la montmorillonite et  $760 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour l'hectorite) et

elles deviennent, après modification organique, facilement dispersables dans un solvant organique [12].

**Tableau I.2:** Classification des phyllosilicates T/O/T [13].

Charge x du feuillet	Distribution des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations Compensateurs
x>0,6	Désordonnée	Mica dur x ≈ 2	-	Margarite	2	Tétraèdres	Ca <sup>2+</sup> anhydre
				Clintonite	3		
		Mica x ≈ 1	-	Muscovite Illite	2		K <sup>+</sup> anhydre
				Phlogopites Biotites	3		
		Vermiculite 0.9<x<0.	-	Vermiculite dioctaédrique	2		Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> hydratés
				Vermiculite trioctaédrique	3		
x>0,25	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraèdres	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> hydratés
				Hectorite	3	Octaèdre	
			Montmorillonite	Montmorillonite	2	Octaèdre	
				Beidellite	2	Tétraèdres	
x=0	-	Pyrophyllite Talc	-	Pyrophyllite	2	Aucune substitution	aucun
				Talc Minnesotaita	3		

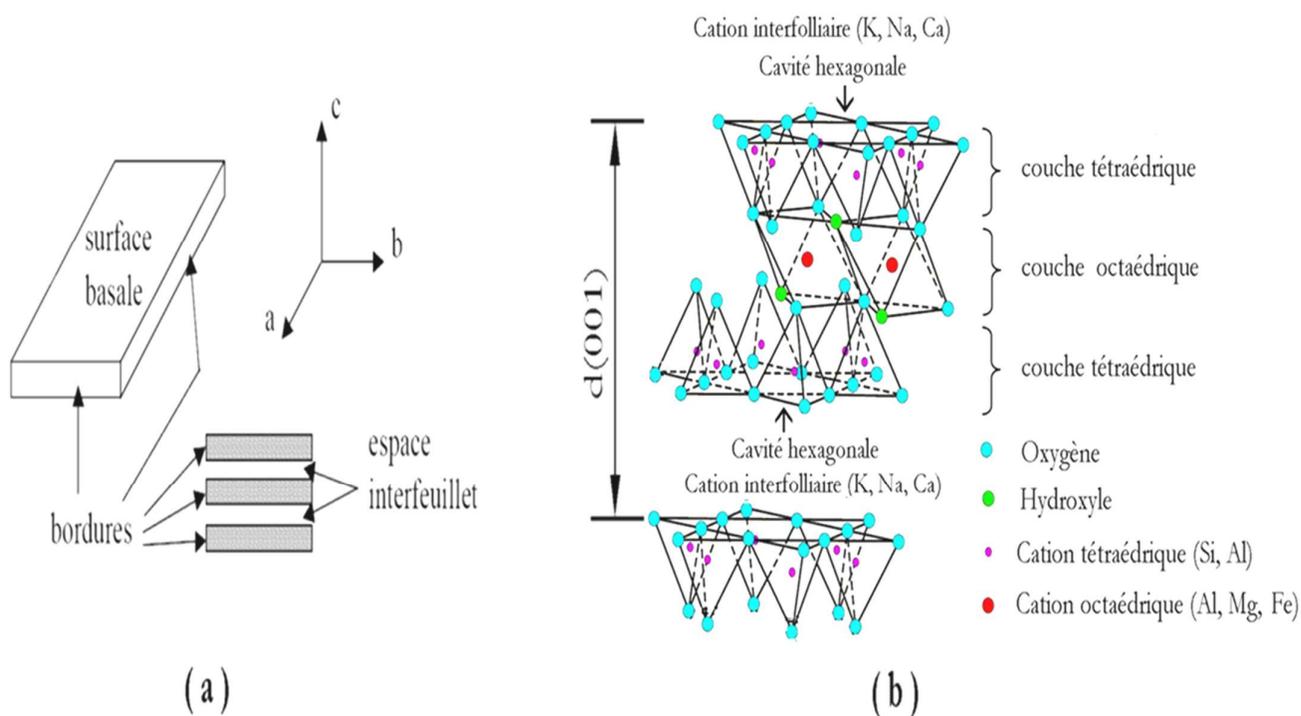
Les silicates lamellaires les plus utilisés dans la fabrication des nanocomposites appartiennent à la famille des phyllosilicates (2:1). Dans ce travail, nous avons choisi la montmorillonite (MMT) pour la synthèse des nanocomposites binaires à matrice polymérique, constituée de polyméthacrylate (PMMA/MMT). Les nanocomposites sont obtenus par polymérisation in situ.

### I. 3. La montmorillonite

Cette variété de smectite a été choisie pour réaliser l'étude expérimentale qui suivra. Nous allons, au travers de ce chapitre, montrer l'intérêt de ce phyllosilicate en décrivant ses caractéristiques et ses propriétés spécifiques. C'est par l'étude de ces propriétés que nous pourrons par la suite expliquer le rôle des montmorillonites dans les nanocomposites.

### I. 3.1. Structures de la montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate de type **T:O:T (2:1)**, de la famille des smectites, c'est-à-dire une couche octaédrique superposé sur une couche tétraédrique via la mise en commun d'atomes d'oxygène, ainsi qu'une couche tétraédrique inversée et superposée à la partie supérieure de la couche octaédrique également par la mise en commun d'atome d'oxygène, comme l'illustre la figure I.2. Sa formule brute est  $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x^{2+})(\text{OH})_2\text{CE}_x\text{nH}_2\text{O}$  pour la demi maille. Elle comporte des substitutions isomorphes ordonnées, localisées principalement dans la maille octaédrique (remplacement d'un ion  $\text{Al}^{+3}$  par un ion  $\text{Mg}^{+2}$ ), conduisant à la présence de cations compensateurs entre les feuillets. Ces derniers sont généralement des ions sodium  $\text{Na}^+$  ou des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  [14].

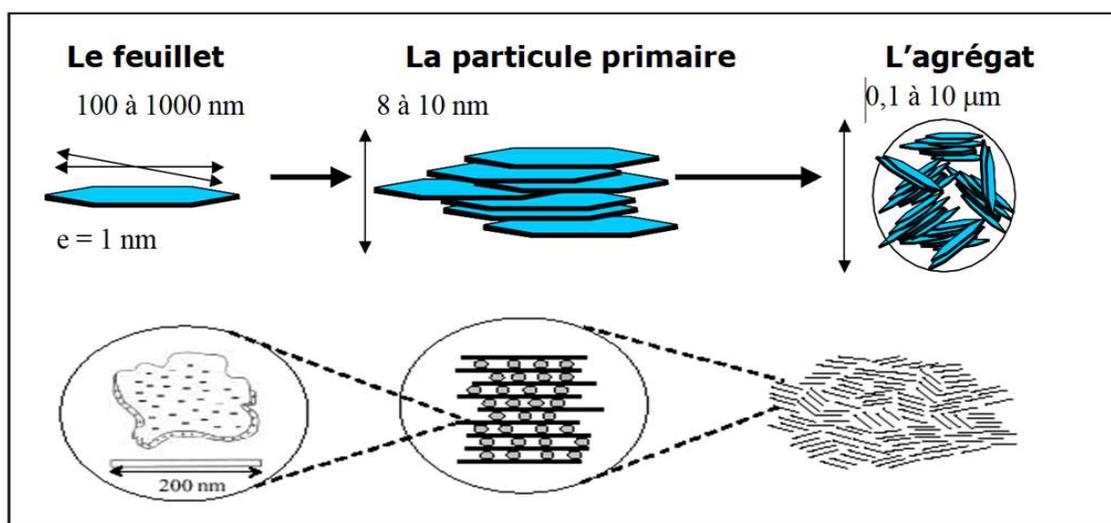


**Figure I.2:** a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets, b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite [15].

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la figure I.3 la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite proposée par Le Pluart *et al.* [16]. Généralement cinq à dix **lamelles** (feuillets) sont associées par des ions ( $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) de la couche intercalaire pour former les **particules** primaires, qu'à leur tour forment des **agrégats**. Ces particules sont

elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure 1.2.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuille associé est d'environ 14 Å. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (fig. 1.2.b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes", comme nous le verrons plus loin [15].

Les études électrocinétiques menées sur les smectites (montmorillonite) indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par les cations compensateurs. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de  $7.10^{-3} e/\text{Å}^2$ . Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau [16].



**Figure I.3 :** Structure Multi-échelle de la montmorillonite [16].

### I. 3. 1. 1. Le feuillet élémentaire

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. L'enchaînement des demi-mailles dans les directions x et y forme un feuillet. L'épaisseur d'un feuillet est environ de **1 nm** et les dimensions latérales de ces couches est de l'ordre du micron, selon le type de silicate. L'empilement de ces feuillets conduit à un espace régulier entre les couches appelé espace interfoliaire (notée  $d_{001}$ ). La substitution isomorphe dans les couches de la montmorillonite produit des charges négatives qui sont équilibrées par des cations situés à l'intérieur des galeries. On utilise les termes de

montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour définir la nature de ces cations. Pour la montmorillonite, la charge d'un feuillet varie de 0,3 à 0,4 électron par maille[16].

### **I.3.1.2. La particule primaire**

Les particules sont constituées de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements :

(i) *Empilement ordonné* : Où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites).

(ii) *Empilement semi-ordonné* : Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations. Ils sont séparés par quelques molécules d'eau. L'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ces feuillets peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

(iii) *Empilement désordonné* : la répétition des feuillets pour former la particule primaire présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'espace ou ces feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [14].

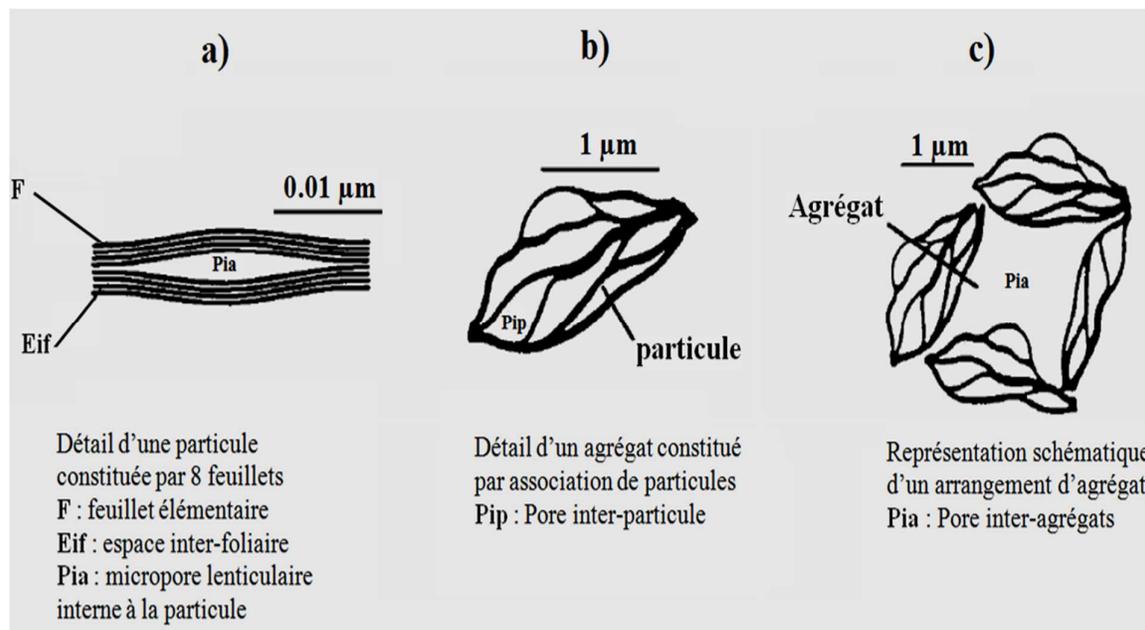
### **I.3.1.3. L'agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure 1.4 [16].

Par ailleurs, l'assemblage de particules est gouverné par le type de forces d'interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein *d'agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé unité morphologique [16].

### I.3.2. Organisation des espaces poreux

L'organisation de la microstructure de la bentonite ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La granulométrie du matériau argileux et le type d'association des feuillets, des particules et des agrégats aboutit à l'apparition de différents types d'espaces poreux (figure I.4) [17]. On distingue alors trois types de porosité:



**Figure I.4 :** Les différents types d'espaces poreux [17].

- La porosité intraparticulaire correspond au vide créé suite à une variation dans un empilement désordonné des feuillets formant une particule primaire (figure I.4a).
- La porosité inter-particulaire correspond au vide entre les particules primaires formant un agrégat. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées. Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm (figure I.4b) [18].
- La porosité inter-agrégats est analogue à la porosité inter-particulaire : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégat est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres (figure I.4c) [19].

### I.3.3. Composition chimique de quelques Montmorillonite

La montmorillonite représente plus de 80% de la totalité de l'argile. Le tableau I.3 présente l'analyse de quelques bentonites le plus répandues. Parmi les applications principales de la montmorillonite : adjuvant dans les charges minérales, échangeur de cations, adjuvant de filtration, sables de fonderie pour la réalisation des moules, agent de viscosité pour des dispersions, réalisation d'ouvrages de travaux publics (principalement exécution des excavations dites à parois moulées et creusement des tunnels par tunneliers à pression de boue), préparation des fluides de forage (forages d'eau, forages géothermiques, forages pétroliers), des utilisations pharmaceutiques, une Charge pour la préparation de nanocomposites et adsorbant pour éliminer les polluants.

**Tableau I.3 :** Composition chimique de quelques bentonites.

Porportion(%) → Echantillons ↓	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Branany (Tchèque)[20]	47.7 1	13.98	9.26	1.93	-	2.21	2.64	0.04	0.57	0.77	-	0.04
Barmer (India) [21]	56.0	23.3	7.6	0.05 8	-	6.0	3.0	-	2.1	1.08	-	-
Montmorillon (France) [22]	51.1 4	19.76	0.83	-	-	1.62	3.22	-	0.11	0.04	22.17	-
Fès (Maroc) [23]	50.3 3	16.91	8.50	1.26	-	15.41	3.72	-	1.14	2.48	-	0.23
Maghnia (Algérie)	51,5 2	19,03	1,98	-	-	0,16	3.08	-	1.17	0.38	23.20	-

### I. 3.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés, à savoir tel que :

#### I.3.4.1. Charges électriques de surface

La surface de l'argile possède des charges électriques, responsables du phénomène de rétention d'ions. Les substitutions isomorphiques et les lacunes à l'intérieur du réseau sont à l'origine de la charge permanente du feuillet et les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH [24].

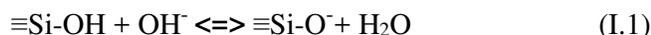
### I.3.4.1.1. Charge permanente du feuillet

La substitution des cations  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  dans les sites octaédriques par des cations de degré d'oxydation inférieur engendrent un excès de charges négatives du feuillet. Ces charges négatives, Servent de point d'attachement aux cations échangeables et peuvent être assimilées à des bases de Lewis (donneur d'électrons). L'organisation des cations échangeables sur la surface interfoliaire est dictée par la géométrie du potentiel électrostatique. Entre les sites négatifs, situés au niveau de la couche octaédrique, et les cations échangeables, situés à la surface du feuillet, il y a des charges permanentes du feuillet (indépendantes du pH) sont plus ou moins délocalisées [25].

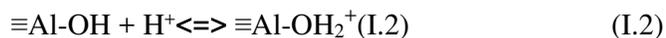
### I.3.4.1.2. Charge de bordure de feuillet

Il existe un autre mécanisme de charge des feuillets de minéraux argileux. En effet, aux bordures d'un feuillet, pour la couche tétraédrique les valences du silicium et de l'oxygène d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) (Figure IB.11) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons selon les réactions chimiques suivantes [24] :

Libération d'un ion hydrogène : sur la couche tétraédrique



Capture d'un ion hydrogène : sur la couche octaédrique



Libération d'un ion hydrogène : sur la couche octaédrique



### I. 3.4.2. La capacité d'échange cationique

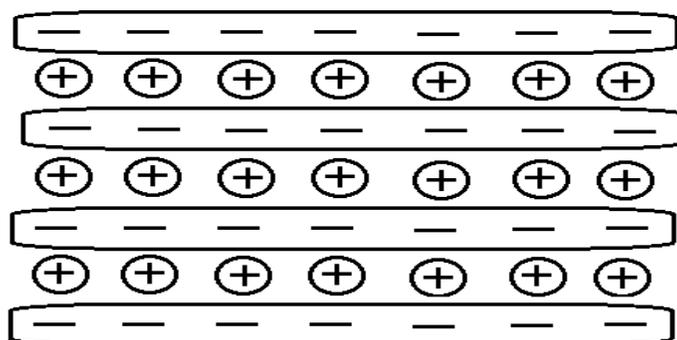
La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalent qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile (figure I.5). Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). 1meq vaut 96,5 coulombs. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En générale, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec  $NH_4^+$  ou

Ba<sup>2+</sup> dont la quantité mesurée pour un pH de 7 [26]. Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

Il existe également une méthode utilisant les sels alkylammonium, basée sur une mesure de colorimétrie. On mesure la diminution de la concentration en sels alkylammonium d'une solution dans laquelle on a dispersé la montmorillonite [27].



X (cations échangeables) = Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ou -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.



**Figure I.5 :** Représentation de la structure lamellaire de la montmorillonite avec les cations hydratés interlamellaires.

L'ordre de grandeur des capacités d'échange cationique de certains minéraux argileux [8] :

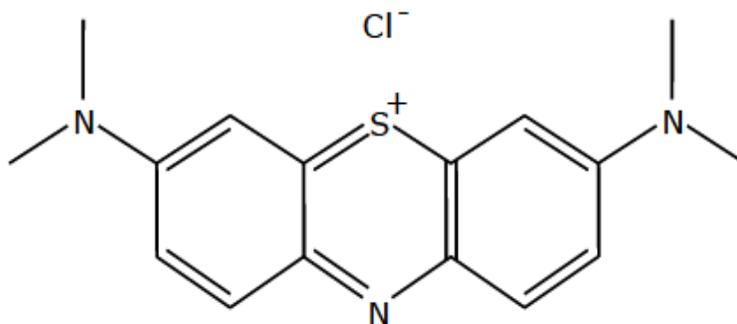
Montmorillonite	110 meq /100g.
Hectorite	120 meq /100g.
Saponite	86.6 meq /100g

### I. 3. 4. 3. La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface et en particulier ses surfaces interfoliaires. Le bleu de méthylène, dont nous présentons la formule chimique sur la figure I.6, est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électrostatiques entre les électrons  $\pi$  de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir

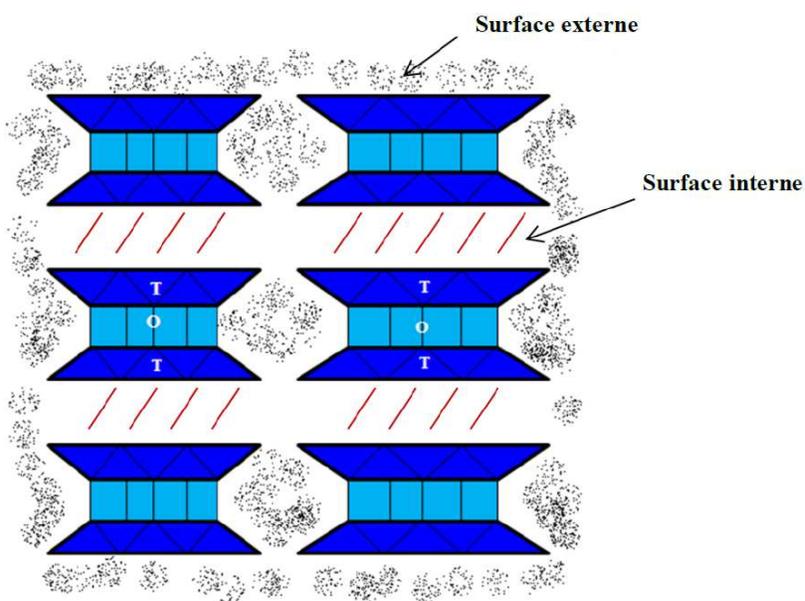
totale de la surface. L'éthylène glycol est également utilisé. Dans ce cas, des liaisons hydrogène sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [28].

Il a été démontré (Kahr et al., 1995) [29] que l'utilisation du bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique donne des résultats plus précis pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates.



**Figure I.6 :** Formule chimique du bleu de méthylène.

La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Surface interne et externe des particules argileuses (Smectite) [30].

La surface spécifique d'un objet ( $S_p$ ) est une mesure de sa *superficie* totale ( $S_{tot}$ ) rapportée sur sa *masse* ( $m$ ) [31] :

$$S_p = \frac{S_{tot}}{m} \quad (I.5)$$

CEC (La capacité d'échange cationique) correspond au produit de la *densité de charge* en surface  $\sigma$  par la surface spécifique  $S_p$  [32] :

$$CEC = \sigma.S_p \quad (I.6)$$

Le tableau I.4 donne les valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses :

**Tableau I.4** : Valeurs de surface spécifique des grandes familles argileuses [32].

Argile	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

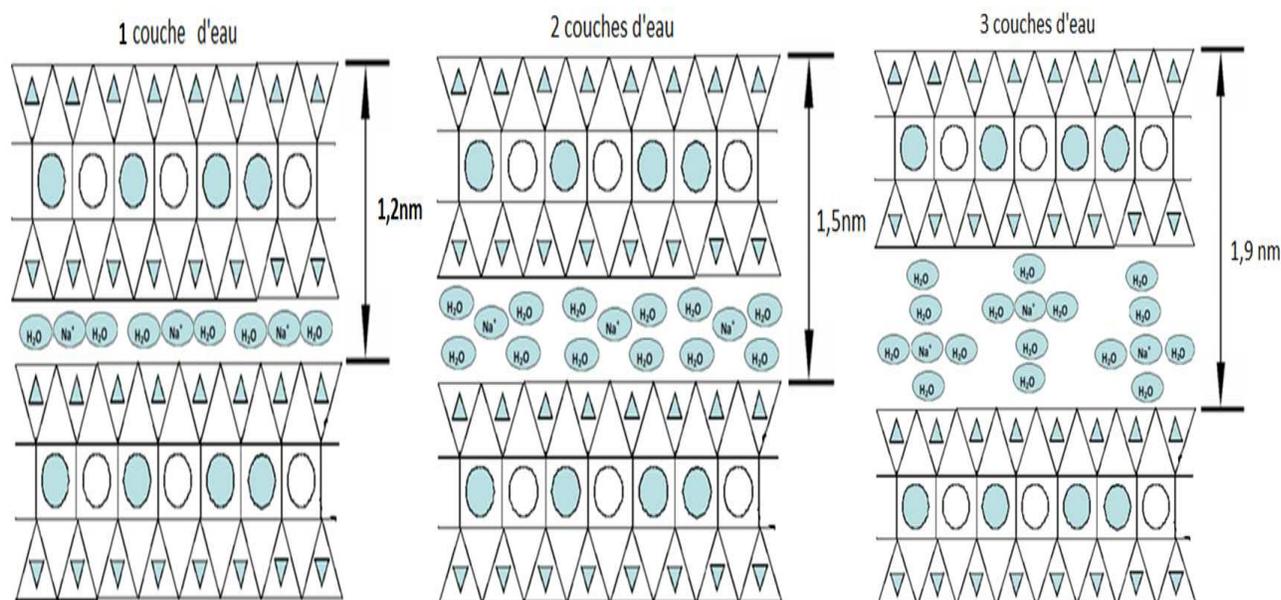
### I. 3. 5. Gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. Ce phénomène d'ordre capillaire consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique [16].

Pour la montmorillonite, On peut distinguer deux échelles différentes de gonflement au niveau de l'organisation structurale. Il s'agit des gonflements "**Cristallin**" et "**Osmotique**"[33]:

#### I. 3. 5. 1. Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin correspond à l'hydratation interfeuillets où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Angströms et lié au *nombre de couches d'eau* (1, 2 ou 3 couche) adsorbées entre les feuillets (figure I.8). Pour une montmorillonite séchée à 105°C, présente une distance interfoliaire d'environ 12 Å témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [33].



**Figure I.8:** Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [33].

L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [33].

### I. 3. 5. 2. Le gonflement osmotique (Gonflement macroscopique)

Le gonflement osmotique correspond à la dispersion interparticulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires. A partir de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Le gonflement osmotique est créé par la différence de concentration de Na<sup>+</sup> à l'intérieure et à l'extérieure de l'espace interfoliaire [34].

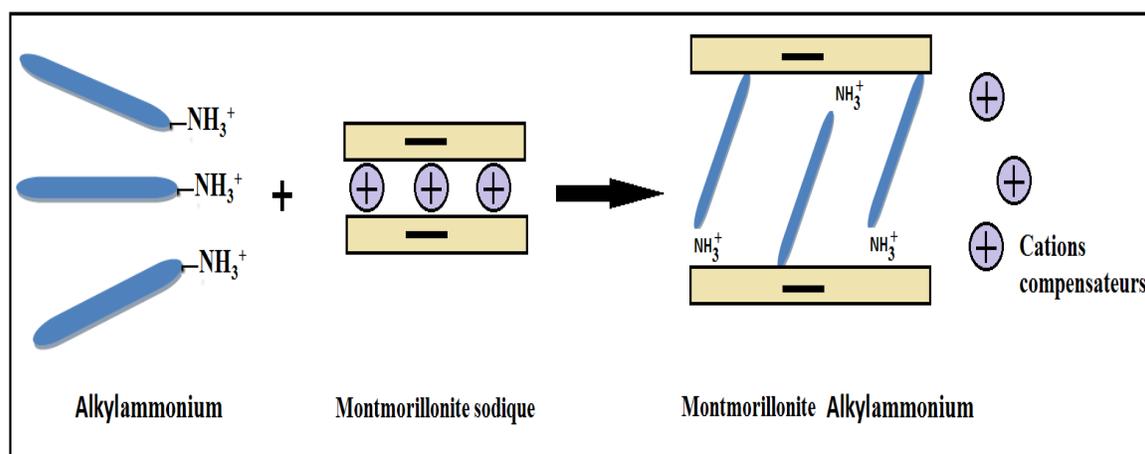
## I. 4. Méthodes de modification des phyllosilicates

Parmi les méthodes de modification organophile que nous allons présenter, l'échange cationique est celle qui est la plus couramment mise en œuvre. Cependant, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

### I. 4. 1. L'échange cationique

Cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice, consiste à intercaler un polymère hydrophile tel que le polyoxyde d'éthylène (POE) entre les feuillets de la

montmorillonite. Afin de rendre les phyllosilicates organophiles, il est courant aujourd'hui de remplacer les cations de l'espace interfoliaire par un tensioactif cationique (chaînes alkyle). Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium et Les sels de phosphonium (figure I.9), ce qui peut être facilement réalisé par des réactions d'échange d'ions qui rendent l'argile organophile. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymères fondus entre les feuillets [3].



**Figure I.9 :** Processus d'échange cationique entre les ions d'alkylammonium et les cations intercalés entre les lamelles (feuillets) de l'argile [3].

#### I. 4.1.1. Influence de la structure hôte

L'adsorption des cations modifiants à la surface des feuillets avec quantité plus importants, dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Lors de l'échange cationique, la quantité d'ions échangée augmente avec la densité de charges de l'argile. Exception dans le cas des micas, la quantité échangée reste faible malgré une plus forte densité surfacique de charges. Ceci est dû aux fortes interactions entre feuillets. Ce phénomène limite l'échange cationique, l'ouverture de l'espace interfoliaire et donc l'aptitude à l'échange cationique des micas. Dans le cas des vermiculites, la CEC est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut être utilisé pour la réalisation de nanocomposites [35].

### **I.4.1.2. Influence du type de cation compensateur**

Les cations les plus fortement chargés et les plus gros limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Les cations de type  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Cs^+$  qui sont gros ou peu hydratés, conduisent une forte attraction entre les feuillets et donnent des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre alors, que les cations  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12,5 à 20 Å) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de pic [001] en DRX) ce qui favorise l'échange cationique. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique :  $Li^+ > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Rb^+ > Cs^+$  [36].

### **I.4. 1. 3. Influence du type d'ion alkylammonium**

Le type de fonctions portées par la chaîne alkyle et la longueur de la chaîne carbonée ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. Cette efficacité améliorée la dispersion de l'argile dans la matrice, par augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile. Les amines primaires s'échangent plus difficilement que les amines quaternaires avec les cations compensateurs ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ .....) [37]. Lorsqu'on utilise un mélange de cations alkyle ammonium pour modifier organiquement une montmorillonite, la modification est sélective, en fonction de la taille et de la forme de la tête polaire, ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle. L'échange est facile pour l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons  $\pi$  avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile [38].

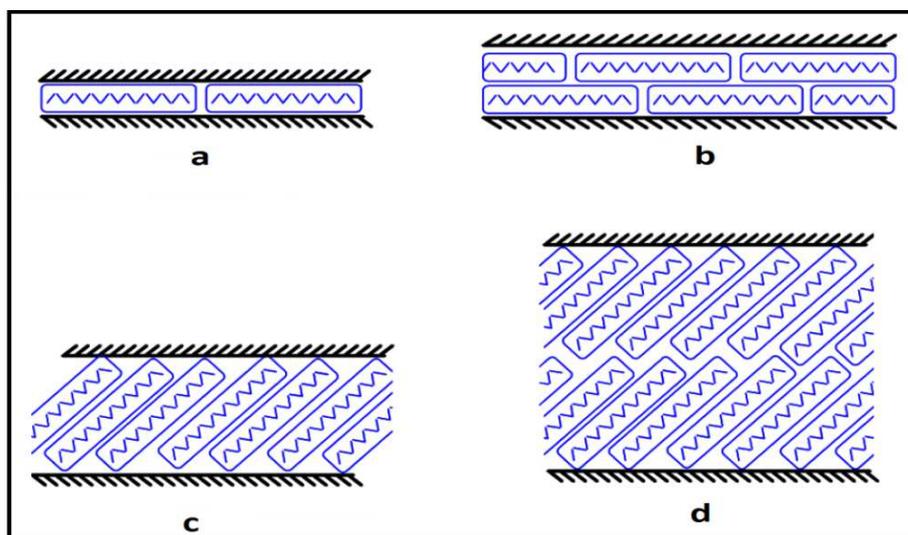
Le choix de la fonction portés par les chaînes alkyles insérée dans l'espace interfoliaire est réalisé pour créer des liaisons avec les chaînes macromoléculaires de la matrice, ces liaisons pouvant être de type physico-chimiques ou Van Der Waals :

- les alkylammoniums à chaîne carbonée non réactive, peut former des liaisons ionique avec l'argile et des liaisons de type Van der Waals avec la matrice. On utilise les alkylammoniums favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires [39].
- Pour l'alkylammonium a une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice. On utilise ce type d'alkylammonium pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire [40].

#### I. 4.1.4. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Deux paramètres jouent un rôle prépondérant pour l'Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets: la capacité d'échange cationique, qui agit sur la densité des cations à la surface du feuillet, et la longueur de la chaîne alkyle, qui influe sur la distance séparant les feuillets [3].

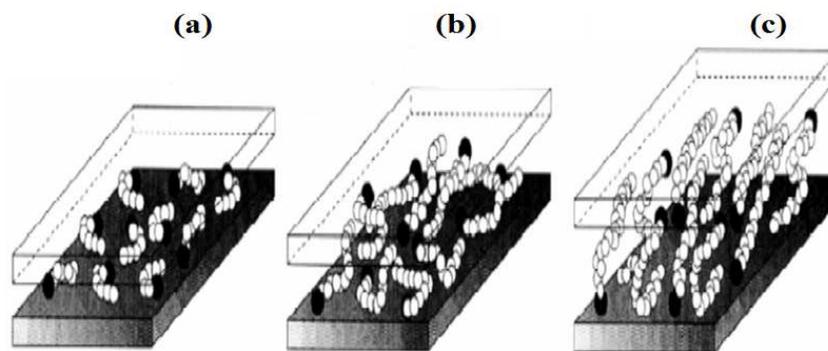
À partir de données obtenues par diffraction des rayons X, Vaia propose une structure dans laquelle le surfactant se place parallèlement au feuillet. Une première couche d'ions (se forme) s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique, puis, si la concentration en ions alkyle est suffisante, d'autres couches se forment sur la première couche alkylée. Les interactions chaînes - chaînes sont alors de type Van Der Waals. La figure I.10 résume les différents types de d'organisations observées, c'est-à-dire monocouches, bicouches, pseudobimoléculaires et paraffiniques [41].



**Figure I.10 :** Représentation schématique des arrangements des ions alkyls dans une galerie interfoliaire : (a) monocouches, (b) bicouches, (c) pseudobimoléculaires, (d) paraffiniques [41].

Vaia et al [41] contestent cette hypothèse en mesurant par spectrométrie infrarouge les vibrations des longueurs d'ondes associées aux groupements méthyles des chaînes alkyle. Ils montrent que ces chaînes peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions échangés, de la longueur des chaînes alkyle et de la température.

Quand la densité de surfactant sur le feuillet et la longueur de la chaîne alkyle diminuent, la conformation du surfactant est moins ordonnée et d'une structure similaire à celle d'un liquide résultant de l'accroissement du taux de conformation gauche-tors (figure I.11 a et b).

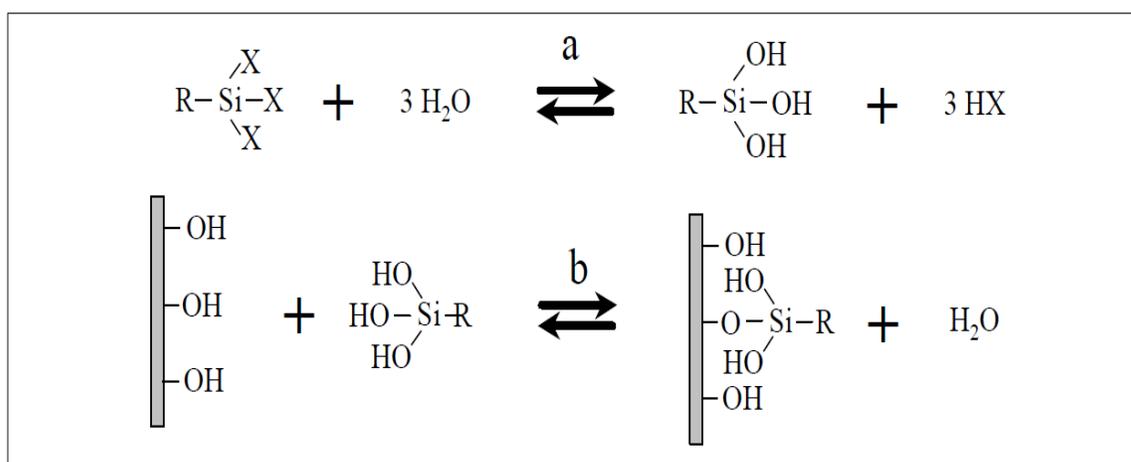


**Figure I.11 :** Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la montmorillonite pour (a) de courtes chaînes, (b) des chaînes de longueur intermédiaire, (c) de longues chaînes. Les cercles vides (○) représentent les segments CH<sub>2</sub>; les cercles pleins (●) les têtes cationique [41].

Lorsque la surface disponible par molécule atteint une certaine valeur, les molécules ne sont pas complètement désordonnées mais adoptent des orientations préférentielles, comme cela est observable dans le domaine des cristaux liquides (figure I. 11c).

#### I.4.2. Greffage d'organosilanes

La modification de silicates lamellaires comme la montmorillonite par des organosilanes est très peu répandue. Le greffage se fait par la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. Après l'hydrolyse, des organosilanes peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane. Les groupements silanols (hydroxyle) situés sur les bords des feuillets de la montmorillonite résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate [42] (figure I.12).



**Figure I.12 :** Hydrolyse d'organosilanes (a) et le groupesilanol réagi avec les groupements hydroxyle de l'argile(b) [42].

Lorsque l'organosilane possède une fonction réactive avec la matrice (ou avec ses monomères), il peut former des Interactions covalentes entre le silicate et le polymère à l'interface. Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. Pour obtenir une densité de greffage élevée, il est nécessaire d'activer la surface de l'argile par un acide [43].

La détermination de rendement du greffage est réalisée par IR, RMN du silicium ou par mesure de l'énergie de surface. Mais ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries interfoliaires [43].

### **I. 4. 3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères**

L'intercalation d'un polymère polaire dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite peut faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère. On prend comme exemple le PEO (poly oxyde d'éthylène) c'est un polymère fortement polaire, et hydrophile, s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution ou à l'état fondu [44, 45]. L'insertion du PEO (masse moléculaire  $4 \cdot 10^5$  g/mol) à l'état fondu a permis d'obtenir les mêmes dimensions des galeries que celle obtenues par une intercalation en solution [46].

### **I. 4. 4. Utilisation de copolymères à blocs**

On utilise des copolymères à blocs pour compatibiliser la charge et la matrice. Pour les copolymères portants à l'extrémité ou partie de chaîne "compatible" avec l'argile, par exemple le PEO compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets au sein de la matrice. Dans le cas du bloc lipophile à la matrice, on obtient des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc. Un bloc polaire court ( $M_w=1000$  g/mol) combiné à un bloc lipophile plus long ( $M_w=3000$  g/mol) permet d'obtenir de bons états de dispersion, sans utiliser d'ions alkylammonium [47].

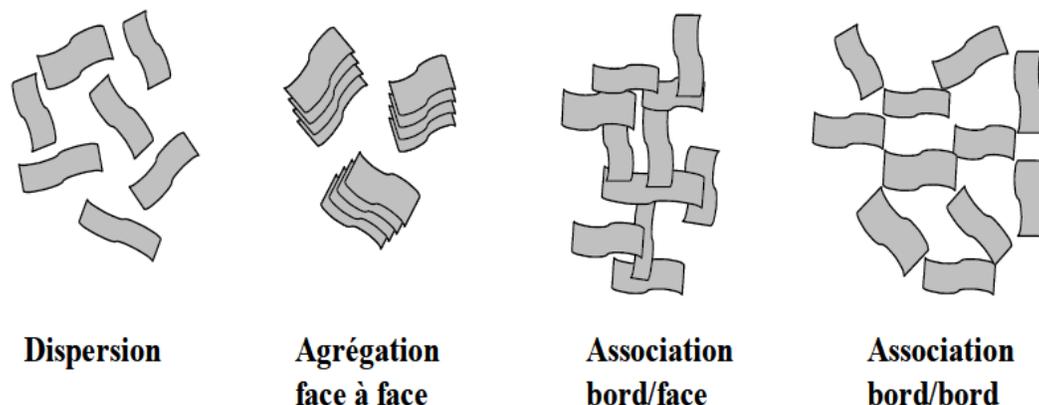
### **I. 4. 5. Mode d'association des feuillets en milieu aqueux**

Une charge en suspension se trouve généralement soit sous forme agglomérée soit sous forme d'une dispersion stable. Le cas des montmorillonites est plus complexe.

La dispersion stable de la montmorillonite sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires est liée à l'absence d'interaction entre les différentes entités, dont les

doubles couches électriques se repoussent mutuellement. On obtient cette dispersion pour des suspensions très diluées [48].

Lorsque la concentration en montmorillonite est suffisamment importante (à partir de 3% en masse environ pour une montmorillonite sodique), la floculation des particules d'argile peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel. Van Olphen [50] décrit trois modes d'association des feuillets ou des particules qui permettent d'expliquer la formation de ce gel. Ces différents modes d'association sont schématisés sur la figure I.13.



**Figure I.13** : Représentation schématique des modes d'association supposés des feuillets de montmorillonite en suspension [49].

#### **I.4.6. La rhéologie des suspensions aqueuses de montmorillonite**

De nombreux travaux ont été conduits sur le comportement de ces suspensions lors de l'écoulement. Le tracé de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement est la courbe d'écoulement du fluide. Pour des suspensions très diluées de montmorillonite sodique ou calcique, la dispersion est stable et il n'y a pas de contact entre feuillets ou entre les très fines particules primaires formées. Ces suspensions présentent un comportement newtonien [50]. Leur courbe d'écoulement est une droite passant par l'origine dont la pente est la viscosité du fluide (fluide newtonien) (figure I.14).

Pour des fortes concentrations et une structure tridimensionnelle de type gel, le comportement de la suspension va être celui d'un liquide à seuil, type Bingham. Les comportements intermédiaires sont nommés comportements rhéofluidifiants et rhéofluidifiants à seuil. La figure I.14 représente ces quatre comportements, et reporte les équations caractéristiques correspondantes [50].

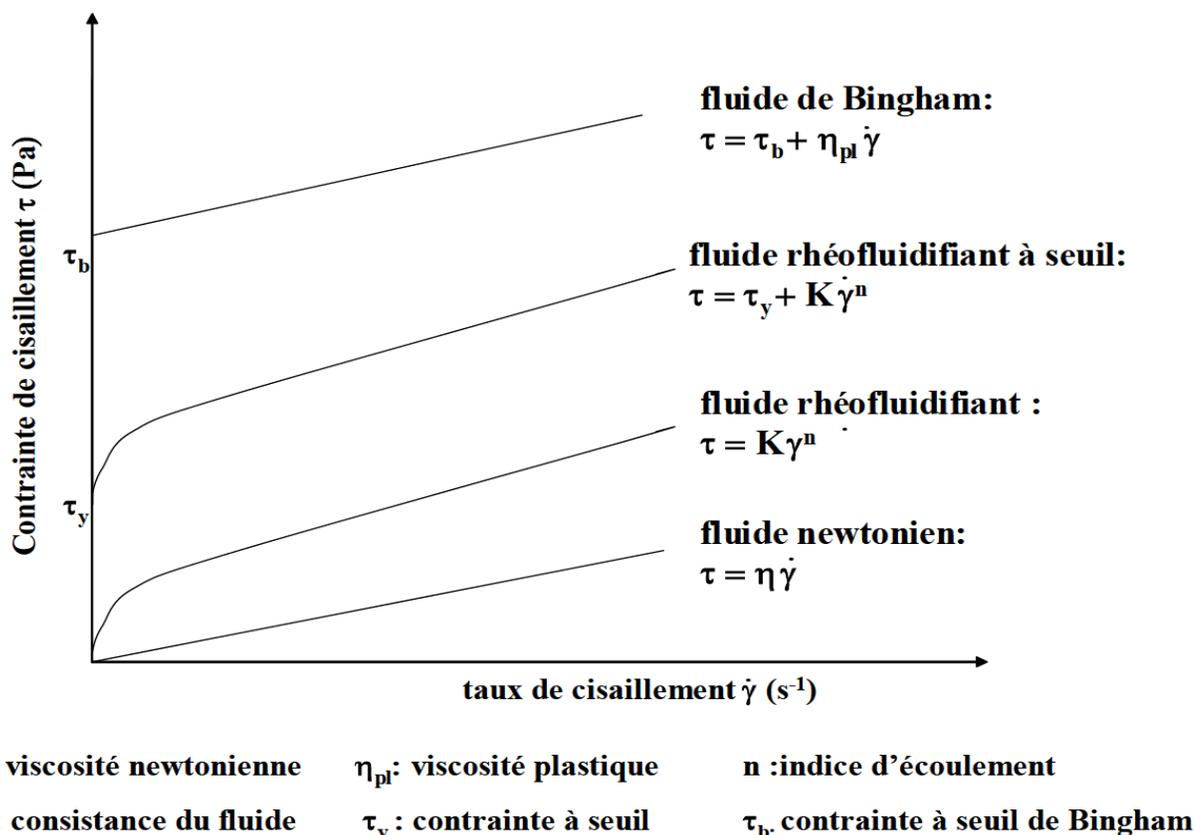
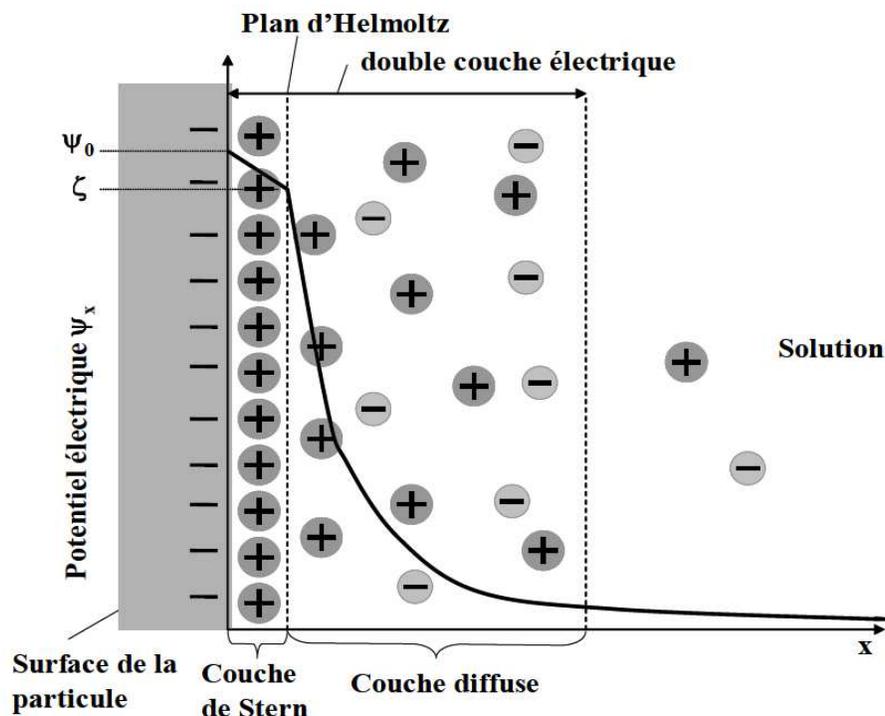


Figure I.14 : Représentation pour une suspension aqueuse de montmorillonites des comportements rhéologiques et de leurs équations correspondantes [50].

#### I.4.7. Interactions entre les feuillets en milieu aqueux

Les feuillets des minéraux argileux sont chargés négativement et les ions compensateurs hydratés sont attirés par la surface négative des feuillets. La distribution des cations à la surface des particules argileuses peut être séparée en deux couches d'après Israelachvili [51] : une couche de cations immobiles liés à la surface, appelée couche de Stern, et une couche mobile proche de la surface, moins dense, appelée couche diffuse. La limite entre ces deux couches étant appelée plan d'Helmholtz ou plan de cisaillement (figure I.15).

La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface de la particule et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de celle-ci. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique ( $\psi$ ). La figure. I.15 présente, en plus de l'évolution de la concentration en ions, celle du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface de la particule [52].



**Figure I.15 :** Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la particule à la solution, d'après Israelachvili [51].

Le potentiel électrique vaut  $\Psi_0$  à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan d'Helmholtz est le potentiel  $\zeta$  (potentiel Zêta). Au-delà du plan d'Helmholtz, le potentiel électrique décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy-Chapman (équation I.7)[53] :

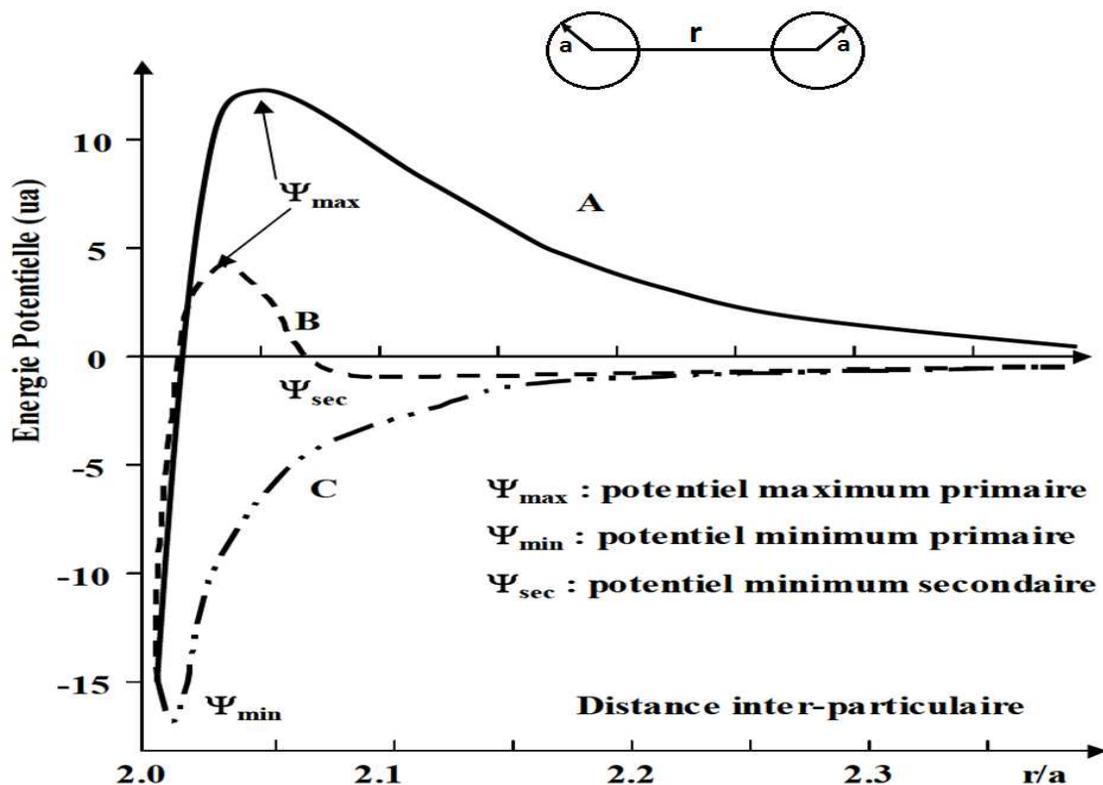
$$\Psi_x = \zeta \exp[-K(x)] \quad \text{et} \quad \frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2}} \quad (\text{I.7})$$

- $\Psi_x$ : Valeur du potentiel à la distance  $x$  du plan d'Helmholtz
- $\zeta$ : Valeur du potentiel au plan d'Helmholtz
- $K^{-1}$ : Epaisseur de la double couche électrique
- $F$ : Constante de Faraday
- $z_i$ : Valence de l'ion
- $R$ : Constante des gaz parfaits
- $c_i$ : Concentration de l'électrolyte
- $\varepsilon_0$ : Constante diélectrique du milieu
- $T$ : Température absolue

Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO). Cette théorie DLVO décrit les interactions entre colloïdes comme une compétition des forces répulsives ( $V_r$ ) développées par les doubles couches électriques et les forces attractives de Van der Waals ( $V_a$ ) [52].

Le potentiel répulsif ( $V_r$ ) est créé par les interactions entre les doubles couches diffuses de deux particules s'approchant l'une de l'autre. Ce potentiel répulsif décroît exponentiellement lorsqu'on augmente la distance entre particules et l'amplitude de la répulsion est réduite lorsque la concentration en électrolyte augmente. Le potentiel attractif ( $V_a$ ) représente la quasi-totalité des forces attractives de Van der Waals. Dans les systèmes colloïdaux, les forces de dispersion sont de type de London (forces attractives dues à des dipôles instantanés que créent les fluctuations des nuages électroniques des atomes). Sur la figure I.16, on distingue trois cas de stabilité suivant l'intensité des forces ioniques [54]:

a) Pour de faibles forces ioniques (courbe A sur la figure I.16) et pour un potentiel de surface élevé, le potentiel répulsif est supérieur au potentiel attractif. Les particules se repoussent mutuellement et la suspension est dans un état de dispersion stable. Plus le maximum primaire  $\Psi_{max}$  est élevé, plus la suspension est stable.



**Figure I.16** : Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculée (B) et coagulée (C) [55].

**b)** Pour des forces ioniques modérées (courbe B sur la figure I.16), la courbe présente un maximum primaire  $\Psi_{\max}$  et un maximum secondaire  $\Psi_{\text{sec}}$ . Lorsque les particules sont localisées dans ce minimum secondaire, elles sont en équilibre et sont floculées.

**c)** Pour des forces ioniques élevées (courbe C sur la figure I.16), la courbe ne présente plus de maximum. Les particules floculent très rapidement et de façon irréversible. La distance entre particules correspond alors au minimum primaire  $\Psi_{\min}$ . La suspension est dans un état de coagulation.

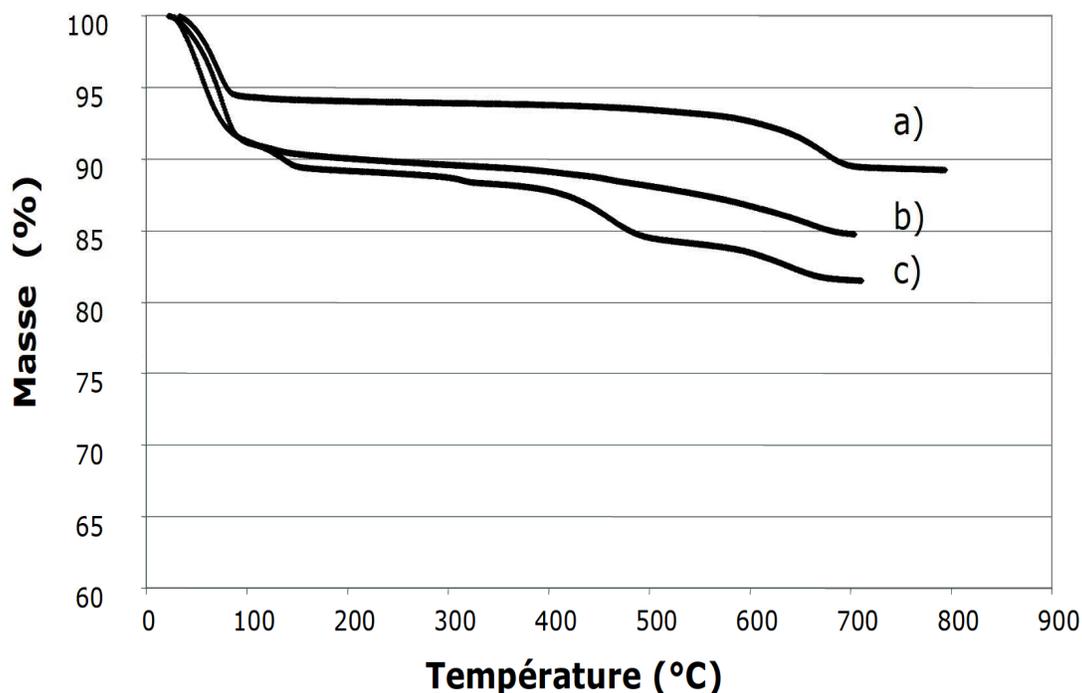
## **I. 5. Caractérisations physico-chimiques des montmorillonites**

Pour définir une montmorillonite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles. L'analyse thermogravimétrique, l'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et la diffraction des rayons X sont les principales techniques utilisées pour déterminer les structures et la morphologie de la montmorillonite.

### **I. 5.1. Analyse thermogravimétrique**

Les analyses thermogravimétriques pour quantifier la teneur en eau, et d'avoir une indication sur les prédispositions au gonflement en milieu aqueux, et à l'échange cationique des montmorillonites. La figure I.17 présente l'évolution de la masse de trois types de montmorillonites en fonction de la température. Nous considérons que la perte de masse des échantillons jusqu'à 250°C est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans ces montmorillonites, au sein des pores interparticulaires, interagrégats et des galeries interfoliaires. Les pertes de masse entre 400 et 800°C sont attribuées au départ de l'eau liée et à la recombinaison des groupements hydroxyle, situés à la surface des feuillets, pour former des liaisons siloxane en dégageant de l'eau [56].

La WYOMING contient moins d'eau libre que les deux autres montmorillonites, ce qui tend à confirmer la faible aptitude au gonflement. La perte de masse importante au-delà de 600°C est sans doute liée à la recombinaison des groupements hydroxyle ou à la vaporisation de l'eau liée à ces groupements. L'absence de vaporisation d'eau entre 400 et 600°C à confirmer que ses galeries interfoliaires ne sont pas hydratées. A titre d'exemple BENTONIL FVO et l'OPTIGEL EXO255 contiennent environ 10% en masse d'eau libre. Par contre la BENTONIL FVO contient plus d'eau liée que l'OPTIGEL [16].



**Figure I. 17** : Analyse thermogravimétrique sous Argon de a) WYOMING (montmorillonite sodique), b) OPTIGEL EXO255 (sodique activée) et c) BENTONIL FVO (calciqie naturelle) [54].

### I. 5.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les fonctions chimiques de la montmorillonite peuvent être caractérisées par spectroscopie IRTF (figure I.18). Le tableau. I.5; regroupe les principales bandes IRTF caractéristiques de la montmorillonite.

**Tableau I.5** : Principales bandes caractéristiques de la montmorillonite [57].

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Type de Vibration
3697	-OH (Vibration))
3623	-OH (Vibration)
3440	-OH (Vibration, hydratation)
1639	-OH (Déformation, hydratation)
1113	Si-O (Vibration, Hors du plan)
1035	Si-O (Déformation, dans le plan)
915	AlAlOH (Déformation)
690	AlFeOH (Déformation)
522	AlMgOH (Déformation)
692	Quartz
529	Si-O (Déformation)

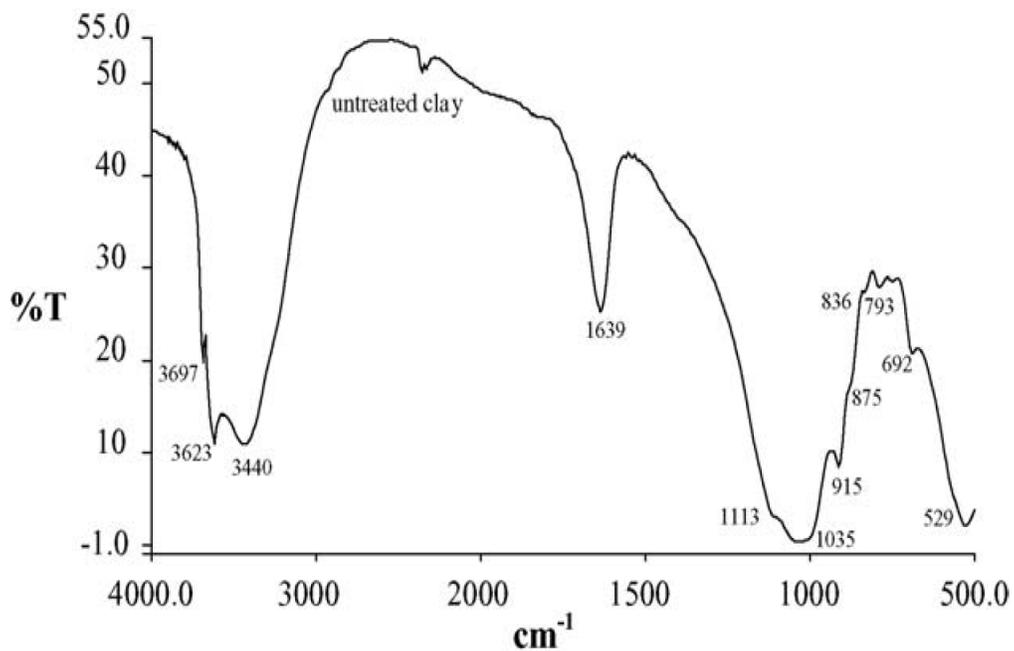


Figure I.18 : Spectre IR-FT de la montmorillonite [57].

### I. 5.3. Diffraction des rayons X

La structure cristallographique de la montmorillonite peut être caractérisée par diffraction des rayons X. La figure I.19 présente le spectre obtenu par DRX, de la montmorillonite de Wyoming.

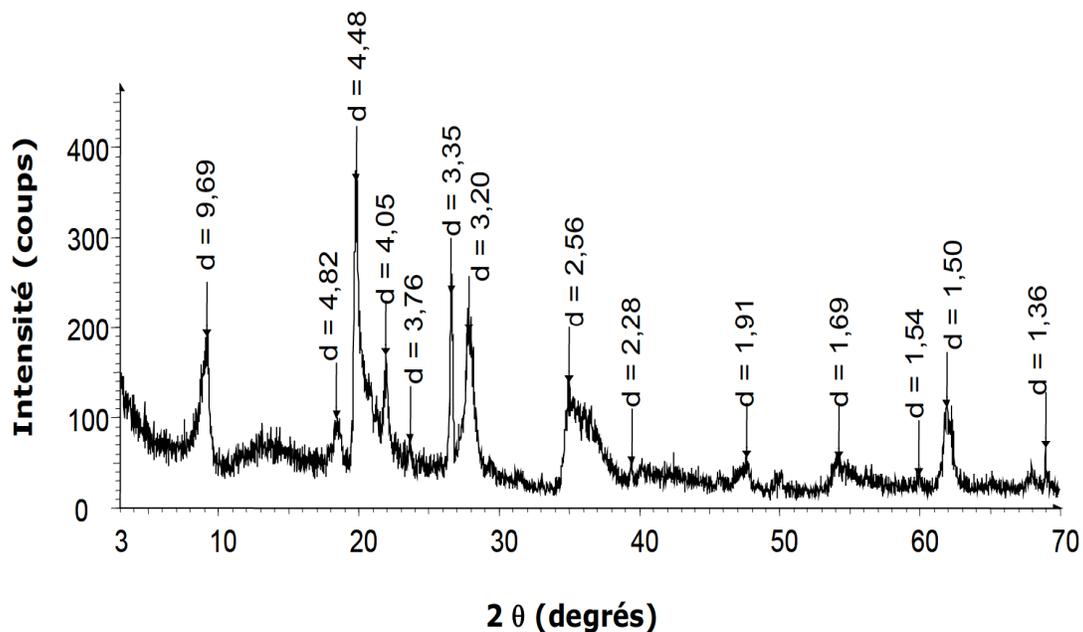


Figure I.19 : Spectre DRX de l'argile de Wyoming (montmorillonite sodique) [16].

Les pics de diffraction caractéristiques de la montmorillonite correspondant à des distances réticulaires de 4.50, 2.56, 1.69 et 1.49 Angströms.

## **I. 6. Conclusion**

De la revue bibliographique sur les argiles que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (montmorillonite) à cause de ses propriétés intrinsèques, ce qui a encouragé un grand nombre de chercheurs, ces dernières années à entamer des études profondes dans le sujet. La montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de polymères en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques. La disponibilité de la documentation en question, nous a permis de se familiariser avec les travaux de certains chercheurs en matière de protocoles expérimentaux.

## *Chapitre II*

### *Les nanocomposites à base d'argile*

## II.1.Introduction

L'objet de ce chapitre est de décrire l'état de l'art concernant les nanocomposites thermoplastiques, et plus particulièrement celui concernant les nanocomposites à matrice polyoléfine. Cette restriction volontaire est expliquée par le grand nombre d'études et donc de publications existantes dans le domaine des nanocomposites, et notamment à matrice thermodurcissable. Nous pouvons citer les revues effectuées par Alexandre et al [3]; Masami [58] et Vikas [59] qui proposent une synthèse des travaux académiques existants, et les travaux de Lepluart [16] portant sur les formulations renforcées par des nanocharges.

L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de montmorillonite dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyotaoù, les nanocomposites polymère/argile ont connu un essor particulier [2]. Un nanocomposite se réfère à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases, dont l'une, généralement la nanoparticule, de dimensions nanométriques qui est incorporée dans la seconde phase constituant généralement la matrice [1]. Le mélange entre ces deux phases permet d'avoir une synergie des propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement. Ces propriétés dépendent de la taille nanométrique des objets et de la distance entre les nanoparticules proches de la dimension d'une macromolécule.

De nombreux types de nanocharges sont utilisés dans le cas des matrices organiques thermoplastique et thermodurcissable, tels que [60]:

- 1) **Renforts de types 3D** : ce sont des renforts dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre, comme les nanoparticules de silice sphérique.
- 2) **Renforts de types 2D** : les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande comme les nanotubes de carbone.
- 3) **Renforts de types 1D** : dans ce cas, une seule dimension est de l'ordre du nanomètre, comme les argiles plaquettaires, dont les dimensions latérales varient de 0,1 à quelques microns.

## II.2. Intérêt des nanocomposites à matrice polymère et charge lamellaire

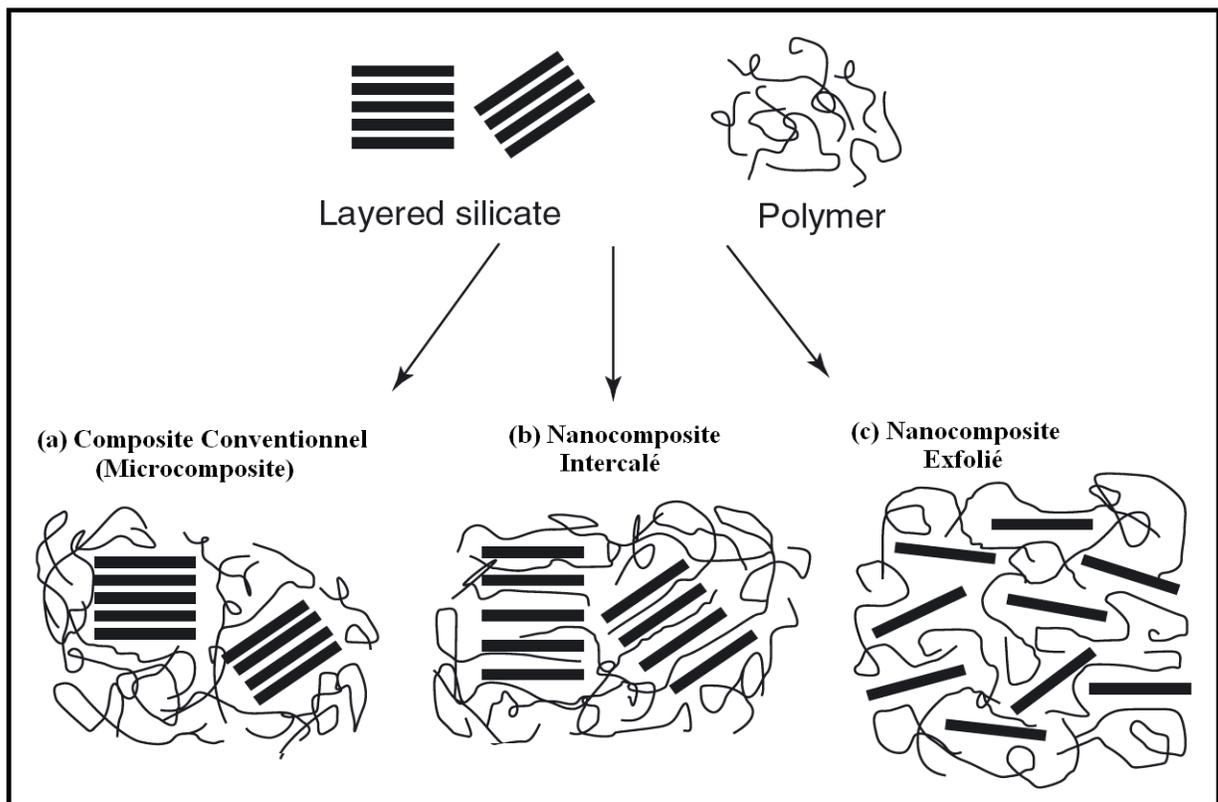
L'expansion des activités industrielles et économiques a comme conséquence une demande continue de matériaux nouveaux, à prix réduit répondant à des cahiers des charges de plus en plus complexes (multifonctionnalité). L'ajout de charges inorganiques dans une matrice polymère vise à améliorer leur comportement mécanique en rigidité et à l'impact, leur conductivité électrique ou une perméabilité plus faible aux gaz, comme l'oxygène ou la

vapeur d'eau, stabilité thermique et chimique. L'enjeu de la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux est d'obtenir la dispersion la plus fine possible des charges, c'est-à-dire de développer suffisamment d'interactions et de surface entre la matrice et les feuillets, afin de les exfolier dans des directions aléatoires [61,62].

## II.3.Mise en œuvre de nanocomposites

### II.3.1.Morphologie des nanocomposites

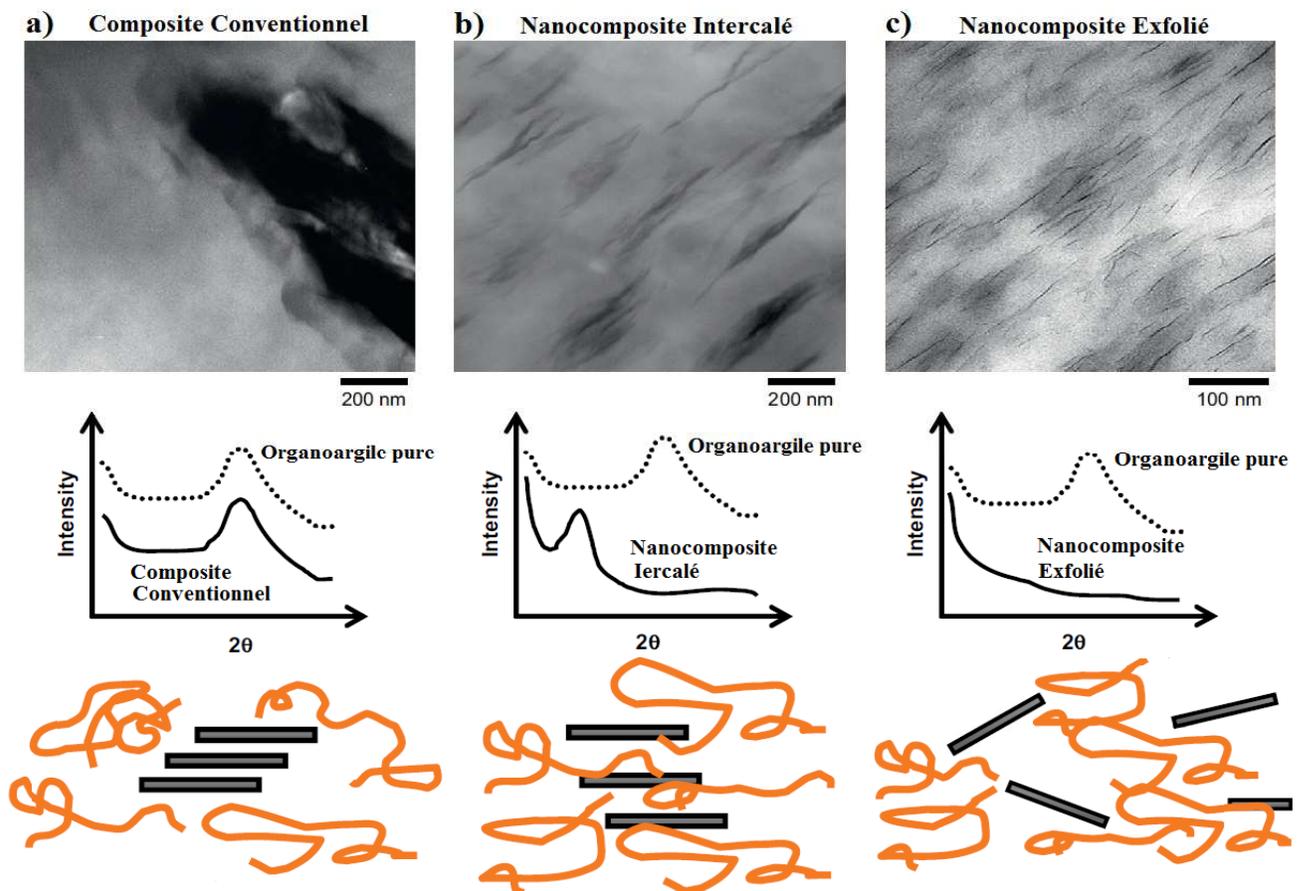
Malgré le changement cationique de l'argile, la dispersion des feuillets dans un polymère n'est pas facile à réaliser. La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymère et la méthode de préparation sont des paramètres importants dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère. Lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir trois catégories de structures : Soit un composite conventionnel (figure II.1a), soit une structure intercalée (figure II.1b) ou encore une structure exfoliée (figure II.1) [3].



**Figure II.1** : Schématisation des différentes structures possibles des nanocomposites polymère/argile [3].

**a) Structure microcomposite (Figure II.2.a):** Les feuillets de montmorillonite ne sont pas gonflés par le polymère et se présentent sous forme d'amas dispersés dans la matrice ; Notons que les termes "amas", "tactoïdes" ou "paquets" sont souvent employés. Cette microstructure est mise en évidence par la conservation de la distance interfoliaire initiale de la montmorillonite par **diffraction des rayons X** et par la présence de paquets de feuillets très denses observés par **microscopie électronique à transmission** ou **même à balayage** [63].

**b) Structure intercalée (Figure II.2.b):** des macromolécules ou des segments de chaînes ont pénétré entre les feuillets de montmorillonite, permettant l'augmentation de la distance interfoliaire de quelque angströms. Toutefois, à l'échelle supérieure, les nanofeuillets gardent une organisation en ensemble qui reste localisés dans la matrice. L'observation par **microscopie électronique à transmission** à faible grossissement révèle donc une morphologie hétérogène où des zones de matrice vierge côtoient des zones denses en nanofeuillets [65].



**Figure II.2 :** Illustration des différents états de la dispersion des argiles dans les polymères avec des résultats DRX et TEM : a) Composite conventionnel, b) Nanocomposite intercalé, c) Nanocomposite exfolié [63].

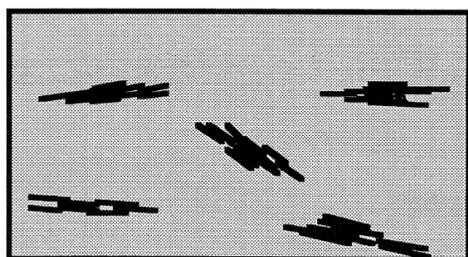
**c) Structure exfoliée (Figure II.2.c):** dans ce cas, les nanofeuillets sont tous individualisés et la distance interfoliaire augmente de plusieurs dizaines d'angströms, jusqu'à ne plus être détectable par **diffraction des rayons X** (distance supérieure à celle de la limite de la fenêtre d'observation). Les nanofeuillets occupent alors tout le volume du matériau, de façon homogène, quelque soit le grossissement de l'observation par **microscopie électronique à transmission** [63].

Les morphologies **exfoliées** constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures **intercalées** et **exfoliées**, d'où l'apparition d'une notion d'"**exfoliation partielle**". En outre, il existe également la notion de morphologie "**exfoliée désordonnée**" et de morphologie "**exfoliée ordonnée**"(figure II.3). La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique [63]. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux techniques les plus communément utilisées, pour caractériser et évaluer l'état de dispersion des argiles au sein de la matrice. En diffraction des rayons X, on peut mesurer la distance interlamellaire et évaluer le niveau d'intercalation. Elle peut être également utilisée pour étudier la cinétique d'intercalation et l'évolution de la distance interlamellaire en temps réel [64].

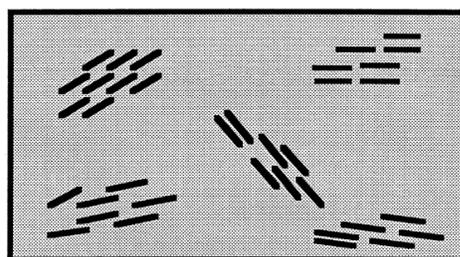
Okada, Usuki (1995) [65] et Giannelis (1996) [66] dans la description de la structure du nanocomposite mentionne l'orientation des feuillets :

- Lorsque les feuillets exfoliés ne présentent aucune orientation spécifique, on parle de structure exfoliée-désordonnée.
- Lorsque les feuillets exfoliés présentent une orientation privilégiée, les auteurs parlent de structure exfoliée ordonnée. Ces structures sont schématisées sur la figure II.3.

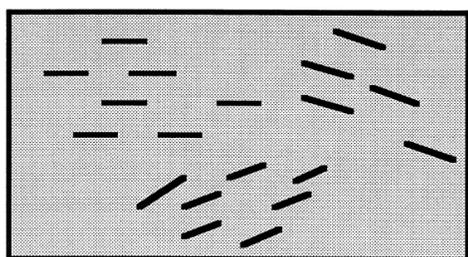
L'observation par MET est alors nécessaire, au moins pour confirmer que la disparition du pic est bien due à l'état d'exfoliation. Elle peut être utilisée pour observer la répartition des feuillets au sein de la matrice. Les principaux inconvénients de la MET résident dans la préparation des échantillons et dans la représentativité de l'observation, car la surface d'observation est très faible.



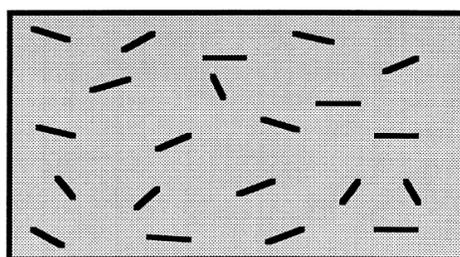
**A: Composite Conventionnel**



**B: Nanocomposite Intercalé**



**C: Nanocomposite Exfolié Ordonné**



**D: Nanocomposite Exfolié Désordonné**

**Figure II.3 :** Représentation schématique des états de dispersion dans les nanocomposites :(A): Microcomposite, (B): Intercalée, (C): Exfoliée Ordonnée, (D): Exfoliée Désordonnée [65,66].

### **II.3.2. Influence de la modification de surface des phyllosilicates sur les interactions physico-chimiques**

L'obtention d'une dispersion de l'argile dans la matrice passe par le contrôle de la structuration des feuillets et des interactions de la surface à l'échelle des chaînes macromoléculaires. Les feuillets modifient organiquement afin de favoriser des interactions organophiles avec les chaînes macromoléculaires [67].

Doh et al [68] ont étudié la relation entre le gonflement dans un milieu solvant et dans un polymère de polarité proche. Pour cela Les montmorillonites modifiées organiquement par des cations de polarités différentes sont gonflées dans un solvant styrène et introduites dans une matrice polystyrène. L'augmentation de  $d_{001}$  dans le nanocomposite est mesurée par diffraction des rayons X. Les résultats montrent que la meilleure dispersion est obtenue dans les deux cas lorsque l'argile est modifiée par des ions comportant des groupements benzéniques (tableau II.1).

**Tableau II.1** : Evaluation de la dispersion des montmorillonites dans le styrène et le polystyrène en fonction du traitement de surface de la montmorillonite [68].

Org-MMT	Dispersibilité dans le Styrene (Monomer) <sup>a)</sup>	$d_{001}(\text{Org-MMT})$	$d_{001}(\text{PS/org-MMT hybrides})$	$\Delta d$ <sup>b)</sup>
Bz-MMT	$\Omega$	19.1 Å	34.0 Å	14.9 Å
Ta-MMT	$\epsilon$	32.7 Å	32.9 Å	0.2 Å
Eh-MMT	$\epsilon$	20.4 Å	28.5 Å	8.1 Å
Na-MMT	X	11.8 Å	14.2 Å	2.4 Å

**a)**: Evaluation visuelle de la dispersion de la montmorillonite modifiée organiquement (org-MMT) dans le monomère styrène : ( $\Omega$ ) parfaitement dispersée, ( $\epsilon$ ) partiellement dispersée, ( $X$ ) non dispersée.

**b)** :  $\Delta d$  représente le gonflement interfoliaire de la montmorillonite organophile après dispersion dans le polystyrène mesurée par la différence  $d_{001}\text{PS/org-MMT} - d_{001}\text{org-MMT}$ .

Avec **Bz** : diméthylbenzyltallow ammonium, **Ta** : diméthyl ditallow ammonium ; **Eh** : diméthyltallow 2-éthylhexyl ammonium, **Na** : non modifiée.

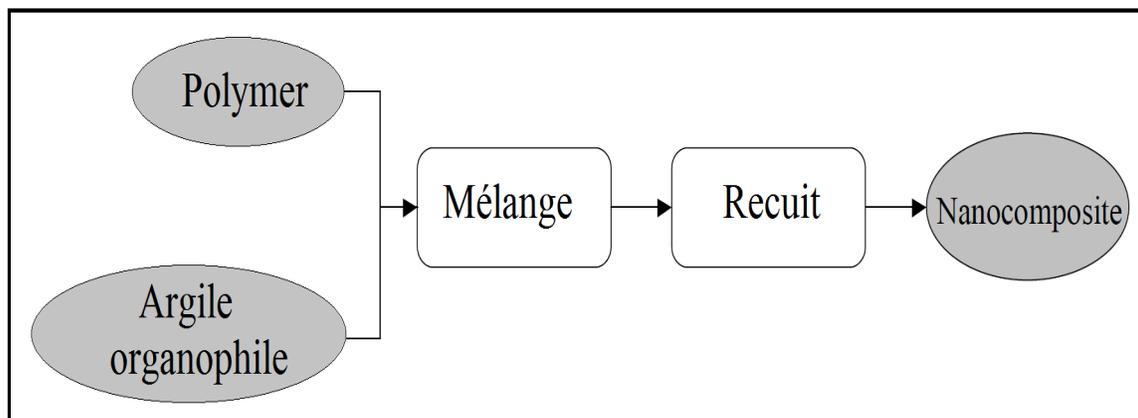
### II.3.3. Les méthodes de préparation des nanocomposites polymère/montmorillonite

L'incorporation de l'argile dans la matrice polymère peut être effectuée par plusieurs voies. Cependant, trois méthodes de préparation des nanocomposites sont largement décrites dans la littérature :

- L'intercalation de chaînes polymère à l'état fondu ;
- L'intercalation directe par polymérisation in-situ.
- L'intercalation par adsorption de polymère ou pré-polymère en solution ;

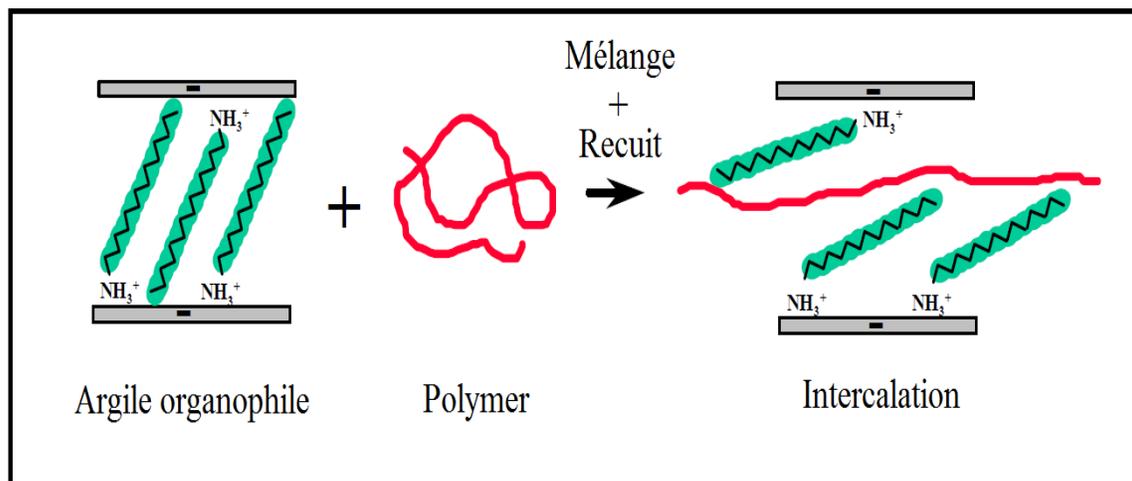
#### II.3.3.1. L'intercalation de chaînes polymère à l'état fondu

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al. Il s'agit de mélanger le polymère fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère, aboutissant à la formation d'un nanocomposite (figure II.4) [69].



**Figure II.4 :** Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu [69].

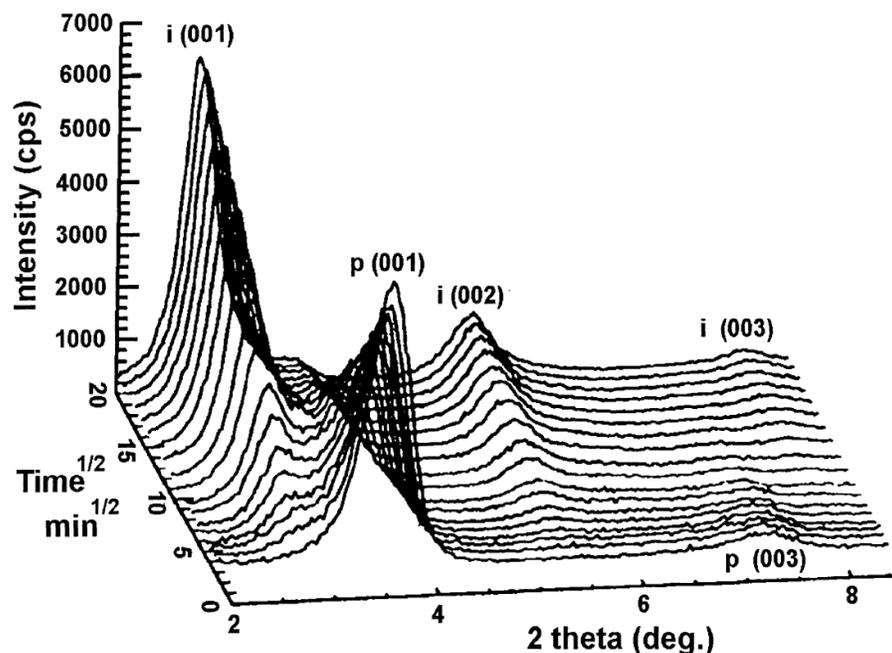
Généralement, avec cette approche, la dispersion de l'argile dans un polymère polaire s'avère facile à réaliser grâce à l'affinité entre les deux surfaces hydrophile de l'argile et celle du polymère. La pénétration des chaînes de polymère conduit à une augmentation de la distance interlamellaire. Ceci indique donc que la séparation des feuillets d'argile est possible à partir d'un polymère à l'état fondu (figure II.5) [70].



**Figure II.5 :** Processus présentant les différentes étapes de l'intercalation de chaînes polymère à l'état fondu. [70]

La recherche sur la synthèse de nanocomposites polymère/argile par l'intercalation directe du polymère fondu au sein des galeries de silicates lamellaires, connaît un fort essor ces dernières années. Ce type de mise en œuvre est particulièrement intéressant d'un point de vue industriel. Les polyamides fortement polaires sont facilement intercalés entre les couches d'argile. Toutefois, les polyoléfines, qui représentent le plus grand volume de polymères

produits, ont jusqu'à présent été intercalé avec succès seulement dans une mesure limitée [27,70].



**Figure II.6 :** Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un polystyrène (PS) dans une argile (F18, fluorohectoïte modifiée par l'octadécyl-ammonium) recuit à 160°C dans le vide d'après Vaia et al [70].

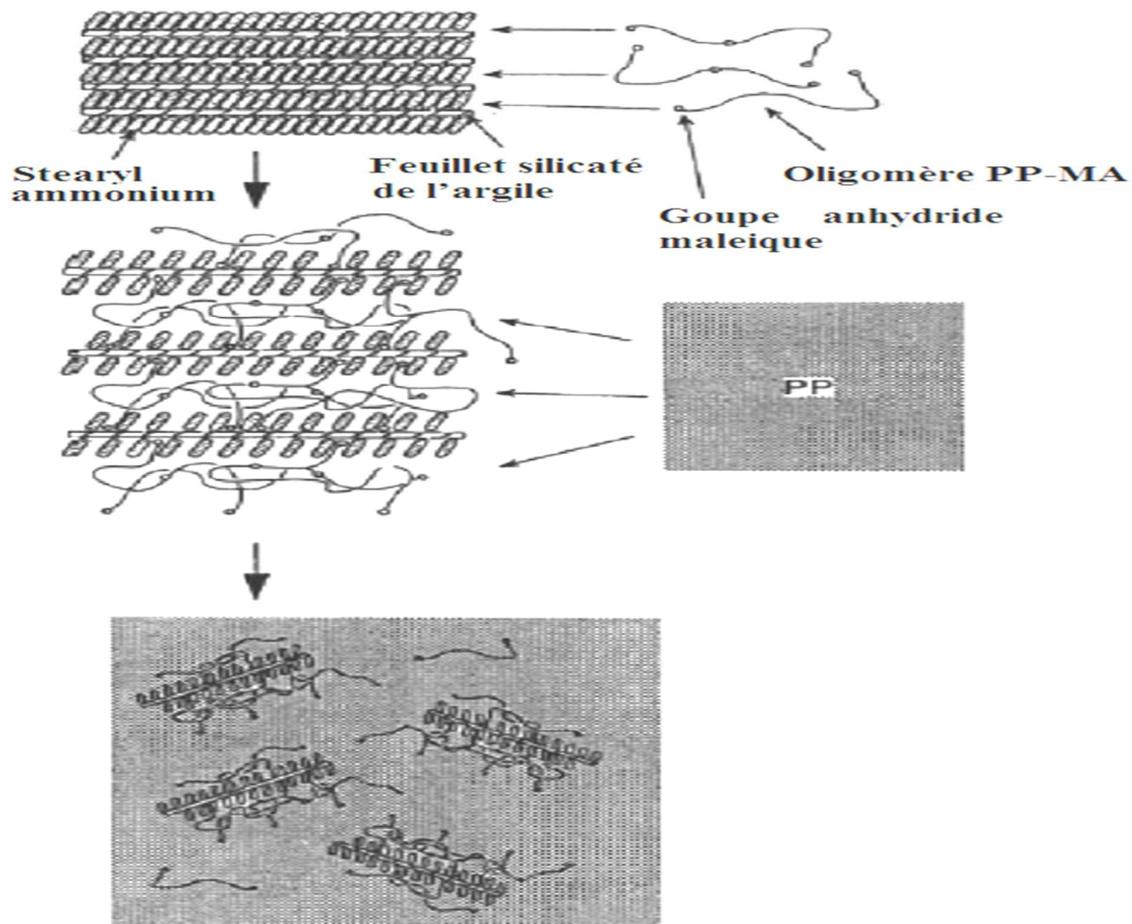
L'intercalation en phase fondue, Vaia et al. [70] ont démontré qu'il était possible dans des conditions simples d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une montmorillonite organomodifiée (figure II.6). La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser.

Il est Impossible d'obtenir des nanocomposites par simple mélange à l'état fondu du polymère apolaire et de l'argile organo-modifiée. Pour éliminer ce problème dans la préparation de nanocomposites à matrice de PP, Usuki et al. [71] ont eu l'idée d'utiliser du polypropylène greffé par des groupements hydroxyles (PP-OH) comme compatibilisant. Les fonctions hydroxyles génèrent des interactions avec les feuillets d'argile et permettent au PP-OH d'être inséré entre les feuillets, en améliorant ainsi la dispersion du système PP-OH/MMT-organomodifiée dans la matrice polypropylènele même groupe de recherche [29,27] a utilisé le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-AM) comme

compatibilisant pour préparer des nanocomposites PP/MMT-organo-modifiée par simple mélange à l'état fondu (figure II.7).

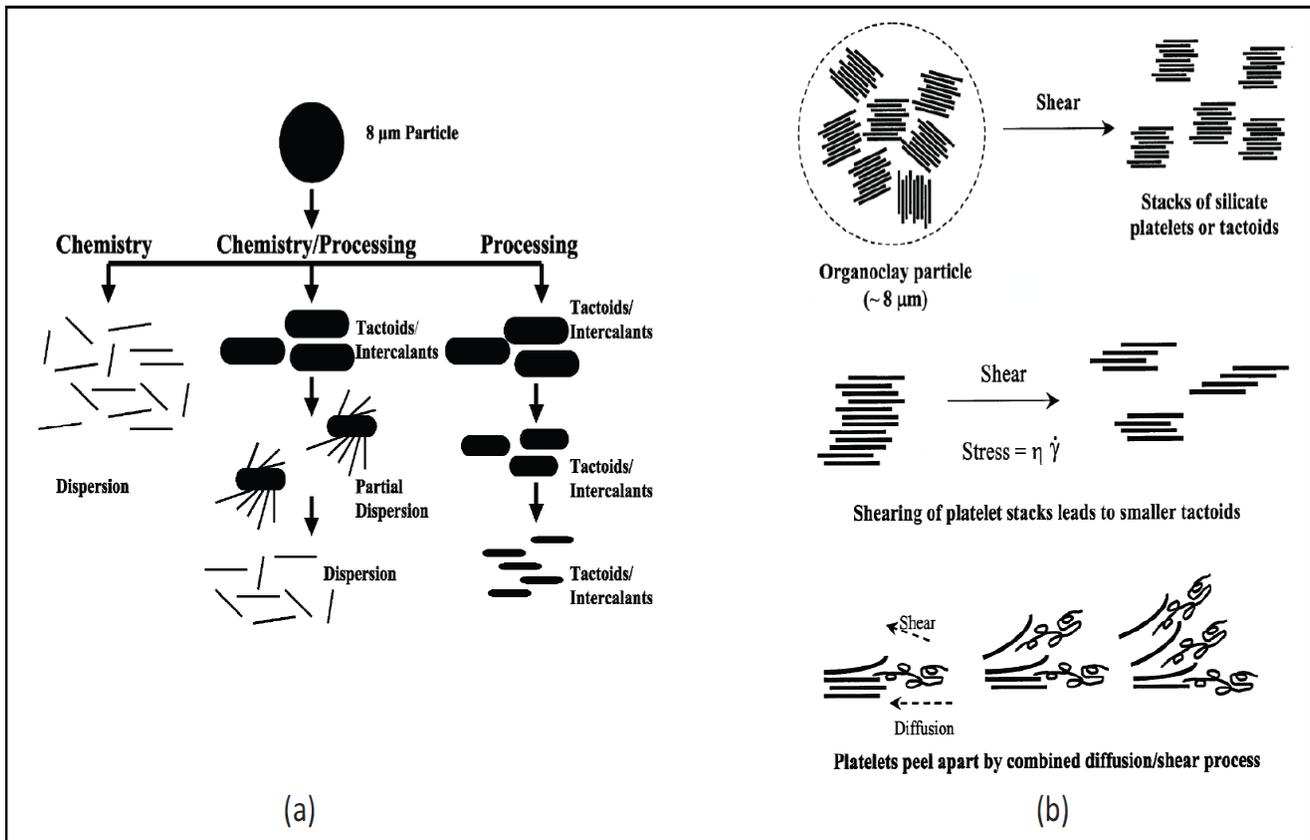
Ils ont utilisé deux types de PP-AM qui diffèrent par leurs taux de groupements (AM) greffés, afin d'étudier l'effet du degré de miscibilité entre le PP et le PP-AM sur l'état de dispersion de l'argile dans la matrice PP. Ils proposent un mécanisme en deux étapes :

- Dans un premier temps, les chaînes de PP-g-MA s'introduisent entre les feuillets d'une argile organomodifiée. Ce mécanisme est favorisé par les interactions entre les groupements anhydrides maléiques (ou acides carboxyliques provenant de l'hydrolyse) et les atomes d'oxygène des silicates. On observe une augmentation de l'espace interfoliaire favorisant l'exfoliation ;
- Dans un deuxième temps les chaînes de polymère de la matrice s'intercalent d'autant plus facilement que le compatibilisant aura écarté les feuillets.



**Figure II.7:** Schéma général présentant l'intercalation en phase fondu en présence d'agent compatibilisant d'après Usuki et al [71,72].

Ainsi, le couplage de la chimie et du travail mécanique est la clé pour obtenir des nanocomposites présentant une morphologie exfoliée. Dennis et al. [73] Proposent un mécanisme conduisant à la dispersion des feuillets sous l'action du cisaillement que nous présentons sur la Figure II.8 a. Un profil de vis présentant une zone de cisaillement important pour diminuer et affiner la taille des particules, couplée à un temps de résidence en extrudeuse assez long pour permettre la délamination des feuillets, sous l'action combinée de la chimie des interactions et d'un cisaillement moins intense, doit permettre selon eux d'obtenir les meilleures morphologies finales.



**Figure II.8 :** Principe de l'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu (a) d'après Dennis et al. [73], (b) d'après Fornes et al [74].

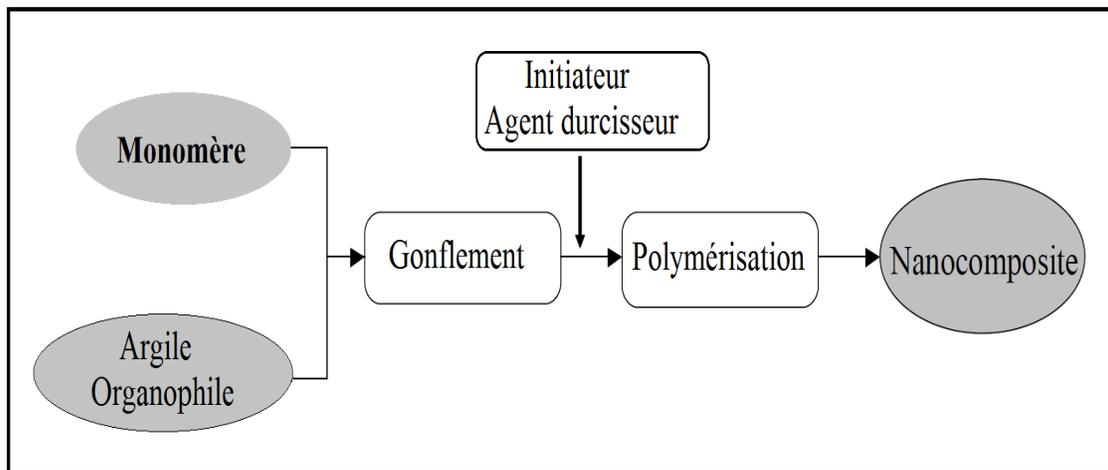
Fornes et al. [74] ont observé l'influence de la longueur des chaînes d'un nylon sur la dispersion de particules de montmorillonite. Les mélanges sont effectués avec un mélangeur bi vis rotatives. Ils Proposent un mécanisme conduisant à la dispersion des argiles dans le polymère fondu à trois niveaux comme montré dans la Figure II.8b :

- Rupture des agrégats par cisaillement

- Rupture des tactoïds par le cisaillement lié à la contrainte exercée par le polymère fondu.
- Exfoliation des feuillets flexibles par diffusion et cisaillement.

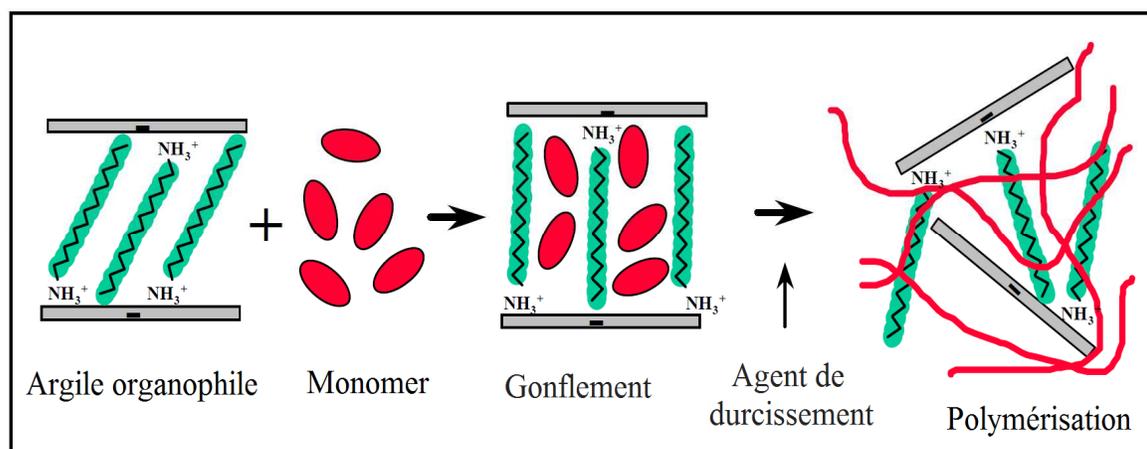
### II.3.3.2. L'intercalation directe par polymérisation in-situ

La méthode d'intercalation par polymérisation in-situ a été utilisée par le groupe de recherche de Toyota pour préparer des nanocomposites nylon-6/MMT. Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion.



**Figure II.9 :** Schéma représentant la technique de polymérisation in situ [2].

La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (figure II.9) [2].



**Figure II.10 :** Processus présentant les différentes étapes de la polymérisation in-situ [75].

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide en solution et amorcer la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement. La figure II.10 illustre une représentation schématique du processus de polymérisation in-situ [75].

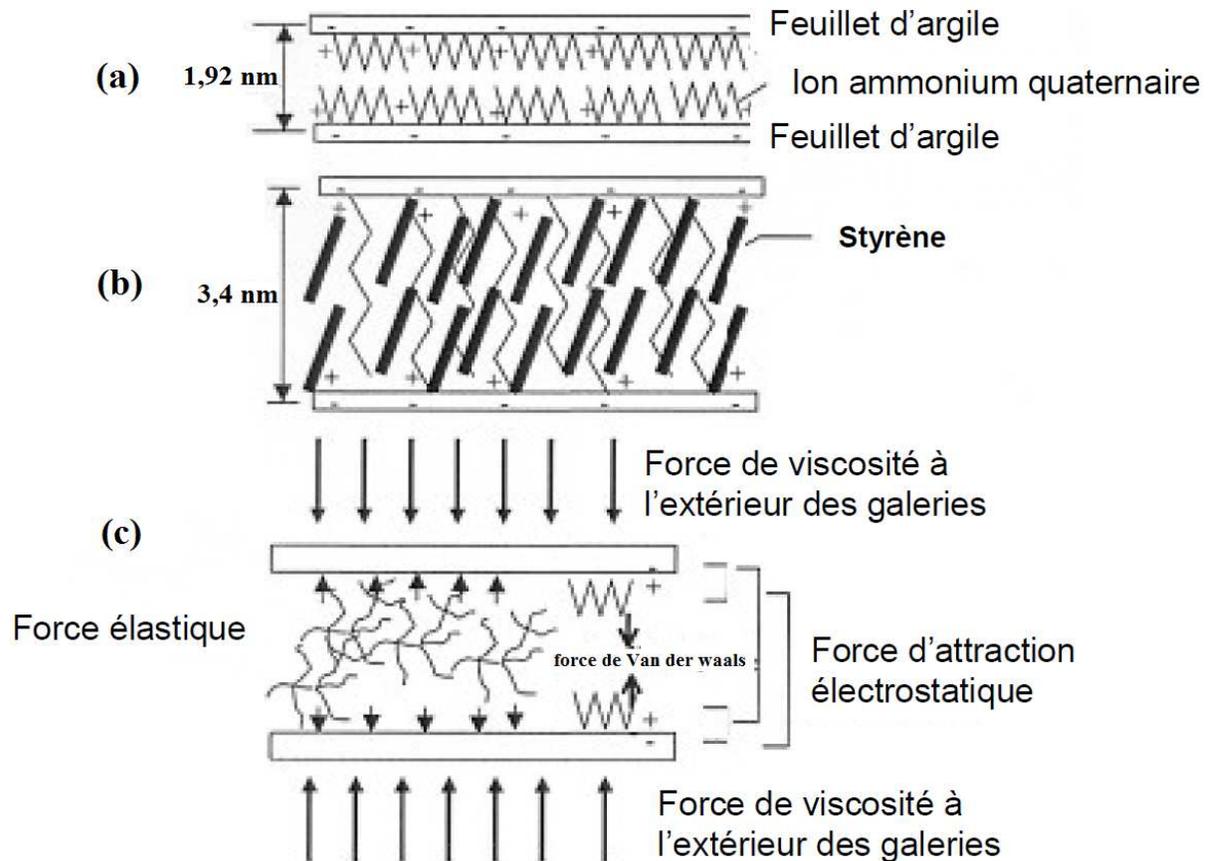
Usuki et al (le même groupe de recherche de Toyota) ont étudié l'effet de la longueur de la chaîne carbonée des amino-acides utilisés dans le gonflement de la MMT, sur la distance interfoliaire de la MMT avant la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame [76]. La MMT a été préalablement modifiée par différents co-amino-acides  $[H_3N^+(CH_2)_{n-1}COOH]$ ,  $n=2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12$  et  $18$  et ensuite dispersée dans de  $\epsilon$ -caprolactame pour initier sa polymérisation par ouverture de cycle. Sur le tableau II.2, on peut constater que plus on augmente la longueur de la chaîne alkyle des co-amino-acides, plus la distance interfoliaire augmente et plus le gonflement par l' $\epsilon$ -caprolactame est important [75].

**Tableau II.2 :** L'effet de la longueur de la chaîne carbonée de l'ion co-amino-acide sur la distance interfoliaire de la MMT en présence de l'  $\epsilon$ -caprolactame [75].

$H_3N^+(CH_2)_{n-1}COOH$	Distance interfoliaire de l'argile organophile en (Å)	Distance interfoliaire dans l' $\epsilon$ -caprolactame en (Å) à 100 °C
2	12,7	14,4
3	13,1	19,7
4	13,2	19,9
5	13,2	20,4
6	13,2	23,4
8	13,4	26,4
11	17,4	35,7
12	17,4	38,7
18	28,2	71,2

La synthèse de nanocomposite PS/silicate lamellaire par voie *in-situ* se déroule par trois étapes (figure II.11) [77,79] :

- 1) La pénétration du monomère (styrène) entre les feuillets de l'argile. La compatibilité (interaction) entre la charge et le monomère constitue une réelle force motrice incitant le monomère à pénétrer dans l'espace interfoliaire.
- 2) La polymérisation du styrène entre les feuillets de l'argile.
- 3) la synthèse du nanocomposite via des phases de précipitation, de lavage et d'évaporation du solvant ou d'eau.



**Figure II.11 :** Illustration schématique du processus d'exfoliation dans le cas de la polymérisation *in situ* du monomère styrène en présence de feuillets d'argile : (a) Argile modifiée, (b) Etat intercalé par le monomère styrène et (c) Différentes forces agissantes sur deux feuillets [79].

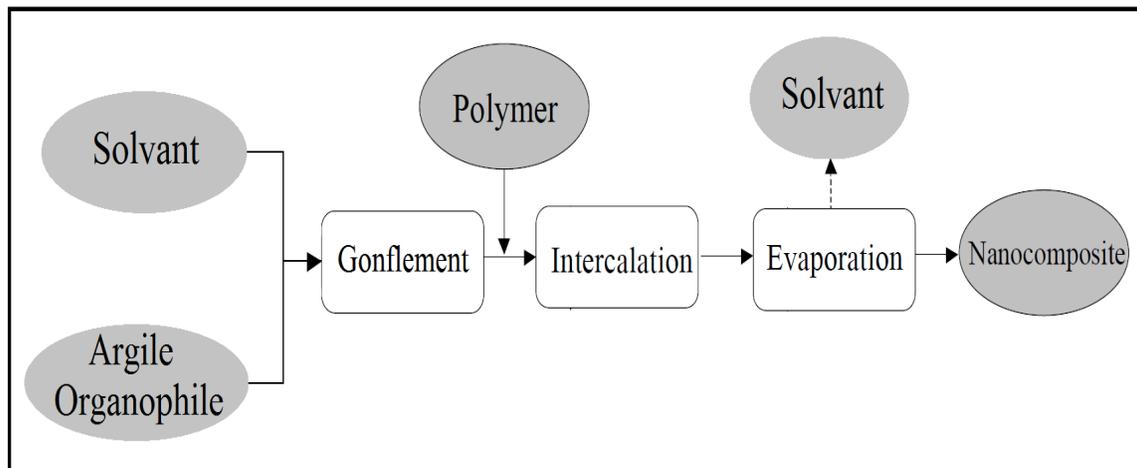
La morphologie d'un nanocomposite polystyrène/argile dépend non seulement de la méthode d'élaboration mais aussi de la compatibilité entre la matrice polystyrène et le silicate lamellaire.

### II.3.3.3. Intercalation par adsorption de polymère ou pré-polymère en solution

Cette technique consiste à faire adsorber un polymère polaire sur la surface de la montmorillonite, sans avoir recours à une modification de surface (figure II.12).

L'intercalation est facilement réalisable en présence de polymères polaires solubles dans l'eau tels que le poly (oxyde d'éthylène) (PEO) [80]. On note que d'autres polymères polaires ont été également utilisés; tel que le poly (vinyle alcool) (PVA), le poly (vinyle pyrrolidone)

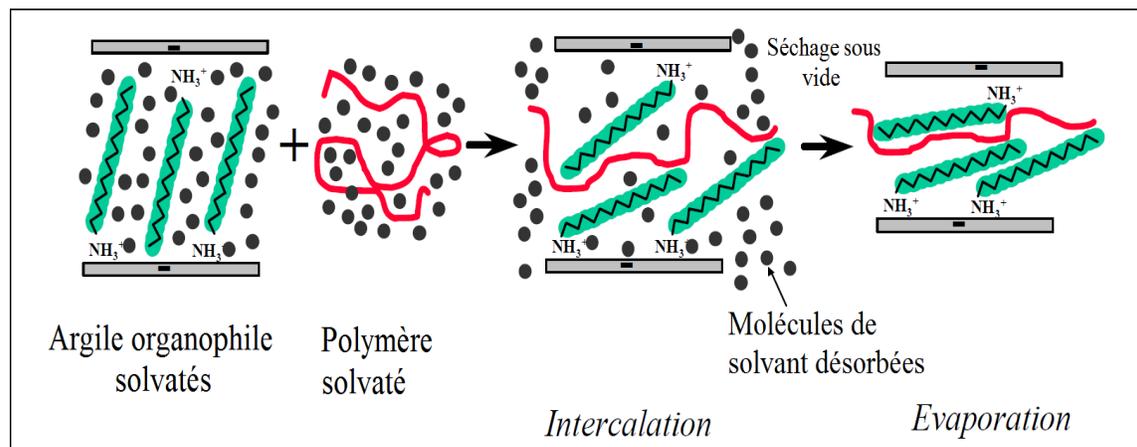
(PVP) et le poly (acide acrylique) (PAA) [81]. Les solvants polaires peuvent être utilisés pour synthétiser des nanocomposites intercalés polymère-argile.



**Figure II.12:** Organigramme représentant la technique en Solution pour la préparation d'un nanocomposite[80].

En solution, on peut effectuer la synthèse de nanocomposites à température ambiante, en une étape et sans utilisation systématique d'agent compatibilisant. Le solvant choisi doit être compatible à la fois avec l'argile, pour favoriser son gonflement, et avec le polymère. Il y a ainsi trois étapes d'élaboration des nanocomposites par voie de solvation (figure II.13) [79]:

- Gonflement de l'argile dans le solvant adéquat (solution 1) et la Dissolution du polymère dans ce même solvant (solution 2).
- Mélangé des deux solutions (1+2).
- Evaporation du solvant et obtention du nanocomposite.



**Figure II.13 :** L'intercalation du polymère en solution. Les points noirs représentent les molécules de solvant [66].

Aranda et Ruiz-Hitzky [82] ont exploité cette technique dans la préparation des nanocomposites PEO/montmorillonite sodique, afin de tester l'effet de la nature du solvant sur l'intercalation. Ils ont utilisé différents types de solvants polaires : eau, méthanol, acétonitrile ou les mélanges 1 :1 d'eau/méthanol et de méthanol/acétonitrile. Le mélange eau/méthanol s'est avéré le solvant adéquat pour l'insertion des chaînes de PEO. En conclusion, ils ont constaté que la nature du solvant, surtout sa polarité, s'avère cruciale dans le processus d'intercalation.

### **II.3.4. Influence de la charge sur la structure du polymère au cours de la mise en œuvre**

La présence de nanocharges dans une matrice polymère joue un rôle important sur les propriétés du matériau, comme dans tout système biphasé. L'incorporation de nanofeuillets modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le feuillet modifié chimiquement. La grande surface caractéristique des nanofeuillets de montmorillonite joue un rôle non négligeable sur le comportement global du nanocomposite.

#### **II.3.4.1. Influence de la charge sur la microstructure cristalline des matrices**

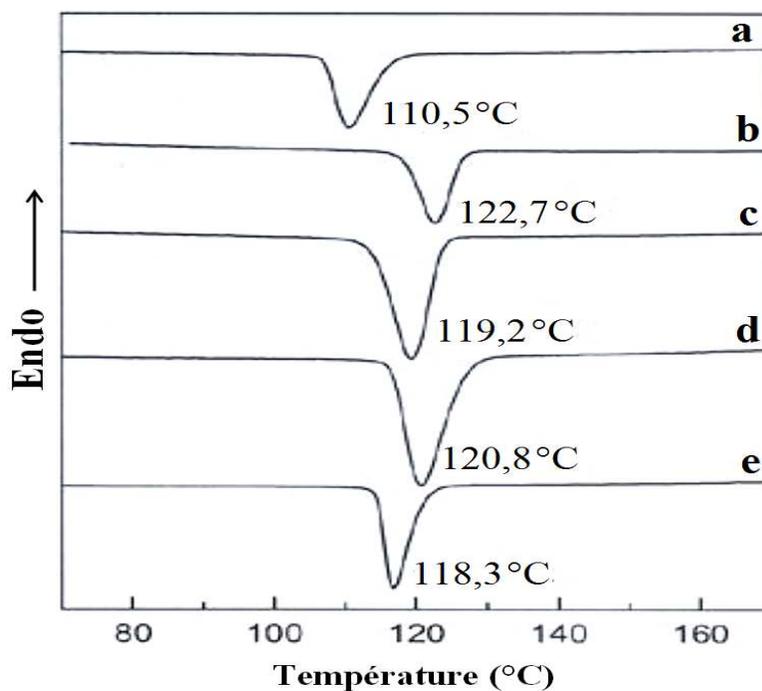
Un des premiers effets observés de la présence des nanocharges est leur influence sur la cristallisation des matrices thermoplastiques semi-cristallines. Les nano-feuillets peuvent générer l'apparition d'une nouvelle forme cristalline, mais aussi la nucléation d'entités cristallines dont la croissance et la taille seront contrôlées par la structuration des feuillets.

Pour le polyamide 6, une phase cristalline de type  $\gamma$  apparaît au voisinage des feuillets de la montmorillonite alors que la phase  $\alpha$  constitue le reste de la matrice qui n'est pas en contact avec la montmorillonite. La structuration de type  $\gamma$  est la cristallisation des chaînes de polyamide orientées dans une direction préférentielle due à la présence des nanofeuillets. La structuration de la forme  $\gamma$  augmente avec l'accroissement du pourcentage de montmorillonite dans le nanocomposite augmente (tableau II.3) [83].

La proportion de « nouvelle » phase cristalline est directement reliée au taux de nanocharges introduit, ce qui confirme l'incidence de la surface inorganique sur cette cristallisation. Dans le polypropylène, après l'addition de 1% de montmorillonite organophile aucune modification de la structure cristalline n'est signalée, mais on observe de l'augmentation de la température de cristallisation de la matrice (figure II.14) [84].

**Tableau II.3 :** Variation des proportions des phases cristallines  $\alpha$  et  $\gamma$  du Nylon 6, due à l'introduction de montmorillonite organophile à différents taux, d'après Lincoln et al. [83].

Taux de montmorillonite organophile dans le Nylon 6	Taux de cristallinité à température ambiante (%)		
	Forme $\alpha$	Forme $\gamma$	Total
0%	38,1	0	38,1
2%	17,9	10,7	28,6
5%	9,7	24,5	34,2

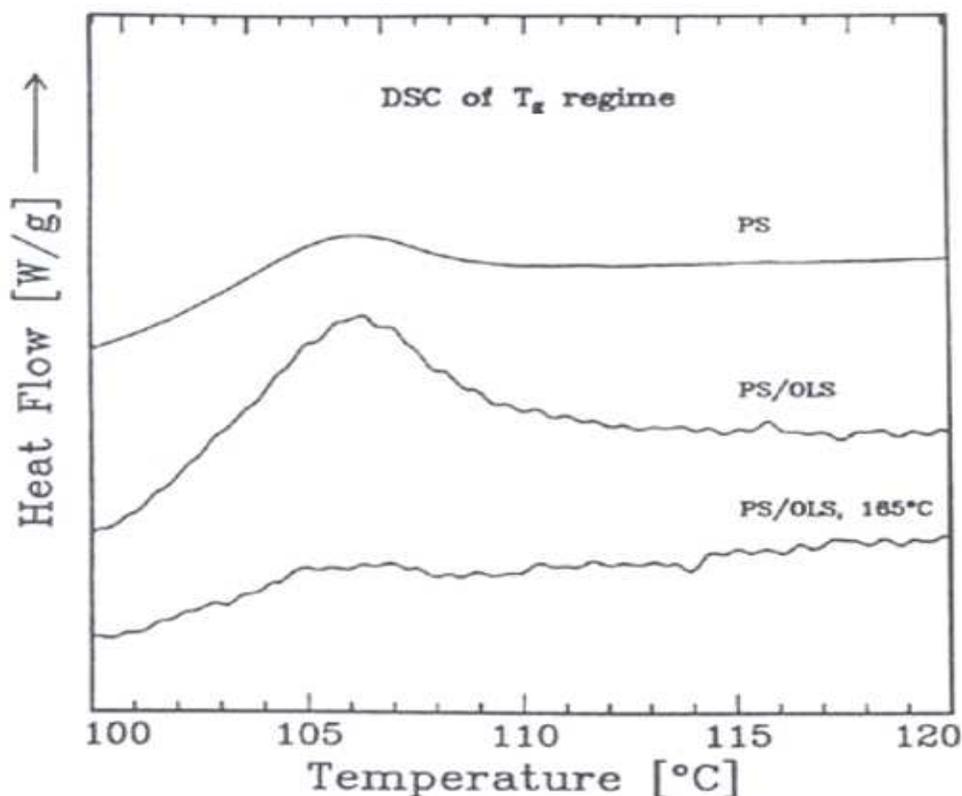


**Figure II.14 :** Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et de nanocomposites contenant 1%(b), 3 % (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile, d'après Liu et al. [84].

### II.3.4.2. Influence sur la température de transition vitreuse

L'addition de nanofeuillets dans la matrice peut aussi par la grande interface et par les interactions créées modifier les mouvements des chaînes polymère de la matrice, et donc avoir un effet sur la température de transition vitreuse de la matrice.

Vaia *et al.* [39] ont réalisé des nanocomposites à matrice polystyrène par intercalation de polymère fondu et ont obtenu des nanocomposites intercalés et des composites conventionnels. Ils ont constaté par DSC, la disparition du pic de transition vitreuse pour la morphologie intercalée, alors que la transition vitreuse n'est pas affectée lorsque la morphologie est de type microcomposite. Les auteurs attribuent cette disparition de la  $T_g$  à la mobilité très restreinte des chaînes polymère confinées dans l'espace interfoliaire (figure II.15).



**Figure II.15 :** Thermogrammes obtenus en calorimétrie différentielle à balayage sur un polystyrène (PS) non chargé, un mélange physique du même PS avec un silicate lamellaire (PS/OLS) et du même mélange après le traitement thermique à 165°C (PS/OLS 165°C), d'après Vaia *et al.* [39].

### II.3.4.3. Influence de la masse moléculaire sur l'exfoliation

Kawasumi *et al.* [71] se sont intéressés à l'influence de la masse molaire de trois polyamides-6 ( $M_n=16400, 22000, 29300$ ) sur la formation de nanocomposites par mélange à l'état fondu. En se basant sur des observations MET ainsi que sur des analyses en DRX, les auteurs concluent que plus la masse molaire de la matrice est élevée, plus l'argile est exfoliée, ce qui serait dû à la différence de viscosité responsable des contraintes de cisaillement plus importantes dans le cas de masses molaires plus grandes. Des observations contraires ont été

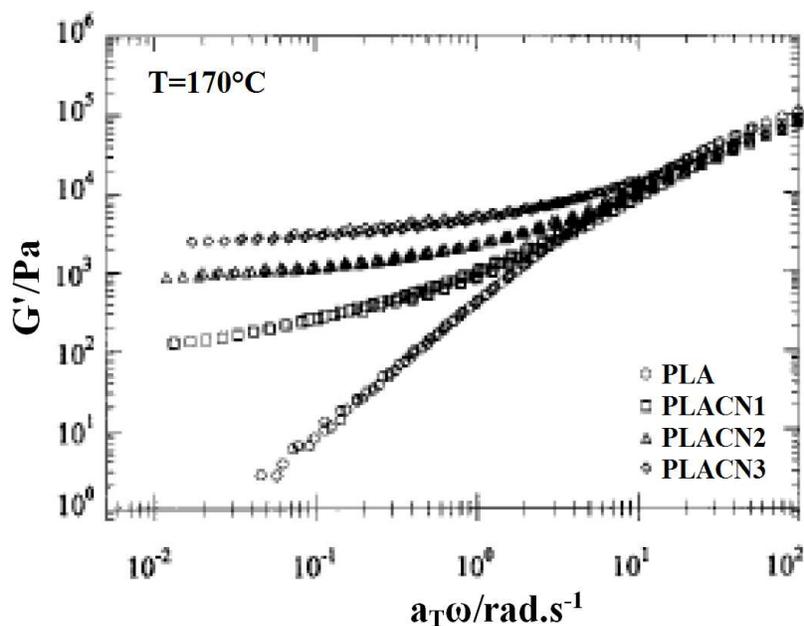
reportées pour le PP, pour lesquelles l'exfoliation semble être meilleure pour des faibles masses [64].

### II.3.4.4. Effet catalytique

L'effet catalytique des montmorillonites organophiles peut générer de l'obtention de nanocomposites exfoliés. Dans le cas de polymères thermodurcissables, la vitesse de polymérisation est plus grande au sein des galeries interfoliaires, par l'effet catalytique des montmorillonites organophiles. Si on utilise des agents modifiants possédant de groupes hydroxyles permettent de catalyser la polycondensation de réseaux époxyde/amine et d'obtenir des nanocomposites exfoliés [85]. La polymérisation *in situ* de l' $\epsilon$ -caprolactame est catalysée par les ions alkylammonium porteurs de groupements acide carboxylique, favorisant l'ouverture des cycles et permettent l'obtention de nanocomposites polyamide 6/MMT exfoliés [84].

### II.3.5. Comportement rhéologique des nanocomposites

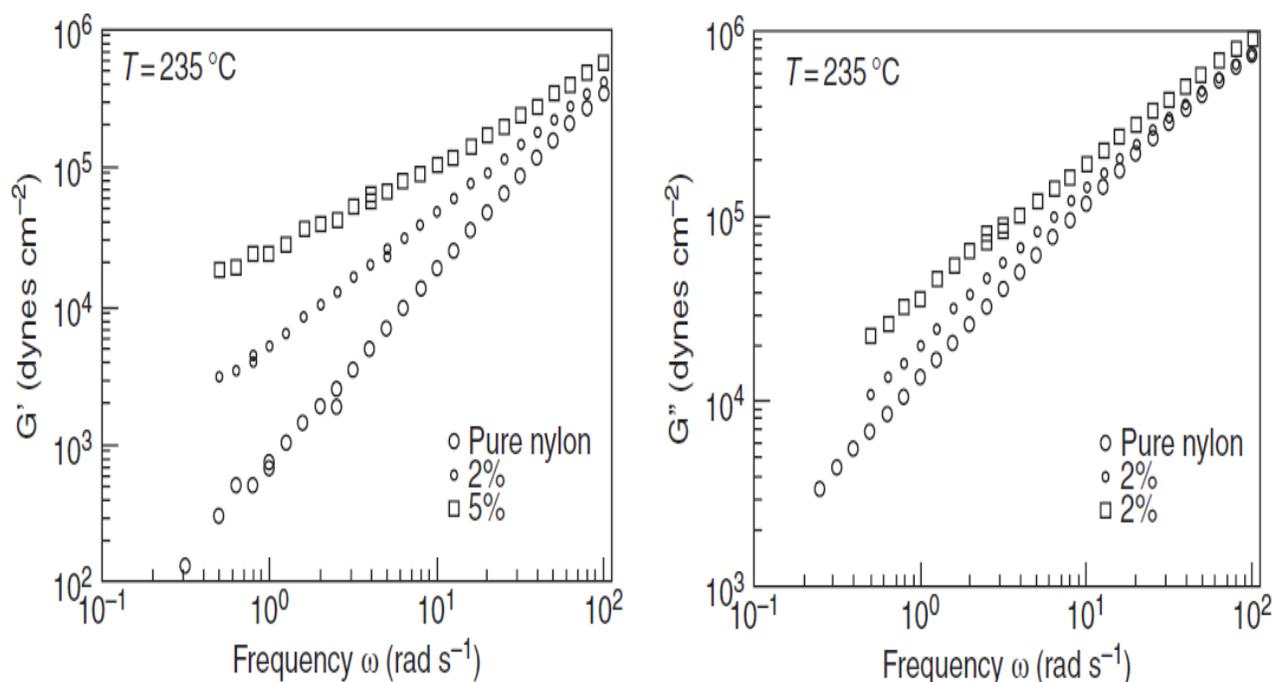
L'étude rhéologique dynamique du domaine linéaire de déformation apporte de nombreuses informations concernant l'état de dispersion de l'argile dans le milieu. Dans le cas où le nanocharge organophile est bien dispersé, les interactions entre les feuillets d'argile et les chaînes de polymères sont nombreuses.



**Figure II.16 :** Evolution du module d'élastique  $G'$  en fonction de la fréquence d'oscillation à 170 °C pour le poly (acide lactique) (PLA) et différents nanocomposites (PLA) [86].

Donc on obtient dans de cette zone une pente du module  $G'$  est inférieure à 2. Pour les nanocomposites poly (acide lactique)/argile intercalés à différents taux d'argile modifié, on observe sur la figure II.17 à basse fréquence, le module  $G'$  augmente avec le pourcentage d'argile et les nanocomposites présentant un comportement pseudo-solide [86].

Krishnamoorti et Giannelis [87] ont étudié le comportement rhéologique sur des nanocomposite polyamide 6 préparés à l'état fondu.  $G'$  et  $G''$  enregistrés à 235 °C pour un nylon-6 pur, un nanocomposite de nylon-6 à 2% d'argile et un nanocomposite de nylon-6 à 5% d'argile. En absence de particules de l'argile, on observe pour les matrices polymères pures une zone d'écoulement à basse fréquence se traduisant par des évolutions des modules en fonction de la fréquence, typique d'un comportement de liquide. Les même auteurs ont observé une augmentation de  $G'$  et  $G''$  à basse fréquence avec l'augmentation du taux de l'argile modifié, allant jusqu'à la perte du plateau newtonien. Dans ce cas on observe un changement du comportement de type liquide à un comportement de type pseudo-solide à mesure que la teneur en silicate augmente, et les taux de cisaillement élevés conduisent à l'orientation des couches de silicate (figure II.18).



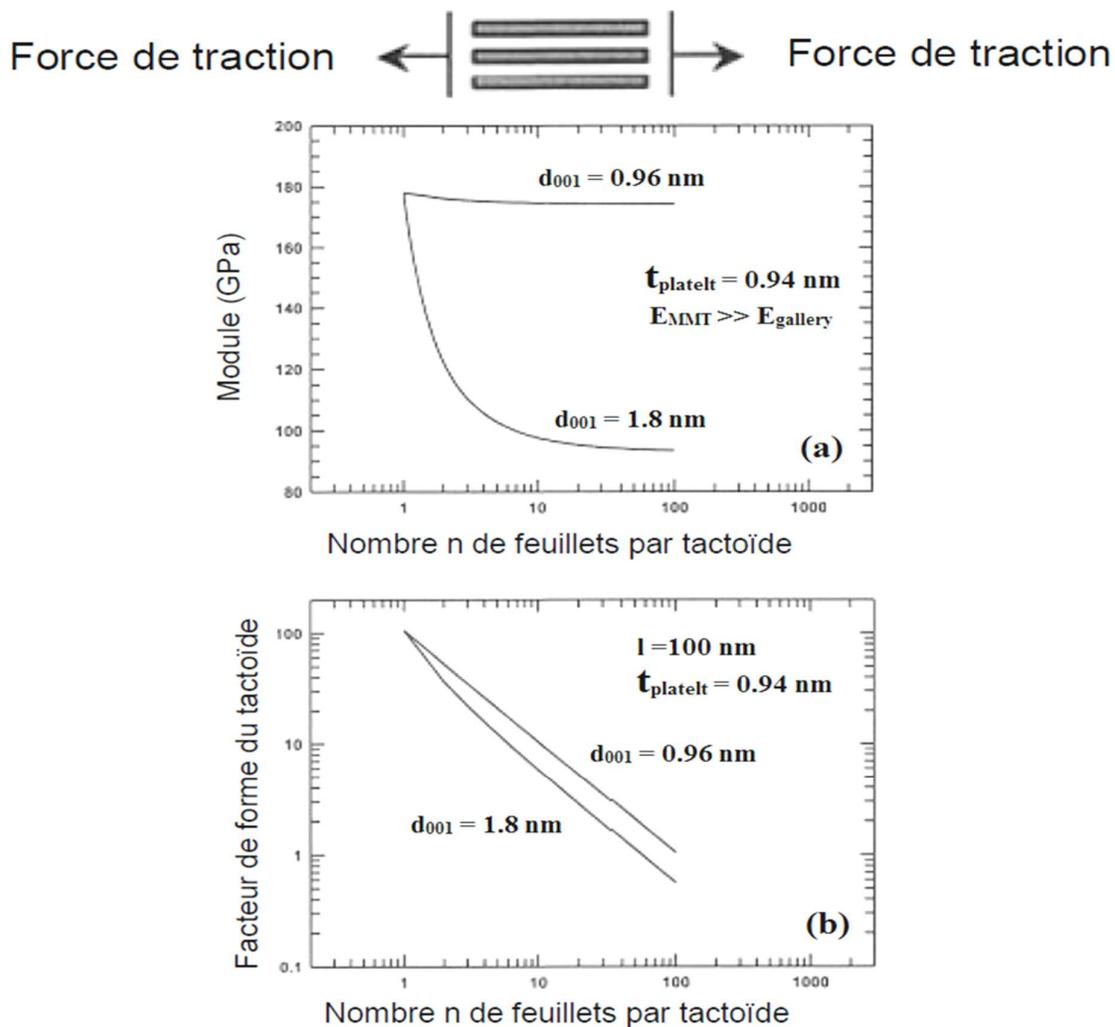
**Figure II.17 :** Modules élastique ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) pour de nanocomposites à matrice nylon-6 chargés en argile à 2 et 5 % en masse [87].

## II.4. Propriétés et premières applications commerciales des nanocomposites

Les processus de mise en œuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux et les argiles faciles à extraire, donc pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques. Le large d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage.

### II.4.1. Les propriétés mécaniques

Pour comprendre les mécanismes de renforcement induits par l'argile dans une matrice polymère, Fornes et al. [88] ont tenté d'expliquer la relation entre le degré d'exfoliation de l'argile dans le nanocomposite de nylon 6 avec ses propriétés mécaniques.



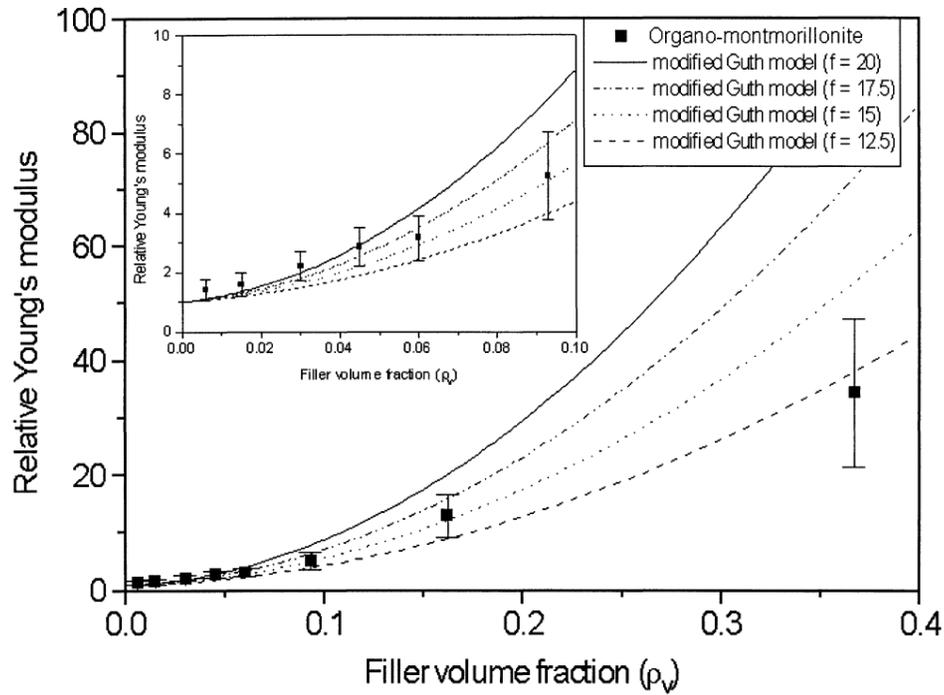
**Figure II.18 :** Effet du nombre de feuillets par tactoïde sur [88]: (a) le module dans la direction parallèle aux feuillets (b) le facteur de forme du tactoïde

La figure II.19 montre l'effet du nombre  $n$  de feuillets par tactoïde sur le module de traction dans la direction parallèle aux feuillets pour les deux types d'argile avec différentes distances interfoliaires  $d_{001}$ . Pour  $d_{001} = 0,96$  nm comme dans le cas de l'argile non modifiée, il y a peu de changement de module avec l'augmentation de  $n$ . Pour  $d_{001} = 1,8$  nm comme dans le cas de l'argile modifiée, le module diminue de façon abrupte avec l'augmentation de  $n$ . Parallèlement à la réduction de module, l'augmentation du nombre de feuillets par tactoïde réduit le facteur de forme des particules (figure II.19) [88].

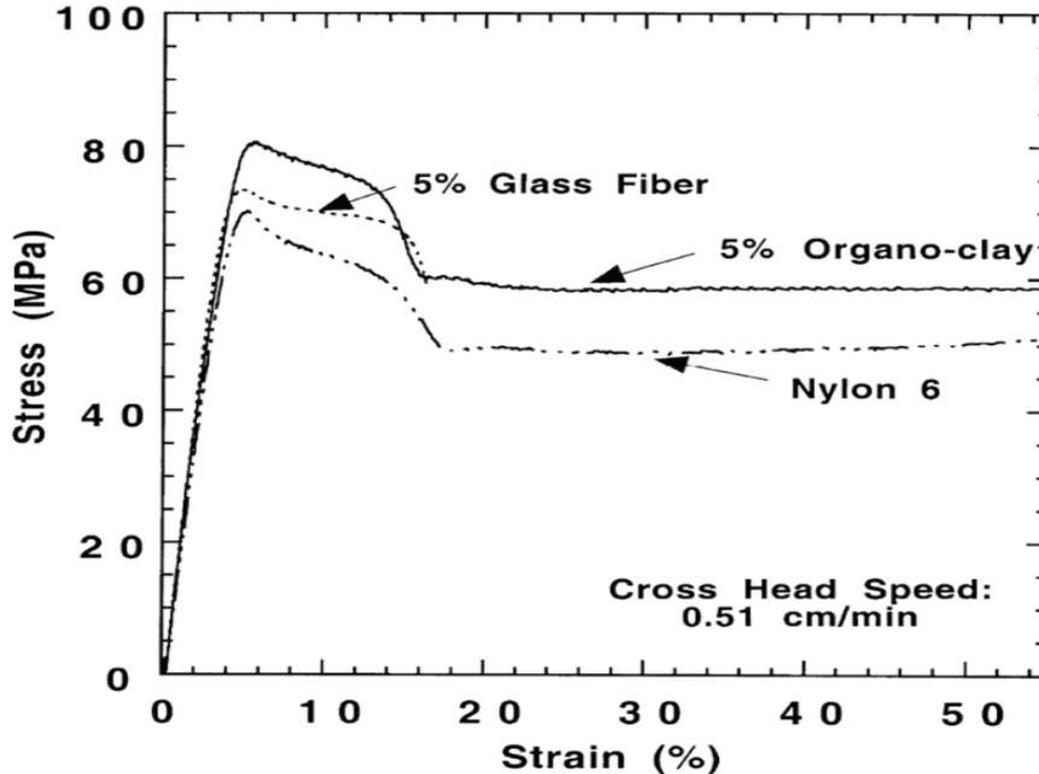
Les deux courbes montrent une diminution considérable de ce facteur avec l'augmentation de  $n$ ; cependant, la courbe pour l'argile modifiée ( $d_{001} = 1,8$  nm) indique une diminution plus forte. De ce résultat, les auteurs notent une sensibilité élevée de la rigidité de nanocomposite par rapport au degré d'exfoliation : le gain de renforcement par l'argile est maximal quand il y a seulement un feuillet par tactoïde (état exfolié de l'argile dans la matrice polymère) et ce gain diminue quand il y aura plusieurs feuillets par tactoïde (cas du nanocomposite intercalé)[88].

Alexandre et al [3] étudié l'influence du taux de nanocharges dans la matrice d'éthylène vinyle acétate (EVA) nanocomposite, obtenu par voie fondue. Ils comparent ensuite leurs résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle de Guth (figure II.20). Ce modèle prend en compte le facteur de forme des charges. Il a été initialement créé pour décrire l'évolution du module d'Young d'élastomères chargés en noir de carbone, qui s'organisent sous forme d'agrégats anisotropes. Pour de faibles fractions volumiques en nanocharges ( $<0.05$ ), les modules de Young expérimentaux sont en parfaite corrélation avec ceux prédits par le modèle de Guth pour un facteur de forme supérieur à 20. Lorsque la fraction volumique augmente, les modules expérimentaux correspondent à des nanocomposites présentant des facteurs de formes de plus en plus faibles, présentant une concordance avec l'agrégation des feuillets.

Cho et Paul [89] ont comparé les propriétés mécaniques d'un nanocomposite PA6/argile organophile et d'un composite classique PA6/fibre de verre pour une concentration en charge inorganique de 5% en masse dans les deux cas. Les courbes contrainte-déformation obtenues sont représentées sur la figure II.21.



**Figure II.19 :** Comparaison des valeurs expérimentales des modules d'Young d'EVA nanocomposites en fonction des fractions volumiques de nanocharges avec celles prédites par le modèle de Guth pour différents facteurs de formes [3].



**Figure II.20 :** Propriétés mécaniques de nanocomposites polyamide 6/argile organophile en traction uniaxiale [89].

Les modules de Young mesurés pour la matrice, le composite PA6/fibre de verre et le nanocomposite PA6/argile organophile sont respectivement de 2.66, 3.6 et 3.66 GPa. À fraction massique égale, l'argile organophile a un meilleur effet renforçant sur la matrice PA6 que les fibres de verre. [89].

## **II.4.2. Propriétés thermiques**

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de montmorillonite à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

### **II.4.2.1. La Stabilité thermique**

Kojima et al. (1993) ont observé une augmentation de la température de fléchissement sous charge (heat distortion temperature) de 90°C pour un nanocomposite N6/argile comparativement à la matrice N6 pure [90]. La même chose pour une matrice PP, il y a une augmentation de la température de fléchissement sous charge de 35°C pour une concentration massique en argile de 3% [91]. Cette grandeur permet d'évaluer la résistance à la chaleur d'un matériau vis-à-vis d'une contrainte mécanique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de caractériser la stabilité thermique des matériaux, notamment en évaluant leur température de dégradation, pour laquelle la perte de masse devient significative.

Les nanocomposites à base d'argile lamellaire présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la matrice pure, marquée par des températures de dégradations plus élevées. En règle générale, la plupart des nanocomposites PS/argile présente une amélioration des propriétés thermiques. Par exemple, la figure II.22 montre que la température de début de décomposition des nanocomposites intercalés PS/argile est décalée vers de plus hautes températures que celle du PS seul [92]. Ce phénomène est interprété comme une capacité des nanocomposites à jouer le rôle d'isolant thermique grâce aux feuilles d'argile qui agissent comme des barrières au flux de chaleur.

La stabilité thermique peut s'avérer particulièrement importante pour la mise en forme par injection, où les phénomènes de retrait peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la forme et les dimensions des pièces moulées.

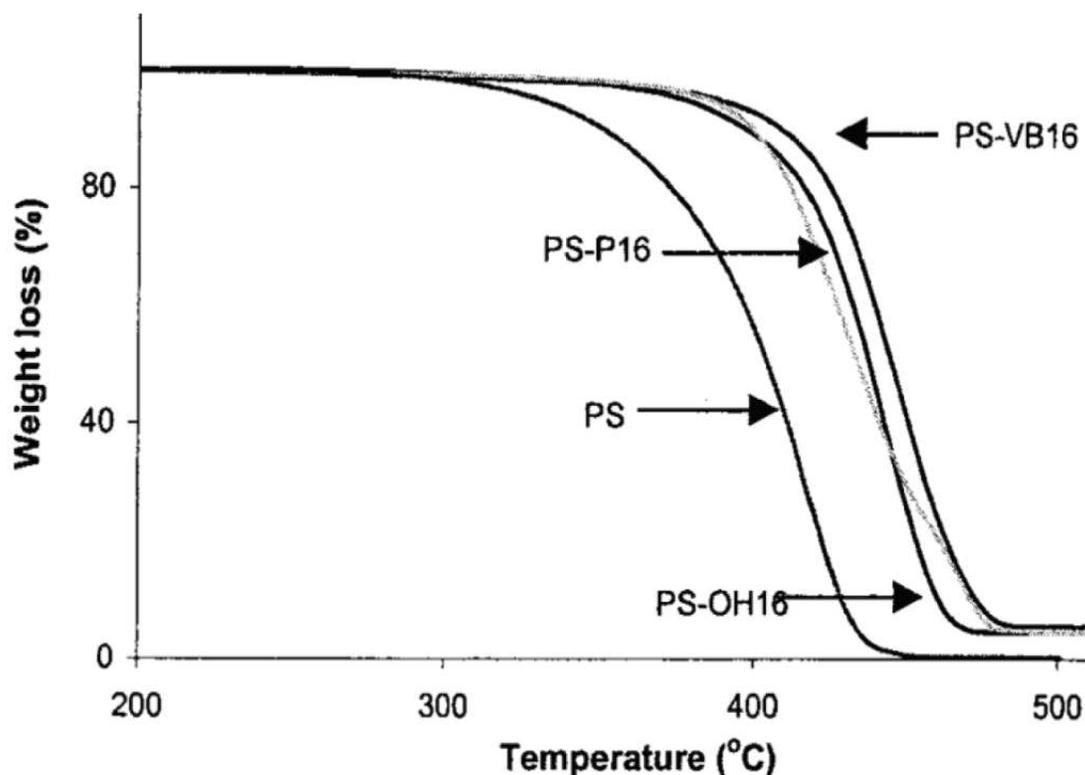
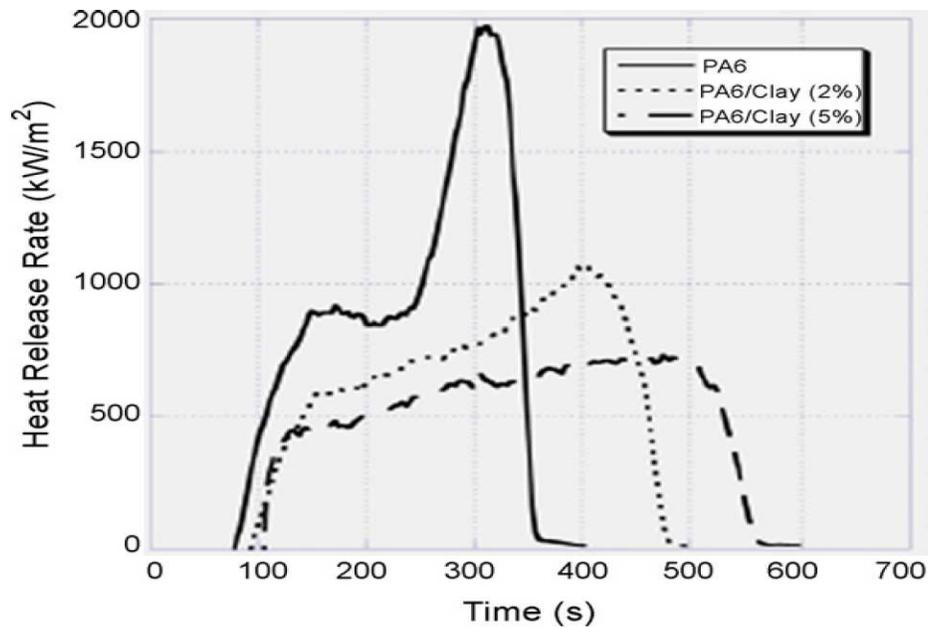


Figure II.21: Stabilité thermique de nanocomposites à matrice PS [92].

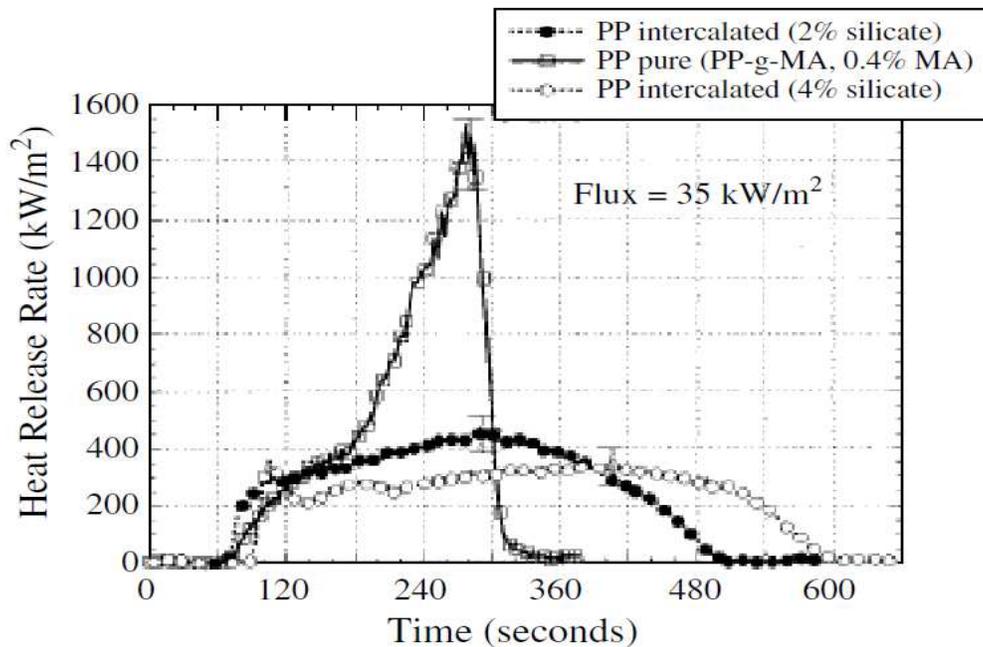
#### II. 4.2.2. Propriétés de retard au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques, notamment dans le domaine du bâtiment et des transports. Le cône calorimètre est la méthode la plus employée pour évaluer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR, Heat Release Rate), la chaleur de combustion (Hc, Heat combustion) et la production de monoxyde de carbone et de fumée. Le principe de mesure de cet essai, normalisé sous ASTM E 1354 et ISO 5660, est basé sur la quantité d'oxygène consommé. Ceci indique qu'il existe un rapport entre la masse d'oxygène consommée de l'air et la quantité de chaleur libérée pendant la combustion du polymère. Dans une expérience de cône calorimètre, l'échantillon est exposé à un flux thermique défini, habituellement 35 ou 50 kW/m<sup>2</sup>. La figure II.23 présente des résultats obtenus au moyen du cône calorimètre pour un polyamide 6 (PA6) et un nanocomposite PA6/argile modifiée avec des taux de nanocharges 2 et 5% (OMMT) [93]. Le taux maximum de chaleur libérée (pic HRR) est plus faible pour le nanocomposite par rapport à la matrice pure, ce qui est typique pour des nanocomposites polymère/argile.



**Figure II.22 :** Taux de chaleur libérée (Heat Release Rate : HRR) d'une matrice PA6 pure et d'un nanocomposite à 2, 5% d'argile modifiée (OMMT) [93].

La figure II.24 nous permet de comparer l'évolution de la quantité d'énergie dégagée pour des polypropylènes nanocomposites par rapport à la matrice PP, pour différents taux de nanocharges lors d'une combustion (essai cône calorimètre) [94].



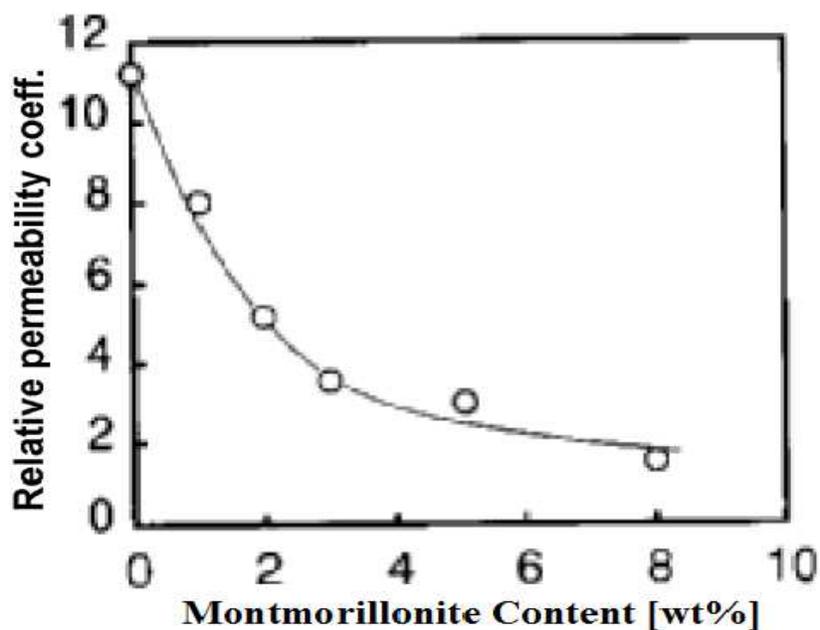
**Figure II.23 :** Evolution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps en fonction du taux de nanocharges, sous un flux thermique de 35 kW/m<sup>2</sup>, (●) PP nanocomposite de morphologie intercalée avec 2 % de nanocharges, (○) PP nanocomposite de morphologie intercalée avec 4 % de nanocharges, (□) matrice PP de référence [94].

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt d'une morphologie intercalée et le taux de nanocharges sur la tenue au feu des nanocomposites.

L'amélioration de la tenue au feu est attribuée à l'apparition plus rapide d'une couche carbonisée (ou char) plus épaisse en présence de nanosilicates. La montmorillonite joue le rôle de précurseur inorganique à la couche carbonisée issue de la dégradation des macromolécules. Cette céramisation de surface plus importante permet d'expliquer les propriétés barrière aux gaz observées lors des essais de tenue thermique décrits précédemment[95].

### II. 4. 3. Propriétés barrières

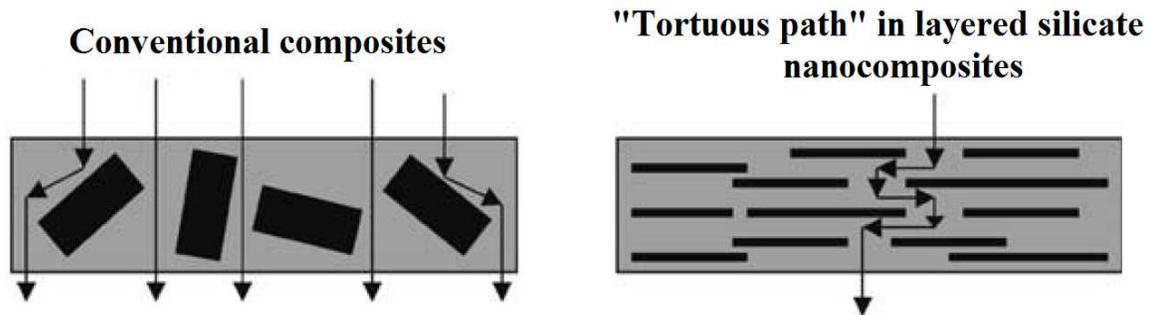
La diminution de la perméabilité aux gaz ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ...) par incorporation de quelques pourcents d'argile a été mise en évidence par Yano et al. [96], qui ont montré que la présence de 2% en poids de Montmorillonite dans un polyimide permet d'observer une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau (figure II.25).



**Figure II.24 :** Evolution de la perméabilité à la vapeur d'eau d'un polyimide en fonction du taux de charges, d'après Yano et al. [96].

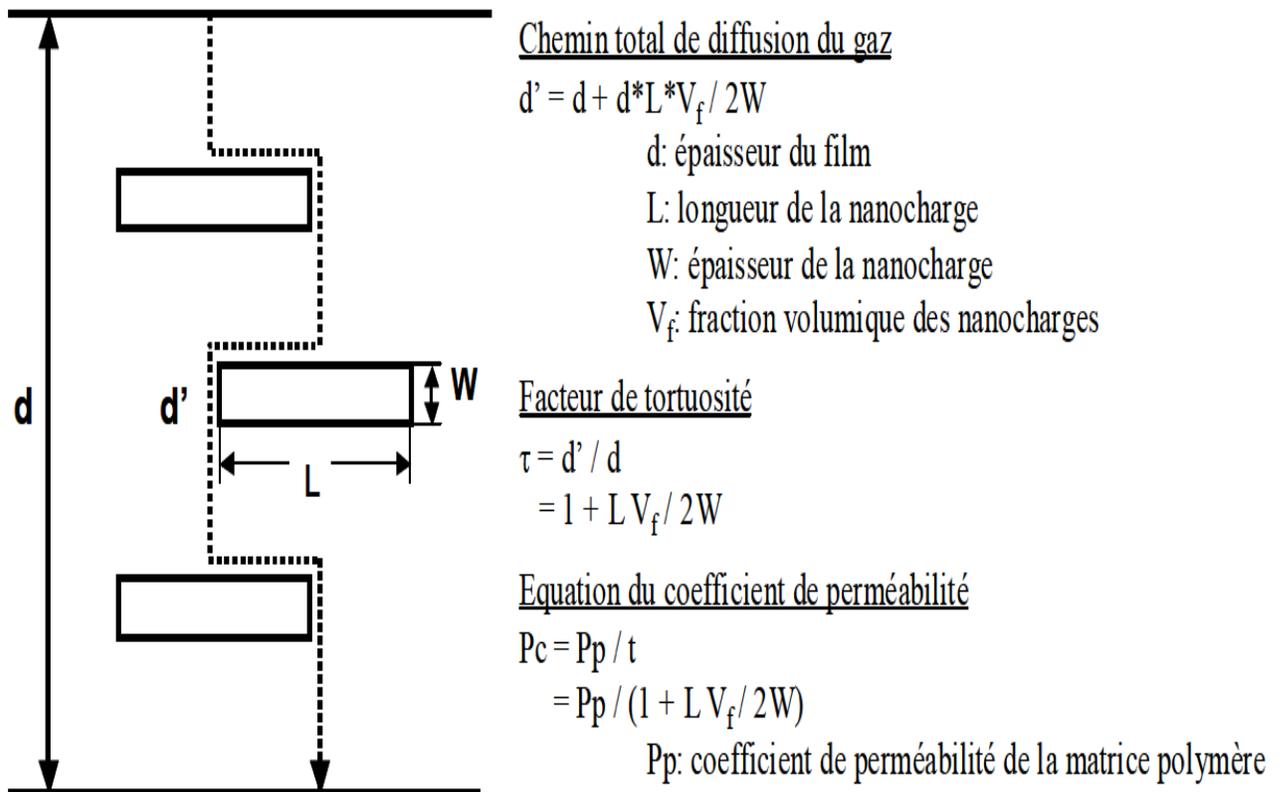
L'amélioration des propriétés barrières est couramment attribuée à l'augmentation du chemin de diffusion (tortuosité) provoquée par la présence de plaquettes d'argile orientées et possédant un facteur de forme important (figure II.26). Cette amélioration des propriétés

barrière est très importante pour l'industrie de l'emballage alimentaire car la taille des renforts ne nuit pas à la transparence des matériaux [96].



**Figure II.25 :** Représentation schématique de la tortuosité dans le cas d'un nanocomposite avec des plaquettes d'argile ayant un facteur de forme important [96].

L'augmentation de la tortuosité créée par la dispersion des nanocharges imperméables explique la diminution de perméabilité. La figure II.27 schématise cet effet et son influence sur les paramètres de perméabilité.



**Figure II.26 :** Représentation schématique de l'augmentation du chemin de diffusion d'un gaz par l'incorporation de nanocharges dans une matrice polyimide [96].

Bharadwaj [97] a effectué une modélisation afin d'estimer les paramètres influant sur la tortuosité des gaz dans un nanocomposite. Cet auteur a modifié le modèle de Nielsen en intégrant les paramètres de longueur de particules, de l'état de dispersion des particules (charges agglomérées ou exfoliées) ainsi que l'orientation des feuillets par rapport à l'épaisseur du film, c'est-à-dire par rapport au cheminement du gaz. La figure II.28 et la Figure II.29 présentent les résultats de ces travaux.

Ces résultats montrent que les gains de perméabilité sont les plus élevés lorsque l'orientation des feuillets est perpendiculaire à l'axe de pénétration du gaz et lorsque les feuillets ont un facteur de forme élevé. Ces dernières conclusions confirment les résultats de Yano et al. [96] qui montrent une augmentation de perméabilité croissant avec l'incorporation de 2% en masse d'hectorite, de saponite, de montmorillonite et de mica synthétique ayant des longueurs respectives de 460, 1 650, 2 180 et 12 300 Å. Il faut aussi noter qu'au-delà de 5% en volume de nanocharges, les gains de perméation se stabilisent.

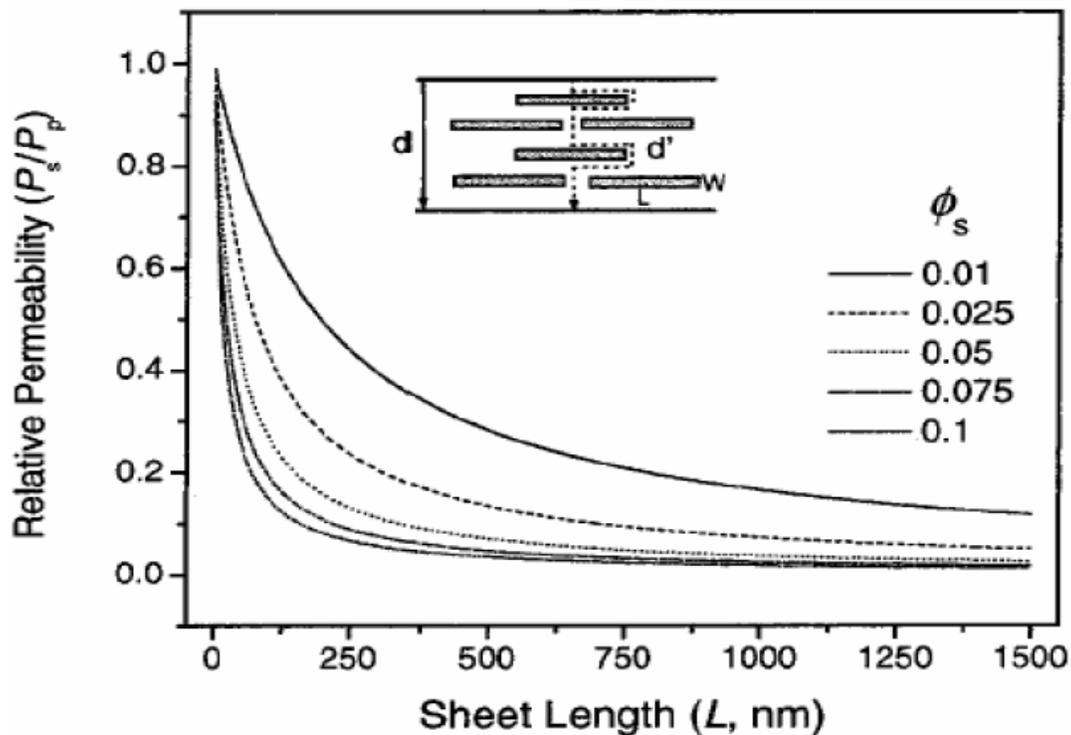
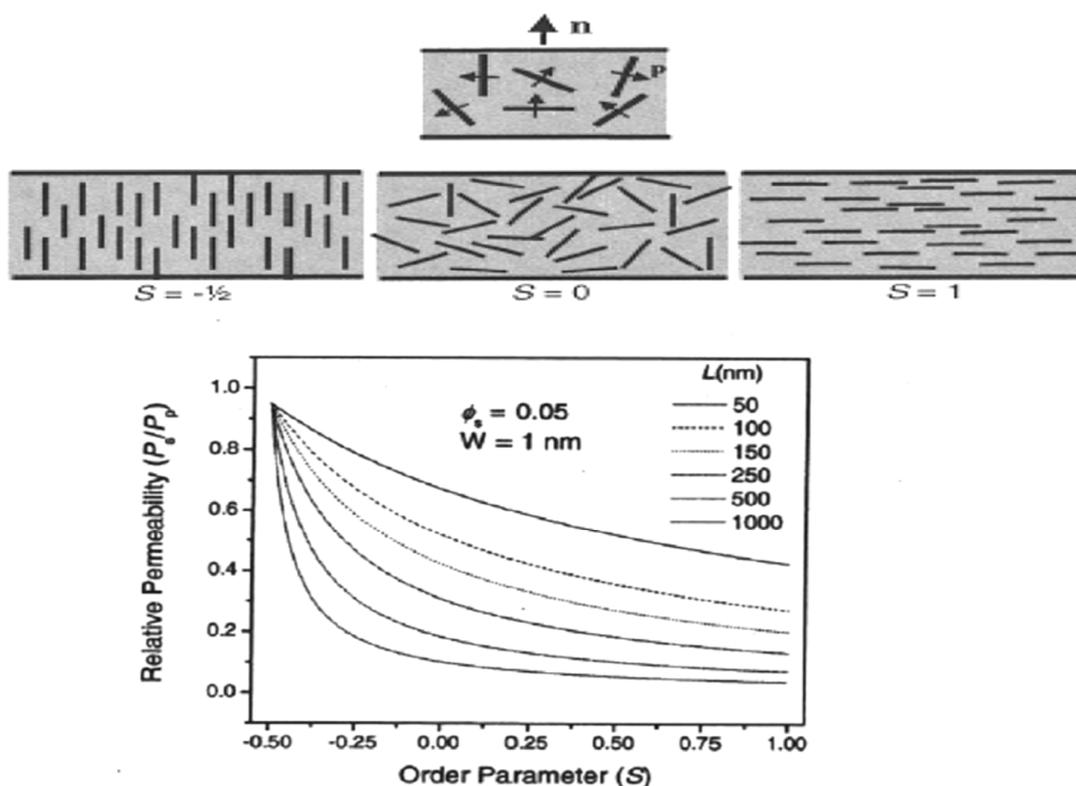


Figure II.27 : Effet de la longueur des particules et de la fraction volumique de particules sur la perméabilité relative dans un nanocomposite [97].



**Figure II.28 :** Effet de l'orientation des feuillets sur la perméabilité relative d'un nanocomposite de morphologie exfoliée avec une fraction volumique de 5 % et une épaisseur de feuillet de 1nm [97].

## II. 5. Conclusion

En conclusion, la montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de polymères en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques. Cette valorisation est étroitement liée à l'adhésion entre le polymère et la montmorillonite et à la qualité de sa dispersion dans le polymère.

Il a été possible de constater que les matériaux composites ont des propriétés parfois supérieures à celles des matériaux renforcés par des renforts traditionnels. Les avantages des matériaux composites utilisant des renforts lamellaires sont considérables, surtout en ce qui concerne les propriétés mécaniques, hydrophobie et de perméabilité. La recherche de matériaux composites (polymère/bentonite) en utilisant des argiles et des polymères ou des monomères peut avoir des résultats très intéressants ; il est important de continuer de proposer et d'étudier des nouvelles techniques de mise en œuvre de ce type de matériaux et en même temps de les caractériser non seulement par leurs propriétés hydrophobes mais aussi par leurs propriétés mécaniques finales, le suivi cinétique des réactions et des morphologies

## Chapitre II : Les nanocomposites à base d'argile

développées. Le présent projet de thèse se propose d'employer d'utiliser la polymérisation *in situ* du monomère MMA dans la bentonite pour avoir un composite PMMA/bentonite.

## *Chapitre III*

### *Partie expérimentale*

### **III.1. Introduction**

Ce présent chapitre fait l'objet des procédures expérimentales suivies au cours de notre recherche. Avant tout, on va présenter les produits utilisés, ensuite décrire la technique employée pour la modification de la montmorillonite (MMT) dans le but de l'incorporer dans une matrice de Poly méthylméthacrylate (PMMA). Après quoi, les étapes suivies pour la préparation des nanocomposites Poly méthylméthacrylate/montmorillonite (PMMA/MMT) seront également décrites. Enfin, nous présenteront les méthodes d'analyses et les appareils utilisés à cette fin.

### **III.2. Matières premières**

Dans cette étude, nous avons utilisé le méthylméthacrylate (MMA) comme monomère et l'argile (MMT) comme charge en plus de l'Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl) comme agent comptabilisant.

Le Poly(méthylméthacrylate) (PMMA) est un polymère thermoplastique. En mélangeant une fraction massique d'argile (OMMT) avec le monomère (MMA), des nanocomposites 'Poly(méthylméthacrylate)/Montmorillonite organophiles (PMMA/OMMT)' ont été obtenus par voie de polymérisation in-situ.

#### **III.2.1. L'argile**

L'argile utilisée est une Montmorillonite naturelle du gisement de Maghnia (Ouest Algérien) appelée MMT.

La montmorillonite a été purifiée et ensuite modifiée en deux étapes pour :

- L'élaboration de montmorillonite sodique (MMT-Na).
- La préparation de montmorillonite organophile (OMMT), obtenue par échange cationique du sodium par les sels d'alkyleammonium (Hexadecyltriméthyl ammonium chloride).

#### **III.2.2. Méthyle Méthacrylate (MMA)**

Ce monomère utilisé pour la préparation de nanocomposites PMMA/ HTACl-MMT, présente les propriétés suivantes :

Pureté : 99% (Aldrich).

Formule chimique :  $C_5H_8O_2$ .

Poids moléculaire :  $M=100,121$  g/mol.

## Chapitre III : Partie expérimentale

Densité : 940 kg/m<sup>3</sup>

Point de fusion : -48 °C

Point d'ébullition : 101 °C

Nom IUPAC : 2-methylpropénoate

### III.2.3. Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl)

Les tensioactifs de type alkyl ammonium sont généralement utilisés afin de modifier la MMT organiquement. L'agent de modification organique utilisé dans cette étude est le Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl) ayant les propriétés suivantes :

Pureté : 96% (Alfa Aesar).

Formule chimique : C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>ClN.

Poids moléculaire : M=320 g/mol.

Densité : 0,9 à 25 °C

Point d'ébullition : 100 °C

Solubilité : Eau (440mg/l à 30 °C)

Nom IUPAC: 1-Hexadecanaminium, N, N,N-trimethyl-, chloride

## III.3. Produits chimiques utilisés

### III.3.1. Chlorure de sodium :

Le chlorure de sodium est utilisé pour la mise en forme sodique de la bentonite par échange d'ions.

Formule chimique : NaCl.

Poids moléculaire : 58,44 g/mol.

Densité : 2,16 g/cm<sup>3</sup>

Point d'ébullition : 1413°C

Point de fusion : 801 °C

Solubilité : Eau, Méthanol, Acide méthanoïque, Glycérol, Propylène Glycol, Formamide, Ammoniac.

### III.3.2. Eau oxygénée

Utilisé dans la purification chimique de l'argile.

Formule chimique : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Chapitre III : Partie expérimentale

Poids moléculaire : 34,0147 g/mol.

Densité : 1,45g/cm<sup>3</sup>

Point d'ébullition : 150.2°C

Point de fusion : -0,43 °C

#### **III.3.3. Acide chlorhydrique.**

Utilisé dans la purification chimique de l'argile.

Formule chimique : HCl.

Poids moléculaire : M=36,46 g/mol

Point d'ébullition : 110°C

Densité : 0.18

Pureté: 37%

#### **III.3.4. Toluène**

Le toluène c'est un solvant pour la réaction de la polymérisation de MMA.

Pureté : 99,8% (Biochem chemopharma).

Formule chimique : C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

Poids moléculaire : M=92,14 g/mol.

Densité : 0.867 à 20°C

Point d'ébullition : 110.6°C

Point de fusion : -95 °C

Solubilité : Eau (0.074% à 20°C)

#### **III.3.5. Benzoyle peroxyde**

C'est un initiateur pour la réaction de la polymérisation.

Pureté : 90% (Alfa Aesar).

Formule chimique : C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

Poids moléculaire : 242,2268 g/mol.

Densité : 1,3

Point d'ébullition : explose

Point de fusion : 105 °C

T° d'auto-inflammation : 80 °C

Chapitre III : Partie expérimentale

Solubilité : Eau (9,1mg/l à 25 °C)

Nom IUPAC : benzène carboperoxoate de benzoyle

### **III.3.6. n-hexane**

Utilisé pour précipiter le nanocomposite PMMA/HTACI-MMT (comme solvant)

Pureté : 99% (Technical).

Formule chimique :  $C_6H_{14}$ .

Poids moléculaire :  $M=86,18$  g/mol.

Point d'ébullition : 68 °C

Masse volumique : 655 Kg/m<sup>3</sup>

### **III.3.7.Ethanol :**

Pour éliminer toute impureté métallique.

Pureté : 96% (Iberia Espagne).

Formule chimique :  $C_2H_6O$ .

Poids moléculaire : 46,06844 g/mol.

Masse volumique : 789 kg/m<sup>3</sup>

Point d'ébullition : 78,37 °C

Point de fusion : -114 °C

## **III.4. Purification de l'argile**

La méthode de purification de la montmorillonite (MMT) consiste en premier lieu à éliminer toutes les impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite, . . .) et aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

### **III.4.1. Sédimentation**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau.

60g d'argile sont dispersés dans 4 litres d'eau distillée et maintenues sous agitation magnétique (240 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la

partie surnageant est filtrée puis séchée à l'air libre. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké dans un dessiccateur [98].

### **III.4.2. Traitement chimique**

L'argile obtenue par sédimentation subit un second traitement chimique afin d'éliminer les chlorures, les carbonates et les matières organiques.

#### **III.4.2.1. Lavage par HCl**

50 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 1,5 l de HCl 0.1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 6 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3500 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent  $\text{AgNO}_3$ . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur [98].

#### **III.4.2.2. Lavage par $\text{H}_2\text{O}_2$ pour l'élimination des matières organique**

40 g d'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), sont dispersés dans 2,5 l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 10 volumes et mis sous agitation magnétique pendant 48 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 30 °C pendant 45 mn, puis filtré par centrifugation à 3500 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur [98].

### **III.5. Préparation de la Montmorillonite Sodique (MMT-Na)**

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence sur la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facile. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique :  $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ .

Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions sodium aux ions initialement présents dans les galeries.

Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

170 g de montmorillonite purifiée sont dispersés dans 5 l d'une solution de NaCl (1 N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 40°C durant 30min. Le mélange est séparé par centrifugation à 3500 tr/min pendant 7 minutes. L'opération est répétée quatre fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une argile monoionique. L'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'AgNO<sub>3</sub>, Elle est dispersée dans l'éthanol pur pendant 3 heures, puis récupérée par centrifugation. La montmorillonite est séchée à 80 °C, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur [41].

## **II.6. Préparation de la montmorillonite organomodifiée (MMT-HTACl)**

### **II.6.1) 1 CEC de concertation**

Nous avons préparé la montmorillonite organophile par échange cationique, cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice polymérique consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires.

Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à l'intérieur de l'espace inter-feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. Leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère entre les feuillets.

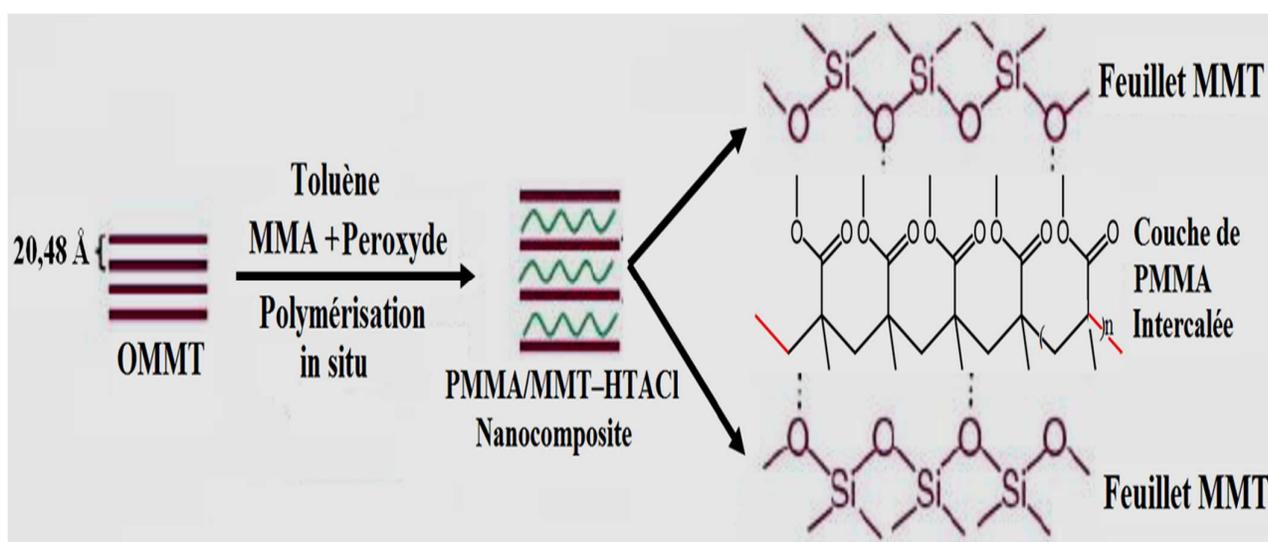
La montmorillonite organophile (OMMT) est obtenue par échange cationique du sodium par le Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl). 100 g de MMT-Na sont dispersés dans 600 ml de l'eau distillée et mis sous agitation magnétique à 75 °C pendant 1 heure. Nous ajoutons 34.4 g de HTACl dans 200 ml de l'eau distillé chauffée jusqu'à 75 °C. La réaction est effectuée à 75 °C pendant 2 h. Après repos de la solution pendant 30 min, la suspension devient plus blanche, la montmorillonite modifiée (OMMT) est séparée par centrifugation à 3500 tr/mn pendant 7 minutes, puis lavée à l'eau distillée à 65 °C jusqu'à disparitions des ions Cl<sup>-</sup> détectés par une solution AgNO<sub>3</sub>. Le précipité de MMT-HTACl est séché pendant 30 heures à 75 °C [16].

## II.6.2) 2CEC de concertation

Le même protocole expérimentale de 1 CEC, mais on double la quantité de Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl).

## II.7. Préparation du PMMA/MMT-HTACl nanocomposite par polymérisation in situ

Dans ce travail nous procédons à la synthèse du nanocomposite Poly méthylméthacrylate/Montmorillonite organomodifiée (PMMA/OMMT) par la polymérisation in situ en milieu Organique (figure III.1) :



**Figure III.1** : Représentation schématique de polymérisation in situ du nanocomposites PMMA/MMT-HTACl.

La préparation de nanocomposites PMMA/OMMT avec 1, 3 et 5% en poids de la montmorillonite organophile (1CEC de concentration) où une quantité appropriée d'argile modifiée (0,1 g) a été mise en suspension dans 30ml de toluène sous agitation magnétique pendant une nuit à la température ambiante. A cette solution on a ajouté 9,9g de monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) et 0,1g de peroxyde de benzoyle comme initiateur. La solution a été agitée pendant 5 heures à 85°C dans une atmosphère d'azote et le produit final a été précipité dans 800 ml de n-hexane. Le produit a été dissous dans 30ml de toluène et la précipitation a été répétée pour obtenir des nanocomposites plus purs. Les nanocomposites PMMA/OMMT ont été séchés à 45°C sous vide pendant 48h [99].

## II.8. Méthodes de caractérisation

### II.8.1. Caractérisation de la Montmorillonite naturelle

#### II.8.1.1. Détermination de la perte au feu (PAF)

Nous avons séché environ 3g de la Montmorillonite naturelle dans une étuve à 105 °C. Prendre une prise d'essai de 1g, dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit  $P_1$ . Introduit dans un four à mouflet froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000 °C et la maintenir pendant 1 heure. Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis laisser refroidir et peser  $P_2$ .

$$PAF = (P_1 - P_2).100 \quad (III.1)$$

#### III.8.1.2. Taux d'humidité

Sécher un échantillon de 10g de bentonite naturelle ( $m_0$ ) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105 °C) puis peser l'échantillon séché ( $m_1$ ). L'humidité ( $H$  en % massique) est donnée alors par la formule suivante :

$$H(\%) = (m_0 - m_1).100 \quad (III.2)$$

#### III.8.1.3. Densité de bentonite naturelle

Peser un volume de 100 ml de bentonite naturelle grâce à un tube gradué de 100 ml puis calculer la densité par formule suivante :

$$\text{Densité} = \text{Masse/Volume} \quad (III.3)$$

#### III.8.1.4. Mesure du pH

Agiter 5g de bentonite naturelle avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre ( type: HANNA PH 211) muni d'une électrode combinée.

#### III.8.1.5. Granulométrie

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à l'aide d'un tamis de plusieurs plateaux ou grille de différentes mailles (150 $\mu$ , 80 $\mu$ , 63 $\mu$ , 53 $\mu$ , 45 $\mu$  et 40 $\mu$ ).

### Chapitre III : Partie expérimentale

On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie intérieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'éviter toute perte des particules fines pendant le tamisage.

Peser une quantité ( $P_0$ ) de bentonite naturelle broyée et séchée à l'étuve à 105 °C, verser la en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique. On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu ( $P$ ) par ce même tamis. Le refus tamis ( $RT$ ) est calculé selon la formule :

$$RT(\%) = (P_0 - P) \cdot 100 \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Le tamisât (passant cumulé)} = T(\%) = 100 - RT \quad (\text{III.5})$$

#### III.8.1.6. Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite naturelle. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite naturelle. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$IG (\%) = (\text{volume de gonflement} \cdot 50) / (50 - \text{humidité}) \quad (\text{III.6})$$

#### III.8.1.7. Colloïdalité

Une masse de 4g de bentonite naturelle est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée. On ajoute 0,2g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5 minutes, le mélange est placé dans une éprouvette graduée. Après 24 heures, on mesure le volume  $V$  (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité ( $C\%$ ) est mesurée suivant la formule :

$$C(\%) = 100 - V \quad (\text{III.7})$$

### III.8.2. Détermination de la capacité d'échange cationique(C.E.C)

On introduit 2g d'argile broyée et séchée à 80 °C pendant 24h dans 100ml de solution titrée à 0,045 N de sel de chlorure de cobaltihéxamine ( $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ ). Après un temps de contact de 1 heure sous agitation intermittente, la solution est filtrée et l'excès de sel est dosé par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde de 470 nm.

L'étalonnage est fait à partir d'une solution contenant au maximum 4g/l de  $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  car au-delà la relation : densité optique (**DO**) en fonction de la concentration cesse d'être linéaire.

- La masse molaire de  $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  :  $M=267,50 \text{ g/mol}$
- L'équivalent :  $M/\text{valence} = 267,50/3 \text{ g} = 89,17\text{g}$
- Une solution normale = 89,17 g/l
- Une solution à 4 g/l : 0,045 N

La capacité d'échange de cation est donnée par la relation suivante :

$$\text{C.E.C} = Q_{\text{fixée}} \cdot 50 \text{ en méq/100g d'argile} \quad (\text{III.8})$$

- $Q_{\text{fixée}}$  : Quantité fixée (meq pour 2g d'argile).
- $Q_{\text{fixée}} = \text{Quantité d'ion introduites} - \text{Quantité trouvée} = 4 \cdot 10^{-3} - \text{Quantité trouvée}$
- Quantité trouvée =  $(\text{DO})/(\text{DO})_0 \cdot 4,5$  (( $\text{DO})_0$  correspond à la solution de 4g/l).
- Quantité introduite =  $0,045 \cdot 100/1000 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ eq} = 4,5 \text{ meq}$ .

### III.8.3. Fluorescence X

Nous avons déterminé la composition chimique des bentonites brute à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X à dispersion de longueur d'onde SRS 3400 Sequentiel 7KP1025.

L'analyse par fluorescence X est basée sur l'excitation des raies spectrales X caractéristiques des atomes, et permet ainsi de les identifier et de déterminer leur concentration dans l'échantillon.

### III.8.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des échantillons de bentonites (montmorillonite) naturelle et sodique purifiée ont été observées avec un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive).

### III.8.5. La diffraction des rayons X (DRX)

- **Principe**

La DRX est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire. Cependant, dans le cas de ce travail, l'analyse par DRX a été utilisée uniquement pour déterminer les distances interfoliaires des poudres de montmorillonites et l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites.

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde  $\lambda$ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X.

Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  frappe sous un angle  $\theta$  l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance  $d$ , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.9})$$

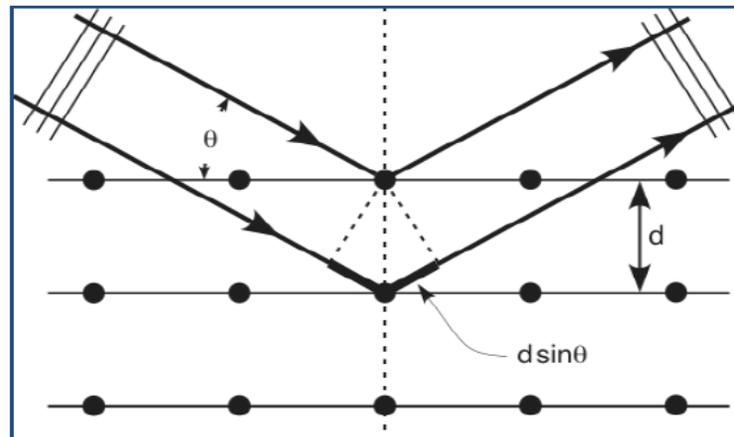
Avec :

$\lambda$  : Longueur d'onde monochromatique des rayons X incident.

$d_{hkl}$  : Distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal).

$\theta$  : Angle entre le faisceau incident et l'échantillon.

$n$  : Ordre de la diffraction.



**Figure III.2** : Schéma représentant le principe de la DRX

Ainsi une expérience de DRX permet de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en  $\theta$  correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux. En mesurant la largeur des pics à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) on peut avoir une idée de la taille des cristallites  $L$ , en appliquant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{III.10})$$

Où  $k$  est un facteur de forme qui vaut 0,9 et  $\Delta(2\theta)$  est la valeur de la largeur à mi-hauteur. On peut ainsi remonter aux nombres de plans cristallins sachant que  $L = n.d_{hkl}$ .

### • Appareillage

Nous avons utilisé pour toutes les caractérisations par DRX un diffractomètre de type Philips PW-1710, alimenté par un courant de 40 kV sous une intensité de 40 mA. Travaillant avec la raie monochromatique  $K\alpha$  du cuivre à une longueur d'onde de  $\lambda = 1,54\text{\AA}$ . Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation avec un pas de  $0.05^\circ$ . Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $2$  et  $30^\circ$ .

### III.8.6. Spectroscopie IRTF

- **Principe**

Les vibrations et les rotations moléculaires sont excitées par absorption de rayonnement dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique ( $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Lors qu'un échantillon est soumis à un rayonnement infra-rouge 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. Ces absorptions sont quantifiées. En effet, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien décrit par loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \quad (\text{III.11})$$

Où  $\bar{\nu}$  est la fréquence de vibration,  $C$  la vitesse de la lumière,  $f$  la constante de force de la liaison,  $M_x$  et  $M_y$  les masses respectives des atomes  $x$  et  $y$ .

Il existe de nombreux modes de vibrations, principalement l'élongation (avec variation de la distance inter-atomique) et la déformation angulaire (avec variation de l'angle entre deux liens adjacents). La majorité des études IR font intervenir une transformée de Fourier.

- **Appareillage**

Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles fines en mélangeant 96 % (massique) de KBr avec 4 % de l'échantillon à analyser, préalablement broyés et séchés pendant au moins vingt-quatre heures à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces pastilles ont été obtenues par pression à  $10 \text{ torr/cm}^2$  pendant deux minutes.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF-8300 à transformée de Fourier SHIMADZU, dans un domaine de nombre d'onde allant de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **III.8.7. Microscopie électronique à transmission (TEM)**

- **Principe**

La TEM permet d'observer la morphologie et l'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice employée. Son principe est décrit par l'interaction d'un faisceau d'électrons par diffraction, accélérés par un potentiel de l'ordre de 100 à 300 kV, avec l'échantillon à observer comme dans le cas de diffraction des rayons X. La différence entre les deux méthodes réside dans le fait que dans le cas de la TEM, les électrons sont tous focalisés à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'image est observée sur un écran fluorescent ou enregistrée sur une plaque photographique. Pour que les électrons ne soient pas diffusés par les molécules de gaz et ne pas perdre leur énergie, l'ensemble doit être mis sous un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  torr ( $1,3 \times 10^{-4}$  Pa). Le pouvoir de résolution du TEM peut, dans les meilleures conditions, être aussi faible que 0.2 nm et permet d'obtenir des grossissements de 300 000 fois. Les échantillons à observer doivent être suffisamment minces pour être transparents au faisceau d'électrons.

- **Appareillage**

La morphologie des matériaux nanocomposites a été observée avec un microscope électronique à transmission de type JEM2000EXII, sous une tension de 200 kV.

Des coupes ultramicrotomiques réalisées à température ambiante et dont l'épaisseur est de 70 nm, ont été déposées sur des supports en monoxyde de silicone pour avoir une haute résolution d'images.

### **III.8.8. Analyse thermique**

#### **III.8.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

- **Principe**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température.

L'échantillon à analyser ( $m_0=10$  mg) est placé dans une nacelle en platine qu'on accroche à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon

à un cycle de températures pouvant aller jusqu'à une température maximale de 1000 °C, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.

- **Appareillage**

L'appareil que nous avons utilisé est un Shimadzu TGA-51H. Les échantillons ont été soumis à une montée en température allant de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et sous un flux d'azote.

### **III.8.8.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC)**

- **Principe**

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer les quantités d'énergie (flux de chaleur) mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse,.....) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation,.....).

L'appareil de mesure est constitué de deux fours, dont on place dans le premier l'échantillon contenu dans une capsule d'aluminium, et dans le second une capsule d'aluminium également qui sert de référence. Une boucle de contrôle de chauffe permet d'appliquer aux 2 fours la même rampe de température. Une seconde boucle permet de maintenir l'échantillon et la référence à la même température, notamment lorsque l'échantillon subit des transformations endothermiques ou exothermiques. La compensation de la puissance calorifique  $dQ/dt$  en fonction de la température permet ainsi de déterminer les variations d'enthalpie.

Sous l'emplacement des deux capsules sont soudés deux thermocouples permettant l'enregistrement d'une tension  $Y$  proportionnelle à la différence de température  $\Delta T$  entre les deux capsules. On signale qu' $Y$  est égale à zéro si les deux capsules sont vides.

Par contre, en présence de l'échantillon dans un seul four, l'équation permettant de déterminer la puissance calorifique, en fonction de  $Y$  est la suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha Y \quad (\text{III.12})$$

$\frac{dQ}{dt}$  étant la puissance calorifique absorbée par l'échantillon et  $\alpha$  la constante d'étalonnage de l'appareil.

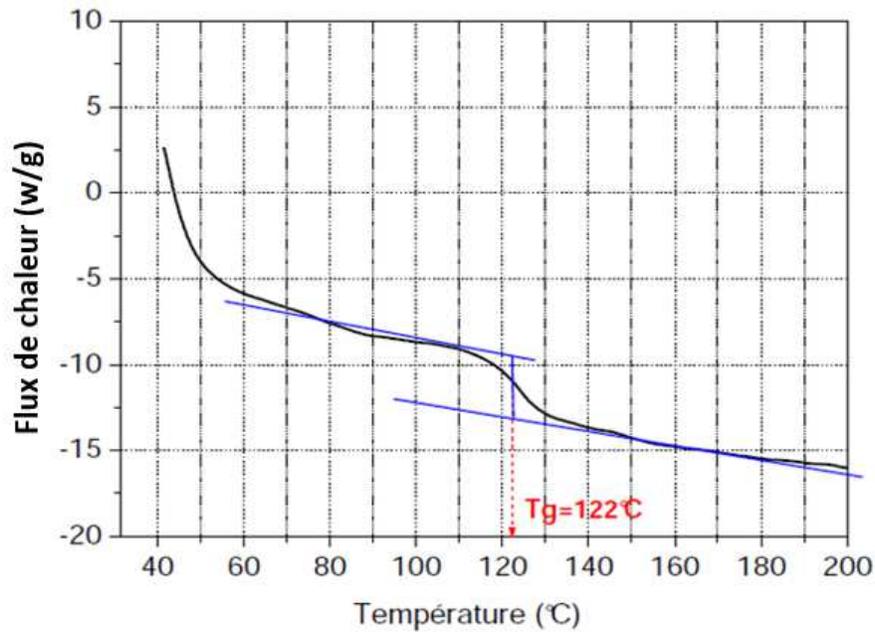
Lorsque l'on chauffe, à la vitesse  $V = \frac{dT}{dt}$ , un échantillon inerte de masse  $m$  et de chaleur massique  $C$ , la puissance calorifique est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = m.C.\frac{dT}{dt} = m.C.V \quad (\text{III.13})$$

Il s'établit donc une nouvelle ligne de base d'ordonnée  $Y_1 = \frac{mC_1V}{\alpha}$ , en présence d'un échantillon non inerte

Si l'échantillon change brutalement de chaleur massique (exemple : transition vitreuse), on

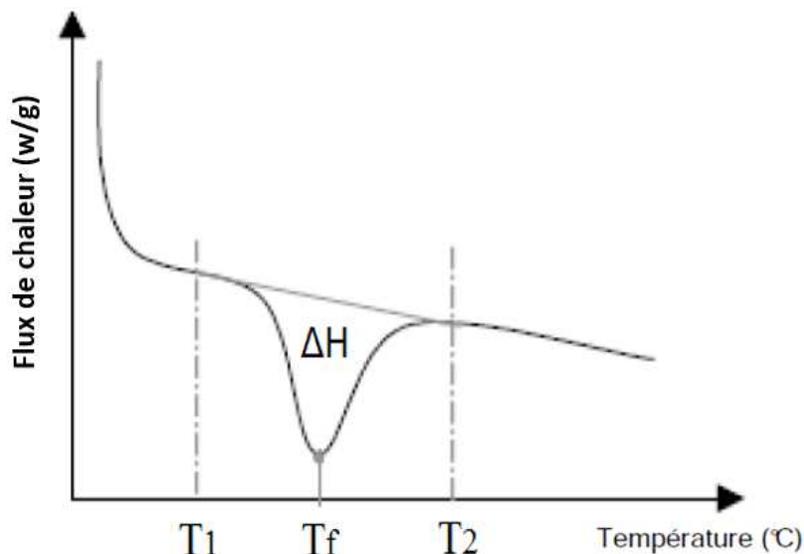
observe un saut de ligne de base  $\Delta Y = \frac{m\Delta CV}{\alpha}$  (Figure .III.3).



**Figure III.3 :** Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC.

Si l'échantillon subit entre  $T_1$  et  $T_2$  une transformation de fusion, dont l'enthalpie vaut  $\Delta H$ , la chaleur massique reste identique de part et d'autre de la transformation, en intégrant le pic observé on obtient (Figure.III.4):

$$\Delta H = \alpha \int_{T_1}^{T_2} (Y - Y_1) dT \quad (\text{III.14})$$



**Figure III.4 :** Représentation schématique d'un pic de fusion mesuré par DSC.

On peut donc déduire  $\Delta H$  de l'aire du pic observé et ainsi déterminer le taux de cristallinité. La température de transition vitreuse (si elle est observable) est déterminée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique. Les endothermes de fusion sont caractérisés par la température de fusion ou de cristallisation (mesurée au maximum du pic) et par l'enthalpie de fusion ou de cristallisation (aire sous le pic, entre l'endotherme et la ligne de base).

- **Appareillage**

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été effectuée sur un appareil de type Shimadzu DSC-60. Les balayages ont été effectués de une plage de température allant de 25 °C (température ambiante) jusqu'à 500 °C, avec une vitesse 10 °C/min. Les capsules sont soumises à un flux d'azote.

### **III.8.8.3. Détermination de l'indice de fluidité (Melt Flow Index, MFI)**

- **Principe**

Le "Melt Flow Index " (MFI) permet de mesurer la masse de polymère fondu qui s'écoule pendant un certain temps sous l'action d'une charge spécifique. Cette grandeur, exprimée en g/10min, donne un renseignement sur la viscosité du polymère, et donc de sa masse molaire moyenne. Une résine de faible viscosité s'écoulera facilement et aura un fort MFI. Cet indice permet de classer les résines en fonction de leurs applications pour un type de polymère

donné. Les résines de MFI élevés sont utilisées pour l'injection et celles ayant des MFI faibles sont employées pour l'extrusion. Cette technique est rapide et comparative.

L'unité de MFI est le gramme par 10 minutes. La masse spécifique pour tester les résines de PMMA est 2,16 kg. L'essai a lieu à une température de 190 °C.

- **Appareillage**

L'appareil est un MFI Gottfert. Porter l'appareil à une température de 190 °C pendant au moins 15 minutes, puis nettoyer le cylindre avec du coton. Verser environ 4 gr du produit à analyser dans le cylindre et introduire le piston avec une légère pression. Préchauffer le produit à analyser sans poids pendant 3 min puis avec un poids de 2,16 kg pendant 3 min et ensuite couper la partie extrudée qui contient des bulles d'air, laisser le produit s'écouler pendant 10 min et couper d'un seul coup la partie extrudée. Finalement peser cette masse qui correspond au MFI de ce produit en gr/10min.

Pour calculer de l'indice de fluidité on a utilisé la relation suivante :

$$\text{MFI} = \frac{600.M}{t} \quad (\text{III.15})$$

Où :

**M** : est la masse de l'extrudât en grammes.

**t**: est le temps entre deux coupes de l'extrudât en seconde.

Cette méthode d'analyse est réalisée conformément à la norme ASTM D-1239.

### **III.8.8.3. Test d'inflammabilité**

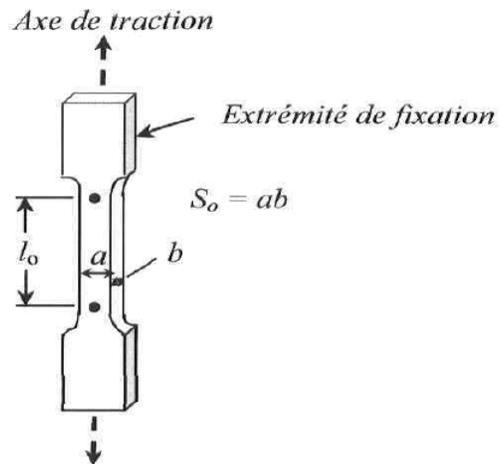
Le test d'inflammabilité a été effectué en utilisant le testeur d'inflammabilité qui se compose d'une chambre d'essai, bruleur d'essai, support universel et à un dispositif métallique de soutien. Premièrement les éprouvettes de 60 mm de largeur et 3mm d'épaisseur ont été préparées. Chaque échantillon a été marqué à 2 cm d'un bout puis fixée horizontalement sur le support de soutien. Après cela, la flamme du brûleur a été ajustée à 6 mm de sa partie bleue et le brûleur est incliné d'environ 45° et atteindre le bord spécimen (début de la combustion). Enfin, on note le temps nécessaire pour que la flamme se propage jusqu'à la marque (longueur) de 2 cm a été enregistrée. Les résultats ont été analysés en termes de temps d'inflammabilité en fonction de la teneur en MMT-HTACI.

### III.8.9. Tests mécaniques de traction

- **Principe**

L'essai de traction consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte (charge) unidirectionnelle en imposant une vitesse de traction, et à mesurer l'allongement  $\Delta l$ .

L'éprouvette de traction utilisée a la forme suivante :



**Figure III.5 :** Éprouvette de traction

L'éprouvette comprend une section constante  $S_0$  et une longueur initiale  $l_0$ , avant étirement. Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à  $S_0$ , ce qui permet de les fixer par la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et l'autre extrémité est fixée à une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique. On impose une contrainte à l'éprouvette et on enregistre la déformation correspondante, ces deux paramètres sont calculés à partir des équations suivantes :

$$\text{➤ La contrainte : } \sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{III.16})$$

$\sigma$  : Résistance à la traction (Pa)

$F$  : Force de traction [kgf]

$S_0$  : Section étirée de l'éprouvette [cm<sup>2</sup>]

$$S_0 = a.b \quad (\text{III.17})$$

$a$  : Largeur de la partie calibrée de l'éprouvette [cm]

$b$  : Epaisseur de l'éprouvette [cm]

➤ **La déformation** :  $\mathcal{E} = \frac{\Delta l}{l_0}$  (III.18)

$\mathcal{E}$  : Déformation en pourcentage (%)

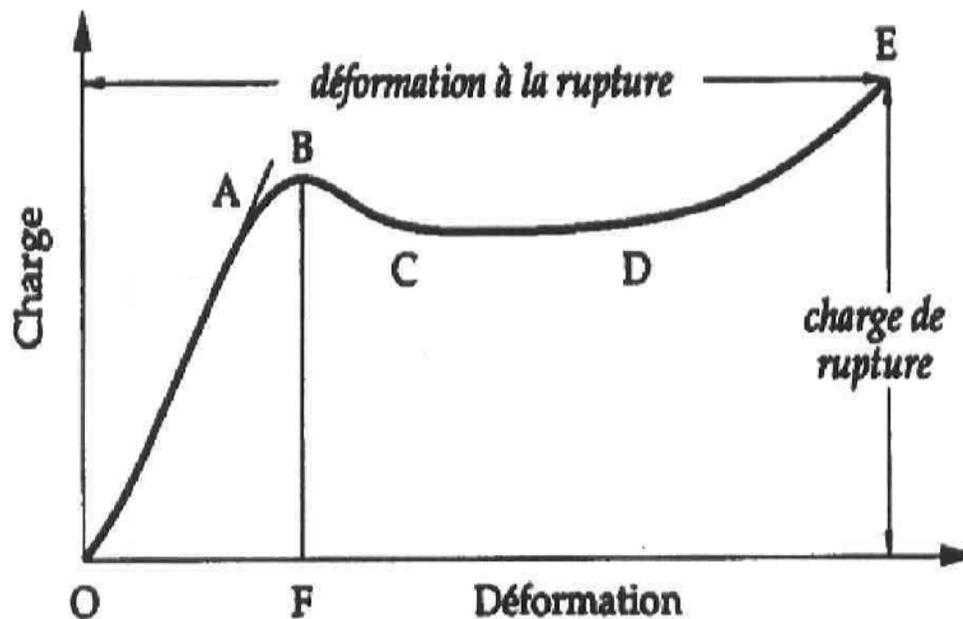
$\Delta l$  : Elongation en cm.

$l_0$  : Longueur initiale en cm.

➤ **Module d'Young** :  $E(Pa) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\mathcal{E}}$  (III.19)

$E$  : est la pente de la courbe contrainte en fonction de l'élongation

D'une façon générale, la figure 3.6 décrit la traction en fonction de la déformation  $\sigma = f(\mathcal{E})$  d'un matériau polymère ductile.



**Figure III.6** : Courbe charge-déformation pour un polymère thermoplastique ductile.

La première partie **OA** est la partie linéaire de la courbe. Elle correspond à la déformation élastique (réversible), c'est-à-dire qu'une fois la charge est supprimée, le polymère retrouve sa forme initiale. Cette déformation est associée à la déformation des angles de valence, à la variation des distances interatomiques et au mouvement relatif entre les chaînes.

La partie **AB** correspond à la perte de la linéarité entre charge et déformation qui est due à un début de réorganisation structurale liée à des changements conformationnels. La courbe de traction passe par un maximum (**point B**), généralement considéré comme le seuil de plasticité, au-delà duquel il y a déformation plastique.

Dans la partie **BC**, on remarque une diminution de la charge. Le point B correspond à l'apparition d'une striction dans la section  $S_0$  de l'éprouvette.

La partie **CD** de la courbe est associée à la réorganisation de la structure moléculaire du polymère où on peut remarquer une propagation de la striction qui se fait à une charge quasiment constante.

Dans la partie **DE**, il y a augmentation de la pente de la courbe due à un durcissement dans le polymère. Après la réorganisation structurale, les chaînes moléculaires sont en extension ce qui limite leurs possibilités de mouvements. Finalement la rupture se produit dans la zone de striction, là où la section  $S_0$  est la plus faible.

- **Appareillage**

Les propriétés mécaniques en traction ont été déterminées par une machine d'essais mécaniques de traction, ZWICK ROEL Z050. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons) est de 2 mm/min. Les essais ont été effectués à des conditions normales de température et d'humidité. Une éprouvette de géométrie parfaitement définie (Longueur  $L= 150$  mm, largeur  $l=20$  mm, et l'épaisseur  $e=4$  mm) est encastree à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires.

### III.8.10. Tests Rhéologiques(DMA)

- **Définition**

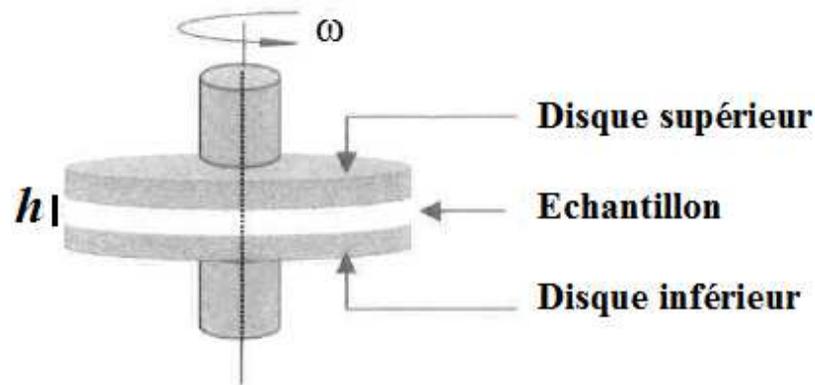
Le comportement dynamique viscoélastique (**DMA**) est la science qui étudie le comportement ou la réponse des matériaux (solides, liquides, gazeux) sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées. Elle consiste à déterminer les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité et les modules élastiques et visqueux, qui sont fonction de la déformation et de la contrainte appliquées au matériau.

L'étude l'influence des nanoparticules d'argiles sur le comportement rhéologique du polymère de base (PMMA), certains tests rhéologiques à l'état fondu ont été effectués.

- **Principe de la rhéométrie à l'état fondu**

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau polymère à l'état fondu. Pour étudier le comportement rhéologique de nos matériaux, on a utilisé un rhéomètre muni d'une géométrie à deux plaques parallèles horizontales dite géométrie plaque-plaque (figure 3.7), où deux disques horizontaux sont séparés d'une distance  $h$  (généralement entre 1 et 2 mm). Le disque du bas est immobile, tandis que celui du haut tourne avec une vitesse angulaire  $\omega$ .

Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement) sinusoïdale, à une fréquence donnée, et d'enregistrer la force normale. Les échantillons doivent être moulés sous forme de disque d'un diamètre de 25 mm.



**Figure III.7 :** Schéma de la géométrie plaque-plaque.

L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale du type :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_0 \sin(\omega t) \quad (\text{III.20})$$

Où  $\varepsilon'_0$  représente la déformation dynamique maximale.

La réponse à cette sollicitation est mesurée simultanément :

$$\sigma' = \sigma'_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{III.21})$$

Où  $\delta$  représente le déphasage de la réponse par rapport à la sollicitation. Si le comportement du matériau est purement élastique, alors  $\delta = 0^\circ$ . Si le comportement est purement visqueux,

la sollicitation et la réponse sont en opposition de phase et  $\delta = 90^\circ$ . Pour les valeurs intermédiaires de  $\delta$ , on définit ainsi un module dynamique complexe :

$$G^* = G' + i G'' \quad (\text{III.22})$$

$G'$  représente le module de conservation ou module élastique et caractérise la partie de l'énergie accumulée sous forme élastique.  $G''$  est le module de perte et définit l'énergie dissipée dans le matériau. Enfin, on introduit la tangente de l'angle de perte :

$$\text{Tan} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{III.23})$$

L'évolution de ces trois paramètres ( $\text{Tan} \delta$ ,  $G''$  et  $G'$ ) en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation permet d'identifier les relaxations principales et secondaires. Au passage de transition vitreuse par exemple, le matériau dissipe un maximum d'énergie et le module de perte  $G''$  ainsi que  $\text{Tan} \delta$  passe par un maximum. Le module élastique au cours de cette transition observe une chute plus ou moins importante en fonction du type de polymère.

### • Appareillage

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre muni d'un four ARES-LS (Rheometrics Scientific, USA) en mode dynamique et la géométrie de plaque parallèle 3 5mm avec des paramètres d'écart d'environ 2mm sous azote gazeux. La température de mesure était maintenue à 200°C en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  (rad/s). Les modules  $G''$  et  $G'$  ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s.

### III.9. Conclusion

Cette étude préparatoire a permis de définir les taux de l'argile modifiée (MMT-HTACl) appropriés pour améliorer la qualité de la matrice étudiée (PMMA). L'amélioration de cette qualité passe avant tout par l'amélioration de la compatibilité entre le PMMA et la montmorillonite (MMT en effectuant un échange cationique de la montmorillonite (MMT) par l'alkyl ammonium (HTACl) avec une concentration 1 CEC. Puis, on a élaboré les nanocomposites Poly méthylméthacrylate/montmorillonite organophile (PMMA/OMMT) à différents taux d'argile modifiée (MMT-HTACl). Ces nanomatériaux ont été soumis aux différents tests structuraux, thermiques, mécaniques et rhéologiques.

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussion*

## IV.1. Introduction

Après les rappels théoriques dans les chapitres I, II et le choix des méthodes de caractérisation en chapitre III, nous essayerons dans ce dernier chapitre d'exposer les principales conclusions déduites des résultats expérimentaux.

L'objectif principal de cette étude est de relier les propriétés macroscopiques des nanocomposites PMMA/montmorillonite organophile à leur structure multi-échelle. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les propriétés d'un nanocomposite polymère/montmorillonite sont étroitement liées à la morphologie du matériau, c'est-à-dire à la qualité de la dispersion des silicates au sein de la matrice. La qualité de la dispersion n'est pas uniquement dépendante du moyen utilisé pour disperser les charges, mais également des interactions spécifiques entre la charge et les monomères, particulièrement dans le cas de charges qui, comme la montmorillonite, développent une surface spécifique très importante.

Afin de contrôler toutes les étapes de l'élaboration du matériau, nous avons choisi d'élaborer nous-mêmes la montmorillonite organophile afin d'en maîtriser la structure et les propriétés. Ceci passe par une étude préliminaire des montmorillonites hydrophiles et des paramètres de la modification organophile qui déterminent la structure finale des montmorillonites.

## IV.2. Caractérisation de la Montmorillonite brute

### IV.2.1. Propriétés physiques

L'argile naturelle utilisée dans ce travail est une bentonite (MMT), de couleur blanche, prélevée du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia) situé au nord-ouest de l'Algérie. Les principales caractéristiques de cette bentonite sont mentionnées dans le tableau IV.1 suivant :

**Tableau IV.1** : Quelques caractéristiques de la Maghnite.

Paramètre	H (%)	pH	IG (%)	d	C(%)	PAF (%)
Valeur	23,10	9,37	7,51	1,81	59,50	12

**H** : taux d'humidité, **IG** : indice de gonflement, **d** : densité, **C** : colloïdalité, **PAF** : perte au feu.

On constate que le taux d'humidité est important. Ce qui explique le caractère hygroscopique de la MMT. Cette eau correspond à celle libre d'hydratation, qui s'évapore à partir de 100 °C.

La quantité de cette eau correspond dans la plupart du temps à celle se trouvant à l'intérieur des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, et est fortement dépendante de la nature des ions adsorbés [100].

La valeur du pH de 9,37, révèle la basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques comme les carbonates et les bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites.

Les valeurs de la colloïdalité et de l'indice de gonflement sont assez importantes, ceci peut être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules qui entrent dans la composition de la bentonite [101].

### IV.2.2. Analyse granulométrique

Les argiles sont des roches constituées de particules de tailles polydisperses. L'analyse granulométrique permet de déterminer la dimension moyenne et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes classes de grains constituant les échantillons. Le tamisage permet de déterminer les fractions massiques des particules retenues et celles qui passent à travers un tamis donné. Les résultats de l'analyse granulométrique sont donnés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Résultats de l'analyse granulométrique de la montmorillonite naturelle

Dimension ( $\mu\text{m}$ )	Passant cumulé (%)	Refus cumulé (%)
170	100	-
140	83,73	16,27
75	78,90	21,10
65	80,13	19,87
60	65,28	34,72
50	32,95	67,05
40	26,17	73,83
<40	-	100

Les résultats sont aussi représentés graphiquement par une courbe granulométrique cumulative donnée dans la figure IV.1.

On constate que la fraction argileuse caractérisée par un diamètre inférieur à  $65\mu\text{m}$ , constitue approximativement 40 % de l'échantillon de l'argile. Le reste de l'échantillon est constitué de sable fin.

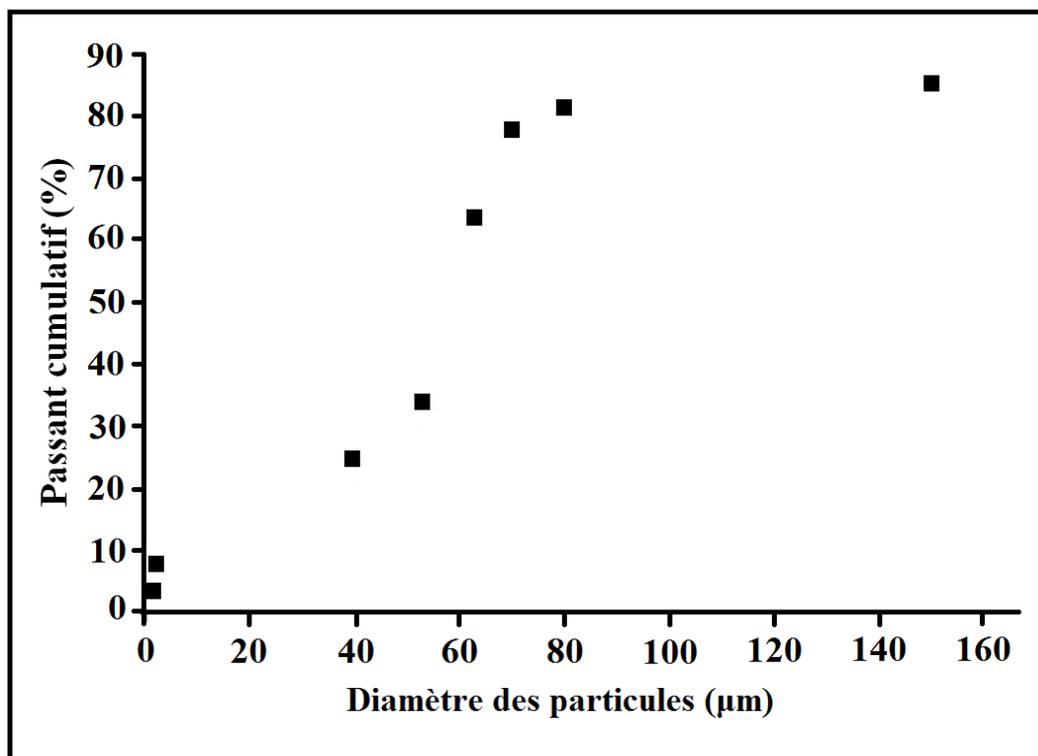


Figure IV.1 : Courbe granulométrique de la montmorillonite brute.

De nombreuses autres caractéristiques concernant les bentonites naturelle et sodique purifiée sont déterminées par le biais de différentes techniques d'analyse et dont les résultats seront présentés et commentés dans ce qui va suivre.

#### IV.2.3. Détermination de la capacité d'échange cationique des argiles (CEC)

On appelle capacité d'échange cationique d'un échantillon, la quantité de cations que celui-ci peut retenir à un pH donné. Ces cations sont les suivants :  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  et  $\text{H}^{+}$ . Elle est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile (még/100g). La capacité d'échange cationique de l'argile ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [105]. Les résultats de la CEC des argiles brute et sodique sont donnés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeur des capacités d'échange cationique des bentonites brute et sodique

MMT	MMT-b	MMT-Na
CEC (még/100g)	95	105,30

MMT-b : la montmorillonite brute, MMT-Na : la montmorillonite sodique

Les valeurs de la CEC pour les deux échantillons de montmorillonite sont considérées comme étant très élevées car supérieures à 40 méq/100g d'échantillon [8]. Elles se situent à la limite du domaine des CEC (80-150 méq/g à pH=7) caractérisant les argiles smectiques. Nous remarquons que la valeur de la CEC de la montmorillonite sodique est supérieure à celle de la montmorillonite brute. Ceci peut s'expliquer par le fait que la montmorillonite brute possède un degré relativement élevé de sels solubles (impuretés) qui empêchent la saturation complète de ses sites échangeables. Par contre les sites échangeables de la montmorillonite sodique (MMT-Na) sont occupés par le sodium qui est facile à échanger.

#### IV.2.4. Analyse chimique

L'analyse chimique par spectroscopie de fluorescence X a été employée pour déterminer la composition qualitative des argiles brute et sodique. Les rayons X utilisés sont de longueurs d'ondes comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angstrom. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre d'identifier les atomes étudiés (aspect qualitatif). La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale de l'échantillon analysé (aspect quantitatif). La composition chimique des argiles brute et sodique est présentée dans le tableau IV.4 :

**Tableau IV.4 :** Composition chimique des montmorillonites.

Oxydes (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>
MMT-b	63,95	14,87	1,920	2,38	0,29	3,64	2,01	0,78	0,20
MMT-Na	58,01	14,12	1,61	2,01	0,08	6,05	1,78	0,31	0,17

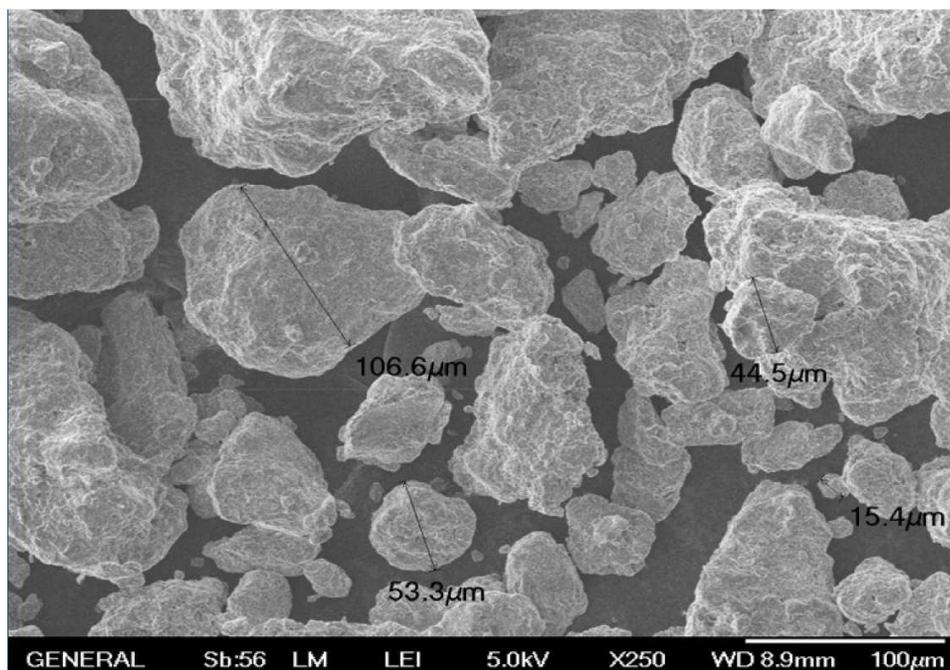
MMT-b : la montmorillonite brute, MMT-Na : la montmorillonite sodique

D'après les résultats de la fluorescence X, on peut remarquer que les constituants prédominants des deux bentonites sont la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont égales à 4,3 et 4,1 respectivement pour les montmorillonites brute (MMT-b) et sodique (MMT-Na). Cela s'explique par la forte teneur en silice libre [101].

Dans la montmorillonite sodique (MMT-Na), la diminution du taux de quartz, et des oxydes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SO}_3$  montre qu'il y a eu purification. On remarque aussi pour MMT-Na que la teneur en sodium augmente et celle en calcium diminue, comparativement, à la MMT brute. Cela peut être dû à la l'échange cationique du calcium par le sodium.

#### IV.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la montmorillonite brute et sodique, sont présentées sur les figures IV.2 et IV.3.



**Figure IV.2 :** Image MEB des particules de la montmorillonite brute.

L'image de la figure IV.2 montre que la montmorillonite brute présente une large distribution des tailles des grains allant approximativement d'un diamètre de 15 à 107  $\mu\text{m}$ . La figure IV.3, relative à la montmorillonite sodique, révèle la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres (26-46  $\mu\text{m}$ ), et ce comparativement à ce qui est observé dans le cas de l'échantillon de montmorillonite brute. Cela est dû probablement aux cassures générées lors des différentes étapes de traitements et purifications.

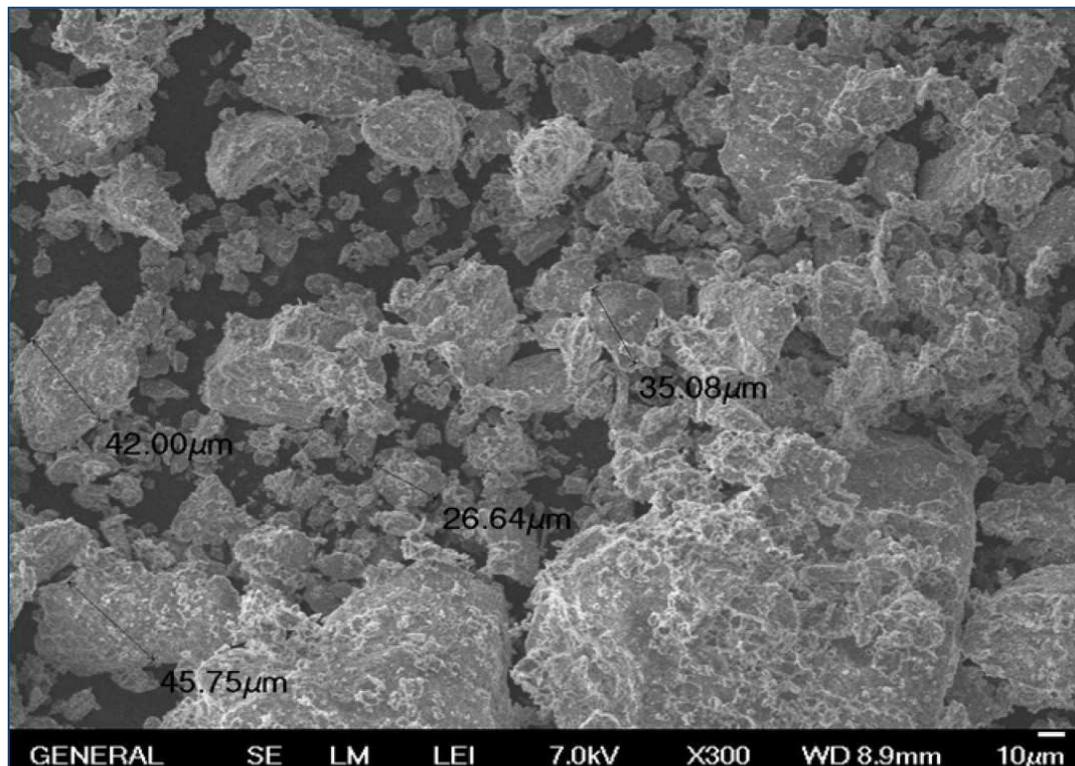


Figure IV.3 : Image MEB des particules de la montmorillonite sodique.

### IV.3. Caractérisation de la montmorillonite sodique (MMT-Na)

#### IV.3.1. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les bandes de vibration des liaisons caractéristiques de la montmorillonite sodique, non modifiée, sont présentées sur le spectre infrarouge de la figure IV.4. La caractérisation par spectroscopie infrarouge est enregistrée sur une gamme d'ondes allant de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IRTF de la (MMT-Na) peut être décomposé comme suit[90] :

- la bande d'absorption située à 3636  $\text{cm}^{-1}$  est relative aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique,
- le pic d'absorption situé à 3395  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite,
- la bande d'absorption située à 1639  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des groupements OH de l'eau physisorbée,

- la bande d'absorption située à  $1040\text{ cm}^{-1}$  est relative aux vibrations d'élongation de valence de la liaison Si-O,
- la bande d'absorption située à  $760\text{ cm}^{-1}$  est relative aux vibrations de déformation des groupements Al-OH de la couche octaédrique,
- les bandes situées à  $524\text{ cm}^{-1}$  et  $472\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O respectivement,

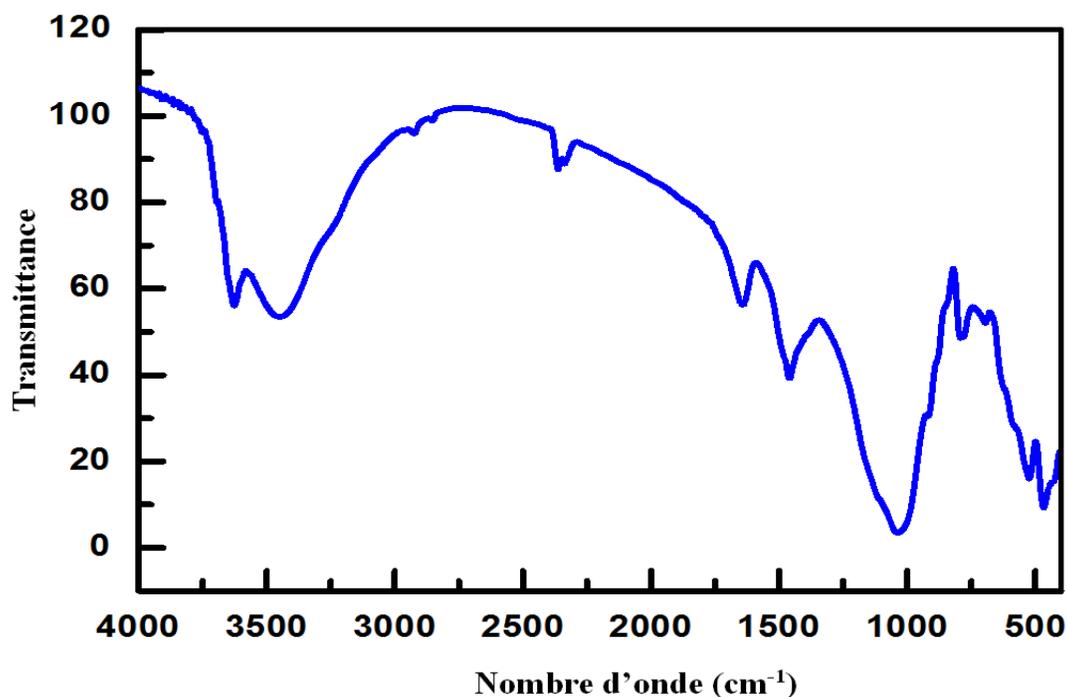


Figure IV.4 : Spectre IR des montmorillonites sodée et purifiée (MMT-Na).

### IV.3.2. Diffraction des RX

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines, comme les minéraux argileux. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation avec un pas de  $0.05^\circ$ . Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $2$  et  $70^\circ$ . La loi de Bragg permet de comprendre qu'étant donné que la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau X ne varie pas, l'ensemble des distances réticulaires  $d_{hkl}$  (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon est accessible en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$ .

$$\text{Loi de Bragg : } n.\lambda = 2.d_{hkl} .\sin\theta \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

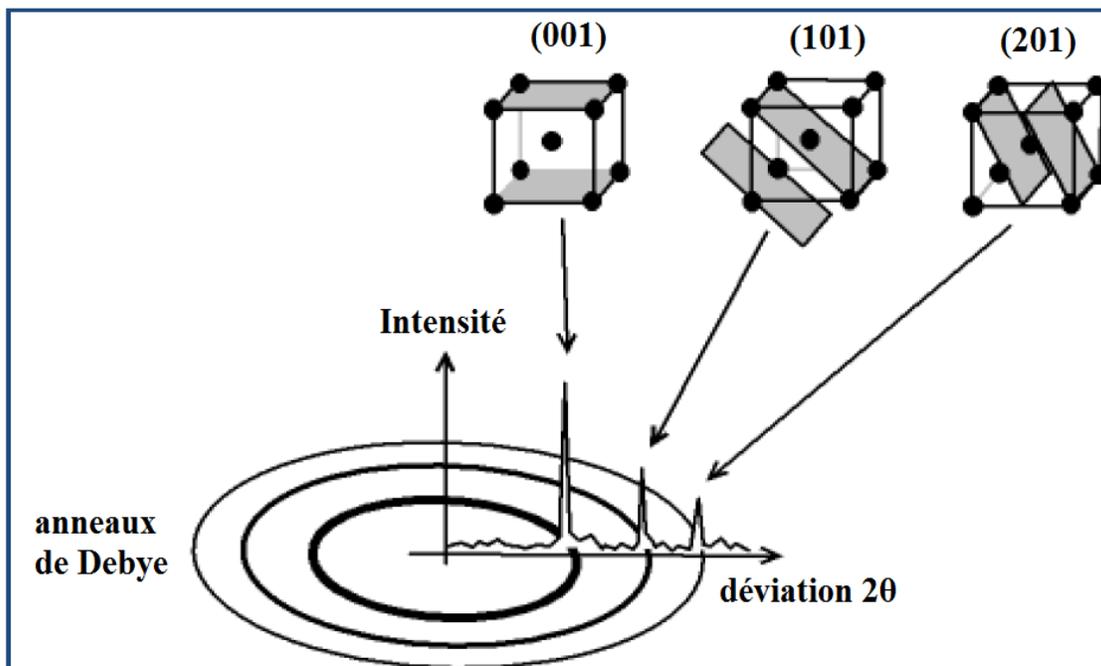
$\lambda$  : Longueur d'onde monochromatique de rayons X incident

$d_{hkl}$  : Distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal)

$\theta$  : Angle entre le faisceau incident et l'échantillon

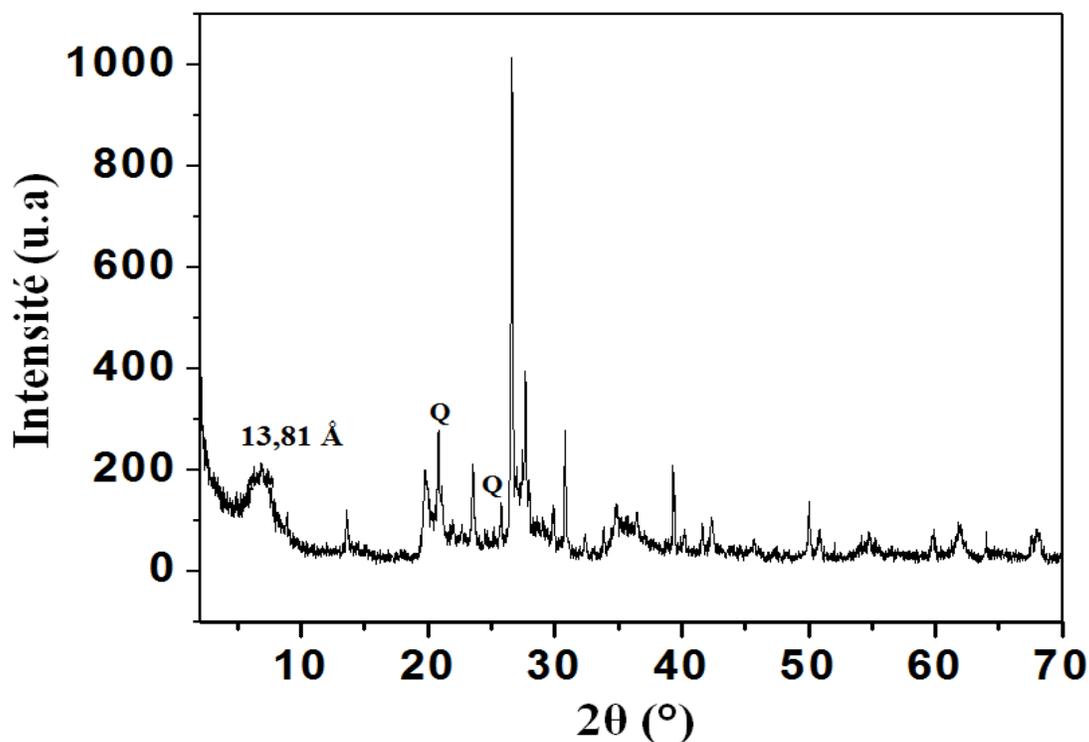
$n$  : Ordre de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction (figure IV.5) :



**Figure IV.5** : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.

La diffraction des RX est une technique importante pour déterminer la structure, et quantifier les phases cristallines présentes en impuretés dans le matériau analysé (kaolin, quartz, calcite, etc...). La courbe de DRX de la montmorillonite sodique (MMT-Na) est représentée sur la figure IV.6 :



**Figure IV.6 :** Diffractogramme RX de la montmorillonite sodique (MMT-Na).

Le spectre DRX de la figure IV.6 indique une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), comme le quartz **Q** ( $2\theta = 20.90^\circ$  et  $26.25^\circ$ ). Sur le même spectre, nous trouvons que la distance interfoliaire ( $d_{001}$ ) est de l'ordre de  $13.81\text{Å}$  ( $2\theta = 6.39^\circ$ ) dans le cas de la montmorillonite sodique (MMT-Na) [102].

### IV.3.3. Analyse thermique

#### IV.3.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de quantifier la teneur en eau et d'avoir une indication sur les prédispositions au gonflement et à l'échange cationique de cette montmorillonite sodique (MMT-Na), nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (figure IV.7).

La figure IV.7 montre que les courbes d'ATG sont caractérisées par deux inflexions de perte de masse. La première perte de masse, située entre  $100$  et  $350^\circ\text{C}$ , est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite, au sein des pores interparticulaires et interagrégats et des galeries interfoliaires. Une seconde perte de masse, entre  $500$  et  $800^\circ\text{C}$ , est attribuée au départ de l'eau liée chimiquement et à la recombinaison des groupements

hydroxyles, situés à la surface des feuillets pour former des liaisons siloxanes en dégageant de l'eau [118].

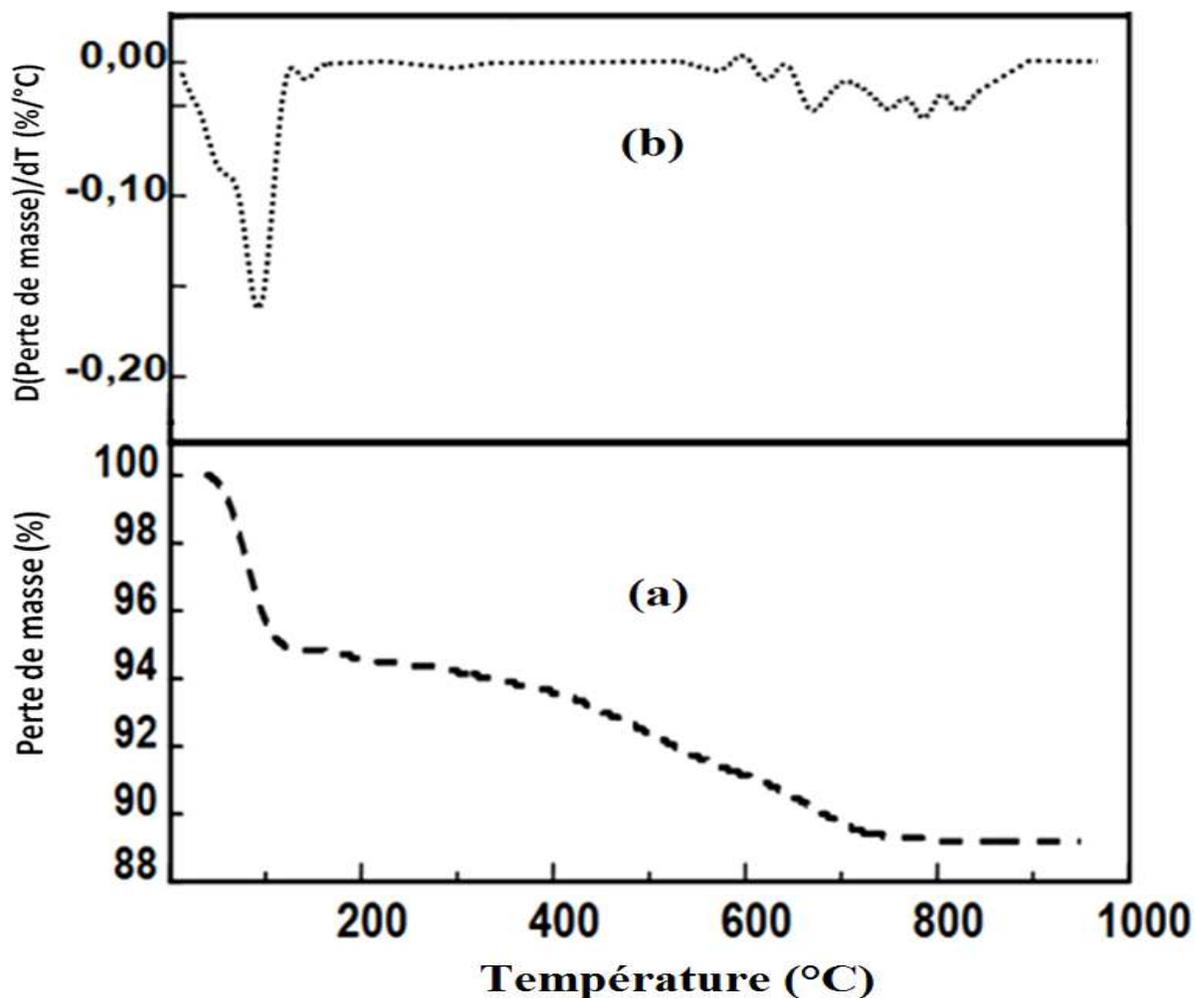
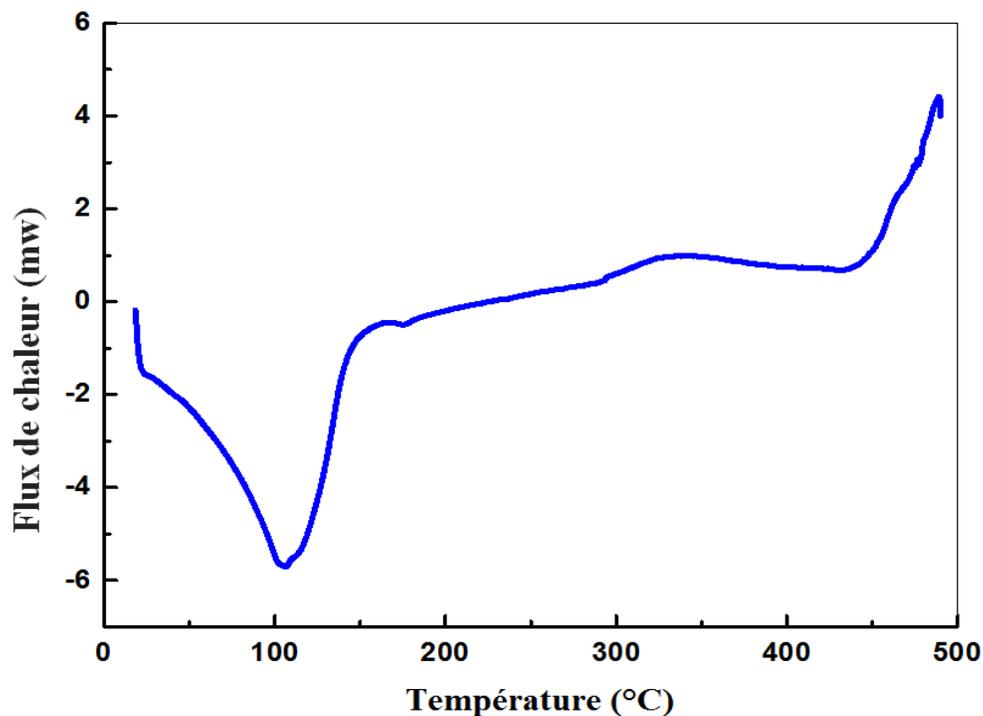


Figure VI.7 : Courbe ATG sous azote de la MMT-Na : (a) Perte de masse en %, (b) première dérivée.

#### IV.3.3.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La montmorillonite a été soumise à un balayage en température de 0 jusqu'à 500°C à 10°C/min en calorimètre à balayage, afin d'essayer de repérer l'existence de changement dans la structure des galeries par une augmentation de température (figure IV.8).



**Figure IV.8 :** Courbe DSC sous azote de la MMT-Na.

L'analyse calorimétrique différentielle de la montmorillonite sodique (figure IV.8) montre un premier phénomène endothermique situé entre 69 et 145°C, qui traduit le départ de l'eau adsorbée (eau libre, faiblement liées) contenue dans cette montmorillonite ; au sein des pores interparticulaires, interagrégats et des galeries interfoliaires. Un second phénomène endothermique se situe entre 337 et 483 °C qui peut être attribué au départ de l'eau liée et à la recombinaison des groupements hydroxyle, situés à la surface des feuilles pour former des liaisons siloxane en dégageant de l'eau [103].

#### **IV.4.Caractérisation de la montmorillonite organomodifiée (OMMT)**

Nous avons synthétisé la montmorillonite organophile par échange cationique. Cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice polymérique consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires.

Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à l'intérieur de l'espace inter-feuillets, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. Leur intercalation dans les

galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère entre les feuillets.

L'un de nos objectifs étant d'étudier le rôle de l'interface sur la morphologie et les propriétés des nanocomposites. Dans ce sens, nous avons élaboré une montmorillonite organophile avec 1CEC et 2CEC de concentration. Nous avons utilisé 1CEC comme charge pour préparer notre nanocomposite (PMMA/OMMT).

#### IV.4.1. OMMT avec 1CEC de concentration

##### IV.4.1.1. Spectroscopie IR

L'examen de spectre de l'argile organophile fait apparaître de nouveaux pics d'absorption, situés à  $2924\text{ cm}^{-1}$  et  $2842\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués aux vibrations de valence des groupements  $-\text{CH}_2-$ . La bande située à  $1475\text{ cm}^{-1}$  est relative à la vibration de déformation du même groupement, ce qui indique que ce groupement organique est présent avec la montmorillonite (figure IV.9).

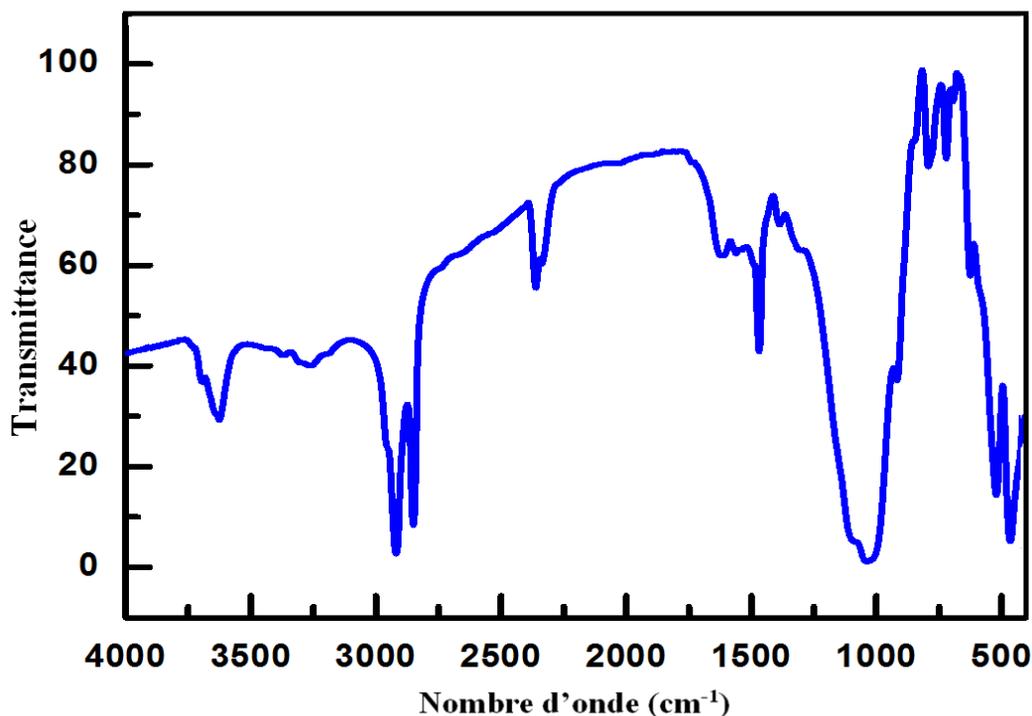


Figure IV.9 : Spectre IR de la montmorillonite organophile.

Le pic à  $3395\text{ cm}^{-1}$  dans la montmorillonite sodique est attribué aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la MMT-Na. Ce pic a disparu dans la montmorillonite

organophile. On peut conclure que le caractère hydrophobe de l'alkyl ammonium chloride (HTACl) a permis d'expulser l'eau adsorbée présente entre les galeries mais sans influencer sur l'eau de constitution du réseau cristallin de la montmorillonite (figure. IV. 9) [90].

#### IV.4.1.2. Diffraction des RX

Les diffractogrammes RX de la montmorillonite sodée et organophile montrent un décalage de l'angle  $2\theta$ , qui passe de  $6.39^\circ$  à  $4.31^\circ$ , indiquant ainsi l'augmentation de la distance interfoliaire de  $13,81 \text{ \AA}$  pour l'argile sodée à  $20,48 \text{ \AA}$  pour l'argile organophile, confirmant l'intercalation des ions alkylammonium dans l'espace occupé initialement par les ions sodium ; il y a une quantité suffisante de l'alkylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette augmentation facilite l'intercalation des polymères au sein de la galerie de la montmorillonite pour préparer différents nanocomposites par insertion de différentes matrices (polymères) {nanocomposite Polymère/Organophile argile}(figure IV.10)[104].

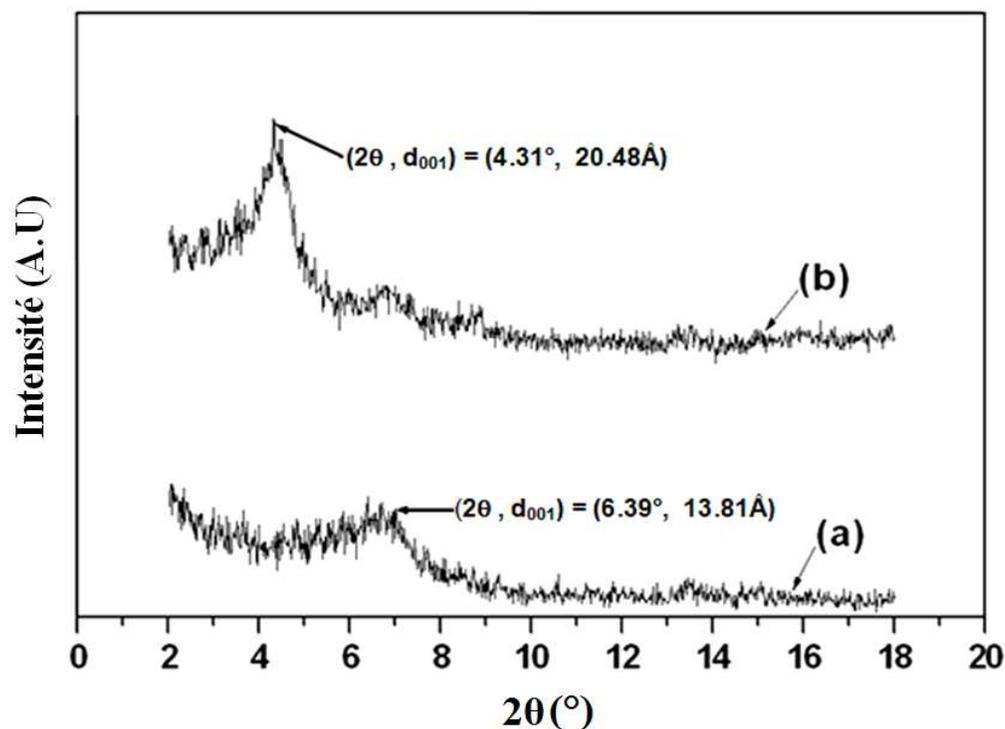


Figure IV.10 : Diffractogramme RX de : (a) MMT-Na, (b) OMMT.

Afin d'évaluer l'organisation des chaînes alkyles dans les galeries de la montmorillonite organophile (OMMT), nous avons calculé la longueur de la chaîne théorique de ces ions

alkylammonium lorsque les liaisons carbone-carbone sont toutes en conformation trans. Cette longueur théorique de la chaîne étendue,  $L_t$ , a été calculée en utilisant l'équation IV.2 d'après Cherardi [12].

$$L_t = 1,265 (nc-1) + 8 \quad (IV.2)$$

$L_t$  : Longueur théorique (en Angstrom) d'un ion alkylammonium.

**(nc-1)**: Nombre de groupement méthylène de la chaîne alkyle.

**1.265 A°** : Longueur de chacune de ces unités méthylène et on ajoute la dimension du groupement méthyle de fin de chaîne.

Selon Cherardi, la dimension de la tête polaire des ions alkylammonium primaires coïncide avec celle des cavités des feuilles. Nous n'en tenons donc pas compte dans ce calcul. Pour les ions alkylammonium quaternaire, qui possèdent une tête polaire plus volumineuse, il est nécessaire d'ajouter leur dimension (8Å) au terme droit de l'équation IV.1 [105].

Lorsque les chaînes alkyles adoptent une structure paraffinique, il est possible d'évaluer l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport au feuillet, cet angle  $\alpha$  est calculé à partir de l'équation IV.3. Dans cette équation  $d_{001}$  est la distance interfoliaire mesurée par des diffractions des rayons X. On y soustrait 13.81 A° qui est la distance interfoliaire de la montmorillonite sodique.

$$\sin(\alpha) = (d_{001} - 13.81) / L_t \quad (IV.3)$$

La valeur de la distance interfoliaire mesurée par diffraction des rayons X ( $d_{001}$ ), la longueur des chaînes  $L_t$  et l'angle d'inclinaison  $\alpha$  sont présentés dans le tableau IV.6. Pour la montmorillonite organophile (OMMT).

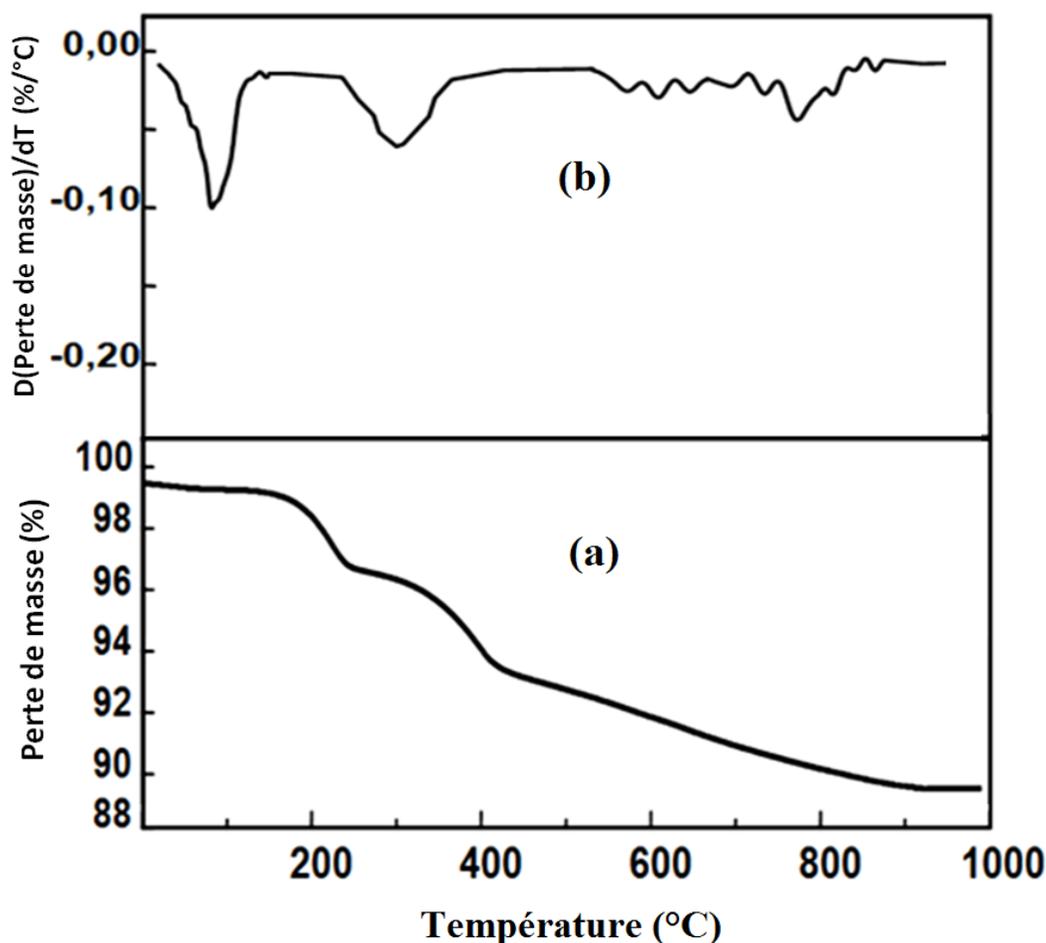
**Tableau. IV.6 :** Angle d'inclinaison  $\alpha$  et longueur théorique des chaînes Alkylammonium au sein de la galerie de OMMT.

Echantillon	$d_{001}$ (Å)	$L_t$ (Å)	$\alpha$ (°)
OMMT	20,48	26,505	14,58

L'angle d'inclinaison des chaînes d'alkyl ammonium indique que la molécule d'alkylammonium est orientée obliquement par rapport à la surface de la montmorillonite

#### IV.4.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.11 montre que la courbe d'ATG de MMT-HTACl est caractérisée par trois inflexions ou par trois pertes de masse essentielles. La première perte de masse, inférieure à 200 °C, correspond à la vaporisation de l'eau libre. La seconde perte de masse, entre 200 et 500 °C, est due à la décomposition des ions alkylammonium (Les ions alkylammonium physisorbés sur les particules et les ions fortement liés aux feuillets). La déshydroxylation des aluminosilicates se produit entre 500 et 850 °C (le départ de l'eau de la structure) [106].



**Figure VI. 11 :** Courbe ATG sous azote de la MMT-HTACl :  
 (a) Perte de masse en %, (b) première dérivée.

#### IV.4.1.4. Analyse calorimétrique (D.S.C)

Nous avons voulu observer en DSC le changement d'état de la montmorillonite organophile, en réalisant un balayage en température de 0 à 600°C à 10°C/min (figure IV.12).

L'analyse thermique différentielle de l'OMMT montre un premier phénomène endothermique situé vers 67.58 °C, qui traduit par le départ de l'eau adsorbée faiblement liées. Les deux autres pics endothermiques présentent à 237.25°C et 278.85°C, sont attribués à la décomposition des ions alkylammonium (Les ions physisorbés sur les particules et les ions fortement liés aux feuillet) [106].

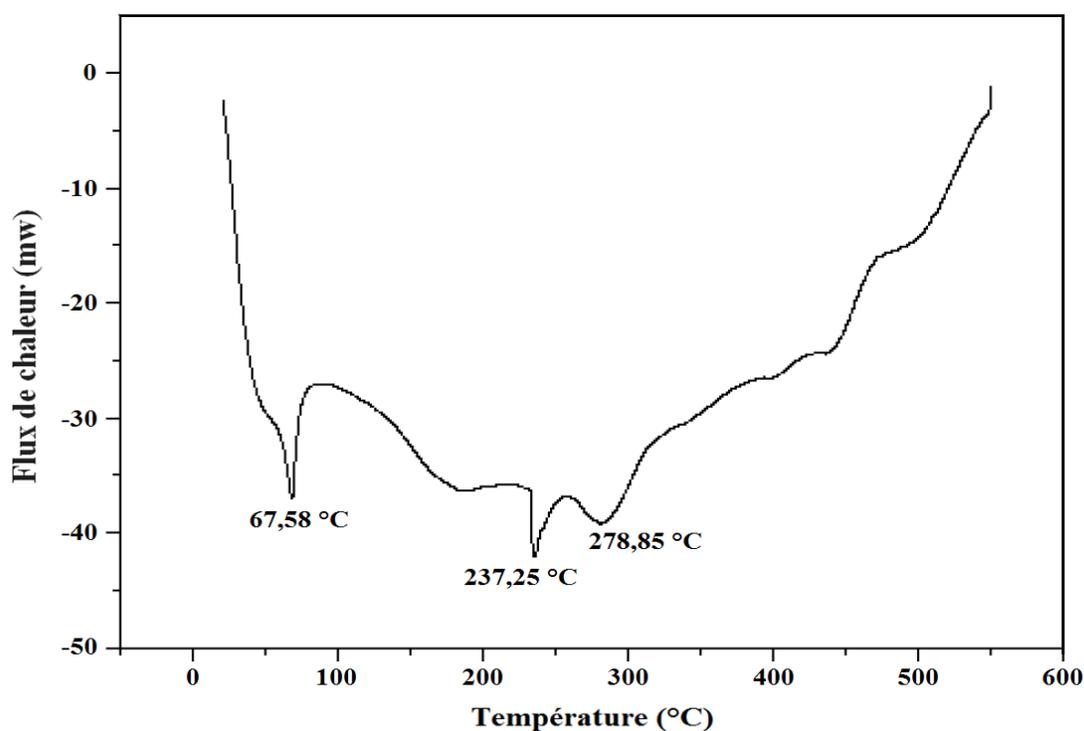
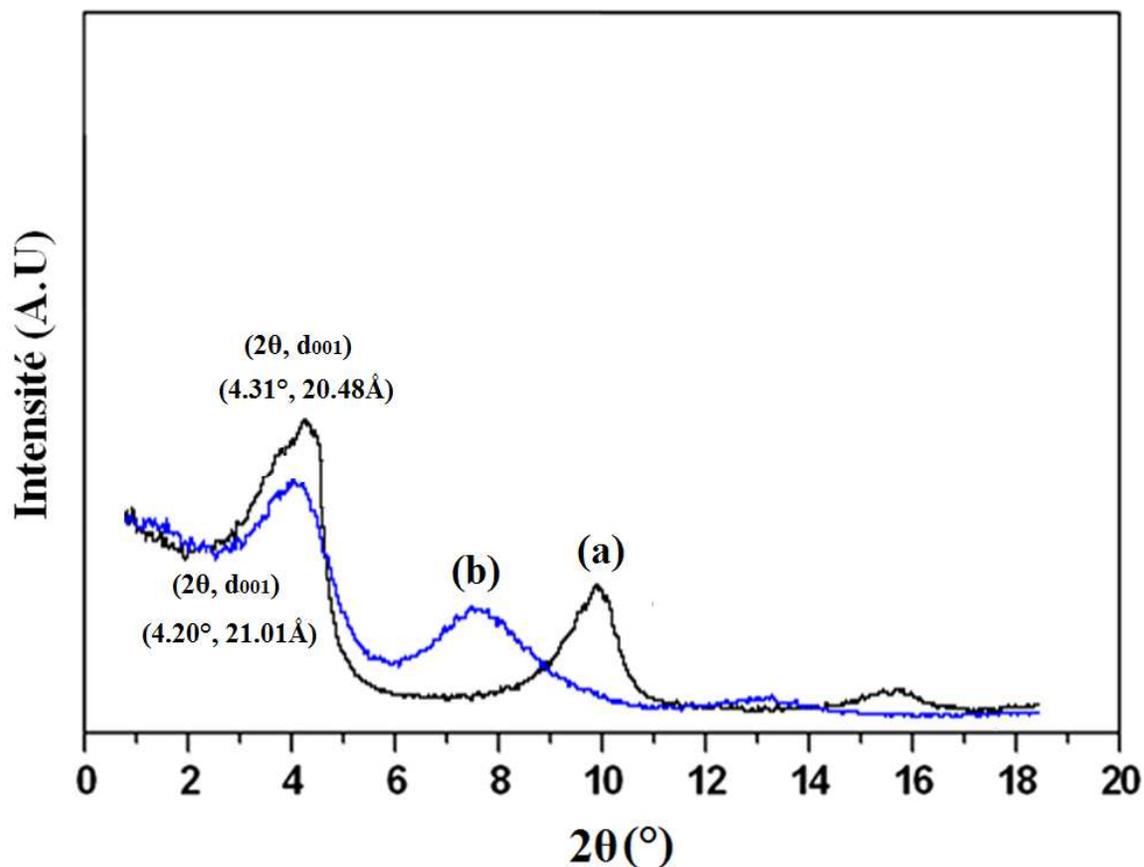


Figure IV.12 : Courbe DSC de la montmorillonite organophile.

#### IV.4.2. OMMT avec 2CEC de concentration

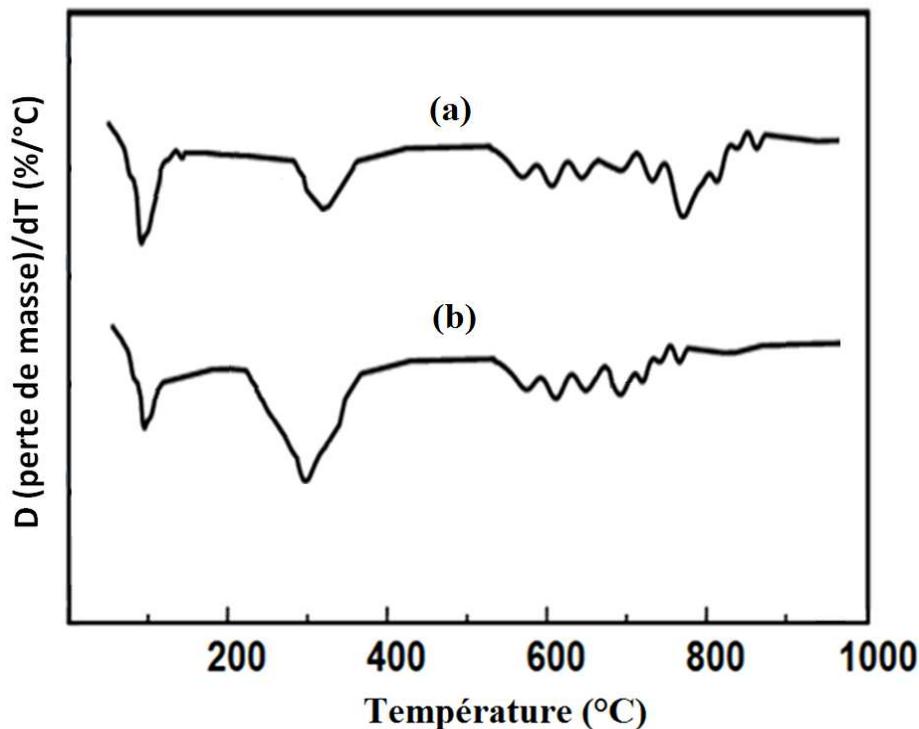
La quantité des ions alkylammonium mise en solution, par rapport au nombre de sites accepteurs théoriquement disponibles, est également un facteur déterminant sur la structure finale des montmorillonites organophiles. Nous avons donc effectué un échange cationique à 2CEC d'ions Hexadecyltriméthyl ammonium chloride à 70°C et nous avons comparé son spectre de diffraction des rayons X (figure IV.13) et la dérivée de sa courbe d'analyse thermogravimétrique (figure IV.14) à ceux d'OMMT modifiée à 1CEC à 70°C.



**Figure IV.13** : Spectre de diffraction des rayons X des OMMT pour des concentrations en ions alkylammonium: (a) 1CEC et (b) 2CEC.

La comparaison des deux spectres de diffraction des rayons X (figure IV.13) ne révèle pas de différence appréciable. La mise en solution d'un excès d'ions ammonium n'affecte pas la structure des galeries. Il n'y a pas de modification significative de la distance interfoliaire (position du pic), ni de la dimension du domaine de cohérence (largeur du pic).

En revanche, les tracés des dérivées des pertes de masse par rapport à la température sur la figure IV.14 présentent des différences flagrantes. L'aire contenue sous le pic attribué aux ions alkylammonium fortement liés à la surface des feuillets est beaucoup plus importante dans le cas de l'échange à 2CEC. Nous déduisons que, lors d'un échange à 1CEC, la quantité d'ions alkylammonium substitués aux cations inorganiques n'est pas optimale et qu'il reste des sites non substitués.



**Figure IV.14** : Dérivées des courbes d'analyse thermogravimétrique des OMMT pour des concentrations en ions alkylammonium : (a) 1CEC et (b) 2CEC.

## **IV.5. Caractérisation des nanocomposites PMMA/montmorillonite modifiée (PMMA/OMMT)**

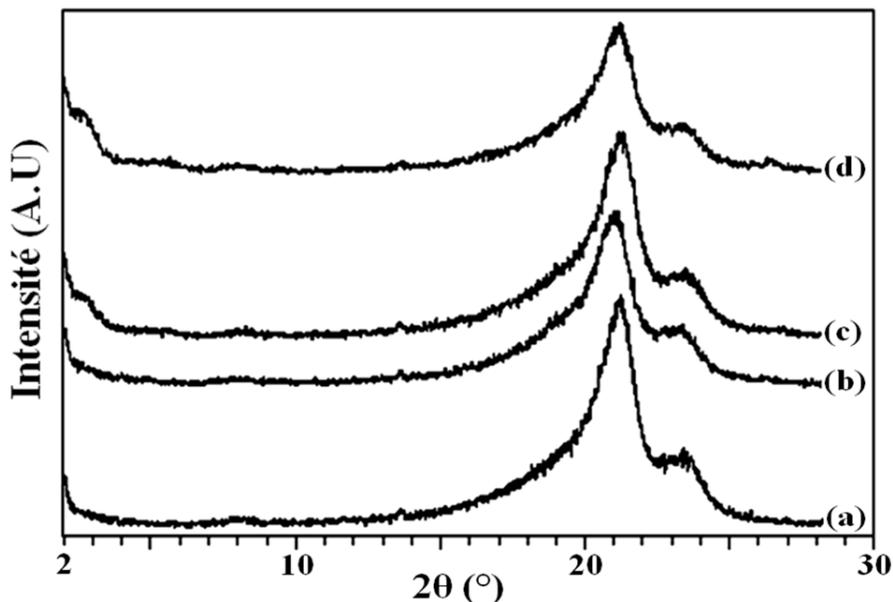
Le type de nanocharge et le procédé de fabrication ont une influence sur la structure et la morphologie des nanocomposites obtenus. Dans l'étude bibliographique que les auteurs ont montrés l'importance de contrôler la morphologie sur les interactions physico-chimiques entre les interfaces. La structure et la morphologie des nanocomposites à base de phyllosilicates sont généralement étudiées par DRX, TEM et DMA.

### **IV.5.1. Caractérisation morphologique (structurale)**

#### **IV.5.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est un outil d'analyse qui permet de déterminer la distance interfoliaire  $d_{001}$  dans l'empilement des feuillets inorganiques, correspondant au paramètre de la maille cristalline. Après intercalation de chaînes polymères, l'espace interfoliaire,  $d_{001}$ , augmente et se traduit par un déplacement du pic de diffraction initial vers les angles les plus faibles. Dans la mesure où la dispersion des feuillets est totale (état d'exfoliation) ou du moins

supérieure à la limite de détection par DRX, le spectre de rayons X ne présente plus de pics caractéristiques [110].



**Figure VI.15:** XRD des nanocomposites PMMA/MMT-HTACl : (a) 0, (b) 1, (c) 3 and (d) 5 % en MMT-HTACl.

La figure IV.15 représente les spectres de DRX pour les nanocomposites PMMA/OMMT pour différents taux (1, 3 et 5 %) de montmorillonite modifiée dans la plage de  $2\theta=2-30^\circ$ .

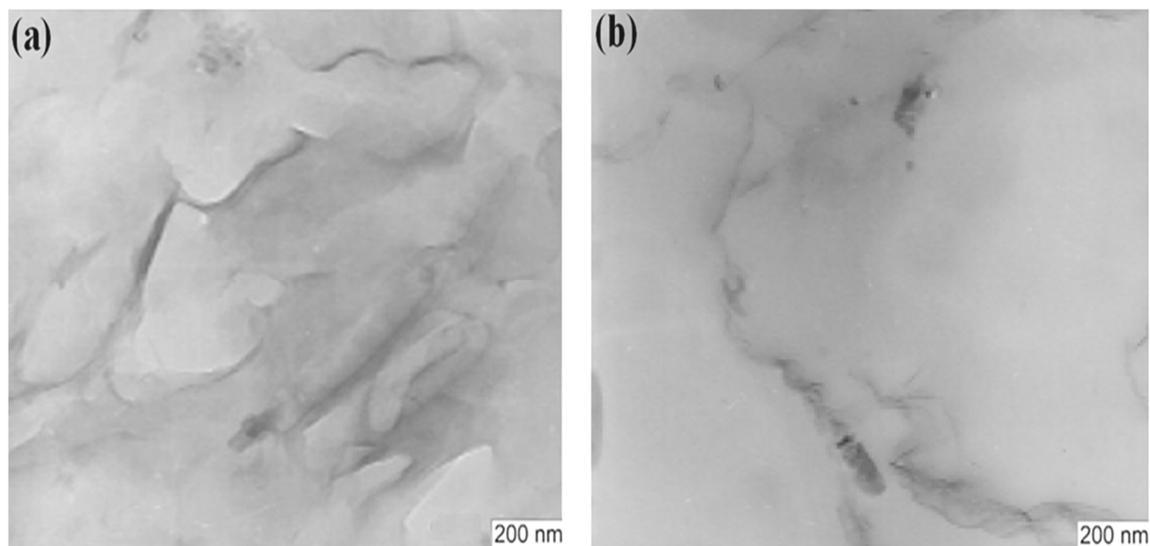
Pour le PMMA pur (le spectre IV.15.a), 0% en OMMT, ne présente pas le pic de diffraction à des petits angles car il possède une structure amorphe. Sur la même figure, à faible concentration de montmorillonite modifiée (1%), il n'y a aucun pic (001) de diffraction observable dans la limite de détection de l'appareil (le spectre IV.15.b), qui nous laisse prévoir une exfoliation de l'argile. L'appareil est effectivement sensible à la présence de l'argile puisque la diffusion augmente avec sa fraction. En outre, à concentrations (OMMT) plus élevées un pic réapparaît, caractéristique d'une partie d'argile intercalée, dont les spectres (IV.15.c) et (IV.15.d) montrent l'apparition d'un pic (001) très faible. L'explication que nous avançons à ce phénomène est l'obtention d'une partie exfoliée et d'une partie intercalée. En augmentant la teneur en argile, il y a donc passage d'une morphologie exfoliée vers une structure mixte intercalée/exfoliée. La raison de ce changement est qu'aux concentrations élevées, il n'y a plus suffisamment de place dans la phase polymère pour délaminer les feuillets. En effet, la distance entre charges diminue lorsque la concentration de celles-ci augmente.

Cette analyse est simple d'utilisation mais assez restrictive compte tenu de la fenêtre de distance balayée (de quelques Å à 80 Å). C'est pourquoi il est nécessaire de coupler cette analyse à des microscopies (MET) qui permettent d'accéder à la morphologie à plus grande échelle spatiale [107].

#### IV.5.1.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (TEM), sur les deux nanocomposites PMMA/1% MMT-HTACl et PMMA/5% MMT-HTACl (figure IV.16).

La microscopie électronique à transmission est la technique qualitative la plus utilisée pour la caractérisation des dispersions de nanocomposites polymère-argile. Les images à grand grossissement ont montré des structures intercalées et de fraction immiscibles de taille micronique et quelques feuillets individuels.



**Figure IV.16 :** Images MET des nanocomposites : (a) PMMA/1 % MMT-HTACl et (b) PMMA/5% MMT-HTACl.

La figure IV.16.a du nanocomposite PMMA/1%MMT-HTACl montre un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les lignes sombres correspondent aux monocouches de silicates, les plaquettes d'argiles sont séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée. Les nanoplaquettes de silicate sont orientées plus ou moins parallèlement entre elles mais sont assez séparées entre elles pour ne pas interagir [107].

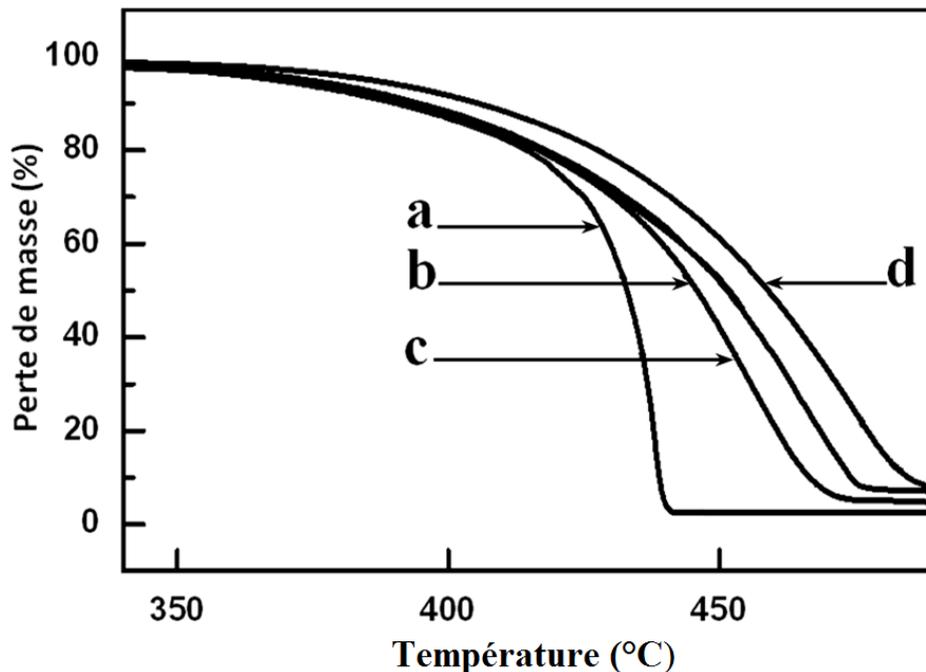
L'image de MET du nanocomposite PMMA/5%MMT-HTACl (figure IV.16.b) montre une morphologie partiellement exfoliée (un mélange d'intercalée/exfoliée), ce qui correspond aux résultats trouvés par DRX avec une présence de petits tactoïdes. En effet, en plus des nanoplaquettes exfoliées, nous notons la présence de quelques agrégats.

### IV.5.2. Analyse thermique

La structure, le comportement et les propriétés thermiques des nanocomposites à base de phyllosilicates ont généralement étudiées par ATG, DSC, MFI et Résistance au feu.

#### IV.5.2.1. Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG)

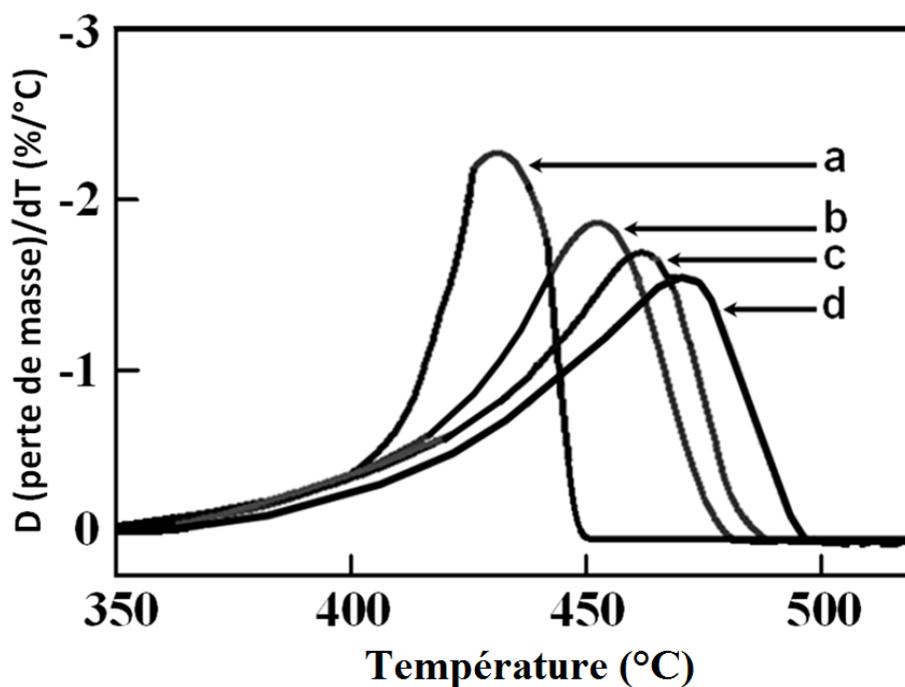
L'analyse thermogravimétrie a été réalisée en présence de l'azote entre 25 et 600°C à la vitesse de chauffe de 10°C/min, pour tous les échantillons. La figure IV.17 présente les courbes thermogravimétriques pour la matrice pure PMMA et les nanocomposites PMMA/MMT-HTACl pour différents taux de montmorillonite modifiée (1, 3 et 5 %). La dégradation thermique intervient sur une plage de température comprise entre 350 et 500°C environ.



**Figure III.17 :** Courbes d'ATG des nanocomposites PMMA/MMT-HTACl : (a) 0, (b) 1, (c) 3 and (d) 5 % en MMT-HTACl.

L'analyse thermogravimétrique montre l'effet de la teneur et du traitement de nanoargile sur la stabilité thermique des nanocomposites. Les quatre échantillons commencent à se dégrader à la même température. Cette dégradation est ensuite plus rapide pour le PMMA pure. Les courbes ATG (figure IV.17) montrent un changement radical de la perte de poids à haute température.

Les courbes DTG (figure IV.18) montrent l'effet de l'addition de la montmorillonite modifiée dans la matrice qui permet de décaler la température de dégradation, de 440°C pour PMMA pure jusqu'à 458, 470 et 481°C pour les nanocomposites PMMA/1%MMT-HTACl, PMMA/3%MMT-HTACl et PMMA/5%MMT-HTACl respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherches similaires où les auteurs ont observé généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites, en raison des bonnes interactions polymère/argile dont les plaquettes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation [108].



**Figure VI.18** : Courbes d'DTG des nanocomposites PMMA/MMT-HTACl : (a) 0, (b) 1, (c) 3 et (d) 5 % en MMT-HTACl.

La figure IV.19, montre clairement l'amélioration de la stabilité thermique du PMMA lors de l'addition de 1, 3 et 5% en poids d'organoargiles dans la matrice brute. Les températures correspondantes à une perte de 10 % de la masse initiale des composites analysés  $T_{10}$

augmentent de 388 °C pour PMMA pure jusqu'à 397, 409 et 418°C pour les nanocomposites PMMA/1%MMT-HTACI, PMMA/3%MMT-HTACI et PMMA / 5%MMT-HTACI respectivement. De même pour les températures  $T_{50}$ , correspondants à la dégradation de 50% de la masse initiale, on note des améliorées de températures, de 430 °C pour PMMA pure jusqu'à 443, 457 et 469°C pour les nanocomposites PMMA/1%MMT-HTACI, PMMA/3%MMT-HTACI et PMMA/5%MMT-HTACI respectivement. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, l'amélioration du comportement thermique des nanocomposites polymère–argile par rapport aux polymères bruts s'explique d'une part, par la formation de charbon (à partir de l'argile) qui agit comme barrière entre le transport de masse et comme isolant entre le polymère et la zone superficielle où la décomposition du polymère a lieu et d'autre part, par la restriction de la décomposition thermique des portions de polymères localisées dans les galeries de l'argile[109].

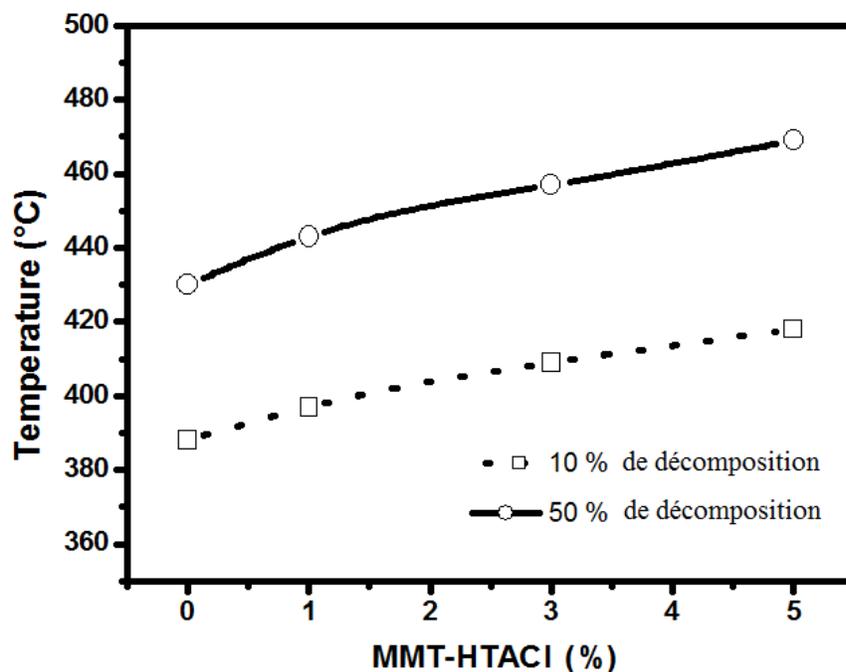
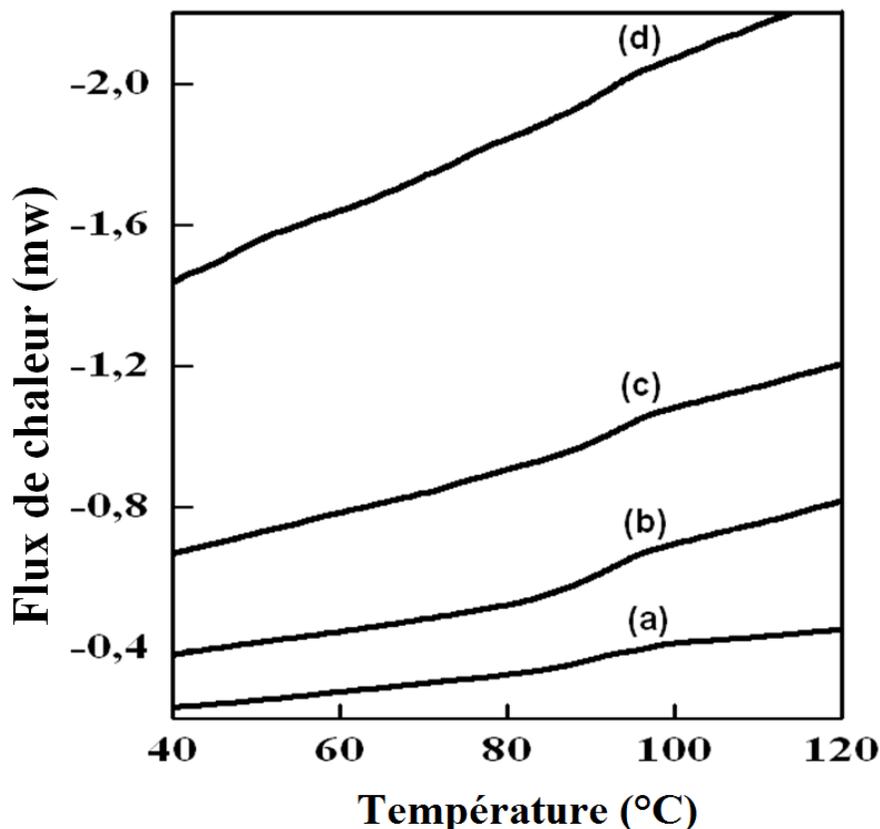


Figure IV.19 : Température de décomposition des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI.

#### IV.5.2.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les résultats de l'étude de l'effet de la teneur en montmorillonite modifiée sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PMMA dans les nanocomposites PMMA/MMT-HTACI sont présentés sur la figure IV.20. La  $T_g$  est une donnée technologique très

importante car elle marque la frontière entre l'état vitreux, dur et cassant, et l'état caoutchoutique. Le phénomène de transition vitreuse est d'autant plus marqué que la proportion de la phase amorphe est importante. La transition vitreuse et l'enthalpie de relaxation sont deux grandeurs qui caractérisent les transitions dans les polymères amorphes.



**Figure IV.20 :** Courbe DSC des nanocomposites PMMA/MMT-HTACl : (a) 0, (b) 1, (c) 3 et (d) 5 % en MMT-HTACl.

Les courbes DSC de la figure IV.20 montrent que la Tg, des différents nanocomposites PMMA/MMT-HTACl, augmente légèrement, de 95 °C pour le PMMA pure jusqu'à 100, 115 et 118°C pour les nanocomposites PMMA/1%MMT-HTACl, PMMA/3%MMT-HTACl et PMMA/5%MMT-HTACl respectivement. Cette légère augmentation de la Tg peut être expliquée par la réduction de la mobilité des chaînes qui sont confinées entre les couches de silicates. Au point de vue technologique, la connaissance de la Tg est très importante, d'un côté la température de mise en œuvre des polymères doit être supérieure à la Tg, d'un autre côté, la température d'utilisation des polymères doit être suffisamment éloignée de la Tg pour

ne pas avoir des fluctuations sur les propriétés mécaniques, telle que  $T_g > T$  d'utilisation ou  $T_g < T$  d'utilisation, selon que le matériau est utilisé à l'état rigide où à l'état caoutchoutique.

### IV.5.2.3. Indice de fluidité

L'effet de l'indice de fluidité (MFI) des nanocomposites PMMA/MMT-HTACI renforcés par l'argile modifiée en fonction de la teneur en MMT-HTACI est présenté dans le tableau IV.5. On observe que les valeurs de MFI diminuent, d'une manière générale, lorsque la teneur en nanoargile augmente ; en signalant toutefois la réduction très importante obtenue à 5% en nanoargile. Ceci pourrait être attribué à l'interaction entre le nanoargile et le PMMA. Les molécules d'alkylammonium (HTACI) sont compatibles avec celles du PMMA, en formant des liaisons de types Van der Waals. Les liaisons intermoléculaires entre la matrice et l'argile modifiée peuvent affecter le mouvement des chaînes polymériques, et par conséquent, augmenter la viscosité du mélange, et ainsi réduire la mobilité des chaînes et les valeurs de MFI.

**Tableau IV.5** : Résultats de MFI pour les nanocomposites PMMA/MMT-HTACI.

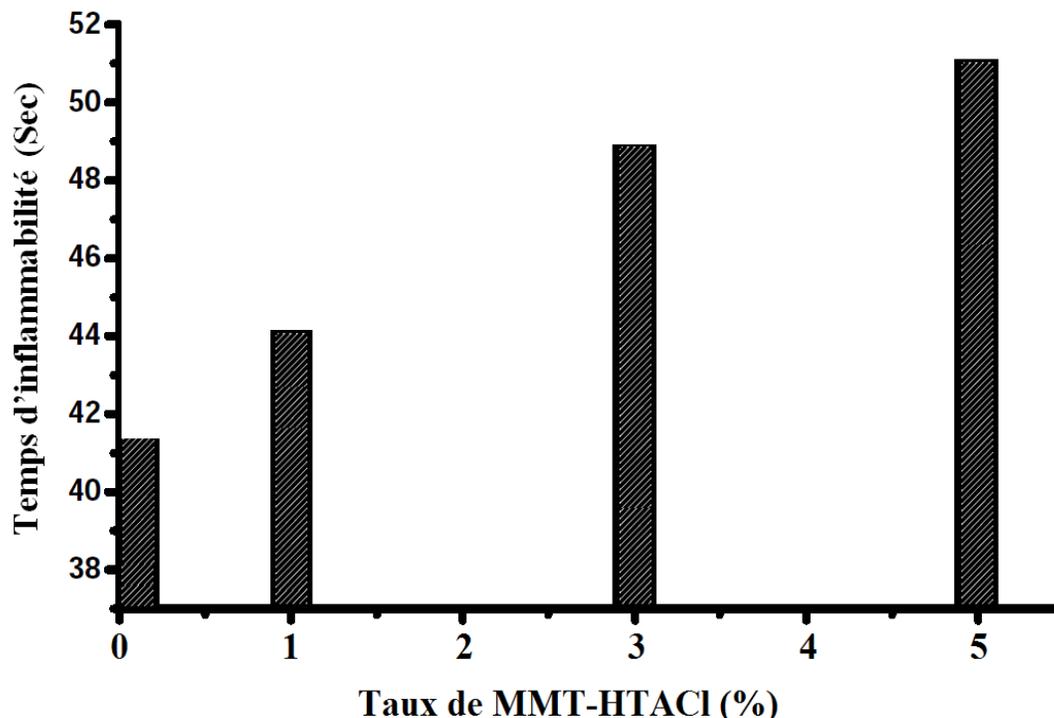
Echantillon	MFI (g/10min)
PMMA	3,18
PMMA/1%MMT-HTACI	2,94
PMMA/3%MMT-HTACI	2,16
PMMA/5%MMT-HTACI	1,78

### IV.5.2.4. Résistance au feu

Le temps d'inflammabilité par rapport au contenu de nanoargile est présenté sur la figure IV.21 où on observe que la présence de l'argile conduit à une augmentation du temps d'inflammabilité ; et que ce dernier est d'autant plus grand que le pourcentage de l'argile est élevé. Une augmentation de 24% du temps d'inflammabilité est atteinte lorsqu'une concentration de 5% de MMT-HTACI est employée. Cela peut être attribué à l'empilement de nanoargile qui crée une barrière physique de protection sur la surface du matériau. Ce

phénomène est interprété comme une capacité des nanocomposites à jouer le rôle d'isolant thermique [110]. Notons que Giannel [111] a montré que la stabilité thermique des nanocomposites n'est réellement supérieure à celle de la matrice que si l'argile est exfoliée.

On peut déduire, d'après les résultats de la figure IV.21, que la vitesse de l'accroissement du temps d'inflammabilité n'est pas constante et qu'elle diminue aux concentrations élevées en argiles.



**Figure IV.21** : Temps d'inflammabilité des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI en fonction du taux de MMT-HTACI (%).

#### IV.6. Propriétés rhéologiques

Le comportement rhéologique des nanocomposites a été étudié en régime dynamique. Les différents échantillons ont été caractérisés dans leur domaine viscoélastique linéaire par un balayage en fréquence à une température de 200°C et une déformation imposée de 1%.

L'analyse du comportement rhéologique des nanocomposites va nous donner des informations concernant l'état de dispersion et de distribution des feuillets. La dispersion de charges rigides dans le polymère perturbe le comportement rhéologique de ce dernier, quelle que soit la taille des objets introduits. La présence de ces charges perturbe l'écoulement des chaînes macromoléculaires et provoque une augmentation de la viscosité. Le modèle

d'Einstein [95] (équation IV.4) relie cette augmentation de viscosité à la fraction volumique de charge introduite.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi_v) \quad (IV.4)$$

Avec :

$\eta_0$  : la viscosité de la matrice seule.

$\varphi_v$  : la fraction volumique de la charge.

L'effet de charge se traduit en rhéologie par une augmentation des propriétés viscoélastiques. Toutefois il diffère nettement du cas du composite conventionnel. Les figures IV.22 et IV.23 représentent l'évolution des modules viscoélastiques  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  en fonction de la pulsation (fréquences) pour les nanocomposites PMMA/MMT-HTACI renforcés par l'argile modifiée, à différentes teneurs. A faible fréquence les nanocomposites PMMA/MMT-HTACI présente les modules  $G'$  et  $G''$  supérieur à celui de la matrice PMMA. On remarque aussi, la moindre fraction d'argile induit une augmentation des modules viscoélastiques importante.

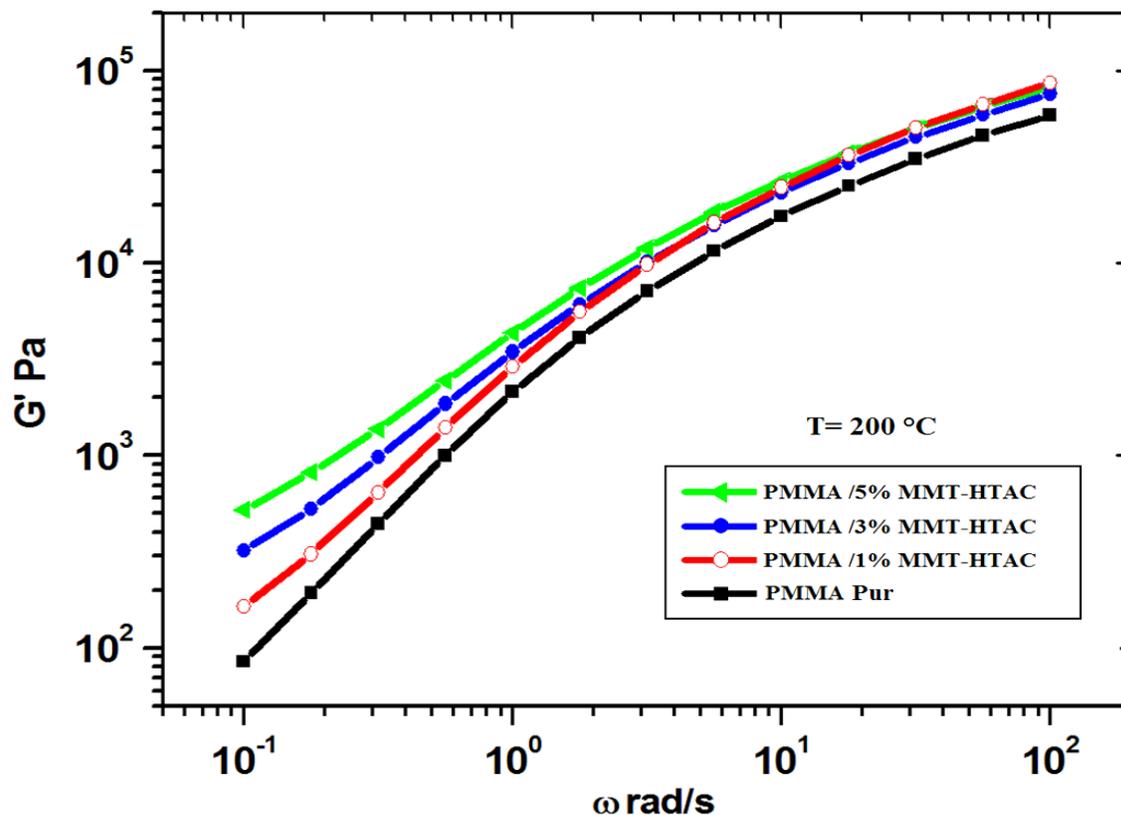


Figure IV.22 : Module élastique en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI.

Les deux modules  $G'$  (élastique) et  $G''$  (perte) augmentent de façon monotone dans la gamme des fréquences couvert (explorées). Ceci reflète le fort effet des couches d'argile intercalé/exfoliée (figure IV.22 et IV.23) sur la viscosité de la PMMA, qui forme la phase matrice/argile dans les mélanges.  $G'$  et  $G''$ , à la même fréquence, augmentent avec le contenu de l'argile organique. L'incorporation de nanoargile amélioré également la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondants. D'après Dong et al [112], les changements de  $G'$  et  $G''$  dans la plage viscoélastique semble refléter l'effet de la dispersion de l'argile.

À plus basse fréquence (à 1 rad/s) les chaînes de polymères sont entièrement détendu et donc des modifications dans les modules  $G'$  et  $G''$ , y compris leurs pentes sont susceptibles d'être lié à l'effet de la dispersion de l'argile.

Pour des valeurs supérieures des modules  $G'$  et  $G''$  (à basse fréquence), la plus prononcée de l'interaction entre les plaquettes de silicate et leur tendance à former une superstructure tridimensionnelles [7].

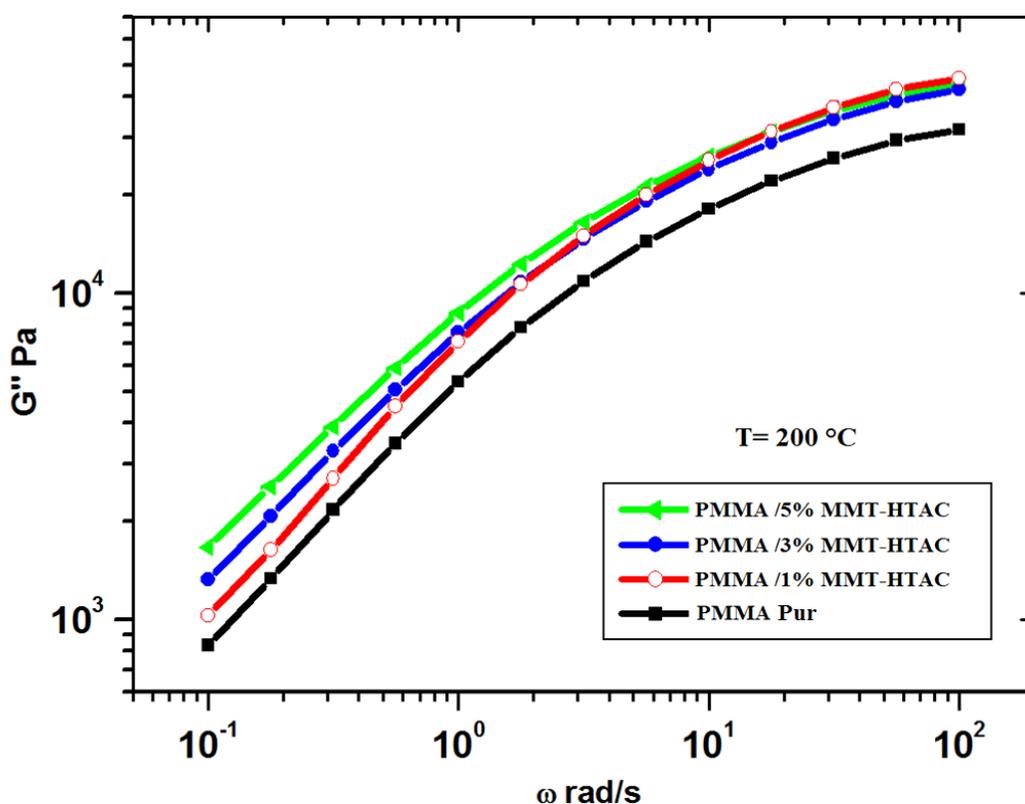
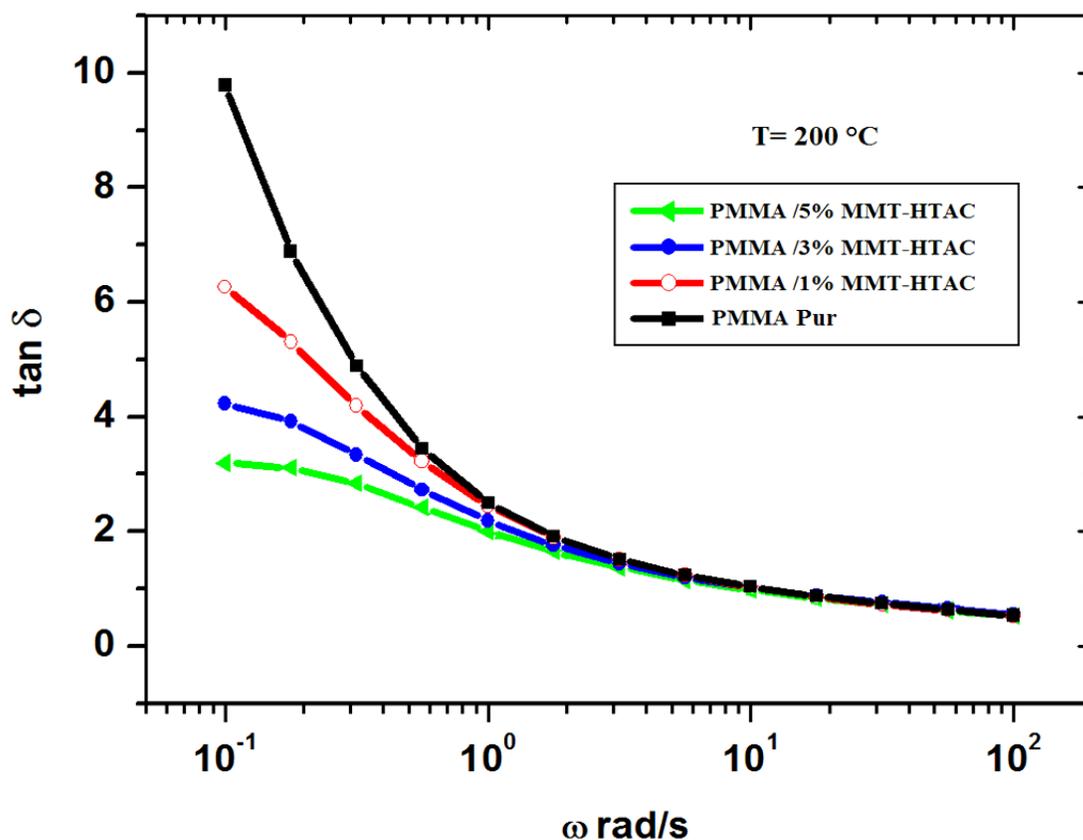


Figure IV.23 : Module de perte en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI.

L'incorporation d'une quantité de MMT-HTACI de plus 1% dans les systèmes PMMA/MMT-HTACI donne une augmentation de  $G'$  et  $G''$  à basse fréquence. Par ailleurs, en comparant les images illustrées par le MET dans l'analyse morphologique, il devient évident que les résultats obtenus pour le nanocomposite PMMA/1%MMT-HTACI montrent une meilleure dispersion de l'argile. C'est-à-dire, tactoïdes d'argile sont facilement discernable (figure IV.16). On peut donc souligner que des caractéristiques rhéologiques ( $G'$ ), dans la plage viscoélastique pour des basses fréquences, peut refléter les petits changements dans la dispersion de l'argile.

Les échantillons les plus chargés ont un comportement pseudo-solide. Ce passage progressif d'un comportement liquide viscoélastique vers un comportement de type pseudo-solide avec la concentration est particulièrement notable sur les  $\tan\delta$  représentées (figure IV.24). La  $\tan\delta$  diminue avec la fraction d'argile incorporée principalement aux fréquences les plus basses au point de former un plateau.



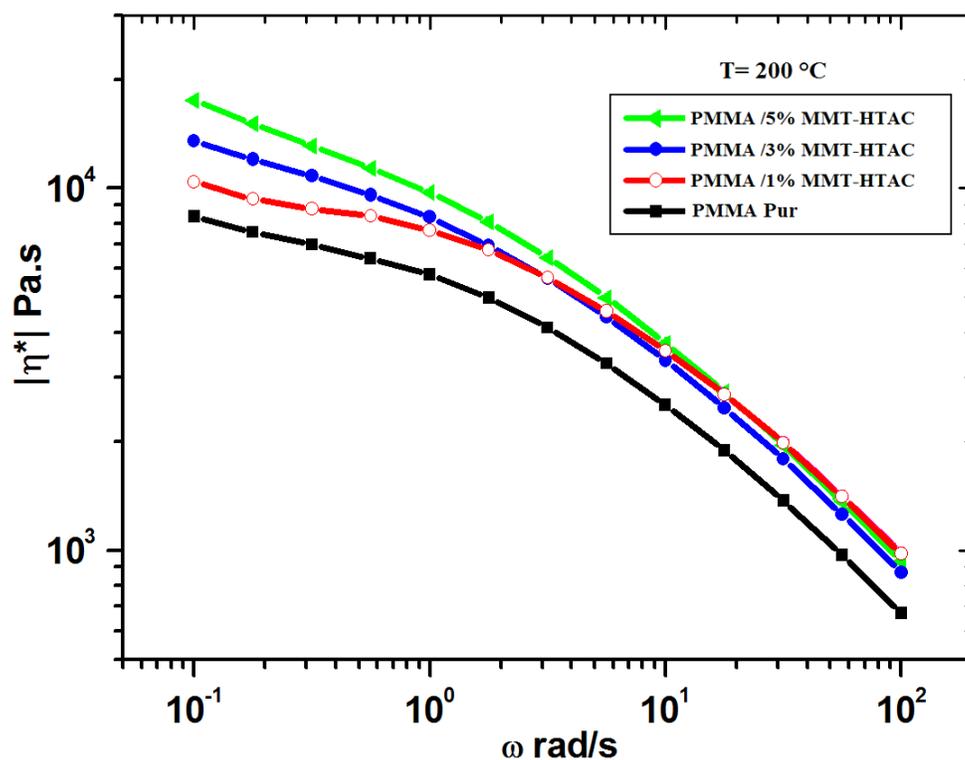
**Figure IV.24 :** Evolution de la tangente delta en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI.

La figure IV.24 indique que  $\tan\delta$  des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI presque indépendant sur la fréquence à haute gamme de fréquences. Cette indépendance est due au développement de l'élasticité des mélanges.

La figure IV.25 représente l'évolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  des différent nanocomposites où on remarque la présence du plateau newtonien pour tous les échantillons.

La viscosité complexe  $\eta^*$  diminue progressivement avec la diminution du taux de MMT-HTACI dans la matrice. Cette diminution est observée sur toute la gamme des fréquences avec la présence toujours du plateau newtonien. Les résultats des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI montrent qu'à faible fréquence, la viscosité complexe croit avec l'augmentation du pourcentage de l'argile, avec une diminution dans le plateau newtonien.

En outre, le renforcement des polymères par une nanoargile modifiée organiquement réduit le début de fusion de la matrice polymère. Donc l'incorporation de l'argile modifiée (MMT-HTACI) diminue la fluidité (MFI) des nanocomposites considérés (PMMA/%MMT-HTACI).



**Figure IV.25 :** Viscosité complexe en fonction de la fréquence à 200 °C des nanocomposites PMMA/%MMT-HTACI.

Il faut noter que les variations observées de la viscosité (figure IV.25) sont conformes aux résultats des MFI. Ce résultat est dû à l'interaction argile/polymère qui est accompagnée d'une forte augmentation de la viscosité. Toutefois, si les couches d'argile sont bien séparées les unes des autres (phase d'exfoliation) la fluidification par cisaillement, dans ce cas est plus probable que dans le cas des tactoïdes intercalés. Rappelons que la fluidification par cisaillement suppose un alignement de la couche d'argile dans la direction d'écoulement, qui se produit facilement dans l'étape exfoliée [112].

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que l'observation d'une transition du comportement liquide vers un comportement pseudo-solide est de plus en plus prononcée lorsque la concentration en MMT-HTACI augmente. En particulier, le module élastique tend vers un plateau aux hautes fréquences pour les différentes concentrations en argile modifiée.

Les paramètres obtenus à partir des données expérimentales ont justifié l'importance de croissance de la contrainte observée en fonction de la concentration en MMT-HTACI ce qui traduit une augmentation des interactions entre les charges d'argile du fait de la réduction des distances interparticulaires, induite par l'élévation du nombre de particules d'argile.

### **IV.7. Propriétés mécaniques**

#### **IV.7.1. Module d'élasticité et contrainte à la rupture**

Les figures IV.26 et IV.27 représentent les variations de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité de PMMA/%MMT-HTACI en fonction du pourcentage de MMT-HTACI dans le nanocomposite. Notons que ces deux paramètres (Le module et la contrainte à la rupture) augmentent considérablement, avec le taux de MMT-HTACI dans la matrice (PMMA). L'augmentation des propriétés de traction est plus importante dans le domaine des faibles taux d'OMMT (1, 3 et 5%). Ceci nous permet de dire que les feuillets de la MMT ont été mieux exfoliés dans le cas des formulations contenant des faibles taux, et ont fourni un bon effet renforçant. Avec l'augmentation des portions de l'argile seront seulement partiellement intercalées ou encore seront présentes au sein du matériau sous forme de particules primaires.

D'après la figure IV.27, une augmentation importante du module d'élasticité est observée pour les concentrations de MMT-HTACI de 1, 3 et 5%. Une teneur critique en argile semble être 5%. Cette augmentation du module d'élasticité provient des interactions entre la matrice polymérique et l'argile à travers des phénomènes d'intercalation/exfoliation.

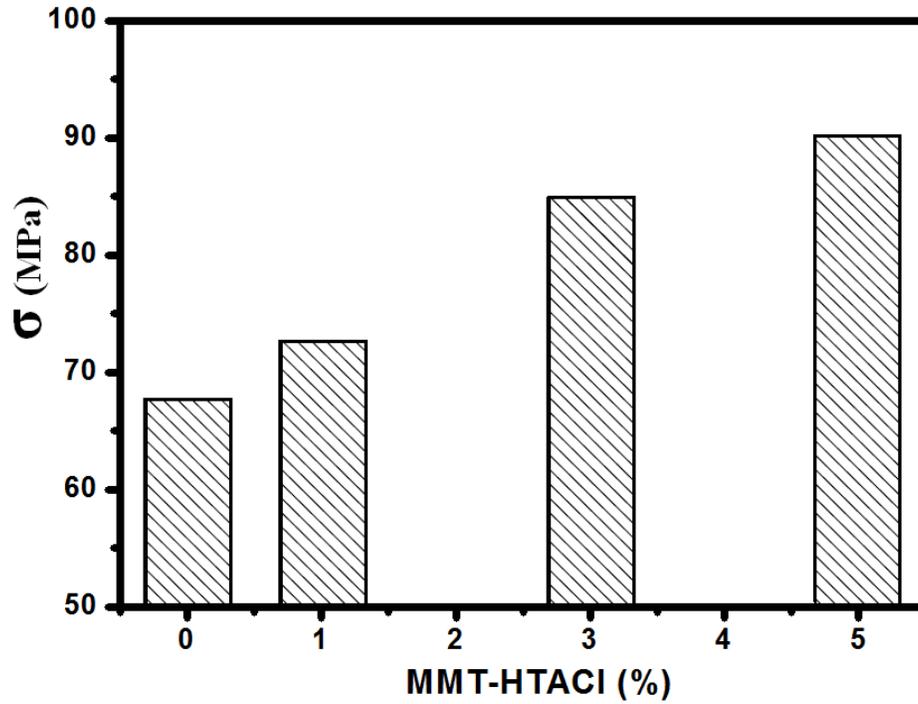


Figure IV.26: Variation de contrainte à la rupture de PMMA/%MMT-HTACI en fonction de la quantité de MMT-HTACI.

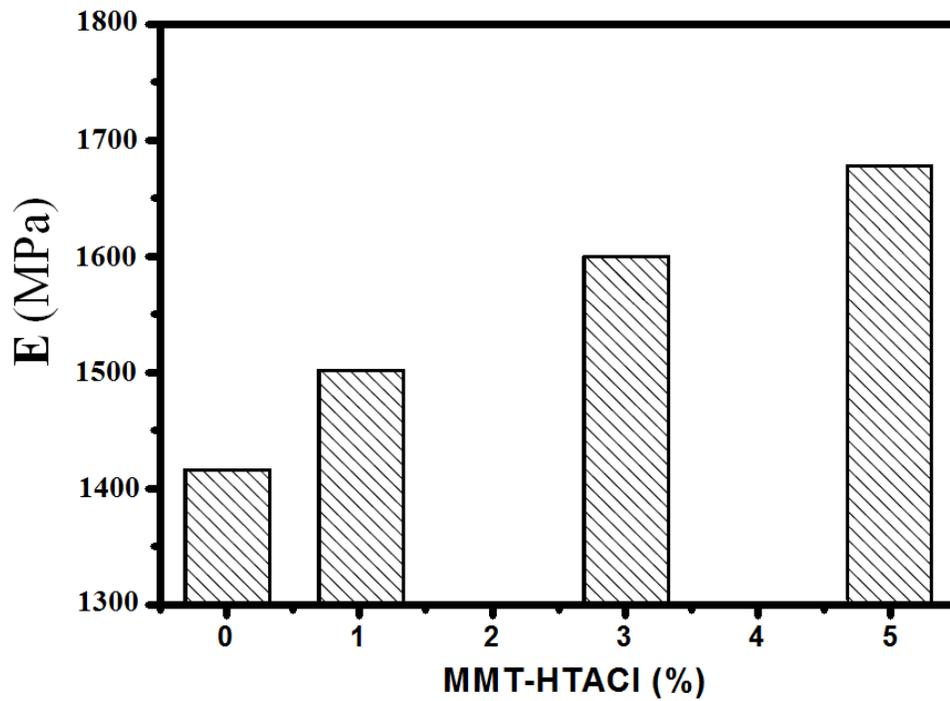


Figure IV.27 : Variation du module d'élasticité de PMMA/%MMT-HTACI en fonction de la quantité de MMT-HTACI.

L'effet renforçant de la MMT, qui est défini par la puissance et la force des interactions entre la charge et le polymère, est dû à son module et son facteur de forme qui sont très élevés ainsi qu'à sa capacité de renforcer en deux directions.

### IV.7.2. Déformation à la rupture

La figure IV.28 représente la variation de la déformation à la rupture en fonction de la quantité de la MMT. On constate que ce paramètre diminue avec l'augmentation du taux de MMT-HTACI et que le matériau se rompt d'une manière fragile à des taux élevés de MMT.

On peut conclure que l'exfoliation de la MMT conduit à une diminution dramatique dans la ductilité du matériau. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation des interactions argile-argile en favorisant, aux fortes concentrations, la formation des agglomérats, et ainsi la diminution du nombre de contact polymère-argile.

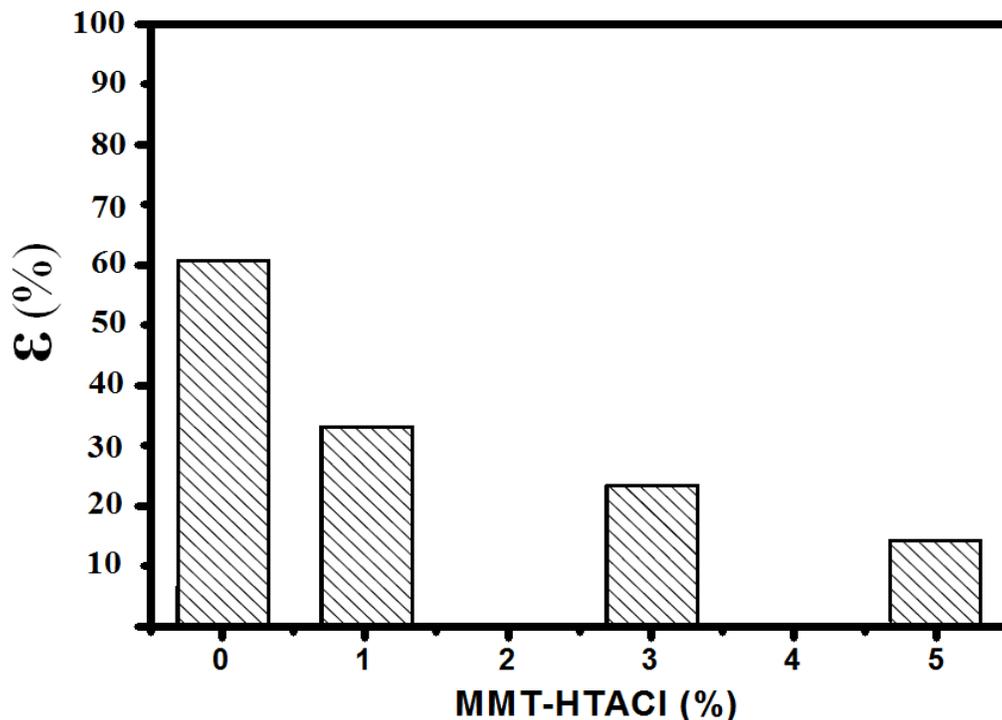


Figure IV.28 : Variation de la déformation à la rupture de PMMA/%MMT-HTACI en fonction de la quantité de MMT-HTACI.

### IV.8. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude expérimentale a été conduite en vue d'examiner l'effet des différents facteurs tels que le type et la concentration de l'ion modifiant l'argile pour devenir organique, le taux de l'argile modifiée (OMMT) dans le nanocomposite (PMMA/OMMT)

élaborés et le procédé de fabrication sur les propriétés structurales, thermiques, mécanique et rhéologiques de PMMA/OMMT.

D'après les résultats de DRX, on a constaté l'augmentation de distance interfoliaire après échange cationique avec l'octadecylammonium de 13.81 Å jusqu'à 20.48 Å confirmant l'intercalation des chaînes alkyles amines. Les analyses de DRX et MET ont montré que la majorité des matériaux composites obtenus ont une morphologie exfoliée, alors que les structures classiques sont généralement des structures intercalées. Les nanocomposites PMMA/MMT-HTACl présentent une amélioration importante concernant les propriétés thermiques et mécaniques par rapport à la matrice PMMA pure.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Notre contribution en réalisant ce travail se résume dans la préparation et la caractérisation de nanocomposites Poly méthylméthacrylate/ montmorilloniteorganomodifiée (PMMA/MMT-HTACl) par la polymérisation in situ. L'échantillon de base est la montmorillonite sodique (MMT-Na) a été caractérisé par les techniques ATG, DSC, IR et DRX afin de déterminer ses propriétés structurales. L'organophilisation de la montmorillonite a été faite par échange cationique des cations interfoliaires par l'hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl), pour obtenir la montmorillonite organophile (MMT-HTACl). On a aussi caractérisé cette dernière par ATG, DSC, IR et DRX. D'après les résultats de DRX, on a constaté l'augmentation de distance interfoliaire après l'échange cationique avec l'hexadecyltriméthyl ammonium chloride de  $12.65 \text{ \AA}$  jusqu'à  $32.32 \text{ \AA}$  confirmant l'intercalation des chaînes alkyles amines. Cette augmentation facilite l'intercalation d'une quantité importante de méthylméthacrylate (MMA) dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. La caractérisation de la montmorillonite organomodifiée (MMT-HTACl) par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), a montré l'apparition des pics relatifs aux vibrations des liaisons C-H de l'ion alkylammonium utilisé, ce qui prouve avec certitude que la montmorillonite utilisée dans cette étude a été organomodifiée avec succès.

Dans la seconde partie de cette étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du rapport de MMT-HTACl sur la morphologie et les propriétés des hybrides à base de Poly (méthylméthacrylate) (PMMA). Les analyses de diffraction des rayons X ont montré que la majorité des composites obtenus ont une morphologie exfoliée et l'inverse des structures classiques qui donnent des structures d'un composite conventionnel. L'exfoliation est fortement liée à la bonne compatibilisation des constituants du mélange préparé et à la modification organique des feuillets de la montmorillonite utilisée. Les images de la microscopie électronique à transmission (MET) obtenues sont cohérentes avec les données DRX, donc une meilleure dispersion de l'argile au sein de la matrice (PMMA).

Les nanocomposites (PMMA/MMT-HTACl) présentent des caractéristiques thermiques intéressantes à savoir, l'analyse thermogravimétrique a montré une amélioration importante de la stabilité thermique pour les formulations PMMA/MMT-HTACl par rapport à la matrice (PMMA) pure. L'addition de la montmorillonite modifié dans la matrice décale la température de dégradation, de  $440^\circ\text{C}$  pour PMMA pure jusqu'à  $458$ ,  $470$  et  $481^\circ\text{C}$  pour les nanocomposites PMMA/1%MMT-HTACl, PMMA/3%MMT-HTACl et PMMA/5%MMT-

HTACI respectivement. Une augmentation de 24 % de temps d'inflammabilité est atteinte lorsqu'une concentration de 5% de MMT-HTACI est ajoutée. Cela peut être attribué à l'empilement de nanoargile qui crée une barrière physique de protection sur la surface du matériau. La détermination des températures de fusion des différents nanocomposites obtenus par DSC, a montré que l'introduction de la charge nanométrique a une certaine influence la température de fusion de ces mélanges, ceci peut être attribué à l'influence qu'exerce la montmorillonite sur la cristallinité du polymère constituant le nanocomposite.

L'influence de la présence de la montmorillonite au sein de la matrice polymérique sur les propriétés d'écoulement à l'état fondu a été aussi étudiée à l'aide de la mesure de l'indice de fluidité. On constate une certaine diminution de l'indice de fluidité des mélanges avec l'augmentation de la quantité de charge incorporée.

La mesure des différentes propriétés mécaniques des différents mélanges préparés dans ce travail, nous a permis de constater que les mélanges contenant de faibles concentrations d'MMT présentent les meilleures propriétés en traction.

Le comportement rhéologique des mélanges a montré que l'incorporation de nanoargile modifie la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondants et modifie leurs modules  $G'$  et  $G''$ . Les résultats obtenus ont montré que toutes les formulations présentent le comportement d'un pseudo-solide dû à l'effet de nano-renfort de l'argile exfoliée. Il a montré la formation d'un réseau continu par la rhéologie à l'état fondu, et une amélioration des propriétés viscoélastiques à l'état solide.

Les résultats obtenus ont mis en évidence une nette amélioration des propriétés thermiques et mécaniques pour un pourcentage en Montmorillonite de 5%. L'amélioration de ces deux propriétés donne de grandes perspectives en termes d'utilisation de ces matériaux en industrie.

## *Références Bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] H. Fischer. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 23, 763–72 (2003).
- [2] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Nylon 6-clay hybrid, *Mater. Res. Soc. Proc.*, 171, 45-50 (1990).
- [3] M. Alexandre and P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28, 1–63(2000).
- [4] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias. Polymer–silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science* 138, 107–147(1999).
- [5] A. Loiseau. Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène, Thèse de doctorat, Université du Maine, UFR Sciences et Techniques, 6-7 (2006).
- [6] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm. Kristallstruktur und Quellung von montmorillonite, *Zeitschrift für kristallographie*, 86, 340-348(1933).
- [7] C. E. Marshall. Layer lattices and the base-exchange clays, *Zeitschrift für kristallographie*, 91, 433-449(1935).
- [8] S. R. Suprakas, O. Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641 (2003).
- [9] E. Meriam. Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc, thèse de doctorat, Université de Liege, P7-11(2013).
- [10] H. Attayebi. Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, thèse de doctorat, Faculté des études supérieures de l'université Laval, 07(2011).
- [11] J. Mering and G. Pedro. Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, *Bulletin du groupe français des argiles*, 21, 1-30 (1969).
- [12] B. Gherardi, Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique, Thèse chimie-physique, Université d'Orléans, 160(1998).
- [13] G. W. Brindley. Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, *Clay and Clay Minerals*, 14, 27-34 (1966).
- [14] G. Pédro. Les minéraux argileux dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)", Eds. Masson, Paris, 47-64 (1994).

- [15] T. H. Viallis. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2000).
- [16] L. Lepluart. Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, école doctorale de Matériaux de Lyon, P-28(2002).
- [17] O. Touret, C.H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy. Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées  $Mg^{2+}$  aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217-233(1990).
- [18] J.P. Jolivet. De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. International. editions/CNRS, Paris, p387 (1994).
- [19] B. Lahcen. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par  $TiO_2$  en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de doctorat, Université cadi ayyad (2012).
- [20] F. Lenka. Modification of the structure of Ca-Montmorillonite, *GeoScience Engineering*, 1, 27-32 (2009).
- [21] B. Tyagi, C. D. Chudasama, R. V. Jasra. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, 64 273–278 (2006).
- [22] U. Faheee, *Clays. Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39, 2804 (2008).
- [23] H. Sahraoui<sup>1</sup> and S. Abouarnadasse, N. Allali. Utilisation d'argiles et diatomite d'origine marocaine comme supports de phases actives ( $Cr_2O_3$  et NiO) dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, *Phys. Chem. News*, 7 110-116 (2002).
- [24] G. Mathieu. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2008).
- [25] W.F. Bleam. The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals*, 38, 527-536 (1990).
- [26]. E. Busenberg and C. V. Clemency. Determination of the cation-exchange capacity of clays and soil using ammonia electrode, *Clays and clay minerals*, 21, 213-215 (1973).
- [27]. J. L. McAtee. Inorganic-organic cation-exchange on montmorillonite, *Am. Miner.*, 44, 1230-1236 (1959).
- [28] F.T. Madsen. *Thermochimica Acta.*, 21, 89 (1977).
- [29] G. Kahr, F.T. Madsen. *Applied Clay Sci.*, 9,327 (1995).

- [30] H. Ennajih. Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Agdal(2014).
- [31] D. Trystan. Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris (2012).
- [32] E. Eslinger, D. Peaver. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [33] K. Norrish. The swelling of montmorillonite, *Disc. Faraday Soc.* 18, 120-134(1954).
- [34] T. A. Egloffstein, *Geotextiles and Geomembranes*, 19, 427 (2001).
- [35] T. Lan an P.D. Karivatna, *Chem. Mater.* 7, 2144-2150 (1995).
- [36] N. Ramdani. Préparation des Copolymères Poly(4-vinylpyridine)(s) Greffés par des Groupes Alkyles. Application à la Modification des Argiles et à la Rétention des Molécules Organiques, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2014).
- [37] C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 661-670 (1999)
- [38] J.L. Mac. Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite. *American mineralogist*, 44, 1230-1236 (1959).
- [39] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694-1696 (1993)
- [40] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, *J. Mat. Sci.*, 33, 2883-2888 (1998).
- [41] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem. Mater.*, 6, 1017-1022 (1994).
- [42] N. Negrete- Herrer, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, *Langmuir*. 20, 1564-1571 (2004)
- [43] H. He, J. Duchet, J. Galy, *J. Colloi. Interf. Sci.*, 288, 171-176 (2005)
- [44] G. Lagaly. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, 15, 1-9 (1999).
- [45] S.S. Zhiqi., G.P. SimonN, Cheng Y.B. The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites, *Journal of Australian Ceramic Society*, 34, 1-6 (1998).
- [46] Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites, *Polymer*, 43, 4251-4260 (2002).
- [47] H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P.M Koster, *Acta. Polym.*, 50, 122-126 (1999).

- [48] I.C. Callaghan and R.H. Ottewill, Interparticles forces in montmorillonite gels. *Faraday Discussions*, 57, 110-118 (1974).
- [49] H. V. Olphen. Internal mutual flocculation in clay suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 19, 313-322 (1964).
- [50] G. Lagaly. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 4, 105-123 (1989).
- [51] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*, London Academic press, (1991).
- [52] S. Boucard. Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre dans le fondu, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2004).
- [53] P.L. Luckham and S. Rossi. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92 (1999).
- [54] B. Lahcen. Fonctionnalisation Des minéraux argileux d'origine marocaine par  $\text{TiO}_2$  en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de doctorat, Université de Toulouse(2012).
- [55] J.P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Bordas, Paris, p 614 (1989).
- [56] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochim. Acta*, 367,339-350 (2001).
- [57] T. Beena, D.C. Chintan, V. J. Raksh. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 273–278 (2006).
- [58] O. Masami. Polymer/Clay Nanocomposites, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 791–843 (2004).
- [59] M. Vikas. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review, *Materials*, 2, 992-1057 (2009).
- [60] N. S. Ramesh., D. H. Rasmussen, G. A. Campbell, Numerical and experimental studies of bubble growth during the microcellular foaming process. *Polym. Eng. Sci.*, 31,1657-1664 (1991).
- [61] T. T. V. Ngo. Elaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/ silicates lamellaires en milieu supercritique, thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2007).
- [62] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 87 (1998).

- [63] D.R. Paul and L.M. Robeson Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187–3204 (2008).
- [64] R.A. Vaia, K.D. Jant, E.J. Kramer, E.P. Giannelis. Microstructural evaluation of melt-intercalated polymer-organically modified layered silicate nanocomposites, *Chem Mater*; 8, 2628–35 (1996).
- [65] A. Okada and A. Usuki. The chemistry of polymer–clay hybrids. *Mater. Sci. Eng. C*, 3, 109 (1995).
- [66] E.P. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites, *Adv. Mater.* 8, 29–35 (1996).
- [67] D. Tessier. Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses "calciques" en voie de dessiccation", Thèse ingénieur CNAM, Paris (1975).
- [68] J.G. Doha and I. Cho. Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid, *Polymer Bulletin*, 41, 511-518 (1998).
- [69] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis. Kinetics of polymer melt intercalation, *Macromolecules*, 28, 8080-8085 (1995).
- [70] A. Usuki, M. Kato, A. Okada and T. Kurauchi. Synthesis of polypropylene-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 137-138 (1997).
- [71] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki and A. Okada. Préparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids, *Macromolecules*, 30, 6333-6338 (1997).
- [72] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513–22 (2001).
- [73] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, 9929–40 (2001).
- [74] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Krauchi, O. Kamigaito. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for o-amino acid by ε-caprolactam, *J. Mater. Res.*, 8, 1174-1178 (1993).
- [75] Huang X., S. Lewis, W.J. Brittain, R.A. Vaia. Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers, *Macromolecules*, 2000, 33, 2000-2004
- [76] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Breglund. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure, *Polymer*, 42, 4493-4499 (2001).
- [77] X. Fu and S. Qutubuddin. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42, 807-813 (2001).

- [78] J. H. Park and S. C. Jana. Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy/clay nanocomposites, *Macromolecules*, 36, 2758-2768 (2003).
- [79] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chem. Mater.*, 4, 1395-403 (1992).
- [80] X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara. Adsorption of poly(ethylene vinyl alcohol) from aqueous solution on montmorillonite, clays. *Colloid Polym Sci.*, 267, 899-906 (1989).
- [81] S.C. Tjong, Y.Z. Men, A.S. Hay. Novel Preparation and Properties of Polypropylene-Vermiculite Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14, 44-51 (2002)
- [82] F.J. Medellin-Rodriguez, C. Burger, B.S. Hsiao, B. Chu, R. Vaia, S. Phillips. Time resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization. *Polymer*, 42, 9015-9023 (2001).
- [83] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites, *ACS Polymeric Materials : Science and Engineering*, 42, 9633-9640 (2001).
- [84] T. Lan, P.D. Karivatna, T.J. Pinnavaia. Synthesis, characterization and mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites. *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*, 71, 527-528 (1994).
- [85] M.W. Weichert, H. Chen, E.P. Giannelis., D.Y. Sogah. Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerisation using a silicate-anchored initiator. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1615-1616 (1999).
- [86] R. Sinha. New polylactide/layered silicate nanocomposites. I. Preparation, characterization and properties. *Macromolecules*, 35, 3104-3110 (2002).
- [87] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 30, 4097-4102 (1997).
- [88] T.D. Fornes, D.R. Paul. Modelling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 44, 4993-5013 (2003).
- [89] J.W. Cho, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer* 2001;42:1083-94.
- [90] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, 8, 1185-9 (1993).
- [91] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka. Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. *Proceeding Nanocomposites*, June 25-27, 2001, Chicago, Illinois, USA: ECM Publication (2001).

- [92] J. Zhu, A.B Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie. Fire properties of polystyrene–clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 13, 3774–80 (2001).
- [93] T. Kashiwagi, J. R.H. Harris, X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites. *Polymer* 2004;45: 881–91.
- [94] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, J. E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S. H. Phillips, *Chem. Mater.*, 12, 1866 (2000).
- [95] O. Masami. Polymer/Clay Nanocomposites, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 8,791–843 2004.
- [96] K. Yano., A. Usuki., A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.*,31, 2493-2498 (1993).
- [97] R. K. Bharadwaj. Modeling the barrier properties of polymerlayered silicate nanocomposites. *Macromolecules*; 34, 1989–92 (2001).
- [98] O. Bouras. Propriétés absorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Ecole doctorale sciences technologie et santé, Limoges (2003).
- [99] T. Tsai, M. Lin, C. Chang, C. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 1391-1464(2009).
- [100] S. J. Kim. Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 55-62(2001).
- [101] A. Bendjama. Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).
- [102] M. L. Stutl and W. J. Mortier. The heterogeneity on the charge density in montmorillonite. *Clays and clay Miner*, 22, 391-396 (1974).
- [103] G. Chen,S. Liu,S. Chen. *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1189 –1193 (2001).
- [104] G. Chen, S. Liu,S. Zhang,and al., *Macromol. Rapid. Commun.*, 21, 746–749 (2000).
- [105] J.C. Huang, Z. Zhu, J. Yin. *Polymer*, 42, 873–877 (2001).
- [106] X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, 42, 10013–10019 (2001).
- [107] H. K. Tae, T. L. Sung, C. H. Lee. *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 2106–2112 (2003).
- [108] F. Dietsche and R. Mülhaupt, *Polym. Bull.*, 43, 395–402 (1999).
- [109] S. Sinharay and M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review form preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, (2003).

- [110] E. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites, *Advanced Materials*, 8, 29-35(1996).
- [111] Y. Dong, D. Bhattacharyya, P. Hunter. Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 51, 816-824(2010).
- [112] A. Drosdov, E. Jensen; J. Christiansen. Viscoelasticity of polyethylene/montmorillonite nanocomposite melts, *Computational Materials Science*, 43, 1027-1035(2008).
- [113] H. Park and C. Jana. *Polymer*, 44, 2091 (2003).
- [114] K. Takashi, H. H. Richard, Z. Xing, R.M. Briber. *Polymer*, 45, 881 (2004).
- [115] B. Noval. *Adv. Mater.*, 5, 422 (1993).
- [116] Y. Li, B. Zhao, S. Xie, S. Zhang. *Polym. Int.*, 52, 892 (2003).
- [117] X. Huang and W. J. Brittain. *Macromolecules*, 34, 3255 (2001).

في هذه الدراسة، تم إعداد نانو مركب بولي مثيل متاكريلات/الموموريونيت (PMMA/ MMT- HTACI) بطريقة البلمرة في المحلول لمثيل متاكريلات، حيث استعملنا طين الموموريونيت المغير عضويا كشحنة. أظهرت نتائج الأشعة السينية (DRX) والمجهر الإلكتروني (MET) بأنه تم عزل وريقات الموموريونيت المغير عضويا عن بعضها البعض و تحصلنا على البنية المتفرعة جزئيا لمركبات النانو. تم تحسين خصائص القابلية لاشتعال البوليمر بشكل ملحوظ. انطلاقا من نتائج ATG نلاحظنا زيادة في الاستقرار الحراري لمركبات النانو مع زيادة نسبة الموموريونيت المغير عضويا. منحنيات DSC أظهرت أن إدماج الموموريونيت المغير عضويا يسبب زيادة هامة في درجة حرارة ذوبان البوليمر. نلاحظ انخفاض في معامل السيولة كلما ارتفعت نسبة الموموريونيت (نانو طين). أدى زيادة نسبة الموموريونيت المغير عضويا في نانو مركب إلى الزيادة في الشد عند الكسر و النقصان في الاستطالة عند الكسر. أظهرت سلوك الإنسيابية بان اللزوجة تزداد مع زيادة الموموريونيت (نانو طين) في نانو مركب، ولكن في الترددات المنخفضة يحكم هذه الزيادة نسبة الموموريونيت المغير عضويا (نانو طين) ولوحظ اتجاه مماثل أيضا لمعامل التخزين  $G'$  ومعامل فقدان  $G''$  معامل التردد. أظهرت النتائج ان استخدام الموموريونيت المغير عضويا يؤثر بشكل كبير على المرونة في حالة الذوبان.

**كلمات مفتاحية :** الموموريونيت، نانو مركب، بولي ميثيل متاكريلات، الاستقرار الحراري، الخواص الميكانيكية.

### **Abstract:**

Poly methyl methacrylate/montmorillonite (PMMA/ MMT- HTACI) nanocomposites were prepared by in situ solution polymerization of methyl methacrylate monomer (MMA) in the presence of the organic modified MMT-clay (MMT- HTACI).

The compatibilized PMMA/ MMT- HTACI nanocomposites showed a homogeneous morphology supporting the compatibility improvement between PMMA and nanoclay. The results of XRD and TEM indicated that the modified clays were dispersed in PMMA to form both exfoliated and intercalated PMMA/MMT nanocomposites. The flammability properties were improved significantly. TGA results showed that the incorporation of nanoclay increased the thermal stability of the nanocomposites. DSC showed that incorporation of MMT causes an important increase in the melting temperatures of the polymer (PMMA). The addition of MMT whether organo-modified or not, showed a decrease in the Melt Flow Index (MFI) with increasing the phr of MMT. The rheological behaviour showed that, the viscosity is increased with increasing the nanoclay content; how, at low frequencies this increase is governed by the content of nanofiller while at high frequencies it is mainly determined by nanoclay content. A similar trend was also observed for the variations of storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) with frequency. The results showed that the use of nanoclay considerably affects the melt elasticity.

**Keywords:** nanocomposite, montmorillonite, poly (methylmethacrylate), in situ solution polymerisation, thermal stability, mechanical and rheological properties.

### **Résumé**

Dans cette étude, des nanocomposites Poly(méthylméthacrylate)/ montmorillonite organomodifiée (PMMA/ MMT-HTACI) ont été préparés par la polymérisation in situ, en utilisant de la montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement par l'Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACI) comme une charge.

Les analyses structurales (DRX et MET) obtenues ont montré une dispersion homogène et formation d'une structure mixte intercalée/exfoliée. Les nanocomposites présentent des caractéristiques thermiques intéressantes à savoir l'ATG a montré une amélioration importante de la stabilité thermique et de temps d'inflammabilité. L'analyse par DSC a montré que l'incorporation de la MMT cause une augmentation importante des températures de fusion de la matrice (PMMA). L'addition de la MMT- HTACI cause une diminution dans l'indice de fluidité (MFI) avec l'augmentation du phr de la MMT-HTACI. Le comportement rhéologique des nanocomposites (PMMA/ MMT- HTACI) a montré que l'incorporation de MMT- HTACI améliore la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondant et modifiée leurs modules  $G'$  et  $G''$ . L'incorporation de nanoargile a permis l'amélioration des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation importante de la traction à la rupture et diminue l'allongement à la rupture.

**Mots clés :** Montmorillonite, Nanocomposite, poly (méthyle methacrylate), polymerisation in situ, stabilité thermique, propriétés thermiques.