

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

UNIVERSITE Ferhat ABBAS SETIF-1

THESE

Présentée à

La Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR en SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

Mme **BENABID-ZOUAI Fatma-Zohra**

THEME

**Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs
nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue
d'application comme revêtement**

Soutenue le: 24 juin 2015
Devant la Commission d'Examen

Président:

Pr. T. BENANIBA Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

Rapporteur:

Pr. D. BENACHOUR Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

Examineurs:

Pr. N. BELHANECHÉ-BENSEMRA ENP EL-Harrach

Pr. M. BELBACHIR Université d'Oran

Pr. H. DJIDJELLI Université Abderrahmane Mira, Béjaïa

Invité :

Pr. S. BOUHELAL Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

Résumé

Les polymères font partie de notre vie quotidienne, du simple mélange polymérique au nanocomposite. Les diverses applications font que cette catégorie soit un véritable avantage permettant, de façon significative, de réduire le coût d'autres matériaux tout en bénéficiant de leurs propriétés.

L'objectif de ce présent travail ne réside pas uniquement dans l'étude du mélange PVDF/PMMA, utilisé pour la préservation des monuments historiques, mais dans l'effet de l'incorporation de la Maghnite non modifiée en tant que nanocharge. Cette dernière a été utilisée pour l'élaboration de nanocomposites nPVDF et n (PVDF/PMMA).

Ces nanocomposites ont été élaborés en utilisant l'extrusion réactive. Les interactions entre la matrice et la nanocharge ont eu lieu grâce aux agents réactifs utilisés à savoir le peroxyde et un activateur spécifique (TMTD).

L'utilisation de plusieurs teneurs en argile et l'identification des meilleures conditions opératoires ont permis d'obtenir l'exfoliation optimale à 2.5 % en teneur d'argile pour le n PVDF et à 50/50 et 70/30 pour le blend n (PVDF/PMMA). Ainsi des améliorations très significatives des propriétés mécaniques et thermiques ont été observées.

Pour le mélange PVDF/PMMA, il a été conclu que l'incorporation du PMMA a affaibli le caractère hydrophobe du PVDF avec un optimum à 70/30 (PVDF/PMMA).

Mot clés : Maghnite, PVDF, PMMA, exfoliation, interface, revêtement, préservation, nanocomposites.

REMERCIEMENTS

La rédaction des remerciements met fin à une aventure aussi émouvante qu'angoissante, je tiens à exprimer ma gratitude à toute personne qui a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Polymériques MultiPhasiques (LMPMP) de la Faculté de Technologie, université Ferhat ABBAS de Sétif-1.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Djafer BENACHOUR, Professeur à l'université Ferhat ABBAS pour son attention et sa disponibilité malgré ses nombreuses charges. Sa compétence et sa rigueur scientifique m'ont beaucoup appris.

Je remercie spécialement Said BOUHELAL, Professeur à l'université Ferhat ABBAS de Sétif-1 pour son aide précieuse et ses conseils sans oublier M. Esperanza CAGIAO, Docteur et F. J. BALTA CALLEJA, Professeur émérite à l'institut de la structure de la matière à Madrid en Espagne pour leur collaboration et leur esprit scientifique.

Que le Professeur T. BENANIBA trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du jury, Madame N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, Professeur à l'ENP El-Harrach, Monsieur M. BELBACHIR, Professeur à l'université d'Oran et Monsieur H. DJIDJELLI, Professeur à l'université Abderrahmane Mira, Béjaia.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des collègues pour leur soutien et leurs encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille, et en particulier à ma mère pour son amour et sa confiance ainsi que mon époux et mes adorables enfants Dorsaf, Wassim et Rymes pour leur patience et leur soutien.

Pour terminer ces remerciements, une pensée pour celui qui n'a pas pu cueillir le fruit de ses sacrifices mais je sais qu'il en aurait été très fier de sa fille.

F.Z.BENABID

Table des matières

Remerciements.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	vi
Introduction	1
Chapitre I : Propriétés de surface des revêtements polymériques	6
I.1. Vieillessement et altération des monuments	6
I.1.1. Les hydrofuges	7
I.1.1.1. Les fonctions des hydrofuges	8
I.1.1.2. Effet de l'application d'un hydrofuge sur le mouillage.....	8
I.1.1.3. Les familles d'hydrofuges	8
I.2. Mouillabilité de surface	9
I.2.1. Définition de la tension superficielle.....	9
I.2.2. Relation énergie de surface - tension interfaciale	11
I.2.3. Mouillage total, mouillage partiel	11
I.2.4. Relation de Young-Dupré.....	13
I.2.5. Angle d'avancée, angle de reculée, hystérésis de l'angle de contact	14
I.3. Surfaces homogènes - Mesure de l'énergie de surface	15
I.3.1. Les interactions mises en jeu	15
I.3.1. 1. Les forces de Van der Waals	15
I.3.1. 2. Les interactions acide-base.....	16
I.4. La théorie acide-base	16
I.4.1. Travail d'adhésion.....	17
I.4.2. Energie de surface du solide.....	18
I.5. Revêtements nanocomposites	18
I.5.1. Propriétés visées par la présence des nanocharges dans des revêtements	19
I.5.1.1. Propriétés optiques	19
I.5.1.2. Propriétés mécaniques	19
I.5.1.3. Résistance à l'abrasion	20
I.5.1.4. Dureté	20
Références Bibliographiques	21
Chapitre II : Les nanocomposites	26
II.1. Différentes morphologies de nanocomposite	27
II.1.1. Morphologie exfoliée.....	27
II.1.2. Morphologie intercalée.....	28
II.2. Propriétés et avantages des nanocomposites	28

II.3. Les renforts lamellaires inorganiques type montmorillonite.....	29
II.3.1. Structure de la Montmorillonite	29
II.3.1.1. Charge du feuillet	31
II.3.1.2. Hydratation de l'argile et gonflement cristallin	32
II.4. Les thermoplastiques semi-cristallins	34
II.5. Microstructures et morphologies des nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires.....	36
II.6. Morphologies réelles des nanocomposites lamellaires	38
II.7. Travaux de recherche sur les nanocomposites PVDF / Argile	39
Références Bibliographiques	42
Chapitre III. La nature des polymères étudiés	48
III.1. Le poly (fluorure de vinylidène) PVDF	48
III.1.1 présentation du poly (fluorure de vinylidène)	48
III.1.2 Préparation du poly (fluorure de vinylidène)	49
III.1.2.1 Synthèse du monomère et polymérisation	49
III.1.3 Propriétés du poly (fluorure de vinylidène)	50
III.1.3.1 Propriétés physiques	50
III.1.3.2 Propriétés chimiques	51
III.1.3.3 Propriétés diélectriques	51
III.1.4 Applications du poly (fluorure de vinylidène)	51
III.1.4.1 Protection extérieure	52
III.1.5 Mise en œuvre du poly (fluorure de vinylidène)	52
III.1.5.1 Matériaux multicouches	52
III.1.5.2 Revêtements de surface	52
III.1.6. Structure du poly (fluorure de vinylidène)	53
III.1.6.1. Différentes phases cristallines	53
III.1.6.2. Différentes transitions	55
III.1.6.3. Différentes observations de la structure sphérolitique	55
III.1.6.4. détails microscopiques du PVDF	56
III.1.6.5. Travaux de recherche	58
Références bibliographiques	60
III.2. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	62
III.2.1. Préparation du polyméthacrylate de méthyle	62
III.2.2. Propriétés physiques	63
III.2.3. Propriétés mécaniques	63
III.2.5. Dégradation du PMMA	63
III.2.6. Travaux de recherche	64
Références bibliographiques	66
III.3. Les mélanges polymériques	68

III.3.2. Compatibilisation d'un mélange de polymères	68
III.3.2. 1. Les différentes méthodes de compatibilisation.....	68
III.3.2. 2. Effet du compatibilisant sur le comportement interfacial.....	70
III.3.3. Mélanges PVDF / PMMA	70
III.3.4. Travaux de recherche.....	71
Références bibliographiques	73
CHAPITRE IV : Méthodologie expérimentale.....	76
IV.1. Matériaux utilisés	76
IV.1.1. Choix des matrices	76
IV.1.1.1. Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF).....	77
IV.1.1.2. Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA).....	77
IV.1.2. Maghnite	77
IV.1.2.1. Purification de l'argile	78
IV.1.2.2. Activation de l'argile	78
IV.1.3. Dicumylperoxyde (DCP)	79
IV.1.4. Disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD).....	79
IV.1.5. Le mécanisme suggéré.....	80
IV.2. Préparation des mélanges PVDF/PMMA (solvation).....	80
IV.3. Préparation des nanocomposites	81
IV.3.1. Mise en œuvre par voie fondu.....	81
IV.4. Techniques expérimentales.....	82
IV.4.1. Analyse de la structure chimique	82
IV.4.1.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	82
IV.4.1.2. Analyse par la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X.....	82
IV.4.1.3. Mesure des angles de contact et détermination de l'énergie de surface	82
IV.4.2. Caractérisation morphologique	83
IV.4.2.1. Microscopie électronique.....	83
IV.4.2.2. Microscopie optique	84
IV.4.2.3. Microscopie à Force Atomique	84
IV.4.2.4. Diffraction des Rayons X	84
IV.4.2.5. Diffusion des rayons X aux petits angles	84
IV.4.3. Analyse thermique	84
IV.4.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage	84
IV.4.3.2. Analyse thermogravimétrie	85
IV.4.3.3. Indice de fluidité.....	85
IV.4.3.4. Analyse dynamique thermo-mécanique	85
IV.4.4. Propriétés mécaniques.....	86
IV.4.4.1. Essai de traction.....	86
IV.4.4.2. Essai de résilience.....	86
IV.4.4.3. Essai de microdureté.....	86

Références Bibliographiques	88
CHAPITRE V : Résultats et Discussion	90
V.1. Mélange PVDF/PMMA	90
V.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	90
V.1.1.1. Etude de l'effet du solvant sur la solubilité des polymères.....	94
V.1.1.2. Etude de l'effet du temps, de la température de dissolution et de l'évaporation du solvant sur la cristallinité du PVDF	95
V.1.2. Spectroscopie de Photoélectrons X.....	98
V.1.3. Angle de contact.....	102
V.1.3.1. Mesures de l'angle de contact	102
V.1.3.1.1. Mélange DMF/THF	102
V.1.4. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage	106
V.2. Nanocomposite PVDF/ Argile.....	112
V.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	112
V.2.2. Caractérisation morphologique.....	113
V.2.2.1. Microscopie électronique.....	113
V.2.2.2. Microscopie Optique.....	115
V.2.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage.....	116
V.2.2.3.1. Effet de la Maghnite sur la cristallinité du PVDF.....	116
V.2.2.3.2. Effet de la Maghnite sur la température de cristallisation	119
V.2.2.3.3. Effet de la Maghnite sur la température de fusion	119
V.2.2.3.4. Effet de la Maghnite sur le taux de cristallinité du PVDF	120
V.2.2.4. Diffraction des Rayons X.....	120
V.2.2.4.1. Effets des charges sur la structure cristalline du PVDF.....	120
V.2.2.5. Diffusion des rayons X aux petits angles.....	121
V.2.2.6. Analyse thermogravimétrie.....	125
V.2.2.6.1. Effets sur la stabilité thermique du PVDF	125
V.2.2.7. Détermination de l'Indice de Fluidité	127
V.2.2.8. Analyse dynamique thermo-mécanique.....	128
V.2.2.8.1. Propriétés viscoélastiques	128
V.2.2.9. Essai de traction	131
V.2.2.10. Essai de résilience	133
V.2.2.11. Essai de microdureté	134
V.3. Nanocomposites n (PVDF/ PMMA/Maghnite).....	136
V.3.1. Techniques d'analyses	137
V.3.1.1. Caractérisation microstructurale (FTIR, DSC et WAXS)	137
V.3.1.2. Caractérisation des propriétés macro et micromécaniques	145
V.3.1.2.1. Essai de traction	145
V.3.1.2.2. Essai de résilience	145

V.3. 1.2.3. Essai de microdureté	146
V.3.1.3. Microscopie Optique.....	147
V.3.1.4. Microscopie à Force Atomique.....	149
V.3.1.4.1. La morphologie de surface et de la rugosité des nanocomposites n(PVDF/PMMA/Maghnite).....	149
Références Bibliographiques	152
Conclusion	157
Annexe	164

Liste des Tableaux

Chapitre IV

Tableau IV.1.1.1. Caractéristiques du poly (fluorure de vinylidène) utilisé	77
Tableau IV.1.1.2. Caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle utilisé	77
Tableau IV.1.2. Composition chimique de la Maghnite.....	77
Tableau IV.1.3. Caractéristiques du peroxyde di cumyle.....	79
Tableau IV.1.4. Caractéristiques du disulfure de tétraméthyle thiurame	79
Tableau IV.2. Différentes formulations PVDF/PMMA préparées par solvataion	81
Tableau IV.3.1 : Différentes compositions des nanocomposites utilisées	82
Tableau IV.4.1.3. Paramètres de tension superficielle des deux liquides de référence retenus	83

Chapitre V

Tableau V.1.1.: Température et temps de dissolution du PVDF et du PMMA dans le THF, le DMF et le mélange DMF/THF (50/50)	94
Tableau V.1.2.1.: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (α , 1 et A) du PVDF préparé respectivement par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF	99
Tableau V.1.2.2.: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (γ , 3 et G) du PMMA préparé respectivement par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF	100

Tableau V.1.2.3.: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (A, B, C, D, E, F et G) du mélange PVDF/PMMA préparé respectivement par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF.....	100
Tableau V.1.2.4: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F, C et O des compositions (β, 2 et F) du mélange PVDF/PMMA préparés, respectivement, par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF	101
Tableau V.1.3. 1.1: Les valeurs de θ , γ_s^d , γ_s^p , γ_s et W_a pour l'eau des différentes compositions préparées dans le mélange DMF/THF (50/50)	103
Tableau V.1.3. 1.2: Les valeurs de θ , γ_s^d , γ_s^p , γ_s et W_a pour l'iodure de méthane des différentes compositions préparées dans le mélange DMF/THF (50/50).....	104
Tableau V.2.2.3.1: Valeurs DSC du PVDF et des compositions nPVDF	117
Tableau V.2.2.4.1: Degrés de cristallinité déterminés par trois méthodes: FTIR, DSC et WAXS.....	121
Tableau V.2.2.5: Les valeurs L , L_c et L_a obtenues à partir des analyses SAXS/WAXS	125
Tableau V.2.2.7: Valeurs de l'indice de fluidité des différentes compositions nanocomposites.....	127
Tableau V.2.2.8.1: Les températures basses et hautes des différentes compositions nanocomposites du PVDF.....	130
Tableau V.2.2.8.2: Température de transition vitreuse et module de conservation en fonction de la température à différentes fréquences d'oscillation (1, 5, 10 et 20 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF	131

Tableau V.2.2.9: Propriétés mécaniques en traction du PVDF et ses nanocomposites	132
Tableau V.2.2.10: Différents résultats de la résilience et la sensibilité à l'entaille du PVDF et n PVDF	133
Tableau V.3. 1.1.1: Valeurs des résultats de la DSC des nanocomposites n (PVDF/PMMA/Maghnite).....	142
Tableau V.3.1.2.1: Propriétés mécaniques en traction du PVDF et ses nanocomposites	145
Tableau V.3. 1.2.2: Résultats de la résilience des nanocomposites n(PVDF/PMMA/Maghnite).....	146

Liste des Figures

Chapitre I

Figure 1-1 : Schéma illustrant la tension de surface	10
Figure 1-2 : (a) Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le substrat sous forme d'un film (b) Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact d'équilibre θ_e avec le substrat	12
Figure 1-3 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane	13
Figure 1-4 : Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface solide	14

Chapitre II

Figure II.1.1. Schéma d'une morphologie exfoliée	27
Figure II.1.2. Schéma d'une morphologie intercalée	28
Figure II.3. 1 .a : Organisation multi-échelle de la Montmorillonite	29
Figure II.3. 1 .b: Représentation schématique de la structure d'une Maghnite	30
Figure II.3. 1.2. a: Localisation de l'eau dans les particules argileuses : molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline (capillaire) sous forme d'hydroxyle	33
Figure II.3. 1.2. b: Hydratation de l'argile au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau	34
Figure II.4.a: Structure de shish-kebab	35
Figure II.4. b: Evolution des morphologies des polymères semi-cristallins selon l'intensité de l'écoulement	36
Figure II.5 : Structures classiques de nanocomposites polymère/argile: (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée	37

Figure II.6.a : Description de l'état de dispersion de l'argile dans un nanocomposite : notion de l'orientation des feuillets et échelle de dispersion: (A)microcomposite traditionnel, (B) microstructure intercalée, (C) microstructure exfoliée ordonnée, (D) microstructure exfoliée désordonnée38

Figure II.6.b. : Exemples de microstructures réelles de nanocomposites : (a) microstructure intercalée floclée, (b) microstructure mixte intercalée-exfoliée..... 39

Chapitre III

Figure III.1 : Différentes conformations du PVDF.....49

Figure III.1.3.1: Principales formes cristalline du PVDF 50

Figure III.1.6.1: Modèle moléculaire pour la phase cristalline α (forme II) du PVDF.....53

Figure III.1.6.2: Modèle moléculaire pour la phase cristalline β (forme I) du PVDF54

Figure III.4 : Morphologie d'un échantillon de PVDF obtenue après cristallisation pendant 24 heures à 160°C56

Figure III.5: schéma montrant les piles aléatoires de lamelles des cristaux liquides dans un échantillon de PVDF obtenu à partir de l'état fondu.....56

Figure III.6 : Différentes structures cristallines du PVDF : Les grands cercles représentent le fluor, les petits cercles représentent de carbone et l'hydrogène n'est pas représenté.....57

Figure III.7 : Schéma d'une pile de cristal liquide montrant la chaîne et les orientations dipolaires dans les cristaux58

Figure III.2.1 : Polymérisation radicalaire du MAM 62

Figure III.2.6: Dépolymérisation du PMMA en monomères64

Figure III.3.1 : Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique 69

Chapitre IV

Figure IV.1.3 : Equilibre des forces à la jonction des 3 phases (solide, liquide, vapeur) 86

Figure IV.4.2.3: Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique : (a) Courbe des forces intervenant sur la pointe de l'AFM. (b) Schéma du dispositif de mesure 86

Figure IV.4.3.4: Dispositif expérimental d'une analyse DMTA en traction sur Films..... 86

Figure IV.4.3.: Principe de la dureté Vickers 87

Chapitre V

Figure V.1.1.1 : Spectre FTIR de la phase cristalline α du PVDF préparé par solvation dans le THF, DMF et dans le mélange DMF/THF (50/50).....	91
Figure V.1.1.2 : Spectre FTIR de la phase cristalline β du PVDF préparé par solvation dans le THF, DMF et dans le mélange DMF/THF (50/50).....	91
Figure V.1.1.3 : Spectre FTIR du PMMA préparé par solvation dans le THF, DMF et dans le mélange DMF/THF (50/50).....	92
Figure V.1.1.4 : Spectre FTIR de la 1 ^{ère} solution du PVDF (40°C, 2h)	95
Figure V.1.1.5 : Spectre FTIR de la 2 ^{ème} solution du PVDF (70°C, 2h)	96
Figure V.1.1.6 : Spectre FTIR de la 3 ^{ème} solution du PVDF (90°C, 6h)	96
Figure V.1.2. : Variation de la concentration atomique des différentes compositions en fonction de la teneur en PMMA.....	101
Figure V.1.3. 1.1: Variation de l'angle de contact θ de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA.....	103
Figure V.1.3. 1.2: Variation du paramètre de dispersion non polaire γ_s^d de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA.....	104
Figure V.1.3. 1.3: Variation du paramètre de dispersion polaire γ_s^p de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA.....	105
Figure V.1.3. 1.4: Variation du travail d'adhésion W_a de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA.....	106
Figure V.1.4.1: Thermogrammes DSC (2 ^{ème} chauffage) des différents films PVDF (α), PMMA (γ) and 50/50 (β) préparés par solvation dans le THF.....	107
Figure V.1.4.2: Thermogrammes DSC (2 ^{ème} chauffage) des différents films PVDF (1), PMMA (3) and 50/50 (2) préparés par solvation dans le DMF	108
Figure V.1.4.3: Thermogrammes DSC (2 ^{ème} chauffage) des différents films PVDF PVDF (A), PMMA (G) and their blends (B, C, D, E and F) préparés par solvation dans 50/50 du mélange DMF/THF	108
Figure V.1.4.4: Thermogrammes DSC (refroidissement) des différents films PVDF PVDF (α), PMMA (γ) and 50/50 (β) préparés par solvation dans le THF	109
Figure V.1.4.5: Thermogrammes DSC (refroidissement) des différents films PVDF PVDF (1), PMMA (3) and 50/50 (2) préparés par solvation dans le DMF	110

Figure V.1.4.6: Thermogrammes DSC (refroidissement) des différents films PVDF (A), PMMA (G) and their blends (B, C, D, E and F) préparés par solvataion dans 50/50 du mélange DMF/THF.....	111
Figure V.2.1: Spectre FTIR de la Maghnite, du PVDF et de différentes compositions du n PVDF	112
Figure V.2.2. 1.1. Image MEB du PVDF	114
Figure V.2.2. 1.2. Image MEB du nPVDF2.5	114
Figure V.2.2. 1.3. Images MEB du nPVDF5 (a), nPVDF7.5 (b) et nPVDF10 (c).....	115
Figure V.2.2.2. Micrographie optique du PVDF (a), nPVDF2.5 (b), nPVDF5 (c), nPVDF7.5 (d) et nPVDF10 (e)	116
Figure V.2.2.3.1: Thermogrammes DSC de fusion (a) et de cristallisation (b) des nanocomposites nPVDF.....	117
Figure V.2.2.4.1: Spectres de diffraction des rayons X du PVDF et de différentes comositions du n PVDF	120
Figure V.2.2.4.2 : Modèle perpendiculaire “Flat-on” du SAXS pour le PVDF et ses nanocomposites nPVDF à 2.5, 5 et 10 % de Maghnite	123
Figure V.2.2.4.3 : Modèle parallèle “Edge-on” du SAXS pour le PVDF et ses nanocomposites nPVDF à 2.5, 5 et 10 % de Maghnite	124
Figure V.2.2.6.1: Courbes ATG des compositions PVDF/Maghnite	126
Figure V.2.2.7: Variation de l’indice de fluidité en fonction de la teneur en Maghnite.....	128
Figure V.2.2.8.1: Evolution du module de conservation en fonction de la température à une fréquence d'oscillation de 1 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF	129
Figure V.2.2.8.2: Evolution du facteur de perte en fonction de la température à une fréquence d'oscillation de 1 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF	131
Figure V.2.2.10: Variation de la résilience en fonction de la teneur en Maghnite	133
Figure V.2.2.11.1: Variation de la microdureté en fonction de la teneur en Maghnite	134

Figure V.2.2.11.2: Relation microdureté-cristallinité pour les nanocomposites PVDF/Maghnite.....	135
Figure V.3. 1.1.1: Spectre FTIR des différentes compositions nanocomposites de n(PVDF/PMMA)	137
Figure V.3. 1.1.2: Thermogrammes de DSC pour différentes compositions n (PVDF/PMMA)	139
Figure V.3. 1.1.3: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du mélange PVDF/PMMA.....	141
Figure V.3. 1.1.4: Evolution de la température de fusion en fonction de la fraction massique de nPMMA dans les nanocomposites n(PVDF/PMMA).....	142
Figure V.3. 1.1.5: Evolution du taux de cristallinité en fonction de la fraction massique de nPMMA dans les nanocomposites n (PVDF/PMMA).....	143
Figure V.3. 1.1.6 : Diffractogrammes DRX des différentes compositions des nanocomposites n (PVDF/PMMA).....	144
Figure V.3. 1.2.2: Variation de la résilience en fonction de la teneur en n PMMA	146
Figure V.3. 1.2.3 : Variation de la microdureté H en fonction de la teneur en PMMA	147
Figure V.3.1.3 : Micrographie optique du nPVDF (a), nPVDF/PMMA90/10 (b), nPVDF/PMMA80/20 (c), nPVDF/PMMA70/30 (d), nPVDF/PMMA60/40 (e) et nPVDF/PMMA50/50 (f).....	148
Figure V.3. 1.4.1.1: Morphologie du PVDF:image en contraste de phase (a) région amorphe interfibrillaire et (b) empilement des lamelles orientées	149
Figure V.3. 1.4.1.2: Morphologie du PVDF: image en 3D	150
Figure V.3.1.4.1.3: Variation de la rugosité de surface en fonction de la teneur en nPMMA	150
FigureV.3.1.4.1.4: Images topographiques AFM des nanocomposites nPVDF/PMMA :(a) nPVDF, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40, (f) 50/50.....	151
Figure V.3.1.4.1.5: Images 3D AFM des nanocomposites nPVDF/PMMA :	
(a) nPVDF, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40, (f) 50/50	151

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Chaque pays est caractérisé par son patrimoine culturel, reflet de son évolution historique, artistique, économique et sociale. La notion de monument historique est très étendue, les monuments historiques peuvent prendre une multitude de formes: bâtiments, parcs et jardins ou sites et zones archéologiques.

Les matériaux mis en œuvre dans les monuments historiques subissent de multiples agressions de leur environnement. Ces agressions se traduisent par divers types d'altérations, dont la nature et l'intensité dépendent de la variété de la roche mise en œuvre, ainsi que de son positionnement sur le monument.

L'utilisation des revêtements polymériques pour la préservation des monuments est un bon choix vu le compromis entre la dureté, la flexibilité, la résistance à la rayure et à l'abrasion.

Des domaines d'investigation ont été mis en avant comme la cristallinité, la microstructure, les transitions thermiques, la relaxation moléculaire, les interactions polymère-polymère et polymère-charge, la viscoélasticité et les processus de transformation des polymères [1-9].

La maîtrise de la chimie des interfaces, la structuration d'une architecture ordonnée à l'échelle nanométrique, l'influence du confinement sur les propriétés finales du matériau ainsi que la compréhension de la dynamique moléculaire sont autant de concepts qui suscitent une attention particulière.

La mise en contact de deux matériaux peut produire, dans la zone de surface concernée, un certain nombre de réarrangements moléculaires, il se créera alors une interface entre les matériaux, qui pourra jouer un rôle important dans les propriétés macroscopiques de contact, en particulier l'adhésion ou la non adhésion, le mélange ou le non mélange. Dans le cas des polymères, ces effets sont particulièrement importants de part, la taille des objets (les chaînes) et leurs propriétés mécaniques (viscoélasticité).

Les polymères sont également sujets à de nombreuses modifications. L'insertion des charges dans la matrice polymère constitue un enjeu fondamental et industriel primordial. En effet, La présence d'une charge au sein d'un matériau modifie ses propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, optiques...) ou contribue simplement à la réduction du coût de revient du matériau transformé [10].

Les mélanges polymère/argile présentent un grand intérêt en raison de leurs applications étendues dans l'industrie qui ne cessent de croître.

Les matériaux qui font l'objet de ce travail sont le "poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)" et l'argile connue sous le nom de Maghnite (argile provenant de la région de Maghnia).

Le travail se divise en deux grandes parties :

- Analyse du comportement des transitions physiques (transition vitreuse, cristallisation et fusion) des différentes matrices polymériques utilisées. L'étude de ces transitions sera spécifiquement menée lors d'une modification induite par l'insertion de l'argile. L'attention est alors portée sur l'élaboration de nanocomposites polymère/argile ainsi que sur les variations des propriétés thermomécaniques liées au renforcement de chaque système par l'argile. Dans cette étude, cette dernière joue le rôle de nanocharge.
- Caractérisation du blend PVDF/PMMA en tant que mélange polymérique simple, en tant que nanocomposite en introduisant l'argile au système précédent, et d'apporter des explications quant aux effets de plusieurs paramètres tels que les propriétés de surface et d'interface, la morphologie et l'exfoliation de certaines compositions nanocomposites et des différentes propriétés mécaniques obtenues tout en apportant de nouvelles informations concernant ces mélanges techniques.

Notre thèse, se compose principalement de cinq chapitres :

Le premier Chapitre, est consacré aux propriétés de surface des revêtements polymériques. Il décrit le vieillissement et l'altération des monuments, les hydrofuges et l'effet de leur application sur le mouillage, la mouillabilité des surfaces et quelques

définitions concernant la tension et l'énergie de surface entre deux polymères, notamment les forces de Van der Waals et les interactions acide-base.

La fin de ce chapitre se porte sur les revêtements nanocomposites et leurs propriétés optiques, mécaniques, la résistance à l'abrasion et la dureté.

Le deuxième Chapitre, donne des généralités sur les nanocomposites, leurs différentes morphologies et propriétés ainsi que celle de la charge utilisée (la Maghnite). La fin de ce chapitre est consacrée aux travaux de recherche sur les nanocomposites PVDF / Maghnite.

Le troisième Chapitre, présente une étude bibliographique sur les polymères utilisés à savoir le PVDF et le PMMA ainsi que leur mélange. Dans ce chapitre, sont présentées les propriétés de chaque polymère, sa structure, sa mise en œuvre, ses applications et les travaux de recherche correspondants.

Le quatrième Chapitre, décrit le choix des matrices, les différents matériaux et les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des mélanges polymériques et des nanocomposites. Ce chapitre présente également les différentes techniques de caractérisations à savoir l'analyse de la structure chimique (FTIR, XPS) et la mesure de l'angle de contact, la caractérisation morphologique (MEB, microscopie optique, AFM, DRX et SAXS), l'analyse thermique (DSC, ATG, l'indice de fluidité et DMTA) ainsi que les propriétés mécaniques (traction, résilience et microdureté).

Le cinquième Chapitre, est consacré à la discussion des différents résultats obtenus.

Enfin la thèse se termine par une conclusion générale et quelques recommandations.

Références Bibliographiques

- [1] K.P. Pramoda, M. Ashiq, I.Y. Phang and L.Tianxi, Crystal transformation and thermomechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites, *Polymer International*, **54**, 226 – 232, (2005).
- [2] Y. Liang, S. Omachinski, J. Logsdon, J.W. Cho and T. Lan, Nano Effect in In-Situ Nylon-6 Nanocomposites. *Nanocor Technical Paper*, Nanocor, Inc., Arlington Heights, IL, USA, 2001.
- [3] K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi and O.Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid, *J. Polym. Sci. Polym.Chem.* **8**, 1179, (1993).
- [4] S. D. Burnside, E.P.Giannelis, Synthesis and properties of new poly (dimethyl siloxane) nanocomposites, *Chem. Mater*, **7**, 1597 – 1600, (1995).
- [5] R.A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon and E.P. Giannelis, New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates, *Adv. Mater.*, **7**, 154 – 156,(1995).
- [6] P.B. Messersmith and E.P.Giannelis , Direct polymer intercalation in single crystal vermiculite, *Chem. Mater.* **46**, 1719, (1999).
- [7] J.W. Cho and D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, **42**, 1083 – 1094, (2001).
- [8] A.J. Lovinger, Poly (vinylidene fluoride). In *Developments in Crystalline Polymers* , Applied SciencePublishers/Cambridge University Press, volume 1, 197 – 273,1982.
- [9] L.A.Utracki, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. RapraTechnology, Handbook of Composites, *Volumes 1 and 2*, Ed., G. Lubin, Van Nostrand, 2004.
- [10] N. BOSQ, Nanocomposites à matrice polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation, la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques, Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Anti

CHAPITRE I

Propriétés de surface des revêtements polymériques

Chapitre I : Propriétés de surface des revêtements polymériques

I.1. Vieillessement et altération des monuments

Les dégradations observées sur les pierres d'un monument peuvent être d'origine physique (érosion, gel...) ou d'origine physico-chimique (dissolutions, encroûtements gypseux...), mais quel que soit le mécanisme mis en jeu, l'eau joue un rôle primordial. Lorsqu'elle n'est pas la cause directe, elle est le principal vecteur des divers phénomènes d'altération. Par des forces capillaires, l'eau de pluie pénètre dans les pores des pierres et des autres matériaux poreux constituant le monument. Pour les pierres carbonatées, les dommages qui en résultent sont principalement dus à la dissolution chimique du carbonate de calcium. Ce processus naturel et lent s'accélère lorsque les pluies sont acides, à cause de la présence de gaz acides d'origine industrielle dans l'atmosphère.

A travers l'histoire, des techniques de protection ont été développées pour limiter les effets de l'eau sur les matériaux du patrimoine bâti. Les surfaces des bâtiments étaient notamment protégées par des couches sacrificielles telles que les enduits ou peintures, à base de produits naturels. La durabilité de ces protections traditionnelles dépendait essentiellement de la qualité des matériaux et de leur mise en œuvre. De plus, une maintenance systématique permettait d'entretenir l'efficacité du traitement.

Pour les objets de plus petite taille ou peints, les méthodes de protection étaient fondées sur l'application des mélanges de cires, d'huiles et de résines. Avec le développement de la chimie des produits de synthèse, en particulier des composés organiques du silicium, de nouveaux produits sont apparus ayant des propriétés intéressantes : l'application de ces produits modifie les propriétés superficielles du substrat en réduisant l'énergie de surface des minéraux. Le substrat présente alors un effet répulsif vis-à-vis de l'eau. Ainsi l'absorption d'eau par le matériau est restreinte, et son action altérante est limitée.

Toutefois, le peu d'expérimentations concernant ces nouveaux produits, le manque d'expérience sur les techniques de mise en œuvre et la méconnaissance de leur comportement à long terme ont parfois conduit à des interventions incorrectes,

entraînant des pertes sévères [1]. De façon générale, l'efficacité et la durabilité des produits de protection comme les hydrofuges ont surtout été testées en laboratoire lors de tests de vieillissement artificiel.

Les matériaux mis en œuvre dans les monuments historiques subissent de multiples agressions de la part de leur environnement. Ces agressions se traduisent par divers types d'altérations, dont la nature et l'intensité dépendent de la variété de la roche mise en œuvre, ainsi que de son positionnement sur le monument. Les dégradations sont de trois types : physiques, chimiques et biologiques. L'action de l'eau est fondamentale dans le développement de ces altérations : elle mobilise les sels solubles, gèle, dissout les minéraux, favorise l'implantation et l'activité des microorganismes, modifie les propriétés mécaniques du matériau [2]. Ainsi l'eau est, sans aucun doute, l'agent principal d'altération des monuments. En observant la façade d'un bâtiment ou une statue en pierre calcaire ou en marbre, située en milieu urbain, une juxtaposition de zones sombres et de zones claires se révèle. Cette répartition est directement liée aux conditions d'exposition du matériau à la pluie [3].

I.1.1. Les hydrofuges

Les traitements de protection ont pour but d'augmenter la durabilité du matériau sur lequel ils sont appliqués [4] ; le terme de « durabilité » est défini comme la résistance que manifestent les matériaux à l'effet destructif des conditions auxquelles ils sont exposés, conditions qui conduisent à une perte de leurs propriétés physiques ou de leur aspect. Comme l'eau est le principal agent d'altération pour les matériaux poreux, l'objectif principal des traitements de protection est de réduire le contact entre cet agent et le matériau à son minimum, aussi bien en terme de surface qu'en terme de temps. Pour atteindre ce but, les traitements de protection sont divers : on peut bâcher ou poser un toit, déplacer un objet dans un musée ; on peut aussi appliquer sur le matériau poreux une couche sacrificielle qui sera soumise aux agressions à sa place, comme les badigeons, les peintures, les couches de calcite formées par biominéralisation. On peut hydrofuger le matériau, en le recouvrant ou l'imprégnant d'un produit qui va changer ses propriétés superficielles. C'est cette dernière

technique, l'hydrofugation, qui fait l'objet de cette étude car elle présente l'avantage de pouvoir maintenir l'objet in situ sans modifier notablement son aspect visuel.

I.1.1.1. Les fonctions des hydrofuges

Le but premier d'un hydrofuge est d'empêcher la pénétration de l'eau liquide dans la maçonnerie en changeant les propriétés de surface du matériau sur lequel il est appliqué [5]. La modification des propriétés de surface augmente la durabilité des matériaux en réduisant les risques de migration de sels, les effets du gel, le développement de colonisations biologiques [6], et diminue l'encrassement, consécutivement à une réduction de l'eau présente.

I.1.1.2. Effet de l'application d'un hydrofuge sur le mouillage

L'application sur la surface des pores et capillaires d'un réseau moléculaire à groupement hydrophobe peut réduire l'énergie superficielle des roches. Du point de vue théorique, l'effet hydrophobe est obtenu par la réduction des forces d'attraction des surfaces des éléments constituant les matériaux vis-à-vis de l'eau liquide. Les hydrofuges ont dans leur structure chimique des groupements polaires et apolaires. Lors de l'application, la partie polaire se fixe sur le substrat dont la surface présente des groupements polaires et les branches apolaires créent une nouvelle surface externe avec des propriétés hydrophobes.

I.1.1.3. Les familles d'hydrofuges

Depuis longtemps, les huiles, cires et peintures étaient les produits de protection utilisés pour empêcher la pénétration de l'eau dans les surfaces exposées aux intempéries [5]. Avec le développement de la chimie, de nouveaux produits, comme les siliconates ou les organométalliques, de meilleure qualité ont pu être développés. En particulier, apparus sur le marché américain dès 1943 [5], les hydrofuges à base de silicone sont commercialisés en Europe depuis la fin des années 1950 [7]. Depuis, avec le développement de nouveaux produits et de nouvelles formulations, une grande variété de produits est disponible sur le marché, rendant difficile le choix d'un produit pour les compagnies travaillant dans la restauration. Bien que les produits silicones soient les plus populaires sur le marché des hydrofuges, il existe actuellement aussi

deux autres classes principales de produits hydrofuges : les résines acryliques et les organofluorés qui sont aussi largement utilisés.

I.2. Mouillabilité de surface

La caractérisation de la mouillabilité est une technique largement utilisée pour étudier les propriétés de surface des matériaux. Elle est définie par l'angle de contact, qui traduit l'affinité entre une surface et un liquide. Cette mesure permet de déterminer des grandeurs intrinsèques au matériau comme son énergie superficielle.

Les interactions interatomiques et intermoléculaires constituent la base de la mouillabilité, ou autrement dit l'adhésion solide-liquide. C'est actuellement le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes de mouillabilité. D'une manière générale, la thermodynamique considère que l'adhésion solide-liquide est assurée à l'échelle moléculaire grâce à des interactions de Van der Waals et des interactions acido-basiques à courte distance.

La valeur de l'angle de contact entre une surface et un liquide donnés dépend de la tension de surface du solide. Si le matériau possède une faible tension de surface, l'eau aura du mal à s'étaler du fait du manque de liaisons chimiques actives permettant de créer des liaisons hydrogènes. On observera alors un angle de contact de l'eau supérieur à 90° qui décrit une surface hydrophobe, et on parlera de surface superhydrophobe si l'angle de contact est supérieur à 150° . En revanche, un matériau à haute tension de surface favorise la création de liaisons hydrogène avec l'eau qui aura tendance à bien s'étaler sur la surface solide. Ces matériaux sont caractérisés par un angle de contact de l'eau inférieur à 90° et sont qualifiés de matériaux hydrophiles, voire superhydrophiles si l'angle est proche de zéro. Les surfaces superhydrophiles présentent un fort intérêt d'un point de vue industriel (surfaces autonettoyantes) et ont guidé les objectifs de cette thèse, mais nous verrons aussi que ce travail ouvre de nouvelles voies pour le développement de surfaces superhydrophobes.

I.2.1. Définition de la tension superficielle

Une molécule à l'intérieur d'un liquide est en interaction avec toutes les molécules voisines présentes dans son environnement, ainsi ces interactions se compensent.

Au contraire, une molécule localisée près de l'interface liquide-gaz possède moins de voisines. Cette organisation n'étant pas aussi favorable du point de vue énergétique, les molécules vont avoir tendance à s'entourer d'autant de molécules que possible et donc à minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-gaz, d'où l'existence de la tension superficielle γ . Celle-ci peut être définie comme étant l'énergie libre E à fournir pour augmenter la surface S d'une unité d'aire :

$$\gamma = \left[\frac{\partial E}{\partial S} \right]_{T, n_i} \quad (1)$$

La tension superficielle peut également s'exprimer en tant que force par unité de longueur. L'exemple représenté sur la figure 1-1 permet d'illustrer ce phénomène : un film de liquide est maintenu dans un cadre dont l'un des côtés peut se déplacer librement.

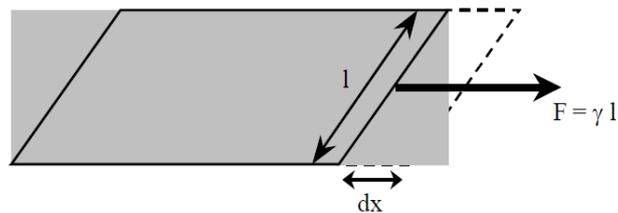


Figure 1-1 : Schéma illustrant la tension de surface

Pour déplacer la limite entre les surfaces des deux milieux d'une distance dx , il faut appliquer une force F proportionnelle à la longueur l de la tige déplacée; le coefficient de proportionnalité est la tension superficielle γ . L'unité employée pour la tension superficielle γ est le millinewton par mètre (mN/m) (S.I.).

I.2.2. Relation énergie de surface - tension interfaciale

Les méthodes utilisées pour estimer la tension interfaciale des mélanges de polymères à l'état solide sont basées sur les énergies de surface des constituants du mélange [8].

L'énergie de surface d'un polymère γ est la somme de la composante polaire γ_p et de la composante dispersive γ_d [9].

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (2)$$

γ_d , la composante dispersive (ou non polaire), exprime la contribution des interactions moléculaires qui ont lieu entre des molécules similaires. Quant à γ_p , la composante polaire, elle provient de la différence d'électronégativité entre les différents atomes dans une même molécule. Wu [8] a ainsi suggéré que la tension interfaciale est le résultat de la disparité entre la polarité des deux phases.

Plusieurs méthodes existent, la plus simple est la règle d'Antonov (1907) [8] qui relie l'énergie de surface des différents constituants (γ_1 et γ_2) à la tension interfaciale (γ_{12}) du mélange.

$$\gamma_{12} = |\gamma_1 + \gamma_2| \quad (3)$$

I.2.3. Mouillage total, mouillage partiel

La méthode la plus utilisée pour estimer la mouillabilité est celle de la goutte posée. Cette technique est rapide, économique, et d'après la littérature, la plus précise [10].

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé : angle de contact θ .

Le mouillage décrit les phénomènes physiques lorsque trois phases, dont au moins une est liquide, sont mises en contact.

En déposant une goutte de liquide sur une surface solide, deux comportements peuvent apparaître. Soit il existe une ligne de contact qui est la ligne à l'interface des trois phases (aussi appelée ligne triple) (figure 1-2b) : le mouillage est dit partiel, soit la goutte s'étale complètement sur le solide (figure 1-2a) : on dit alors qu'il y a mouillage total.

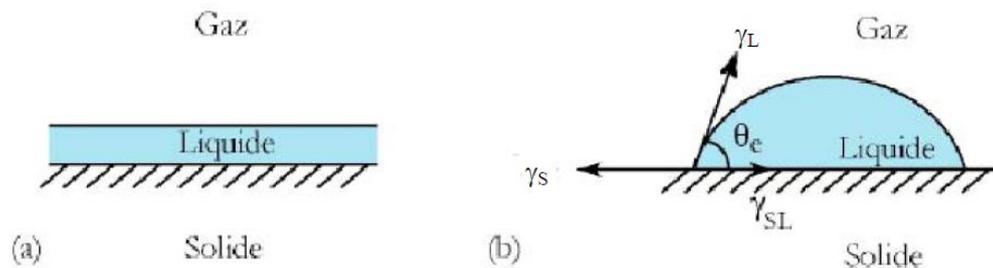


Figure 1-2 : (a) Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le substrat sous forme d'un film (b) Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact d'équilibre θ_e avec le substrat

Dans la suite, γ_S est la tension interfaciale solide/gaz, γ_{SL} la tension interfaciale solide/liquide, et γ_L la tension interfaciale entre le liquide et le gaz.

La mesure de cet angle peut donner deux types d'information :

- Si l'eau est utilisée comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déterminer le caractère hydrophobe (faible énergie de surface) ou hydrophile (grande énergie de surface) de la surface.
- Si plusieurs liquides différents sont utilisés, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par trois paramètres :

- La tension solide-liquide γ_{SL}
- La tension solide-vapeur γ_{SV} (γ_S)
- La tension liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young (1805) [11].

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (4)$$

I.2.4. Relation de Young-Dupré

La relation de Young entre les tensions superficielles décrit le mouillage partiel. Comme la configuration décrite sur la figure précédente correspond à un minimum d'énergie de surface, un déplacement infinitésimal de la ligne de contact n'engendre pas de variation d'énergie (figure 1-3).

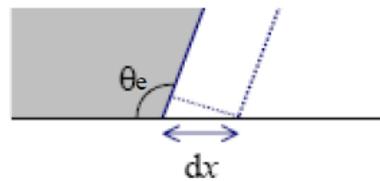


Figure 1-3 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane

La variation d'énergie mise en jeu par le déplacement dx d'une ligne de contact de longueur L est donnée par :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_S) L dx + \gamma_L \cos \theta_e L dx \quad (5)$$

L'annulation de dE conduit à la relation de Young [12] :

$$\cos \theta_e = (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L \quad (6)$$

Le travail d'adhésion du liquide sur le solide W_{SL} est le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide. Il est relié aux tensions de surfaces par la relation de Dupré [13] :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (7)$$

En reportant l'équation (3) dans l'équation (4), le travail d'adhésion est relié à l'angle de contact θ_e par la relation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_L (\cos \theta_e + 1) \quad (8)$$

Il est à noter que, dans le cas de mélanges miscibles, le polymère minoritaire est très dispersé. La surface de contact est donc très importante et la tension interfaciale est faible. En ce qui concerne le travail théorique d'adhésion, il est plus difficile de séparer les deux milieux. W_{12} est donc élevé.

En revanche, pour les polymères non miscibles, le phénomène de démixtion entraîne la formation de larges domaines monophasés. La surface de contact diminue induisant une forte tension interfaciale. Il est alors plus facile de séparer les milieux, le travail d'adhésion théorique est donc faible.

I.2.5. Angle d'avancée, angle de reculée, hystérésis de l'angle de contact

Sur une surface plane et homogène, l'angle de contact d'une goutte posée est l'angle d'équilibre θ_e . Cependant, les surfaces réelles sont rarement planes et homogènes.

Sur des surfaces présentant une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, l'angle de contact apparent θ^* diffère de celui mesuré sur la surface idéale correspondante. Cet angle de contact apparent varie entre deux valeurs extrêmes, l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r . Ce phénomène est appelé hystérésis de l'angle de contact.

Expérimentalement, si du liquide est ajouté dans la goutte, l'angle de contact augmente d'abord sans que la ligne de contact ne bouge. L'angle d'avancée θ_a correspond à l'angle mesuré au moment où la ligne triple commence à avancer.

De la même façon, si du liquide est enlevé de la goutte, l'angle de reculée correspond à l'angle θ_r mesuré au moment où la ligne triple commence à reculer (figure 1-4).

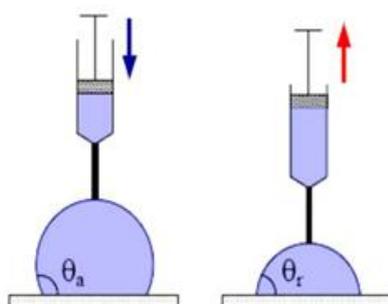


Figure 1-4 : Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface solide

I.3. Surfaces homogènes - Mesure de l'énergie de surface

L'énergie des surfaces homogènes est un paramètre important pour prédire le comportement de mouillabilité d'un liquide. Plusieurs méthodes permettent d'accéder à cette grandeur dans le cas de surfaces de haute énergie [14,15] (les surfaces métalliques), mais seule la mesure des angles de contact peut être utilisée pour les surfaces de basse énergie (les surfaces polymères).

Pour déterminer l'énergie de surface γ_s d'un solide, un paramètre reste inconnu, la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} . Pour la détermination de l'énergie de surface, l'angle de contact utilisé θ est le plus souvent l'angle de contact d'une goutte posée θ_e , aussi appelé angle de contact statique. Comme presque toutes les surfaces présentent une hystérésis de l'angle de contact, l'angle d'avancée θ_a est utilisé dans certaines études d'énergie de surface, afin de limiter la dispersion intrinsèque liée aux mesures de l'angle de contact statique [16].

D'après la relation de Young (3), l'angle de contact θ ne dépend que des différentes tensions interfaciales entre liquide, gaz et solide :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (9)$$

La tension interfaciale liquide-gaz γ_L et l'angle de contact de la goutte θ peuvent être obtenus expérimentalement. Différentes théories ont été développées dans la littérature afin de modéliser γ_{SL} qui est une fonction de γ_s et des interactions spécifiques entre le solide et le liquide.

I.3.1. Les interactions mises en jeu

I.3.1.1. Les forces de Van der Waals

Trois types d'interactions (forces attractives électrostatiques) sont à l'origine de ces forces :

-Les forces de Keesom, forces d'orientation, sont dues aux interactions entre dipôles permanents.

- Les forces de Debye, forces d'induction, sont dues aux interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- Les forces de London, forces de dispersion, résultent des interactions entre les dipôles instantanés des molécules.

I.3.1.2. Les interactions acide-base

Ces interactions ont deux contributions prédominantes, les forces d'association et les forces de transfert.

Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de liaisons hydrogène entre des atomes électronégatifs et des atomes d'hydrogène. Les liaisons établies impliquent des atomes d'hydrogène dont la petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins.

Les effets de transferts de charge sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement, lorsque deux molécules sont proches. Si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation et l'autre une forte affinité électronique alors il se forme un complexe de transfert de charge entre la molécule donneuse d'électrons du couple et la molécule accepteuse.

I.4. La théorie acide-base

Cette approche initiée par **Van Oss et al.** [18] prend en compte les interactions moléculaires via des processus donneur/accepteur d'électrons qui font intervenir les propriétés complémentaires du liquide et du solide.

Ces interactions comprennent en particulier la liaison hydrogène. En phase condensée, les trois interactions interfaciales de **Van der Waals** (dispersion, dipôle – dipôle et dipôle – dipôle induit) doivent être traitées de la même manière. La tension de surface s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (10)$$

où γ^{LW} est la contribution des forces de **Lifshitz-Van der Waals** (LW) et γ^{AB} celle des interactions acide-base (AB).

I. 4.1. Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion associé aux interactions LW à l'interface solide-liquide se met sous la forme d'une moyenne géométrique :

$$W_{SL}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} \quad (11)$$

Contrairement aux interactions LW, celles entre accepteurs et donneurs d'électrons sont asymétriques [19] puisque les accepteurs d'électrons du solide interagissent avec les donneurs d'électrons du liquide et inversement.

La contribution au travail d'adhésion des interactions acide-base s'écrit de la manière suivante :

$$W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (12)$$

où γ^+ représente le paramètre accepteur d'électrons et γ^- le paramètre donneur d'électrons de la tension de surface du solide (S) ou du liquide (L).

Ainsi, le travail d'adhésion étant la somme des différentes contributions, il s'écrit :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} \quad (13)$$

Les tensions superficielles du liquide L et du solide S sont données, avec $i = L$ ou S , par :

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_i^-} \quad (14)$$

I. 4.2. Energie de surface du solide

En combinant l'équation (27) à celle de Young (3), on obtient :

$$\gamma_L(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_L^{LW}\gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^+\gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^-\gamma_S^+} \quad (15)$$

Afin de déterminer les trois composantes de l'énergie de surface du solide :

γ_S^{LW} , γ_S^+ et γ_S^- trois liquides sont nécessaires. Compte tenu du fait que les deux dernières composantes interviennent par leur produit, leur détermination n'est pas unique. Différentes méthodes ayant comme référence l'eau, ont été proposées par **Van Oss et al.** [19] et **Lee** [20].

I.5. Revêtements nanocomposites

Vu la diversité des applications, les revêtements polymériques requièrent de trouver un compromis entre dureté, flexibilité, résistance à la rayure et à l'abrasion, etc. Par exemple, les phtalates de polyesters permettent l'obtention de la dureté au dépend de la flexibilité tandis que des segments linéaires apportent de la flexibilité au détriment de la dureté. Ce dilemme peut être résolu en utilisant la technologie d'introduction de nanoparticules. En effet, les interactions spécifiques entre les nanoparticules et les segments linéaires des polymères peuvent, entre autre, modifier la mobilité des chaînes avec pour résultat une augmentation de dureté des polymères souples, tout en gardant leur flexibilité [21].

Les thermodurcissables présentent en général un taux de réticulation important qui leur assure de bonnes propriétés telles qu'une importante stabilité thermique, une résistance aux solvants, une haute température de transition vitreuse, un module élevé, etc... Néanmoins, une forte densité de réticulation entraîne en retour une faible aptitude à la déformation et une faible résistance à l'initiation et à la propagation de la fissure. Pour améliorer cela, de nombreuses recherches [22-25] ont été lancées en introduisant des particules de tailles micrométriques (souples ou rigides) dans les résines thermodurcissables. L'introduction seule de telles charges micrométriques ne peut répondre à la préservation de certaines propriétés, souvent contradictoires recherchées dans le cahier des charges mais aussi aux conditions de procédé. C'est

pourquoi une des solutions envisagées est de se tourner vers l'introduction de charges nanométriques. Les nanocomposites peuvent prétendre répondre à des compromis de propriétés en tirant parti de la taille des nanocharges : ductilité, propriétés optiques, etc. C'est pourquoi nous avons sélectionné la Maghnite comme nanocharge; son facteur de forme et sa surface spécifique élevés permettant une grande surface d'interactions avec la matrice polymère, un renforcement mécanique significatif est attendu, tout comme une amélioration des propriétés barrières, ce qui peut ensuite se traduire en une meilleure résistance à la corrosion. Quant à la silice pyrogénée, elle présente elle aussi l'avantage d'avoir une surface spécifique importante lui permettant d'établir un grand nombre d'interactions avec le milieu dans lequel elle est dispersée.

I.5.1. Propriétés visées par la présence de nanocharges dans des revêtements

I.5.1.1. Propriétés optiques

La transparence d'un film dépend de différents critères dont la taille des renforts mais aussi de la différence d'indice de réfraction entre ceux-ci et le milieu dans lequel ils sont introduits.

I.5.1.2. Propriétés mécaniques

Les silices ainsi que les argiles lamellaires sont les nanocharges les plus répandues pour améliorer notamment les propriétés d'abrasion et de résistance à la rayure des revêtements transparents. Plusieurs publications [29,30] rapportent l'utilisation de silices dans des systèmes à polymérisation UV et leur efficacité à améliorer la résistance chimique, à l'abrasion et à la rayure tout en maintenant la transparence et la brillance. De plus, de hauts taux de silices ont pu être introduits grâce à une fonctionnalisation de surface leur permettant d'être compatible avec le milieu de dispersion et de diminuer la viscosité, accroissant ainsi leur utilisation dans les revêtements. La silice pyrogénée, quant à elle, a initialement été utilisée dans les revêtements en tant qu'agent thixotrope. Aujourd'hui, plusieurs auteurs l'incorporent dans des revêtements UV car la silice apporte de la résistance à la rayure et à l'abrasion. Enfin, la présence de charge de type Montmorillonite donne des résultats

en terme de propriétés mécaniques différents selon la matrice choisie et l'utilisation ou non d'un compatibilisant [28].

I.5.1.3. Résistance à l'abrasion

L'ajout de nanocharges induit toutefois une augmentation de la viscosité de la formulation ainsi que des pertes des propriétés viscoélastiques du revêtement final. Un taux optimal est déterminé alors : 30-35% en poids. De même, **Borup et al.** [29] se sont orientés vers l'incorporation de silice pyrogénée revêtue de polysiloxanes dans un système acrylate réticulable par UV. Ils ont ainsi montré qu'il est possible d'augmenter les résistances à la rayure et à l'abrasion en incorporant cette nanocharge jusqu'à 20-30% en poids en présence de silane (10-15% pds). Le silane permet alors à la silice de mieux se disperser dans le système. Toutefois, la simple addition de silane à la silice sans greffage préalable ne permet pas de réduire la viscosité.

I.5.1.4. Dureté

Ranade et al. [30] ont montré que la dureté de surface de nanocomposites à base de polyamideimide augmentait brusquement de 32% avec seulement 1% en poids de Montmorillonite. Le confinement des chaînes polymère ainsi que la présence de feuillets inorganiques au voisinage de la surface sont certainement à l'origine de l'amélioration de la dureté.

Notons que d'autres propriétés intéressantes dans ces revêtements ont également été soulignées telles que la résistance thermique et aux solvants.

Références Bibliographiques

- [1] J. D. Rodrigues and A.E. Charola, General report on water-repellent treatments. *Science and Technology for Cultural Heritage*, **5**, 93-103, (1996).
- [2] P. Bromblet, J.D. Mertz, V. Vergès-Belmin and L.Leroux, Consolidation et hydrofugation de la Pierre, *Monumental*, 201-243, (2002).
- [3] D.Camuffo, M. Del Monte, C. Sabbioni and O. Vittori, Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in urban area. *Atmospheric Environment*, **16**, 2253-2259, (1982).
- [4] D. Honeyborne, Surface treatments. In *Conservation of Building and Decorative Stones*. Eds J. Ashurst and F.G. Dimes, **2**, 155-165, (1990).
- [5] A.E. Charola, Water repellents and other “protective” treatments: a critical review. *International Journal of Restoration of Buildings and Monuments*, **9**, 3-22, (2003).
- [6] M. Mamillan, Protection des surfaces. Dans « Connaissance de la Pierre », *Mémento CATED n°81*, 45-51, (1991).
- [7] E. De Witte, H. De Clercq, R. De Bruyn and A. Pien, Systematic testing of water repellent agents. Proc. 1st International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft (Netherlands), November 9-10 1995. Eds. F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef, **5**, 1-11, (1995).
- [8] S. Wu, Polymer interface and adhesion, Eds Marcel Dekker, New-York, (USA), (1982).
- [9] D.K.Owens, R.C., Wendt Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1741-1747, (1969).
- [10] C.J.Van Oss, R.J. Good, Hydrogen bonding, interfacial tension and the aqueous solubility of organic compounds. *J. Disp. Sci. Technol.*, **17**, 433-449, (1996).

- [11] Y. Taniguchi and S. Seetharaman, Interfacial Phenomena among Liquid Iron-Carbon Alloy, Liquid Slag, and Solid CaO, *Metallurgical and materials transactions B*, **4**, (2012).
- [12] M. Osman, R. Rasool and R. A. Sauer, Computational Aspects of Self-Cleaning Surface Mechanisms, *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, **1**, 1, (2013).
- [13] B. J. Bostwick, M. Shearer, and K. E. Daniels, Elastocapillary deformations on partially-wetting substrates: rival contact-line models, *The Royal Society of Chemistry*, **10**, 1, (2010).
- [14] D. Xu, K.M. Liechti and K. R.Chandar, On the modified Tabor parameter for the JKR–DMT transition in the presence of a liquid meniscus, *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**, 772–785, (2007).
- [15] R.M.Pashley, P.M.McGuiggan, R.G.Horn and B.W. Ninham, [Forces between bilayers of cetyltrimethylammonium bromide in micellar solutions](#) *J.Colloid.Int.Sci.* **126**, 569 (1988).
- [16] A.W. Neumann, Contact angles and their temperature dependence: thermodynamic status, measurement, interpretation and application. *Adv. Colloid Interface Sci.* **4**,105 (1974).
- [17] F.M Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.* **56**, 12 (1964).
- [18] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Monopolar surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* **28**, 35-64 (1987).
- [19] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, The role of van der waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *J.Colloid Interface Sci.* **111**, 378-390 (1986).

- [20] L.H.Lee, Correlation between Lewis Acid–Base Surface Interaction Components and Linear Solvation Energy Relationship Solvatochromic α and β Parameters, *Langmuir*, **12**, 1681 (1996).
- [21] J.RASSING, Future Formulation Design for Coil Coatings. in ECCA 38th Autumn Congress. 2004. Brussels.
- [22] P. Jacquinet, Préparation et moulage par compression des SMC polyester et phénoliques, *Technique de l'ingénieur A 3727*, 1–16, (1988).
- [23] S. Le-Corre, Etude de la mise en forme par compression des Sheet Molding Compound (SMC), PhD thesis, Université Joseph Fourier - INPG, Grenoble, France. (2001).
- [24] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle, *Polymer*, **40**, 5967–5971 (1999).
- [25] X. Xiao-Lin, M. Yiu-Wing and Z. Xing-Ping, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **49**, 89-112 (2005).
- [26] R. Rodriguez, M. Estevez, S.Vargas and A. Modragon, Hybrid ceramic-polymer material for wood coating with high wearing resistance. *Material Research Innovation*, **7**, 80- 84, (2003).
- [27] R. Rodriguez, S. Vargas, E. Rubio, S. Pacheco and M. Estevez, Abrasion properties of alkyd- and acrylic-based polymer-ceramic nano-hybrid coatings on wood surfaces, *Material Research Innovation*, **10**, 193-206, (2006).
- [28] C.VU, O. LA FERTE, and A. ERANIAN. Staining preventive UV coatings using colloidal silica acrylates. Effects of lipophilic-hydrophilic additives and silica content. in RadTech'2002 of America. April 28- May 1, 2002. Indianapolis.

[29] D.B. BORUP, R. EDELMANN, and R. MEHNERT, Silanes and inorganic particles. The winning combination for scratch and abrasion resistant coatings. *European Coatings Journal*, 21-27, (2005).

[30] A.RANADE, N.A. D'SOUZA, and B. GNADE, Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite, *Polymer*, **43**, 3759-3766, (2002).

CHAPITRE II
Les nanocomposites

Chapitre II : Les nanocomposites

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux de larges champs d'applications technologiques. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Le domaine d'utilisation des composites à renforts micrométriques est limité car leurs propriétés résultent de l'amélioration de la résistance, par exemple, au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques.

L'utilisation de nano charges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nano charges confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, **Fornes** [1] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique.

L'incorporation des nano-renforts dans des structures polymères permet de modifier leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou barrières; ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications. Des nanocharges comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanoplaquettes d'argile ont été largement utilisées pour avoir des nanocomposites à hautes performances.

En pratique, deux synergies extrêmes entre les nanocharges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains nanocomposites [2–6].

– **Faible synergie ou interphase molle** : De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a une diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions **Van der Waals**).

– **Forte synergie ou interphase rigide** : L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase [7- 10]. Ainsi, de nombreux travaux ont montré une relation entre la diminution de la mobilité locale des chaînes macromoléculaires au voisinage de la charge et une augmentation de la résistance thermique des nanocomposites [11- 14].

II.1. Différentes morphologies de nanocomposites

L'un des soucis les plus récurrents lors de l'élaboration des nanocomposites est la formation d'agrégats. Les différents feuillets restent assemblés entre eux et ne permettent pas l'insertion de la résine.

Certains travaux utilisent le CO₂ à l'état critique pour casser ces agrégats et obtenir un état plus homogène malgré un chargement élevé.

Dans le cas contraire, on distingue deux types de morphologies dans le cas des nanocomposites à base de nano-argiles : exfoliée ou intercalée [15].

II.1.1. Morphologie exfoliée

La morphologie exfoliée reste la plus prisée car elle confère au nanocomposite de très bonnes propriétés mécaniques.

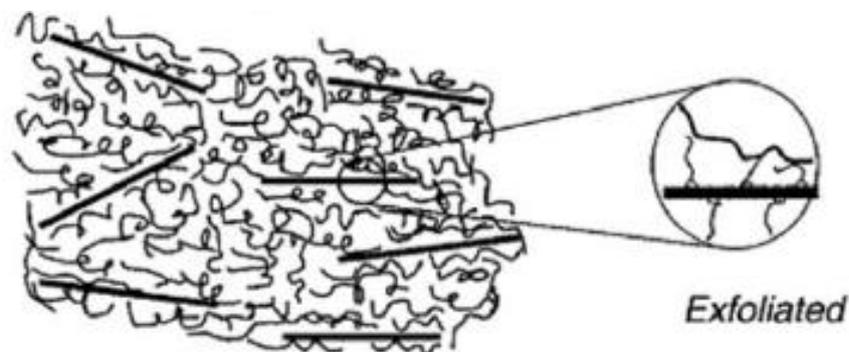


Figure II.1.1. Schéma d'une morphologie exfoliée [16]

II.1.2. Morphologie intercalée

Cette morphologie est une conséquence directe d'une capacité d'échanges cationiques élevée qui provoque une insertion des chaînes de polymères à travers les espaces créés entre les feuillets. Le produit final est un nanocomposite dont les propriétés sont proches de celles des céramiques.

Malheureusement cette configuration est difficile à obtenir car, lors du processus de mélange, le cisaillement ou encore la polymérisation produite dans certains cas, sépare et éloigne les différents feuillets des nano-argiles [16].

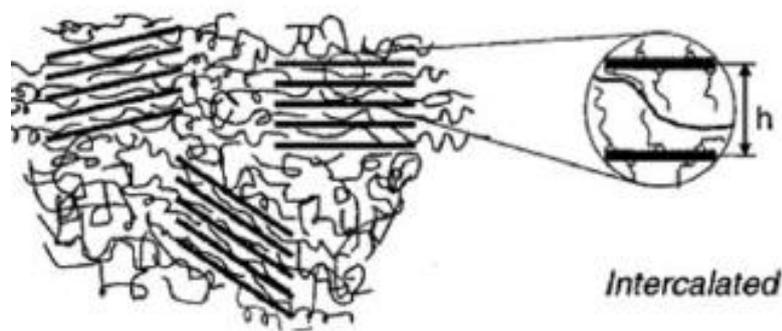


Figure II.1.2. Schéma d'une morphologie intercalée [16]

II.2. Propriétés et avantages des nanocomposites

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels.

On observe principalement en présence de charges lamellaires :

- une augmentation du module d'Young et de la limite élastique [17].
- une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment les propriétés optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants.
- un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières.
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [18].

II.3. Les renforts lamellaires inorganiques type Montmorillonite

À ce jour, la Montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [7, 8].

C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : 1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique, $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$, dépend du gisement dont elle a été extraite.

II.3. 1. Structure de la Montmorillonite

La Montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure II.3. 1 .b).

Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés : un plan, dit basal, est constitué uniquement d'ions O^{2-} où le deuxième -y plan, dit compact, est composé d'ions O^{2-} et OH^- .

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat, comme schématisé sur la figure II.3.1.a.

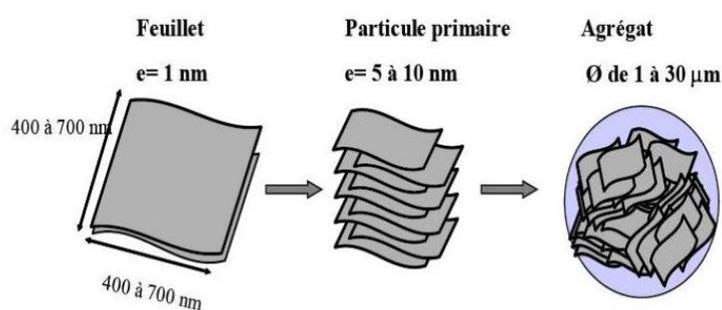


Figure II.3. 1 .a : Organisation multi-échelle de la Montmorillonite [19]

Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un

petit cation, le plus souvent du silicium Si^{4+} . Les couches octaédriques sont formées de deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six (6) O^{2-} et/ou OH^- , se place un cation (le plus souvent Al^{3+}). Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets.

La formule générale de la montmorillonite est $(\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{M}_y^+$.

M représente le cation compensateur situé dans l'espace interfoliaire et **y** le degré de substitution.

L'épaisseur de l'ensemble des couches (tétraédrique et octaédrique) est de 9.6\AA et l'association d'un espace interfoliaire avec ces couches donne la distance réticulaire (d-spacing) calculée à partir de la fraction des rayons X (DRX).

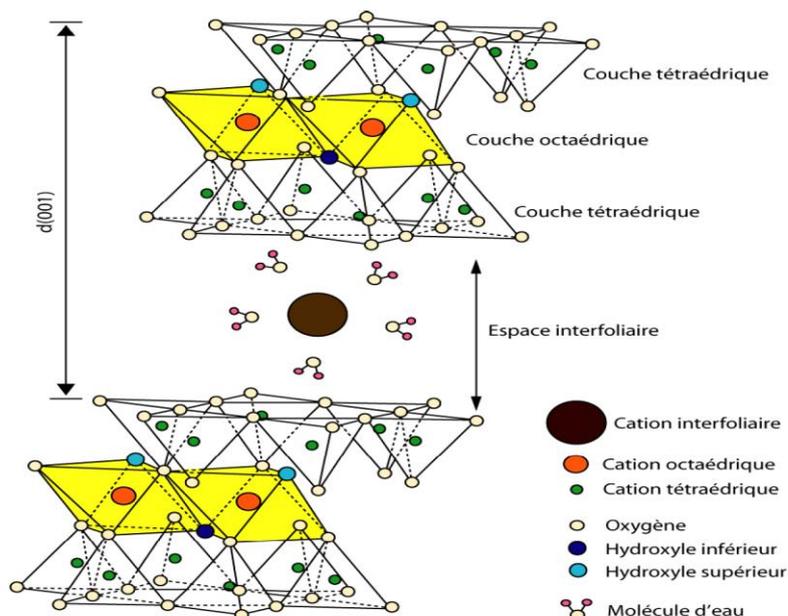


Figure II.3. 1 .b: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après **Grim**, 1968) [20]

L'espace inter-feuillets de l'argile, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par H_2O ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux.

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et est notée d_{001} .

La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de **Bragg**:

$$\lambda = 2d_{001}\sin(\theta)$$

avec λ : angle de diffraction

θ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

La Montmorillonite est la smectite la plus connue et la plus étudiée; sa structure est schématisée sur la figure précédente.

Par ailleurs, la couche interfoliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T.O.T. sont principalement Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ [21].

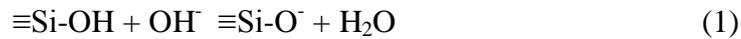
Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet [22]. L'échange de ces cations interfoliaires représente environ 80% de la capacité globale d'une smectite tandis que la fixation des cations par les groupes de bords ne représente que 20% de cette capacité [23].

II.3. 1.1. Charge du feuillet

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique 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 aura apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

-En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène



-En couche octaédrique : - Capture d'un ion hydrogène



- Libération d'un ion hydrogène



De plus en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation [20]. **Stadler et Schindler** [20] ont étudié les valeurs de constantes d'équilibre des réactions régissant la spéciation de ces groupements silanols et aluminols sur une montmorillonite en fonction du pH et de la solution :

- pour des $\text{pH} < 7$, les groupements aluminols sont sous forme cationique ou neutre ; la forme anionique ne devenant significative que pour des pH basiques,
- les groupements silanols, en revanche, sont sous forme anionique pour des $\text{pH} > 5$.

II.3. 1.2. Hydratation de l'argile et gonflement cristallin

L'argile est caractérisée, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par sa capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation [24].

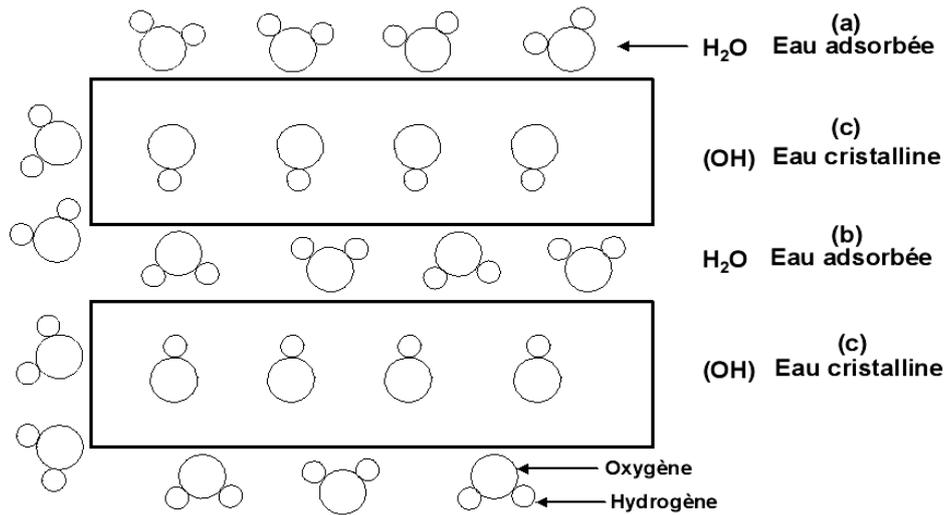


Figure II.3. 1.2. a: Localisation de l'eau dans les particules argileuses :
 (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline (capillaire) sous forme d'hydroxyle [24]

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. A l'état sec, la cohésion des empilements des feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de **Van der Waals** et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. La figure II.3. 1.2. b schématise les différentes morphologies des smectites hydratées.

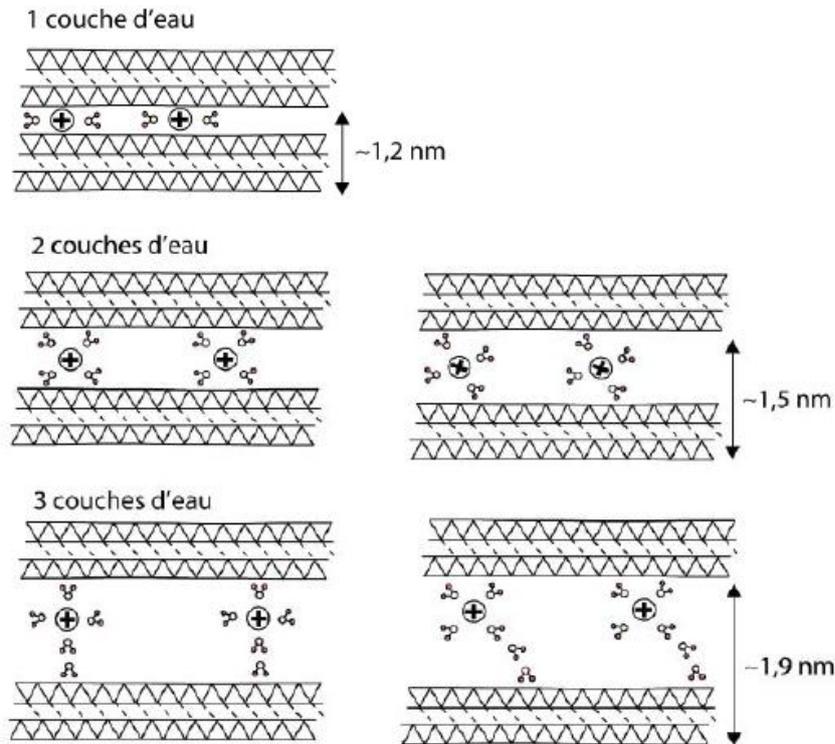


Figure II.3. 1.2. b: Hydratation de l'argile au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [20]

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une **particule primaire** [25]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de **Van der Waals** et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés **agrégats**.

L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

II.4. Les thermoplastiques semi-cristallins

Il est bien connu que les champs thermomécaniques affectent considérablement l'évolution des morphologies cristallines des polymères semi-cristallins [26].

En raison de ces environnements complexes imposés aux polymères fondus pendant le processus du moulage par injection, diverses structures supramoléculaires, tels que, les sphérolites [27], les cylindrites [28], les shish-kebabs [29] pourraient être développées dans les pièces moulées.

La variation de ces structures peut faire varier les propriétés mécaniques [30]. Ces morphologies telles que les shish-kebabs et les sphérolites ont été largement étudiées [31,32].

Keith et Padden [33] ont décrit un sphérolite comme une sphère formée de lamelles cristallines qui croissent sans aucune direction privilégiée à partir d'un germe central. La morphologie sphérolitique est systématiquement observée en conditions statiques de cristallisation, mais sous l'effet de l'écoulement, la cinétique de cristallisation s'accélère et le nombre de germes augmente, ce qui génère des sphérolites de tailles inférieures et très souvent déformés.

En augmentant les efforts d'écoulement, la morphologie obtenue est plutôt de type shish-kebab [34,35]. Le fort cisaillement oriente toutes les chaînes dans la direction de l'écoulement pour former des fibrilles nommées « shish ». Sur ces dernières viennent croître radialement des disques cristallins nommés « kebabs ».

Ces structures de shish-kebabs (Figure II.4. a) peuvent être obtenues à partir de la cristallisation depuis l'état fondu [32] ou bien à partir de la cristallisation des polymères en solution soumise à un écoulement élongationnel [36].

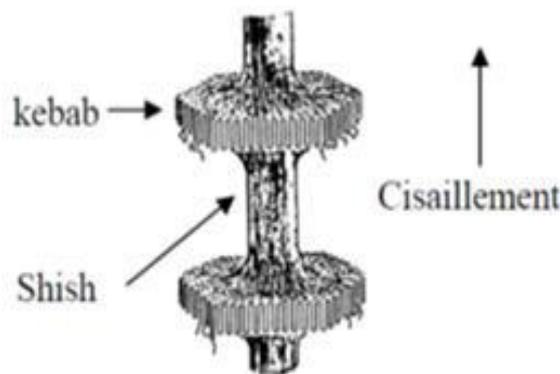


Figure II.4.a: Structure de shish-kebab [31,32]

Haudin [28] a résumé l'influence de l'intensité d'écoulement sur la morphologie obtenue (Figure II.4). Ainsi, pour des intensités croissantes d'écoulement on obtient des :

- sphérolites (a) ;
- sphérolites aplatis (b) ;
- morphologies en forme de gerbes (c) ;
- cylindrites définies comme des empilements à symétrie cylindrique de fines tranches sphérolitiques, formées de cristallites (similaires au shish-kebab) radiales, avec les lamelles torsadées (d) ou droites (e) ;
- microfibrilles (f).

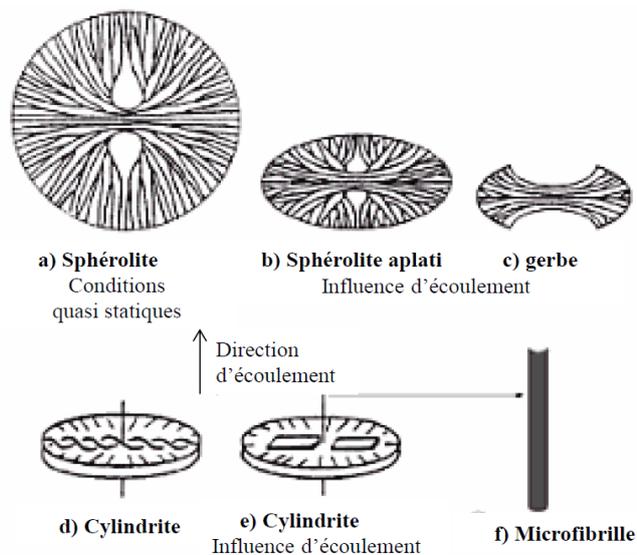


Figure II.4. b: Evolution des morphologies des polymères semi-cristallins selon l'intensité de l'écoulement [28]

II.5. Microstructures et morphologies des nanocomposites semi-cristallins à renforts lamellaires

L'introduction de charges lamellaires dans une matrice polymère engendrent différentes morphologies [7, 8]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration de nanocomposites polymère-argile (solution, solvant, fondu), aux conditions de mise en oeuvre (ex en voie fondue.

Trois cas schématiques d'organisation des plaquettes de Montmorillonite dans la matrice polymère sont distingués dans la littérature (Figure II.5) :

– Dans le cas de faibles interactions entre les plaquettes et la matrice, ou de mauvaises conditions de cisaillement, les amas d'argile restent agrégés dans la matrice polymère. Ils forment une phase immiscible. On parle de microstructure à **phase séparée**, système équivalent à un microcomposite traditionnel talc-polymère.

– Lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère ont pu s'immiscer dans l'espace interfoliaire, la microstructure est qualifiée d'**intercalée**. La structure initiale sous forme d'amas de feuillets de montmorillonite n'a pas été détruite.

– Enfin, lorsque les amas d'argile ont été complètement délaminés et dispersés en feuillets unitaires dans la matrice, la microstructure est décrite comme **exfoliée**.

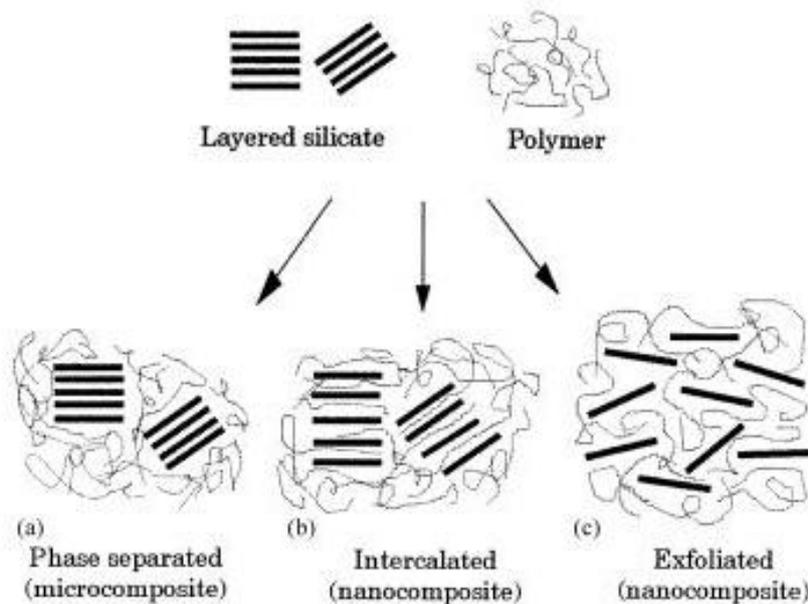


Figure II.5 : Structures classiques de nanocomposites polymère/argile :
(a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [7, 8]

II.6.Morphologies réelles des nanocomposites lamellaires

A ces morphologies bien identifiées peuvent s'ajouter d'autres morphologies plus complexes, mais peu prises en compte dans la littérature [8, 37-41].

Par exemple, en considérant l'orientation des amas d'argile et leur échelle de dispersion dans la matrice, **Lebaron** [39] rend compte de l'ordre et du désordre de la microstructure à plus grande échelle (Figure II.6.a).

Cet ordre définit des microstructures **exfoliées ordonnées** et **exfoliées désordonnées**.

De même, **Ray** [7] propose dans sa revue, une structure **intercalée-floculée** dans laquelle les particules primaires flocculent grâce aux interactions entre les bords des feuillets.

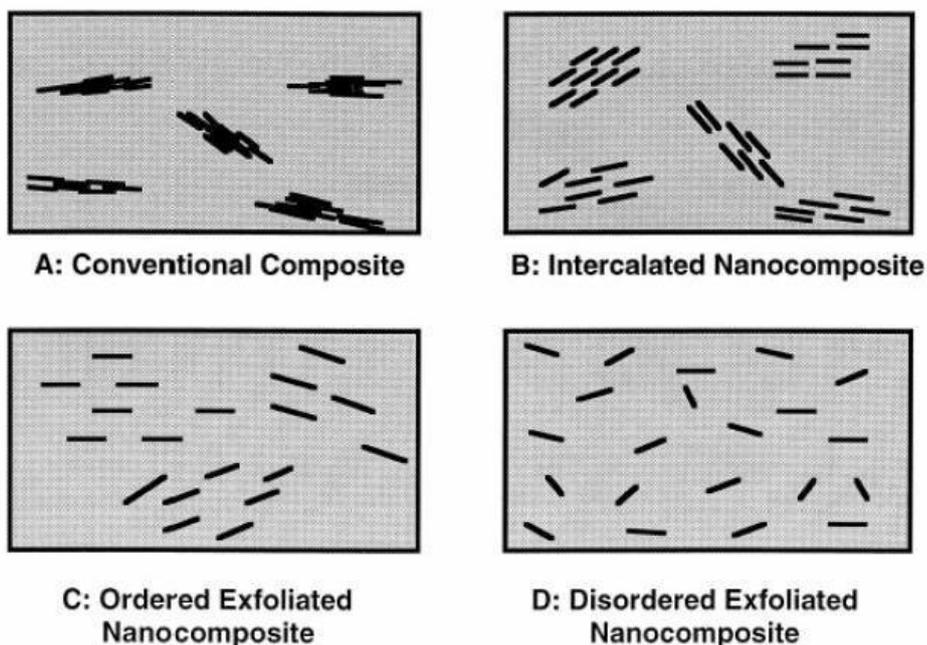


Figure II.6.a : Description de l'état de dispersion de l'argile dans un nanocomposite [38] : notion de l'orientation des feuillets et échelle de dispersion: (A) microcomposite traditionnel, (B) microstructure intercalée, (C) microstructure exfoliée ordonnée, (D) microstructure exfoliée désordonnée

De plus, les microstructures décrites ci-dessus sont des cas idéaux où la dispersion en taille des amas d'argile (épaisseur et longueur) est homogène dans la matrice. En pratique, ces morphologies sont moins régulières et le plus souvent coexistent dans la

matrice des amas immiscibles, des amas intercalés et des feuillets exfoliés (Figure II.7.b). Peu d'études en font état [42–46]. Pour mieux en comprendre la raison, il est important de décrire les techniques les plus utilisées pour décrire la microstructure des nanocomposites.

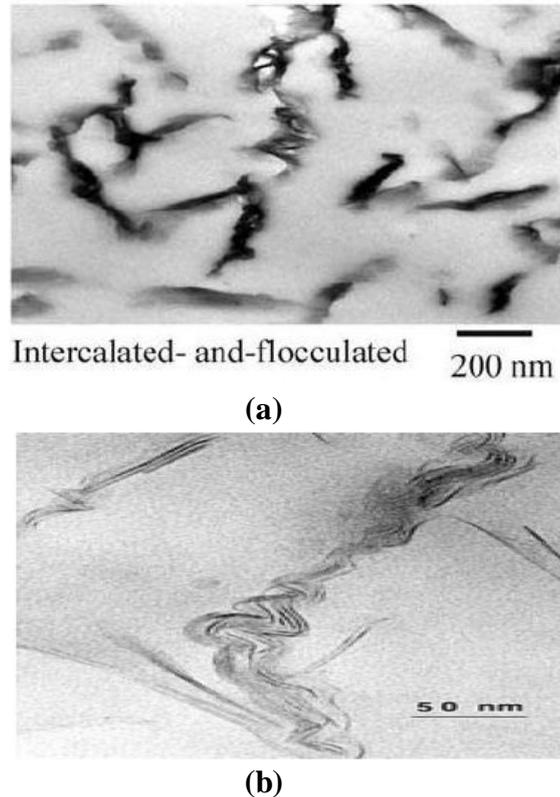


Figure II.6.b. : Exemples de microstructures réelles de nanocomposites
(a) microstructure intercalée flocculée [34], (b) microstructure mixte intercalée-
exfoliée [44]

II.7.Travaux de recherche sur les nanocomposites PVDF / Argile

Plusieurs études et travaux de recherche ont été effectués sur les nanocomposites PVDF / Argile afin d'améliorer leurs propriétés. Ci-dessous, on cite quelques unes de ces études ;

- **Patro et al.** [47], ont mené une étude qui décrit l'influence du traitement de surface des argiles sur l'état de dispersion des charges dans le PVDF.

Dans cette étude, les nanocomposites PVDF (Kynar)/ MMT (2 % en masse) ont été élaborés en voie fondu (miniextrudeuse, 210°C, 5min, 100tr/min).

Quatre MMT ont été utilisées : l'une est non traitée (MMT-Na), les autres nommées C10A, C18P et CHDP sont des MMT traitées avec un ammonium quaternaire à base de longues chaînes alkyle et contenant, respectivement, une chaîne alkyle hydrogénée, un sel de phosphonium et un sel de pyridinium contenant tous de longues chaînes alkyles.

Les auteurs ont observé grâce à des analyses DRX que la morphologie est de type « intercalée » pour les MMT non traitées. Lorsque les MMT sont modifiées par un composé organique, l'état de dispersion est amélioré et ce quel que soit l'agent modifiant.

- **Dillon et al.** [48] ont montré une différence d'état de dispersion selon que les nanocomposites PVDF/MMT organophiles sont préparés par procédé cast ou par co-précipitation.

Pour ces deux procédés, les conditions initiales de mise en œuvre sont identiques : une solution de PVDF/DMF est mélangée avec une dispersion d'argiles dans le DMF. Cette dispersion d'argiles est préparée dans un bain à ultrasons à 30-40°C pendant 80 minutes. Dans le cas du procédé cast, le film PVDF/MMT est formé par évaporation lente du solvant.

Le procédé cast permet d'obtenir des composites dans lesquels les nanocharges d'argile sont en partie intercalées et exfoliées. Par le procédé en co-précipitation, les nanocharges d'argile sont exfoliées dans le PVDF.

- **Pramoda et al.** [49] ont mené une étude qui a montré qu'un nanocomposite PVDF/MMT organophile chargé à 2% en masse avait une stabilité thermique plus élevée que le PVDF non chargé (PVDF Solef).

Les auteurs ont observé que la stabilité thermique est meilleure pour des composites PVDF/MMT à 2% en masse (411°C) en comparaison du PVDF pur (401°C) et du composite PVDF/MMT à 5% en masse (408°C). Les auteurs expliquent que dans le cas du composite moins chargé, la stabilité thermique est améliorée car l'état de dispersion des charges est bon (structure exfoliée), ce qui limite la mobilité des chaînes et améliore la stabilité thermique.

Pour des composites plus chargés en Montmorillonite, l'état de dispersion étant moins bon (structure intercalée), la stabilité thermique diminue.

- **Li et al.** [50] ont mené une étude sur la dégradation thermique de composites PVDF/MMT organophile (3% en masse) qui a montré que la stabilité thermique des matériaux diminue en allant du PVDF au PVDF/MMT non traité et enfin au PVDF/MMT organophile.

Références Bibliographiques

- [1] T.D. Fornes, D.R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, **44**, 4993–5013, (2003).
- [2] E. Chabert, Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat, Villeurbanne, Institut National des Sciences Appliquées , Lyon,203, (2002).
- [3] N.K. Dutta, B. Haidar, A. Vidal, High-resolution solid state nmr investigation of the filler-rubber interaction: Part III: investigation on the structure and the formation mechanism of carbon black filled styrene-butadiene rubber, *Rubber Chem. and Technol.*, **74**, 260–280, (2001).
- [4] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, P. Scotta, Condensed matter :Structural, mechanical and thermal properties, gradient of glass transition temperature in filled elastomers, *Europhysics Letters*, **64**, 50, (2003).
- [5] V. Marcadon, D. Brown, E. Hervé, A. Zaoui, Confrontation entre simulations de dynamique moléculaire et approche micromécanique pour la prise en compte d'effets de taille dans les nanocomposites, Journées NANO, LMS, Ecole Polytechnique, Palaiseau, 21, (2005).
- [6] N.D. Albérola, K. Benzarti, C. Bas, Y. Bomal, Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica, *Polymer Composites*, **22**, 312–325, 2001.
- [7] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1–63,(2000).
- [8] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in polymer science*, **28**, N°11, 1539–1641, (2003).

- [9] W.K. Wong, G. Ourieva, M.F. Tse, H.C. Wang, Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled expro., *polymer,Macromol. Symp.*, **194** , 175–184, (2003).
- [10] H. Van Damme, A. Burr, Fillers design and best use: Recent trends and basic questions, *Macromol. Symp.*, **194** , 1–12, (2003).
- [11] M.A. Perez-Liminana, A. Torro-Palau, A.C. Orgiles-Barcelo, Modification of the rheological properties of polyurethanes by adding fumed silica: Influence of the preparation procedure, *Macromol. Symp.*, **194** ,161–167, (2003).
- [12] L. Liu, Q.I. Zongneng, Z. Xiaoguang, Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 1113–1139, (1999).
- [13] V. Favier, H.Chanzy, J.Y. Cavaille, Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers, *Macromolecules*, **28**, 6365 –6367, (1995).
- [14] T.G. Gopakumar, J.A.Kontopoulou, J.S. Parent, Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, **43**, 5483–5491, (2002).
- [15] G. U. S. Survey, A laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction [en ligne]. Disponible sur : < <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clay.htm>>. (Consulté le 16 avril 2013).
- [16] J. R. Ramanan, A. S. SILVA, Shear response of layered silicate nanocomposites, *Journal of Chemical Physics*, **114**, 4968, (2001).
- [17] A. Loiseau, Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles laponite/polyoxyde d'éthylène,Thèse de Doctorat, Université du Maine, (2006).
- [18] A. Illaik, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, (2008).
- [19] 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 œuvre dans le fondu. Thèse de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2004).

[20] M. Gautier. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans, (1998).

[21] J. Mering. On the hydration of montmorillonite. *Trans. Fraday. Soc.*, **2**, 42B, (1946).

[22] M.F. Brigatti, E.Galau and B.K.G., Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, *Handbook of Clay Science, Ed Elsevier*, 19-86, (2006).

[23] A.R. Mirmut and G. Lagaly. Society source clays: layer charge determination and characteristics of those minerals Baseline studies of clay minerals containing 2:1 05-219. minerals. *Clays and Clay Minerals* **49**, 393-397, (2001).

[24] B. Velde. Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment" *Ed Springer*, 8 – 41, (1995).

[25] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I.Perrin-Bonnet, étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations, *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, **74**, 439–455, (1951).

[26] J. C. Viana, A. M. Cunha, The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer, *Polymer*, **43**, 4185-4196, (2002).

[27] R. Pantani, , I. Coccorullo, Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers, *Progress in Polymer Science*, **30**, 1185-1222,(2005).

[28] J. M. Haudin, Etude de la texture cristalline de gaines de polyéthylène basse densité réalisées à faibles taux de gonflage et de tirage, *Ann. Chim.*, **5**, 513–534,(1980).

[29] H. Fukushima, Y. Ogino, Crystallization of polyethylene under shear flow as studied by time resolved depolarized light scattering: Effects of shear rate and shear strain, *Polymer*, **46**, 1878-1885, (2005).

- [30] K. Zhang, Z. Liu, Cylindritic structures of high-density polyethylene molded by multi-melt multi-injection molding, *Polymer*, **52**, 3871-3878,(2011).
- [31] A. Keller, M. J. Machin, Oriented Crystallization in Polymers, *Journal of Macromolecular Science (Phys.) B1*, **1**, 41-91, (1967).
- [32] A. Keller, J. W. H. Kolnaar, Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products, *Progress in Colloid and Polymer Science*, **92**, 81-102, (1993).
- [33] H. D. Keith, F. J. Padden Jr, A phenomenological theory of spherulitic crystallization, *Journal of Applied Physics*, **34**, 2409-2421,(1963).
- [34] I. L. Hosier, D. C. Bassett, On the morphology of polyethylene crystallized from a sheared melt, *Polymer*, **36**, 4197-4202, (1995).
- [35] J. K. Hobbs, A. D. L. Humphris, In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization, Crystallization from an oriented backbone, *Macromolecules*, **34**, 5508-5519, (2001).
- [36] A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution - III. Morphology, *Kolloid- Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere*, **237**, 336-358, (1970).
- [37] H.R. Dennis, D.L.Hunter, D.Chang, S.Kim, J.L.White, J.W Chow, D.R. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay based nanocomposites, *Polymer*, **42**,9513–9522, (2001).
- [38] P. Lebaron, Z.Wang, T. Pinavaia, Polymer layered silicate nanocomposite: an overview, *Applied Clay Science*, **15**, 11–29, (1999).
- [39] C.M. Koo, S.O. Kim, I.J. Chung, Study on morphology evolution, orientational behavior, and anisotropic phase formation of highly filled polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **36**, 2748–2757, (2003).
- [40] R. Wagener, T.J.G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, **44** , 7513–7518, (2003).
- [41] A.B. Morgan, J.W. Gilman, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: A comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 1329–1338, (2003).

- [42] L. Liu, Q.I. Zongneng Z. Xiaoguang, Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 1113–1139, (1999).
- [43] A. Bafna, G.Beaucage, F.Mirabella, S.Mehtab, 3D Hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films, *Polymer*, **44**, 1103–1115, (2003).
- [44] S.Bourbigot, D.L.VanderHart, J.W.Gilman, W.H.Awad, R.D.Davis, A.B.Morgan, C.A. Wilkie, Investigation of nanodispersion in polystyrene Montmorillonite nanocomposites by solid-state nmr, *Journal of polymer science: part B: Polymer physics*, **41**, 3188–3213, (2003).
- [45] Z. M.Liang, J.Yin, H.J. Xu, Polyimide/Montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers, *Polymer*, **44**, 1391–1399, (2002).
- [46] M. Biswas, S.S. Ray, Recent progress in synthesis and evaluation of polymer/Montmorillonite nanocomposites, *Advances in Polymer Science*, **155**,170–218, (2001).
- [47] T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar , A. Misra, Studies on poly (vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers, *Polymer*, **49**, 3486-3499 (2008).
- [48] D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko, I. Sics , B. S. Hsiao, On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride-nanoclay nanocomposites, *Polymer*, **47**, 1678-1688 (2006).
- [49] K. P. Pramoda, A. Mohamed, I. Y. Phang , T. X. Liu, Crystal transformation and thermomechanical properties of poly (vinylidene fluoride)/clay nanocomposites, *Polymer International*, **54**, 226-232 (2005).
- [50] H. Li, H. Kim, Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes, *Desalination*, **234**, 9-15 (2008).

CHAPITRE III

La nature des polymères étudiés

Chapitre III. La nature des polymères étudiés

III.1. Le poly (fluorure de vinylidène) PVDF

Parmi les matières plastiques les plus utilisées dans le domaine technologique, on cite les polymères fluorés. Cette catégorie de polymères, tout en conservant la bonne inertie chimique, offre une grande facilité de mise en œuvre et une résistance aux U.V remarquable.

Le PVDF poly (fluorure de vinylidène) est connu pour ses excellentes propriétés mécaniques, sa grande inertie chimique, ainsi que sa bonne résistance climatique. Ce polymère fait l'objet de plusieurs travaux de recherche en raison de ses propriétés piézo et pyroélectriques et son application dans différents domaines [1].

Le PVDF est un polymère fortement cristallin : l'indice de cristallinité et le degré de cristallisation du polymère dépendent en fait beaucoup des traitements thermiques et mécaniques auxquels il a été soumis. La littérature rapporte des valeurs du degré de cristallinité allant de 20 à 68 % [2-4].

Parmi les différentes formes cristallines du PVDF, les phases α et β sont les plus courantes. La forme α est la plus stable, elle peut être obtenue à partir de l'état fondu. La forme β offre des propriétés piézo pyro et ferroélectriques intéressantes, cette phase cristalline peut être acquise par étirement des échantillons [5].

III.1.1 Présentation du poly (fluorure de vinylidène)

Le poly (fluorure de vinylidène) est généralement connu sous les noms de Kynar, HYLAR ou SYGEF.

Le PVDF est le plus cristallin des thermoplastiques. Sa structure moléculaire et sa haute cristallinité lui confère une rigidité élevée et une excellente stabilité thermique ainsi qu'une bonne inertie chimique [6].

Ce polymère fluoré est connu depuis 1969, c'est un matériau à constantes piézoélectriques relativement élevées ; il est l'un des polymères semi-cristallins, avec

au moins quatre formes cristallines α , β , γ et la phase δ , dont la phase β est la plus importante en raison de ses propriétés pyro et piézoélectriques [7].

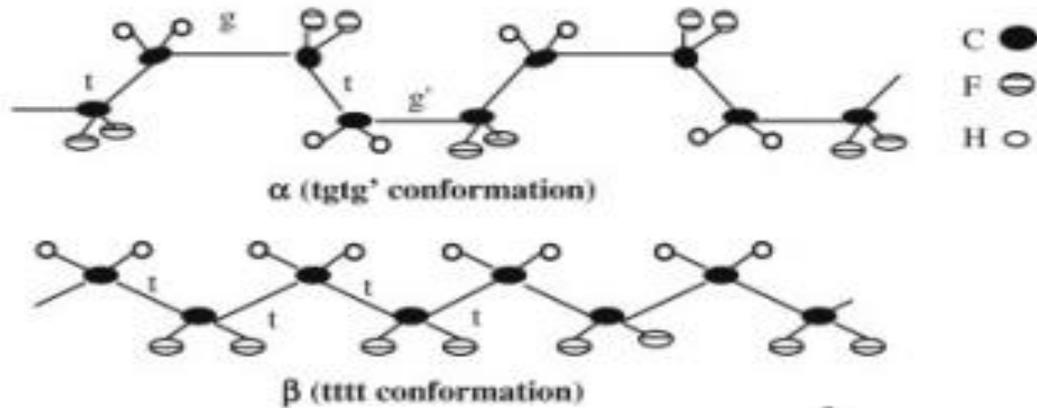


Figure III.1 : Différentes conformations du PVDF [7]

III.1.2 Préparation du poly (fluorure de vinylidène)

III.1.2.1 Synthèse du monomère et polymérisation

Le fluorure de vinylidène est un gaz incolore, inodore et non toxique, dont le point d'ébullition à pression atmosphérique est égal à $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est synthétisé de façon industrielle par déshydrochloration pyrolytique du 1-chloro-1,1-difluoroéthane [8-11] selon la réaction :



Ce précurseur, le 1-chloro-1,1-difluoroéthane, peut être préparé à partir du chlorure de vinylidène [11] :



La polymérisation se fait par voie radicalaire en milieu aqueux, en émulsion ou en suspension, sous pression élevée allant de 3 à 30 MPa. Le peroxyde de ditertiobutyle permet d'effectuer la polymérisation à 110-130 °C. La polymérisation peut également être amorcée par les percarbonates d'alcoyle entre 30 et 80 °C.

III.1.3 Propriétés du poly (fluorure de vinylidène)

III.1.3.1 Propriétés physiques

Le PVDF est un homopolymère semi cristallin qui existe sous plusieurs formes cristallines (Figure III.1.3.1). Seules les formes α et β et leurs mélanges s'observent couramment ; c'est la forme α qui est thermodynamiquement stable.

L'étude des modifications cristallines du PVDF a fait l'objet de nombreuses études. La température de transition vitreuse est de - 40 °C et, suivant la régularité de la chaîne (proportion d'enchaînement « tête-à-tête »), la température de fusion varie de 165 à 178 °C, ce qui confère au PVDF un domaine d'utilisation en continu allant de - 40 à 150 °C.

Comme sa température de décomposition thermique se situe au-delà de 300 °C, la mise en œuvre du PVDF peut se faire dans d'excellentes conditions.

Le mécanisme de dégradation thermique s'effectue par une élimination du fluorure d'hydrogène (HF), du trifluorobenzène provenant des ruptures de chaînes et de cyclisations à des températures excédant 530 °C [12,13].

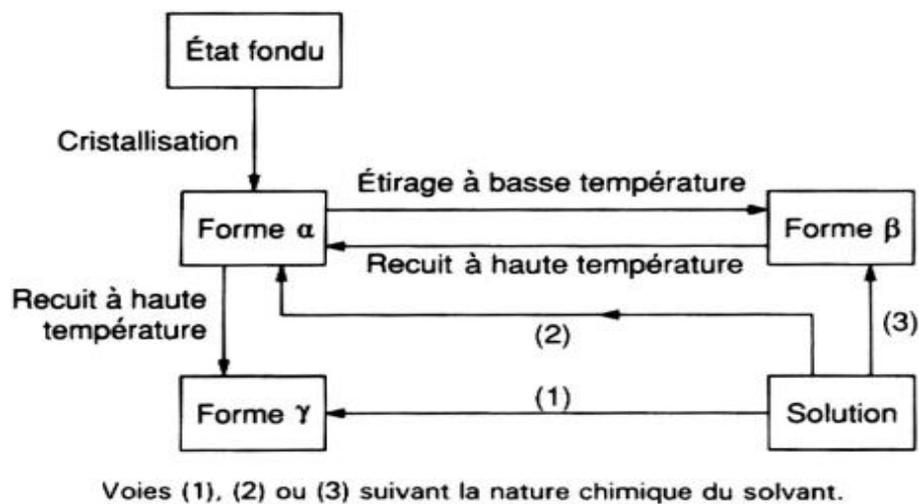


Figure III.1.3.1: Principales formes cristalline du PVDF

III.1.3.2 Propriétés chimiques

D'une façon générale, le PVDF résiste aux acides, aux sels, aux oxydants puissants ainsi qu'aux halogènes à l'exception du chlore radicalaire et du fluor.

Il n'est pas attaqué par les acides organiques, les alcools, les solvants halogénés, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et les huiles.

En revanche, il est attaqué par l'acide sulfurique concentré chaud, les amines et les alcalins chauds. Il gonfle légèrement dans certains solvants polaires comme les cétones et les esters, et peut être dissous à chaud dans les solvants polaires aprotiques comme le diméthylacétamide (DMAc) et le diméthylformamide (DMF).

En raison de son inertie chimique et de son insensibilité aux rayons UV, le PVDF présente une remarquable résistance au vieillissement et aux intempéries [12].

III.1.3.3 Propriétés diélectriques

Le PVDF est caractérisé par une permittivité relative ou constante diélectrique élevée (8,4 à 60Hz et de 6,4 à 10^6 Hz). Le facteur de dissipation diélectrique est de 0,05 à 60 Hz et de 0,02 à 10^3 Hz et augmente jusqu'à 0,3 à 10^7 Hz. Au-delà, il décroît nettement pour retomber à 0,11 aux fréquences de l'ordre de 10^9 Hz.

III.1.4 Applications du poly (fluorure de vinylidène)

Le PVDF trouve principalement ses applications dans des revêtements, câblerie et génie chimique, mais aussi dans l'industrie alimentaire [13].

Les industries de la pétrochimie, de la chimie, du nucléaire, du papier, de la pharmacie utilisent le PVDF en raison de son inertie chimique et sa résistance aux radiations ionisantes.

Sous forme de film ou utilisé dans des formulations de peintures, le PVDF est également utilisé dans les industries du bâtiment et des transports pour ses propriétés de durabilité et de protection anticorrosion.

De plus, les revêtements en PVDF sont antisalissures et antigraffitis. Grâce à sa stabilité thermique et chimique, sa bonne résistance aux chocs et à son imperméabilité, le PVDF permet de résoudre beaucoup de problèmes de

conditionnement de produits fragiles ou corrosifs. Il est utilisé, par exemple, dans la fabrication des bouteilles transportant le brome liquide [14].

III.1.4.1 Protection extérieure

Les performances du PVDF permettent d'obtenir de nouveaux revêtements caractérisés par un excellent aspect, une durabilité remarquable et une bonne résistance à la corrosion. Ces propriétés font du PVDF un matériau de choix dans la formulation de peintures destinées au bâtiment (profilés, rideaux métalliques, toitures, bardages, etc.).

De même, le PVDF peut être utilisé sous forme de films pour protéger d'autres matières plastiques contre le vieillissement à l'extérieur [12].

III.1.5 Mise en œuvre du poly (fluorure de vinylidène)

Le PVDF est un polymère thermoplastique qui peut être mis en œuvre par toutes les techniques classiques : extrusion, injection, compression.

III.1.5.1 Matériaux multicouches

Le PVDF s'utilise pour la fabrication de matériaux multicouches par co-injection ou co-extrusion. Des films co-extrudés (PVDF + polymère d'adhérence), appelés films complexes, peuvent être utilisés pour protéger des thermoplastiques ou des matières thermodurcissables.

Par co-extrusion, on peut revêtir par exemple une plaque de quelques millimètres d'un thermoplastique (tel que l'ABS, le polyéthylène, le polystyrène, le polycarbonate,...) d'un film mince (100 μm) de PVDF apportant la tenue au vieillissement, l'imperméabilité..... Entre les deux, on place un troisième polymère permettant l'adhérence.

III.1.5.2 Revêtements de surface

Par rapport aux revêtements traditionnels, le PVDF présente de nombreux avantages : excellentes résistances au vieillissement et aux intempéries, ininflammabilité, caractère hydrophobe, absence de toxicité.

Le PVDF est utilisé en mélange avec des résines acryliques dans un solvant organique, pour le pré laquage de tôles d'aluminium ou d'acier galvanisé utilisées pour le bardage de bâtiments.

Il est également possible de faire des revêtements anticorrosion à partir de poudres de PVDF appropriées, en utilisant les techniques classiques par projection électrostatique ou par trempage dans un lit fluidisé.

III.1.6. Structure du poly (fluorure de vinylidène)

III.1.6.1. Différentes phases cristallines

Les quatre phases cristallines du PVDF sont α , β , γ , δ . La phase cristalline la plus courante est la phase α ou forme II (Figure III.1.6.1), qui n'a aucune propriété électrique.

Cette phase est obtenue par cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré ou rapide. Des solutions de cristallisation xylène/acétone, de monochlorobenzène, de diméthylformamide (DMF) produisent aussi cette phase [15].

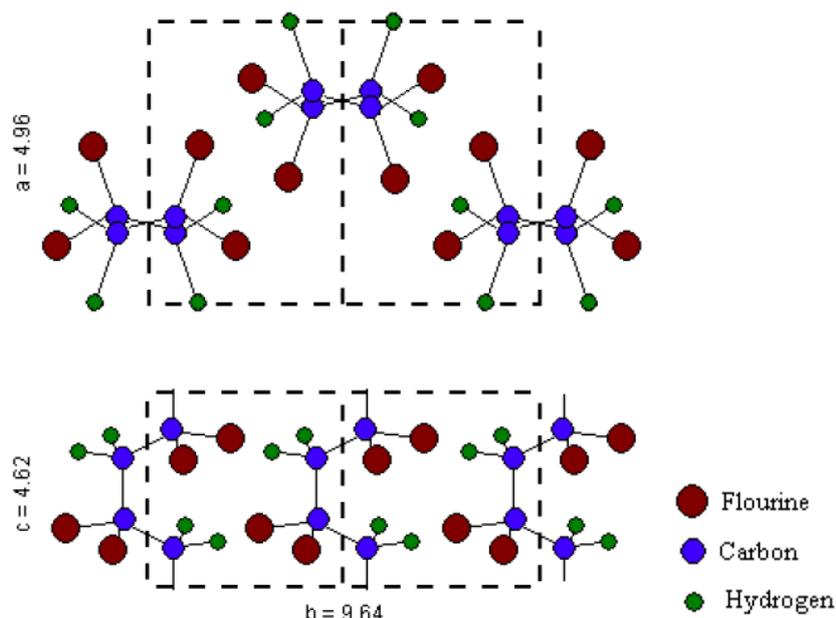


Figure III.1.6.1: Modèle moléculaire pour la phase cristalline α (forme II) du PVDF [15]

On peut atteindre un taux de cristallinité élevé grâce à une régularité de la chaîne, ainsi qu'à une taille comparable des atomes de fluor et d'hydrogène.

La deuxième phase nommée phase β (ou forme I) est plus utilisée d'un point de vue technologique car contrairement à la phase α , elle a un arrangement parallèle des chaînes, c'est à dire que la conformation est toujours trans, dans une cellule de structure cristallographique de type orthorhombique.

Cette phase est obtenue par un étirement mécanique de films de phase α ou par cristallisation du polymère fondu par un refroidissement brusque soit par chauffage lent dans une solution de DMF.

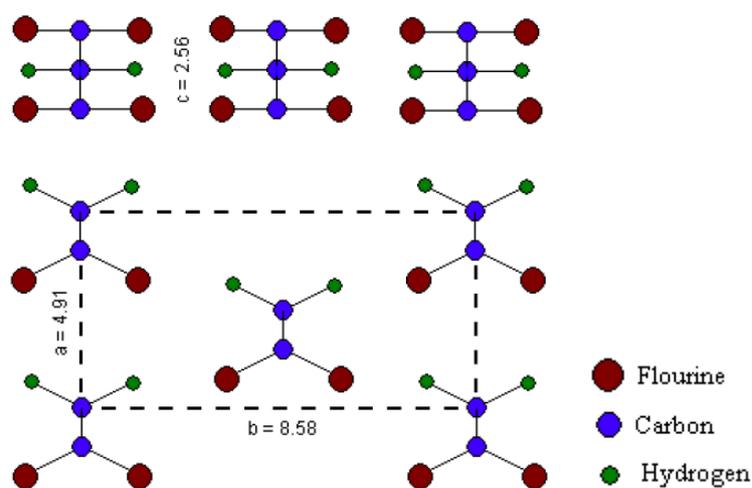


Figure III.1.6.2: Modèle moléculaire pour la phase cristalline β (forme I) du PVDF [15]

La phase γ (ou forme III) est aussi polaire et est obtenue par solvataion dans le diméthylformamide, ou dans le diméthylsulphoxyde. La cristallisation de cette phase se fait à des températures supérieures entre 150°C et 170°C.

La phase δ est la forme polaire de la phase α et peut être obtenue en appliquant un champ électrique puissant [15].

III.1.6.2. Différentes transitions

Les polymères semi-cristallins sont constitués de deux phases, amorphe et cristalline. En diminuant la température ou en augmentant la fréquence, on obtient les différentes phases cristallines α_c , α_a et β successivement. Il a été démontré que la relaxation α_c était liée aux mouvements moléculaires dans la phase cristalline. Elle serait liée à deux types de mouvements :

Le premier mouvement serait celui des chaînes à la surface du cristal et le second serait des rotations de chaînes et des «twistings» sur une petite longueur à l'intérieur du cristal. Cette relaxation, par son intensité, serait fonction à la fois de la cristallinité, mais aussi de l'épaisseur des lamelles, de la conformation de la chaîne moléculaire et de la quantité de défauts dans la région cristalline.

La relaxation α_a est attribuée aux mouvements micro-browniens de la chaîne principale amorphe. En respectant les mécanismes moléculaires observés dans le polyéthylène, la relaxation α_a serait attribuée au glissement des chaînes.

La relaxation β est liée aux mouvements locaux de la chaîne principale amorphe dans son état vitreux. Elle est causée par des mouvements microbrowniens des chaînes amorphes avec un temps de relaxation indépendant de la température [15].

III.1.6.3. Différentes observations de la structure sphérolitique

La cristallisation du PVDF à partir de l'état fondu mène à deux types de sphérolites : les premières sont larges et hautement biréfringentes, elles représentent la phase α et se forment à n'importe quelle température.

Les secondes cristallisent selon un système correspondant à la phase γ et contiennent des inclusions de la phase α .

Quand le PVDF est cristallisé à une température supérieure à 155°C, il présente une morphologie composée de sphérolites mixtes en composition (Figure III.4).

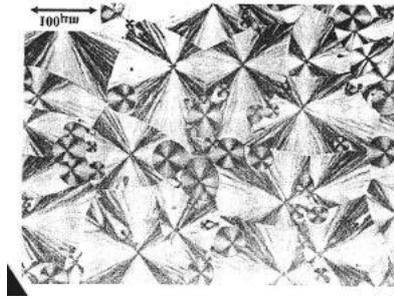


Figure III.4 : Morphologie d'un échantillon de PVDF obtenue après cristallisation pendant 24 heures à 160°C [15]

III.1.6.4. détails microscopiques du PVDF

Le PVDF se cristallise à partir de l'état fondu en structures sphérolitiques. Le volume de la fraction cristalline est d'environ 50% selon l'histoire thermique. La température de transition vitreuse de cette phase est d'environ -50 °C [11].

Les lamelles ont une épaisseur de 10-20 μm , en fonction des conditions de cristallisation. Une grande partie de la matière liquide est probablement située entre les lamelles du cristal (Figure III.5). Ce système est constitué de couches parallèles alternées de cristaux et de la matière liquide, chaque couche est de l'ordre de 10-20 μm d'épaisseur.

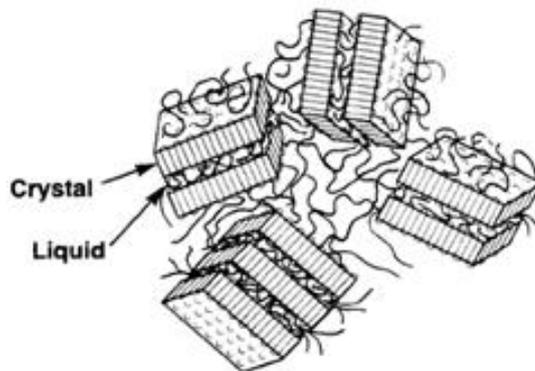


Figure III.5: schéma montrant les piles aléatoires de lamelles des cristaux liquides dans un échantillon de PVDF obtenu à partir de l'état fondu

Dans la phase cristalline, certaines conformations moléculaires régulières sont favorables pour l'empilement cristallin. Ces quatre conformations sont présentées sur la figure III.6.

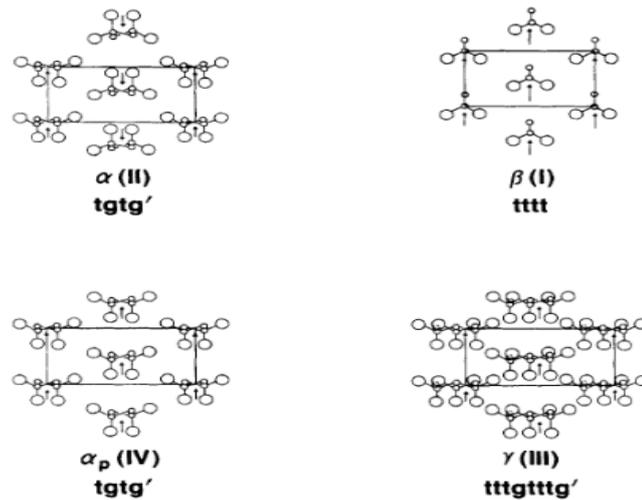


Figure III.6 : Différentes structures cristallines du PVDF : Les grands cercles représentent le fluor, les petits cercles représentent de carbone et l'hydrogène n'est pas représenté [11]

La transformation de la phase cristalline peut se faire par un étirement mécanique, température de recuit élevée ou par application d'un champ électrique.

L'alignement dipolaire se produit par rotation de segments moléculaires au sein de la phase cristalline (Figure III.7). Il est encore meilleur lorsque les segments moléculaires sont perpendiculaires par rapport au champ, c'est à dire dans le plan de polarisation du film [11].

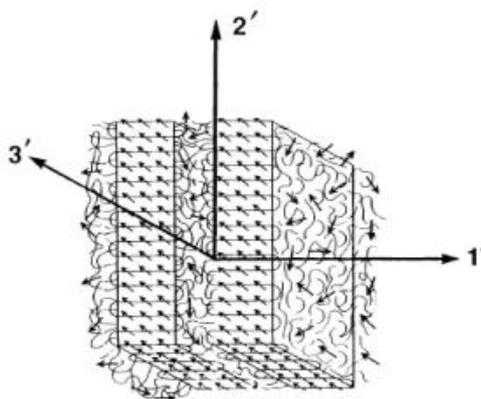


Figure III.7 : Schéma d'une pile de cristal liquide montrant la chaîne et les orientations dipolaires dans les cristaux

III.1.6.5. Travaux de recherche

Plusieurs études et travaux de recherche ont été effectués pour étudier la cristallinité du PVDF :

R.Gregorio [16] a mené une étude qui décrit l'influence de certains paramètres sur les différentes phases cristallines du PVDF. Cette étude a montré que la cristallisation du PVDF de solution à $T < 70^{\circ} \text{C}$ donne toujours exclusivement la phase β , quelle que soit le solvant utilisé, tant qu'il est un bon solvant pour le polymère. En augmentant la température, la phase α prédomine à $T > 110^{\circ} \text{C}$.

La phase γ est obtenue en cristallisant soit à partir de l'état fondu ou par solvatation à des températures proches de T_m de la phase α . Pour pouvoir différencier la phase β et γ l'analyse spectroscopique FTIR a été utilisée.

La présence des pics d'absorption à $431, 776$ et 812 cm^{-1} confirme l'obtention de la phase γ , et ceux à 445 cm^{-1} démontre l'apparition de la phase β .

V. Sencadas et al. [17] ont montré par la caractérisation infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du PVDF que la cristallisation à $T < 70^{\circ} \text{C}$ suivie par une pression à température élevée du film obtenu donne naissance à la phase cristalline β .

Les films obtenus sans pression ont présenté une structure poreuse, de bonnes propriétés mécaniques et une excellente flexibilité. Par contre ceux obtenus par étirement à partir d'un film de phase α , ont montré la présence de la phase β .

A. Salimi et A.A.Yousefi [18] ont constaté que la teneur maximale de la phase β a été obtenue à 90°C avec un taux d'étirement mécanique d'environ 4,5-5 en affectant la formation des cristaux. Ils ont conclu que les changements structuraux causés par la compression étaient probablement dus à la formation des cristaux plus denses.

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour détecter les variations de la phase β .

S. Lanceros-Méndez et al. [17] ont étudié les déformations mécaniques des films en phase cristalline β du PVDF par les caractérisations FTIR et DSC afin de mieux comprendre les changements structuraux qui surviennent au cours des procédés de transformation.

La spectroscopie FTIR a montré une réorientation des chaînes du perpendiculaire au parallèle dans la phase amorphe ainsi qu'une diminution du degré de cristallinité. D'autre part, l'épaisseur des lamelles semble rester invariable.

Références bibliographiques

- [1] A.KATOCH, Structural and dielectric investigations of nano dispersed poly (vinylidene fluoride) (PVDF) composites, Submitted in the partial fulfillment of requirement for the degree of Master of Technology in Material Science and Engineering, School of physics and materials science, Thapar University, Patiala, Punjab (2009).
- [2] M. Goerlitz, R. Minke, W. Trautvetter and G. Weisgerber, Struktur und Eigenschaften von Polyvinylfluorid (PVF) und polyvinylidenfluorid (PVF₂), *Angew. Makromol. Chem*, **29**, 137-162, (1973).
- [3] R. E. Dohany, Copolymers of vinylidene fluoride, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **17**, 532-547, (1989).
- [4] D. A. Seiler, Modern Fluoropolymers, *J. Scheirs, ed*, chap.25, Wiley, New-York, 487-505, 1997.
- [5] Eriks. PVDF: Fluorure de polyvinylidène [en ligne]. Disponible sur : <http://solutions-in-plastics.info/fr/info-produits/plastiques-de-construction/pvdf-fluorure-de-polyvinylidene/> (consulté le 28 avril 2013).
- [6] C. Tournut, Polymères fluorés, *Techniques de l'ingénieur*, A 3 390, (2004).
- [7] R. Belouadah, D. Kendil, E. Bousbiat, D. Guyomar and B. Guiffard, Electrical properties of two-dimensional thin films of the ferroelectric material Polyvinylidene Fluoride as a function of electric field. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 1746–1751, (2009).
- [8] Downing, F. B.; Benning, A. F.; McHarness, R. C., *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, US Patent, 2551573, (1951).
- [9] R. M. Mantell, W. S. Barnhart, M. W. Kellogg Co., US Patent, 2751375, (1956).

[10] Zverev, B. P.; Gol'dinov, A. L.; Panshin, Y. A.; Borovnev, L. M.; Shirokova, N. S., US Patent, 216699, (1968).

[11] Kaess, F.; Lienhard, K.; Michaud, H. Sueddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G., DE Patent, 1288085, (1969).

[12] PVDF [en ligne]. Disponible sur : <http://www.novaplest.fr/templates/jsn_dome_free/favicon.ico> (consulté le 28 avril 2013).

[13] M. Lafarge, modélisation couplée comportement endommagement et critères de ruptures dans le domaine de la transition du PVDF, Thèse de Doctorat, Ecole supérieure des Mines de Paris, France (2004).

[14] Les solvants et effets de solvant [en ligne]. Disponible sur : <<http://mon.ftp.a.moi.chez-alice.fr/Ecole/LSM3/Organique/Orga2.pdf>> (consulté le 07 juin 2013).

[15] La chimie, Recristallisation: principe et choix du solvant. [En ligne]. Disponible sur : <<http://www.lachimie.fr/organique/technique/recristallisation.php>> (consulté le 07 juin 2013).

[16] R. Gregorio, Determination of the β , α , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 3272–3279 (2006).

[17] S.L.Mendez, J. F. Mano, A. M. Costa, V.H. Schmidt, FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films, *J. macromol. sci.physics*, **40**, 517–527 (2001).

[18] A. Salimi, A.A, Yousefi, analysis method FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films, *Polymer Testing*, **22**, 699–704 (2003).

III.2. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), est issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

Les chimistes allemands **Fittig et Paul** ont découvert en 1877 le procédé de polymérisation qui transforme le méthacrylate de méthyle en polyméthacrylate de méthyle.

En 1933, le chimiste allemand **Otto Röhm** a breveté la marque Plexiglas et a lancé la première production commerciale. Simultanément, **ICI** lança le PMMA sous forme de feuilles coulées. Au cours de la Seconde Guerre mondiale, le verre acrylique a été utilisé pour les pare-brises et les tourelles pour les avions [1].

Le PMMA possède de nombreuses propriétés intéressantes telles que la dureté, la résistance à la rayure, l'isolation thermique et acoustique et la transparence.

III.2.1. Préparation du polyméthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle (MAM) se polymérise par une polymérisation radicalaire en chaîne (Figure III.2.1) ou par une polymérisation anionique.

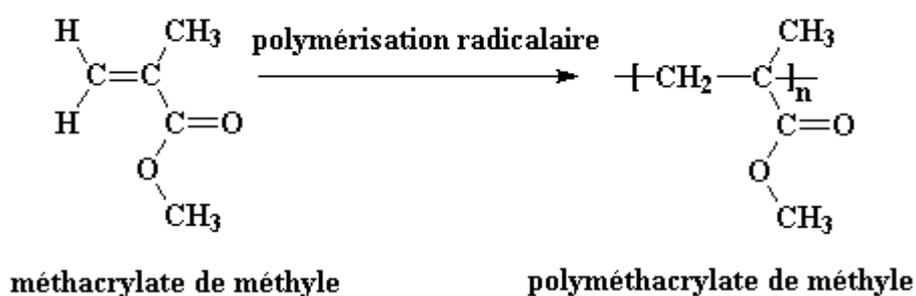


Figure III.2.1 : Polymérisation radicalaire du MAM [2]

La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre ; en effet, dans ce type de réaction, il n'y a pas d'étapes de terminaison, la chaîne en propagation continue à consommer des monomères jusqu'à épuisement de ces derniers.

III.2.2. Propriétés physiques

Le PMMA est connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable (92 % de transmission lumineuse) dans le visible 380 à 780 nm.

Son indice de réfraction est de 1,491 (pour $\lambda = 587,6$ nm hélium) ce qui en fait un matériau très utilisé dans le domaine optique. La température de ramollissement du PMMA est de 130 à 140 °C [2].

Le PMMA est hygroscopique et dans des conditions extrêmes, l'eau absorbée agira comme un plastifiant et modifiera les propriétés du matériau.

III.2.3. Propriétés mécaniques

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 - 135 °C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement.

Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant [3].

III.2.4. Dégradation du PMMA

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible [4]. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation [5].

Une décharge qui se produit à la surface du polymère constitue un facteur de vieillissement [6] dont les processus physico-chimiques ne sont pas encore bien connus [7,8]. Le PMMA est sujet à une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MAM dans un intervalle de températures de 423 à 773K [9].

Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation [10].

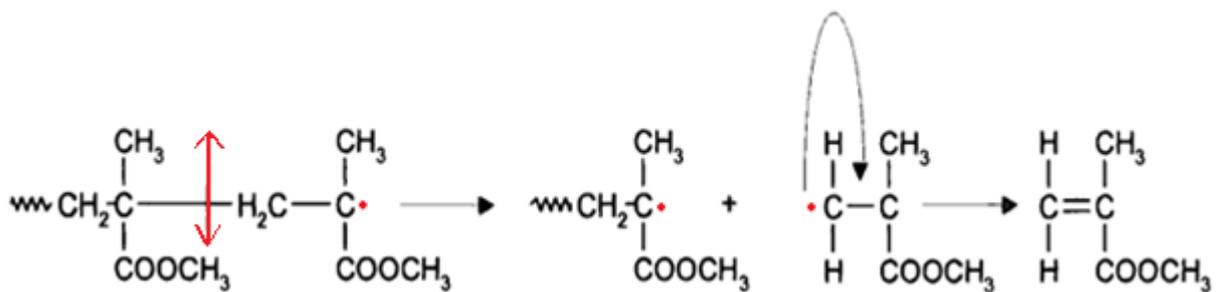


Figure III.2.4: Dépolymérisation du PMMA en monomères [9]

La rupture d'une liaison C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire (Figure III.2.4) [11].

III.2.6. Travaux de recherche

Pope et al. [12] ont synthétisé des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ constitués d'une matrice qui est un gel de silice poreux élaboré par voie sol-gel; ce dernier présente l'avantage d'être transparent et stable après imprégnation dans une solution de méthacrylate de méthyle (MMA) qui est ensuite polymérisé au sein de la matrice minérale.

Klein et al. [13] ont également élaboré de nombreux matériaux hybrides transparents de ce type dans le cadre d'applications optiques. Ces nanocomposites PMMA-SiO₂ présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles du PMMA.

L'imprégnation de PMMA augmente le module d'élasticité et induit une dureté trois à cinq fois plus élevée. Seule la température de transition vitreuse du PMMA au sein du nanocomposite est inférieure à celle du polymère de base.

Selon **Pope et al.** [14], ce phénomène serait induit par un faible taux de conversion car la polymérisation est effectuée en milieu confiné.

Cependant, un manque de données subsiste quant à l'efficacité de la réaction de polymérisation.

Dans le but d'accroître les propriétés mécaniques du PMMA, **Novak et al.** [15] ont évoqué la possibilité de le polymériser (par un processus radicalaire initié thermiquement) au sein de la composante inorganique, elle-même en formation (par hydrolyse-condensation d'un alcoxyde de titane).

Dans le but d'obtenir des matériaux hybrides de classe II, un monomère méthacrylate possédant des groupements trialkoxysilanes est également introduit dans le mélange réactionnel.

La composante inorganique du matériau hybride est par conséquent une matrice sol-gel mixte SiO₂-TiO₂. La résistance en traction du PMMA a alors augmenté d'environ 40% (3 MPa pour le PMMA et 5 MPa pour le nanocomposite).

Landry et al. [16,17] ont depolymérisé in situ un alcoxyde de silicium (le TEOS) au sein de différents polymères commerciaux vitreux (poly (méthacrylate de méthyle) - PMMA, poly (acétate de vinyle) - PVAc...) en introduisant directement l'alcoxyde silicium et l'eau acidifiée dans la solution de polymère.

Ainsi un renfort vitreux est aisément introduit au sein d'une matrice organique ; la silice transmet au polymère des caractéristiques plus élevées en termes de dureté, résistance à la compression, résistance chimique face aux solvants. Le choix d'un milieu acide ou basique détermine en effet la taille et la dispersion des particules de silice formées [18].

Références bibliographiques

- [1] F.Pardos. polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [en ligne]. Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/>> (consulté le 6 avril 2013).
- [2] Polyméthacrylate de méthyle [en ligne]. Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/>> (consulté le 2 avril 2013).
- [3] J.P.Trotignon, J.Verdu et A.Dobraczynski, matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation. Paris : Nathan, Afnor, 71-74,1996.
- [4] R. Hackam, Outdoor HV Composite Polymer Insulators, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **6**, N°5, 557-585, (1999).
- [5] R. Bartnikas, Corona Measurement and Interpretation, *Engineering Dielectrics* ASTM Press, Philadelphia, 1979.
- [6] A.J. Philips, D.J. Childs , H.M. Schneider, Water drop corona effects on full-scale 50kV non-ceramic insulators, *IEEE Transactions on Power Delivery*, **14**, 258-265, (1999).
- [7] G. Zhang, W. Zhao, Y. Sun and Z. Yan, Surface discharge phenomena of silicon in atmospheric air, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003.
- [8] M.A. Handala and O. Lamrous, Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge, *European Transactions on Electrical Power*, 494-505, (2008).
- [9] S.L.Madorsky, Thermal Degradation of Organic Polymers, *John Wiley, Interscience*, New York, (1964).

- [10] N. Grassie, Chemistry of High Polymer Degradation Processes, *Butterworth*, **15**, 355, (1956).
- [11] N. Grassie, I.C.Mcneill and N.R. Samson, *Polym. Deg. Stab.*, **1**, 17-35, (1979).
- [12] E. J. A. Pope, M. Asami, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **4**, 1018, (1989).
- [13] A. Abramoff, L. C. Klein, PMMA-impregnated silica gels: Synthesis and characterization, **241**, 1328, (1990).
- [14] B. Abramoff, L. C. Klein, in L. L. Hench, J. K. West, Chemical processing of advanced materials, *John Wiley and Sons, Inc.*, New-York, 815, (1992).
- [15] B. M. Novak, Hybrid nanocomposite materials between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.*, **5**, 422-433, (1993).
- [16] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, Use of organic copolymers as morphology and dynamic mechanical-properties, *Polymer*, **33**, 1486, (1992).
- [17] C. J. T. Landry, K. C. Bradley, J. A. Wesson, J. L. Lippert, Chemical nature of the interactions, *Polymer*, **33**, 1496, (1992).
- [18] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing, San Diego, (1990).

III.3. Les mélanges polymériques

L'idée d'obtenir d'excellentes propriétés par la méthode de mélangeage des polymères revient à **Thomas Hancock** qui a utilisé le caoutchouc naturel et le gutta percha pour obtenir un mélange appliqué à "water proofing cloth" en 1846.

En 1942, le mélange PVC/NBR (acrylonitrile) Rubber était le premier thermoplastique commercialisé. Dans la même année le terme "alliage" fut utilisé pour la première fois par Dow chemical.co sur le thermoplastique "Stirallay-22" (precursor of interpenetrating polymer network, IPN) du polystyrène et polybutadiène.

Le développement des mélanges s'est ensuite étendu pour d'autres polymères, citant ainsi les mélanges PP/EPDM en 1969, PET/PBT en 1976, ABS/PC en 1977 et ABS/PSO en 1980. En 1982, Dupont a utilisé le polyamide amorphe modifié comme additif des polyoléfines pour réduire la perméabilité. Les mélanges PP/PA ont été développés plus tard.

III.3.1. Compatibilisation d'un mélange de polymères

Les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Les mélanges de polymères non miscibles sont beaucoup plus fréquents ; ils se caractérisent par une structure multiphasique [1] au sein de laquelle de brutales variations de composition sont observées aux interfaces.

III.3.2. 1. Les différentes méthodes de compatibilisation

La compatibilisation des polymères peut être réalisée par :

a) Addition d'un agent compatibilisant

C'est la méthode la plus utilisée. Cet agent peut être un homopolymère ou un copolymère greffé.

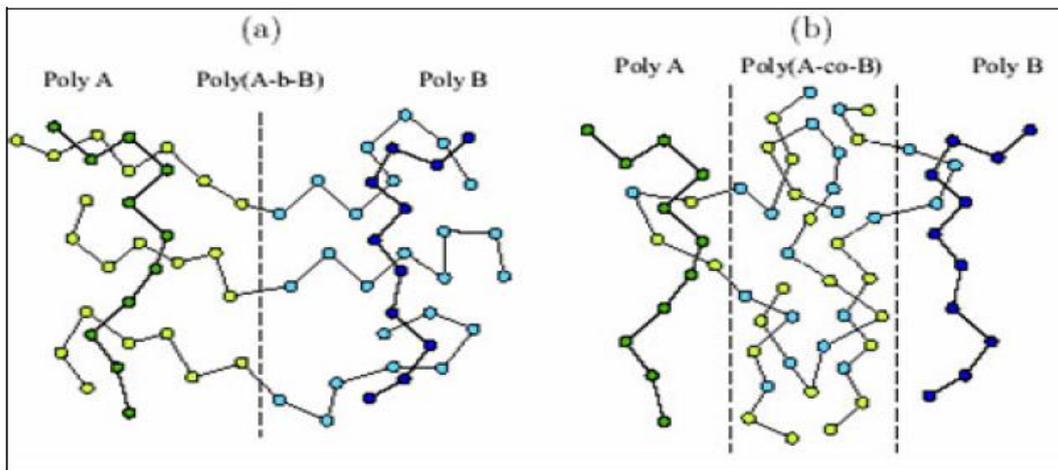


Figure III.3.1 : Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique [2]

b) Réticulation (ou vulcanisation) des composants du mélange

Elle peut se faire par irradiation (polyéthylène basse densité/ polypropylène) ou par réticulation chimique [3].

c) Modification des polymères

La compatibilisation par incorporation des groupes ioniques dans les polymères a été étudié par Heisenberg et al. ; L'incorporation d'environ 5 moles % de groupes HSO_3^- dans le polystyrène et la copolymérisation d'environ 5 moles % de pyridine de vinyle avec l'acrylate d'éthyle et le mélange de ces deux polymères a donné un mélange compatible (PAB).

d) Technologie IPN

La technologie IPN (interpenetrating polymer network) s'est rapidement développée dans la technologie des mélanges de polymères. Le principe est de synthétiser et / ou réticuler au moins un des deux polymères dans la présence immédiate de l'autre.

III.3.2. 2. Effet du compatibilisant sur le comportement interfacial

Le compatibilisant diminue le diamètre moyen des particules de la phase dispersée à une certaine limite. **Chen et White** [4] ont étudié la tension interfaciale et la morphologie de différents mélanges de polymères en utilisant différents agents compatibilisants. Ils ont conclu que la tension interfaciale diminue lorsque le compatibilisant est ajouté.

Faris [5] a étudié l'évolution de la phase dispersée en fonction de la concentration du compatibilisant. Il trouva une valeur critique de la concentration du compatibilisant à partir de laquelle la dimension de la particule resta constante. La tension interfaciale (T) en fonction de la concentration du compatibilisant est illustrée dans la figure III.3.1. Une diminution de la tension interfaciale (T) suivie par une stabilisation [5].

III.3.3. Mélanges PVDF / PMMA

Le PVDF, en raison de sa très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement et aux produits chimiques, est utilisé pour protéger des objets ou des matériaux. De plus il est apprécié pour son aspect brillant et sa résistance aux graffitis.

Il est néanmoins très cher et présente une très faible adhésion envers de nombreux matériaux. Il est donc parfois mélangé avec du PMMA, auquel il est miscible, dans le but d'abaisser son coût, ou d'améliorer les propriétés d'adhésion. Une telle miscibilité est due aux interactions pouvant se créer entre l'oxygène des groupements carbonyles du PMMA et l'hydrogène du PVDF [5, 6].

L'utilisation du mélange de ces deux polymères est largement répandue dans les peintures, où le PMMA sert de dispersant et de liant entre les charges [7].

Comme le PMMA et le PVDF ne co-cristallisent pas, le PMMA se positionne sélectivement dans la phase amorphe du PVDF. Pour les mélanges comportant plus de 50 % en masse de PVDF, la structure cristalline du PVDF se maintient.

Toutefois, la fraction de phase cristalline dans le matériau final diminue lorsque la teneur en PMMA dans le mélange augmente.

Les mélanges PVDF / PMMA sont caractérisés par deux phases amorphes :

La première se trouve dans le voisinage immédiat des domaines cristallins, composée

exclusivement de PVDF, sa température de transition vitreuse T_g est donc celle du PVDF.

La seconde se trouve entre les zones amorphes de PVDF pur précédemment citées, elle est un mélange des deux polymères.

De par l'absence de PMMA dans les cristaux, la concentration de PMMA dans la phase amorphe est beaucoup plus élevée que la quantité introduite dans le mélange.

III.3.4. Travaux de recherche

Plusieurs travaux de recherches sur les mélanges PVDF/PMMA ont été menés sur des mélanges préparés par solvataion et les mesures diélectriques ont été employées pour étudier le comportement et la structure de la phase du système polymérique [8].

Les auteurs avaient conclu qu'au-delà de la composition maximale 50/50, le mélange est miscible avec l'augmentation de la teneur en PVDF. Les cinétiques de miscibilité et de cristallisation ont aussi été étudiées dans le cas de mélanges PVDF/PMMA [9].

Les chercheurs ont trouvé qu'avec l'augmentation de la teneur en PMMA, le taux de cristallisation du PVDF chutait d'où l'augmentation de la température de transition vitreuse du système [10].

Les films du mélange PVDF/PMMA préparé par extrusion ainsi que les variations des cinétiques de cristallisation ont été observés en utilisant un microscope optique [11]. Il a été trouvé que la diffusion de la chaîne de PVDF de la phase fondue vers ses sphérolites est réduite. Par conséquent, la croissance du taux de sphérolites était limitée en présence de molécules de PMMA.

L'effet de tacticité du PMMA a aussi été étudié [12] et il a été trouvé que les interactions du PVDF avec les segments de PMMA isotactiques sont plus fortes que celles avec le PMMA syndiotactique.

La présence de charges et de pigments et leurs effets dans la nucléation des cristaux de PVDF dans son mélange avec le PMMA sont étudiés, et il a été trouvé que la nature chimique de la charge avait un impact important sur cette propriété [13].

Les propriétés thermiques et mécaniques du mélange PVDF/PMMA ont été étudiées par **Jarry et al.** [14]. Ils ont conclu que les cristaux du PVDF étaient formés dans la matrice de PMMA.

Lozec et al. [15] ont reporté qu'avec l'augmentation de la teneur en PVDF, le système devient hétérogène et le film résultant devient opaque. L'interdiffusion entre le PVDF et le PMMA a été étudiée et il a été trouvé qu'à cause des différences dans la raideur des chaînes, la diffusion du PMMA syndiotactique au sein de la matrice de PVDF était plus rapide que celle du PMMA isotactique et atactique.

La mise en solution des mélanges de PVDF/PMMA avait montré que l'ajout d'une petite quantité de PMMA favorise la cristallisation du PVDF et augmente l'épaisseur de ses lamelles [16]. Le mélange PVDF /PMMA a été préparé par solvataion dans le THF [17].

Il a été conclu que l'augmentation de la teneur en PMMA dans le mélange polymérique diminue l'intensité du pic (FTIR) à 877 cm^{-1} qui correspond à la phase cristalline beta.

Références Bibliographiques

- [1] A. Colbeaux, Compatibilisation de mélanges polypropylène/polyéthylène par extrusion réactive, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2001).
- [2] S. Zitouni, Etude de la cinétique de cristallisation des mélanges composites (polypropylène/polyamide 6 renforcé de fibres de verre (PA6 RFV), Mémoire de Magister, ENITA, (2000).
- [3] B. Lotz, Structure cristalline des polymères de la maille aux cristaux surorientés : Structures des polymères et méthodes d'études, Publication du GFP, **8**, 423-435, Strasbourg (1990).
- [4] T. Tang, B. Huang, Interfacial behaviour of compatibilisers in polymer blends, *Polymer*, **35**, N° 2, 281-285, (1994).
- [5] J. S.Noland, N. N.-C. Hsu, R. Saxon, J.Schmitt, M. *Advances in Chemistry*, **99**, 15, (1971).
- [6] T.Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909-915, (1975).
- [7] S.Schneider , X.Drujon , J. C. Wittman, B.Lotz, *Polymer*, **42**, 8799-8806, (2001).
- [8] T.J. Moon, H.G. Yeo, J.C. Hyun, Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) -poly(methyl methacrylate) blends, *Polymer, Korea*, **12**, 347-354, (1988).
- [9] K.J. Kim, Y.J. Cho, Y.H. Kim, Miscibility and crystallization kinetics of PVDF/PMMA blends, *Polymer,Korea*, **18**, 502-511, (1994).
- [10] H .Sasaki, P.K. Bala, H .Yoshida, E .Ito, Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics, *Polymer*, **36**, 4805-4810, (1995).
- [11] P. Kalvianakis, B.J. Jungnickel, Crystallizationinduced composition inhomogeneities in PVDF/PMMA blends, *J Polym Sci Pol Phys*, **36**, 2923-2930, (1998).

- [12] E .Benedetti, S .Catanorchi, A .D'Alessio, P .Vergamini, F .Ciardelli, M .Pracella, FTIR microspectroscopy and DSC analysis of blends of poly(vinylidene fluoride) with isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate), *Polym Int*, **45**, 373-382, (1998).
- [13] I .Pillin, S .Pimbert, G .Levesque, Influence of additives on the crystallization kinetics of semicrystalline polymers. II: selective polymeradditive interaction in poly(vinylidene difluoride)-poly(methylmethacrylate) blends, *Polym Eng Sci*, **42**, 2193-2201, (2002).
- [14] J .Jarray, F .Ben Cheikh Larbi, F .Vanhulle, A .Dubault, J.L. Halary, Thermal and mechanical behavior of amorphous and semi-crystalline poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends, *Macromol Symp*, **198**, 103-116, (2003).
- [15] G .Lorec, C .Baley, O .Sire, Y .Grohens, Characterization of interdiffusion between PVDF and stereoregular PMMA by using ATR-FTIR spectroscopy, *Macromol Symp*, **222**, 265-271, (2005).
- [16] W .Ma, J .Zhang, X .Wang, S .Wang, Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/ poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions, *Appl Sur Sci*, **253**, 8377-8388, (2007).
- [17] I.S. Elashmawi, N.A .Hakeem, Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF, *Polym Eng Sci*, **48**, 895-901, (2008).

CHAPITRE IV
Méthodologie expérimentale

CHAPITRE IV : Méthodologie expérimentale

Ce chapitre a pour objectif la présentation :

- des composants de base ou les polymères qui ont été utilisés ainsi que les critères de choix ;
- de la technique de préparation et de mise en œuvre des mélanges polymériques et des nanocomposites polymères/Magnite ;
- des techniques de caractérisation physico-chimique et de l'analyse structurale et morphologique des polymères et des nanocomposites ainsi que les conditions expérimentales.

IV.1. Matériaux utilisés

IV.1.1. Choix des matrices

Les polymères utilisés comme matrices dans la préparation des nanocomposites sont le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Le choix de l'argile s'oriente vers la classe des smectites et plus particulièrement de la Maghnite. Les feuillets plus grands augmentent le facteur de forme et améliorent les propriétés mécaniques.

Le renforcement de ces thermoplastiques par des charges (l'argile activée dans notre étude) pour élaborer des nanocomposites, est une approche efficace pour améliorer leurs propriétés structurales, thermiques et mécaniques.

IV.1.1.1.Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF)

Le poly (fluorure de vinylidène), de type Hylar 5000, est un thermoplastique semicristallin sous forme de poudre blanche, offert par Ausimont (Italie) dont les caractéristiques sont données dans le Tableau IV.1.1.1.

Tableau IV.1.1.1.Caractéristiques du poly (fluorure de vinylidène) utilisé [3]

Propriété	Aspect	Fournisseur	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Température de fusion (°C)	Absorption d'eau (%)	Pureté (%)
Valeur	Poudre blanche	Ausimont	1.76	166	0.04	99.5

IV.1.1.2.Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)

Le Poly (méthacrylate de méthyle) de type vedril_{spa} (groupe Montedison, en Italie), est un polymère amorphe, sous forme de granulés transparents dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau IV.1.1.2.

Tableau IV.1.1.2. Caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle utilisé [3]

Propriété	Aspect	Fournisseur	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Température de ramolissement (°C)	Absorption d'eau (%)	Indice de réfraction
Valeur	granulés	Montedison	1.19	105	0.2	1.49

IV.1.2. Maghnite

La composition chimique de l'argile utilisée est donnée dans le tableau suivant :

Tableau IV.1.2. Composition chimique de la Maghnite [1]

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Perte enfeu
%	69.39	14.67	1.16	1.07	0.30	0.50	0.79	0.16	11

IV.1.2.1.Purification de l'argile

Les argiles naturelles contiennent, de par leur formation, des impuretés qu'il est nécessaire d'éliminer. Parmi elles, se trouvent de la silice libre, du quartz, de la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont du fer.

Diverses étapes existent dans la purification des argiles naturelles :

- Le premier point consiste à effectuer des lavages successifs pour éliminer les traces de grès. L'argile gonfle dans de l'eau, en faible concentration tandis que les impuretés se déposent. La suspension recueillie, a été centrifugée.

Ce cycle sédimentation, centrifugation est répété plusieurs fois. En outre, une technique de séparation magnétique peut éliminer les traces de certaines particules (Fer, titane...).

La Montmorillonite, contient un certain nombre de phases minérales secondaires comme les carbonates, les oxydes de fer... Pour cette raison, elle a été purifiée par des lavages successifs, afin d'en extraire la fraction argileuse.

Le protocole de purification utilisé est comme suit

Après broyage et tamisage, l'argile a été mise en solution à une concentration de 10 % sous agitation pendant 24 heures à température ambiante afin d'éliminer les grosses particules (quartz, micas...).

Après plusieurs lavages, une séparation de phases par centrifugation était nécessaire pour récupérer la fraction argileuse. Enfin la masse récupérée a été séchée en étuve à 90°C, broyée puis tamisée finement pour être prête à l'emploi.

IV.1.2.2.Activation de l'argile

La méthode d'activation de l'argile a été inspirée de celle décrite dans le brevet de Bouhelal [2].

Le protocole utilisé est le suivant

Une fois l'acétone ajoutée au système d'activation (peroxyde et accélérateur) et l'argile purifiée, le mélange a été mis en agitation pendant 24 heures à température ambiante.

Il est à noter que :

- le volume de l'acétone est trois fois le volume de la matière sèche (argile + système d'activation).
- la quantité du peroxyde représente le un quart de celle de l'accélérateur.
- les agents réactifs représentent le un dixième (1/10) de la teneur de l'argile purifiée.

Le mélange obtenu est constitué de deux phases : la phase solide contenant l'argile activée et la phase liquide contenant l'acétone et quelques impuretés. Enfin l'argile récupérée a été étuvée à 90°C pour être prête à l'emploi.

IV.1.3. Peroxyde de di cumyle (DCP)

Le peroxyde de di cumyle est un agent oxydant puissant. Cet agent de vulcanisation est commercialisé sous forme de poudre blanche, sa formule brute est $C_{18}H_{22}O_2$, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le benzène et l'éther de pétrole. Ses caractéristiques sont reprises dans le tableau IV.1.3.

Tableau IV.1.3. Caractéristiques du peroxyde de di cumyle [2]

Propriété	Température de fusion (°C)	Densité relative	Température de décomposition(°C)	Pureté (%)	Fournisseur
Valeur	41-42	1.082	120-125	98	ACROSS (Belgique)

IV.1.4. Disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTD)

Le disulfure de tétraméthyle thiurame est un accélérateur de l'activation du soufre. Il est sous forme de cristaux incolores, sa formule brute est $C_6H_{12}N_2S_4$, sa solubilité dans l'eau est de 16.5 mg.l⁻¹. Ses caractéristiques sont reprises dans le tableau suivant :

Tableau IV.1.4. Caractéristiques du disulfure de tétraméthyle thiurame [2]

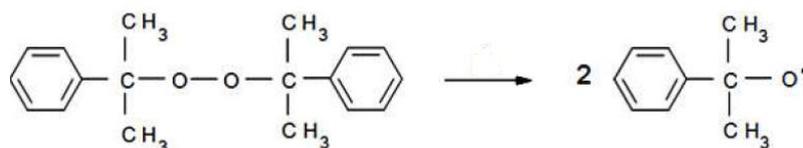
Propriété	Température de fusion (°C)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Température de décomposition (°C)	Fournisseur
Valeur	155-156	1.3	270	Rhône-Poulenc (France)

IV.1.5. Le mécanisme suggéré

L'utilisation du peroxyde est un processus très complexe et peu contrôlable car sa décomposition exothermique est rapide et explosive.

Ainsi, le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

Suite à la décomposition du Peroxyde de di cumyle (DCP) à 120°C ;



L'exfoliation se produit par dégagement de fortes chaleurs explosives suite à la décomposition du peroxyde qui provoque l'augmentation de la distance interfoliaire et permet la pénétration des chaînes polymériques entre les feuillets.

IV.2. Préparation des mélanges PVDF/PMMA (solvation)

Les mélanges PVDF/PMMA ont été préparés par solvation dans différents solvants choisis selon des paramètres pris en considération dans une étude préalable [3].

Chaque polymère a été dissous dans l'un des solvants à part pour préparer la solution mère à une concentration de 1% en poids.

Les solvants utilisés sont : le DMF, le THF et leur mélange (50/50).

La solution mère du PVDF a été préparée en dissolvant le polymère dans le solvant avec une agitation intense et un chauffage à 35°C pendant 10 min, par contre la dissolution totale du PMMA nécessite une température de 70-80°C pendant 25-45mns.

Les films obtenus ont été étuvés à 70 °C pendant 24 heures. Les différentes formulations PVDF/PMMA préparées en solution dans les différents solvants sont référenciées et décrites dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Différentes formulations PVDF/PMMA préparées par solvataion

Références	Echantillons (PVDF/PMMA)
A	100/0 dans DMF/THF
B	90/10 dans DMF/THF
C	80/20 dans DMF/THF
D	70/30 dans DMF/THF
E	60/40 dans DMF/THF
F	50/50 dans DMF/THF
G	0/100 dans DMF/THF
1	100/0 dans DMF
2	50/50 dans DMF
3	0/100 dans DMF
α	100/0 dans THF
β	50/50 dans THF
γ	0/100 dans THF

IV.3. Préparation des nanocomposites

IV.3.1. Mise en œuvre par voie fondue

La réalisation des nanocomposites contenant des feuillets de la Montmorillonite fonctionnalisée dispersés dans la matrice polymérique a été effectuée en utilisant un mélangeur interne (plastographe) de marque BRABENDER.

La température de transformation était de 200°C pour les mélanges à base de PVDF et à une température de 230°C pour les mélanges à base de PMMA, la vitesse de rotation des rotors est de 45 rpm et le temps choisi était de 5 minutes.

Les formulations des nanocomposites ainsi obtenues sont nommées n PVDF et nPMMA, où n signifie nanocomposite.

Différentes compositions à savoir 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50 du mélange n (PVDF/PMMA) ont été réalisées à 230 °C avec une vitesse de rotation de 45 rpm pendant 5 min.

Les différentes formulations n PVDF et n (PVDF/PMMA) réalisées au cours de la deuxième partie de cette étude ont été préparées par voie fondue. Elles sont référencées et décrites dans le tableau IV.3.1.

Tableau IV.3.1 : Différentes compositions des nanocomposites utilisés

Nanocomposites	Compositions					
	nPVDF 2.5	nPVDF 5	nPVDF 7.5	nPVDF 10		
n(PVDF/PMMA)	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50

IV.4. Techniques expérimentales

IV.4.1. Analyse de la structure chimique

IV.4.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) permet d'identifier et de quantifier l'apparition et la disparition des groupements fonctionnels à partir des modes de vibration des atomes et des molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type «Perkin Elmer 1000 » avec une résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4400 à 450 cm^{-1} avec une moyenne de 200 scans pour chaque spectre.

IV.4.1.2. Analyse par la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X (XPS)

Les films obtenus ont été analysés par la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X pour déterminer leur composition chimique. Le spectromètre de marque Scienta –ESCA 200 est équipé avec une source monochromatique $\text{AlK}\alpha$ ($1486,6\text{eV}$) X-ray. Les spectres généraux ont été enregistrés avec un pas d'énergie ΔE de 1 eV et un temps d'acquisition de 1s par pas, pour déterminer les fenêtres d'énergie de chaque élément présent.

IV.4.1.3. Mesure des angles de contact et détermination de l'énergie de surface

Pour calculer l'énergie superficielle à partir de l'angle de mouillage, nous avons

utilisé le modèle d'**Owens-Wendt**. Ce modèle décompose les contributions au travail d'adhésion W_{SL} entre le solide et le liquide en deux types d'interaction : les interactions dispersives et les interactions polaires. La relation d'*Owens-Wendt* qui permet d'avoir accès à l'énergie superficielle du solide est la suivante :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_S^p} \dots\dots\dots(I.5)$$

où W_{SL} est le travail d'adhésion entre le liquide et le solide et $\gamma_L^d, \gamma_S^d, \gamma_L^p, \gamma_S^p$ sont respectivement les composantes dispersive et polaire de l'énergie superficielle du liquide et solide.

Le dispositif utilisé pour la mesure des angles de contact est un instrument Gibertini TSD modèle CAHN 322.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux liquides, l'eau et le diiodométhane, pour lesquels les valeurs γ_L^d et γ_L^p sont connues (tableau IV.4.1.3).

Tableau IV.4.1.3. Paramètres de tension superficielle des deux liquides de référence retenus [6].

<i>Liquide de référence</i>	$\gamma_L^t (mJ/m^2)$	$\gamma_L^p (mJ/m^2)$	$\gamma_L^d (mJ/m^2)$
<i>Eau</i>	72,8	21,7	51,1
<i>diiodométhane</i>	50,8	49,5	1,3

IV.4.2. Caractérisation morphologique

IV.4.2.1. Microscopie électronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de caractériser la micro dispersion de la Montmorillonite au sein des mélanges.

Les échantillons sont observés grâce à un microscope JEOL JSM-7001 F. Le champ électrique utilisé est supérieur à 10^9 v/m et la tension d'accélération utile est de 0.1 à 30 kV.

IV.4.2.2. Microscopie optique

Les observations par microscope optique ont été réalisées en utilisant un microscope AXIOSCOP 40 équipé d'une caméra numérique KAPPA utilisant un capteur CCD.

IV.4.2.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

De nombreuses définitions peuvent rendre compte de la rugosité. Celle que nous utilisons dans ce travail de thèse est la rugosité moyenne Rms (nm) définie par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point et elle est mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'images AFM.

Les images AFM ont été enregistrées en mode contact avec un microscope Asylum Research-Model MFP-3D, avec température et pression ambiantes. Une fréquence de résonance de 1 Hz et une échelle de 50 μm ont été employés.

IV.4.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

Dans cette étude, les analyses par XRD ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Seifert avec une source de radiation monochromateur Cu-K α_1 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 0.1542$ nm) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 40 kV et un courant d'intensité 35 mA.

IV.4.2.5. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

L'appareil de diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS) est composé d'une source de rayons X de longueur d'onde de $\lambda = 0.1371$ nm. Les spectres ont été acquis dans l'intervalle des vecteurs d'onde compris entre 1856.98 nm⁻¹ et 1823.34 nm⁻¹. Les films utilisés avaient une épaisseur de 1 mm.

IV.4.3. Analyse thermique

IV.4.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures ont été réalisées en utilisant un appareil Perkin-Elmer DSC-7 à l'unité de la physique macromoléculaire (Institut de la structure de la matière, Madrid, Espagne)

sur une gamme de température allant de 40 à 200 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux constant d'azote (0.1l/min). Tous les essais dans cette étude ont été réalisés sur des échantillons de masse comprise entre 5 et 10 mg.

IV.4.3.2. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps, sous une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique est utilisée pour la caractérisation de la décomposition et la stabilité thermique des matériaux.

Les mesures ont été réalisées en utilisant un appareil de type PerkinElmer (TGA4000) sous atmosphère de N₂ et sur un balayage de température allant de 30°C à 880 °C avec une vitesse de chauffe 20°C/min.

IV.4.3.3. Indice de fluidité

L'indice de fluidité ou le "Melt Flow Index " (MFI) est un test qui permet de déterminer l'indice de fluidité des échantillons dans des conditions définies de température et de pression. Le principe consiste à mesurer la masse de la matière thermoplastique traversant une filière de 2,09 mm de diamètre et 8 mm de longueur, sous l'action d'une pression exercée par une force appliquée. L'essai a été réalisé à une température de 230°C sous une charge de 7 kg selon la norme ASTM D1238 pour les mélanges préparés à l'état fondu.

L'indice de fluidité à chaud en masse (IF) est obtenu en gramme par 10mn selon la formule suivante :

$$\mathbf{IF=600.m/t} \dots\dots\dots(I.8)$$

avec :

m : masse moyenne des extrudats, en grammes.

t : intervalle de temps, en secondes, entre les deux coupes de l'extrudat.

IV.4.3.4. Analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA)

L'appareil utilisé est de marque NEZSCH (référence DMA 242C). Les fréquences

d'oscillation choisies sont : 1, 5, 10 et 20 Hz. La plage de température étudiée s'étend de -100 à 150 °C.

IV.4.4. Propriétés mécaniques

IV.4.4.1. Essai de traction

Le test de traction a été effectué pour évaluer les propriétés de traction des différentes compositions nanocomposites, afin de déterminer l'influence de l'addition de l'argile sur les propriétés en traction de la matrice vierge. Le module de Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont été évalués en fonction de la fraction massique de l'argile dans toutes les séries de nanocomposites.

Les essais de traction ont été effectués à température ambiante sur une machine d'essai universelle (ZwickRoell) assistée par microordinateur.

Les éprouvettes sont maintenues durant l'essai par des mors pneumatiques prévenant tout glissement de l'éprouvette durant la traction. La vitesse de déformation initiale a été fixée à 5 mm/min.

IV.4.4.2. Essai de résilience

Cet essai a été élaboré pour caractériser la fragilisation du matériau sous l'action d'un choc en mesurant la résistance d'un matériau à la rupture brutale. Il est fréquemment dénommé essai de résilience CHARPY.

C'est un essai de résistance au choc, qui consiste à mesurer l'énergie nécessaire pour briser une éprouvette préalablement entaillée. L'entaille est en V (angle de 45° et de profondeur 2mm).

L'essai consiste à imposer un choc au niveau de l'entaille, l'éprouvette étant maintenue par deux appuis sur la face opposée. On utilise pour cela un mouton-pendule de Charpy.

IV.4.4.3. Essai de microdureté

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 .

C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées [8, 9].

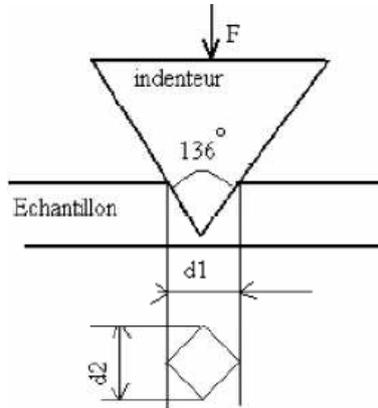


Figure IV.4.3.: Principe de la dureté Vickers

La dureté Vickers HV est définie comme étant la charge appliquée par rapport à la surface de l’empreinte [10] :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \dots\dots\dots (I.9)$$

avec :

HV = Dureté Vickers.

F = Force appliquée [N].

d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm].

g = Accélération terrestre. [m s⁻²] (9.80665).

Références Bibliographiques

- [1] A. Rahmouni, A. Harrane and M. Belbachir, Structure and Physicochemical Properties of Polyaniline Synthesized in Presence of Maghnite clay Catalyst layered (Algerian Montmorillonite), *Research Journal of Material Sciences*, **1**, 1-6, (2013).
- [2] S.Bouhelal.High impact clay-polymer blend formed by reversible cross-linking in presence of peroxide.U.S.Pat. **7**, 550, 526, (2009).
- [3] N. Hadji et Z. Meghaichi, mémoire des études universitaires appliquées(D.E.U.A), Université Ferhat Abbas, Sétif-1 (2005).
- [4] H. Altenbach and V. Eremeyev, On the shell theory on the nanoscale with surface stresses, *International Journal of Engineering Science, Elsevier*, **49**, 1294-1301, (2011).
- [5] H.Yasuda, T.Hsu, Plasma polymerization investigated by comparison of hydrocarbons and perfluorocarbons. *Surface Science* **76**, 232-241, (1978).
- [6] V. Kumar, J. Pulpytel, G. Giudetti, H. Rauscher, F.Rossi, F. Arefi-Khonsari, Amphiphilic copolymer coatings via plasma polymerisation process: switching and antibiofouling characteristics. *Plasma Processes and Polymers*, **8**, 373-385, (2011).
- [7] M. Poncot, Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, (2009).
- [8] P. KEMPE, Nanoindentation et microrayage en environnement contrôlé Colloque, SF2M Section-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers, 16 et 17 mars 2005.
- [9] A. Bolshakov, G.M. Pharr, Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, *Journal of materials research*, **13**, 1049, (1998).
- [10] Y .Cheng, Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Applied physics letters*, **73**, 614, (1998).

CHAPITRE V
Résultats et Discussion

CHAPITRE V : Résultats et Discussion

V.1. Mélange PVDF/PMMA

V.1.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 650 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase cristalline α phase du PVDF sont celles à 762,796 et 975 cm^{-1} pour le PVDF préparé par solvataion dans le THF, le DMF et le mélange THF/DMF 50/50 (voir Figure V.1.1.1).

Par contre la bande d'absorption caractéristique de la phase cristalline β phase du PVDF est observée à 840 cm^{-1} pour le PVDF préparé par solvataion dans le DMF; et dans le mélange THF/DMF 50/50 mais elle disparaît dans le cas du THF (Figure V.1.1.2).

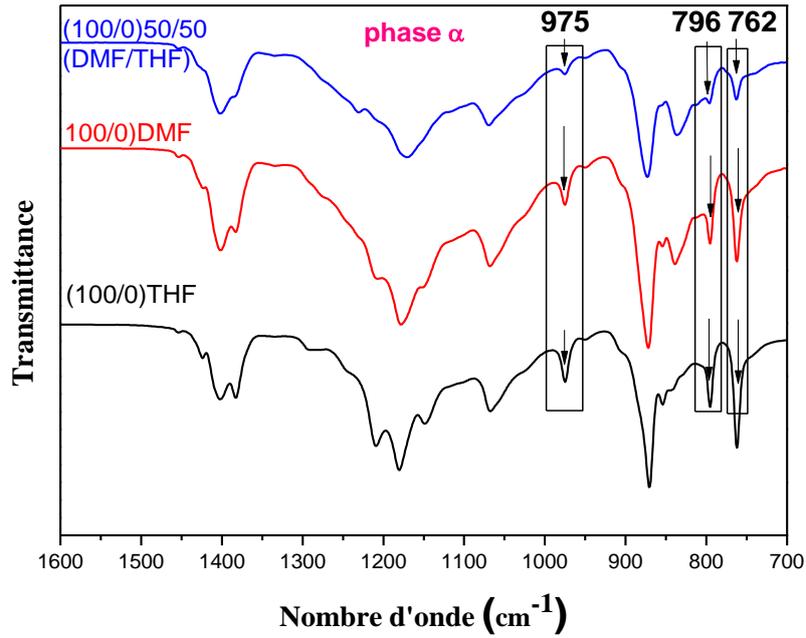


Figure V.1.1.1 : Spectre FTIR de la phase cristalline α du PVDF préparé par solvatisation dans le THF, DMF et dans le mélange DMF/THF (50/50)

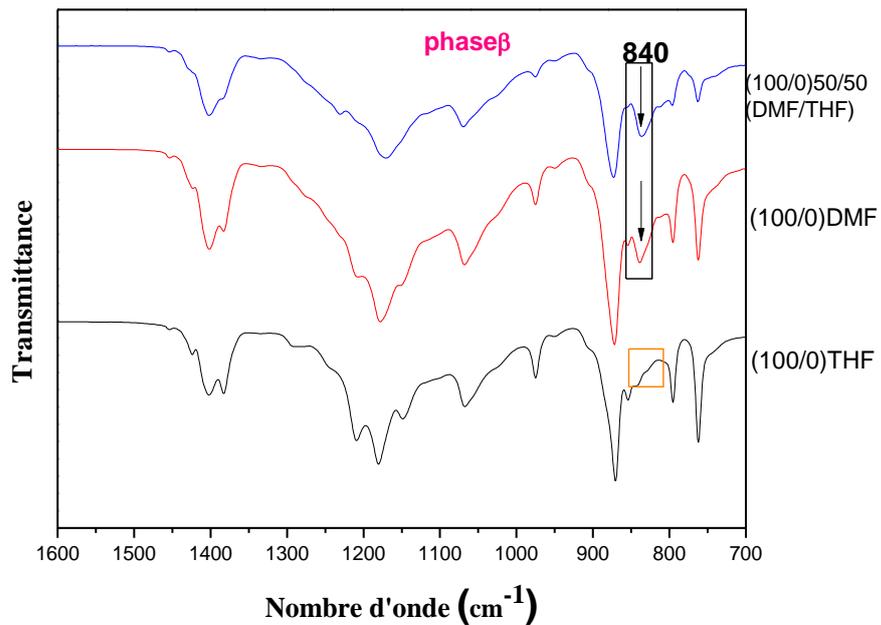


Figure V.1.1.2 : Spectre FTIR de la phase cristalline β du PVDF préparé par solvatisation dans le THF, DMF et dans le mélange DMF/THF (50/50)

Les bandes de vibration symétriques et asymétriques à 1385 cm^{-1} et 1478 cm^{-1} respectivement sont attribuées au groupement méthyle CH_3 .

Pour le PMMA, préparé par solvataion dans le THF, DMF ou dans le mélange THF/DMF (50/50), les bandes caractéristiques à $1150\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$, 1451 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation d'élongation des groupements, C-O-C, O- CH_3 et C=O [1,2].

Les bandes d'absorption aux alentours de 2992 cm^{-1} et 2949 cm^{-1} correspondent aux groupements asymétriques d'élongation C-H dans le CH_3 et le CH_2 respectivement.

Les bandes à 912 cm^{-1} et 840 cm^{-1} sont attribués à la rotation plane (rocking) du CH_2 et le pic à 749 est du à la vibration plane et hors plan du groupement C=O [3].

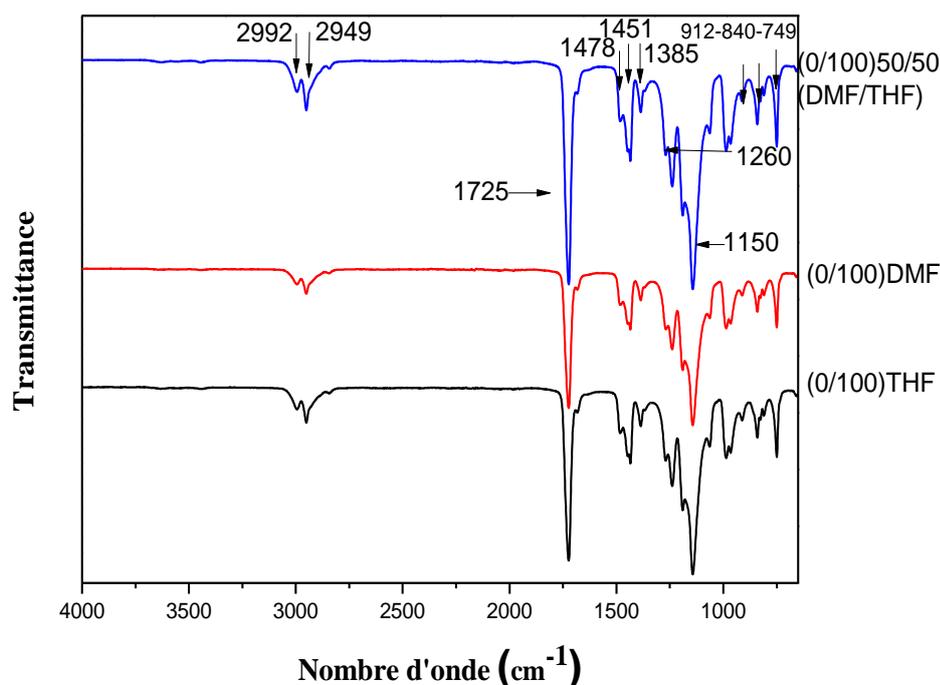


Figure V.1.1.3 : Spectre FTIR du PMMA préparé par solvataion dans le THF, DMF et dans le mélange DMF/THF (50/50)

On voit, clairement, que la fréquence d'élongation à 1725 cm^{-1} , qui correspond au groupement C=O du PMMA, est décalée à 1728 et 1729 cm^{-1} dans le mélange PVDF/PMMA. Ce décalage est dû aux interactions spécifiques entre le groupement carbonyle du PMMA et le groupement CH_2 du PVDF. Ceci est en accord avec les travaux de **Colemann et Painter** [4] qui ont été effectués sur le mélange binaire PMMA/PVDF.

Discussion

R.Gregorio, Jr. [5] a mentionné que la phase α résulte de la cristallisation à l'état fondu à une température quelconque.

Pour les films préparés par solvataion, cette phase prédomine si l'évaporation du solvant se produit entre 70 et $110\text{ }^\circ\text{C}$.

La phase α peut se transformer en β en effectuant un étirement des films soit axial ou bi-axial à des températures entre 70 et 90°C .

La phase γ peut être obtenue par solvataion ou par voie fondue si la cristallisation s'effectue à des températures proches de la température de fusion (T_m) de la phase.

R.Gregorio, Jr. [6] a mené une étude qui décrit l'influence de certains paramètres sur les différentes phases cristallines du PVDF.

Cette étude a montré que la cristallisation du PVDF en solution à $T < 70\text{ }^\circ\text{C}$ donne toujours exclusivement la phase β , quel que soit le solvant utilisé, tant qu'il est un bon solvant pour le polymère. En augmentant la température à $T > 110\text{ }^\circ\text{C}$, la phase α prédomine.

La phase γ est obtenue en cristallisant soit à partir de l'état fondu ou par solvataion à des températures proches de T_m de la phase α . Pour pouvoir différencier entre les phases β et γ l'analyse spectroscopique FTIR a été utilisée.

La présence des pics d'absorption à 431 , 776 et 812 cm^{-1} confirme l'obtention de la phase γ , et ceux à 445 cm^{-1} démontrent l'apparition de la phase β .

V.1.1.1. Etude de l'effet du solvant sur la solubilité des polymères

Selon une étude préalable [7], les résultats des tests effectués pour évaluer la solubilité du PVDF, PMMA et leurs mélanges sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.1.1.: Température et temps de dissolution du PVDF et du PMMA dans le THF, le DMF et le mélange DMF/THF (50/50)

Solvant	Polymère	Température de dissolution (°C)	Temps de dissolution (min)
DMF	PVDF	35	10
DMF	PMMA	80	25
THF	PVDF	35	10
THF	PMMA	70	45
DMF/THF (50/50)	PVDF	35	10
DMF/THF (50/50)	PMMA	55	15

Le DMF ($\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$) est un bon solvant pour le PVDF et le PMMA. Il possède un caractère acido-basique dû à la présence de la fonction amine (basique) et le groupement carbonyle amidique (acide). Ces deux fonctions agissent ensemble pour le PVDF et le PMMA.

Le THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) possède un caractère basique donc il est plus puissant sur le PVDF à cause du caractère acide de ce dernier.

D'après les résultats du tableau précédent, on remarque une nette amélioration de la solubilité du PMMA dans le mélange DMF/THF (50/50).

Il est à noter que le PMMA possède un caractère basique dû au groupement acrylate.

V.1.1.2. Etude de l'effet du temps, de la température de dissolution et de l'évaporation du solvant sur la cristallinité du PVDF

Pour mieux comprendre l'effet des conditions de dissolution et d'évaporation du solvant sur la cristallinité du PVDF, nous avons préparé trois différentes solutions.

Les solutions mères du PVDF ont été préparées par solvataion de 1 % du polymère dans le DMF avec une agitation intense et un chauffage jusqu'à la dissolution complète du matériau.

La première solution a été préparée sous agitation à reflux pendant 2 heures à une température de 40°C ; la deuxième pendant 2 heures à 70°C ; et la troisième pendant 6 heures à 90°C.

Les solutions ainsi obtenues ont été étuvées à 50°C pendant 72 heures pour l'évaporation totale du solvant.

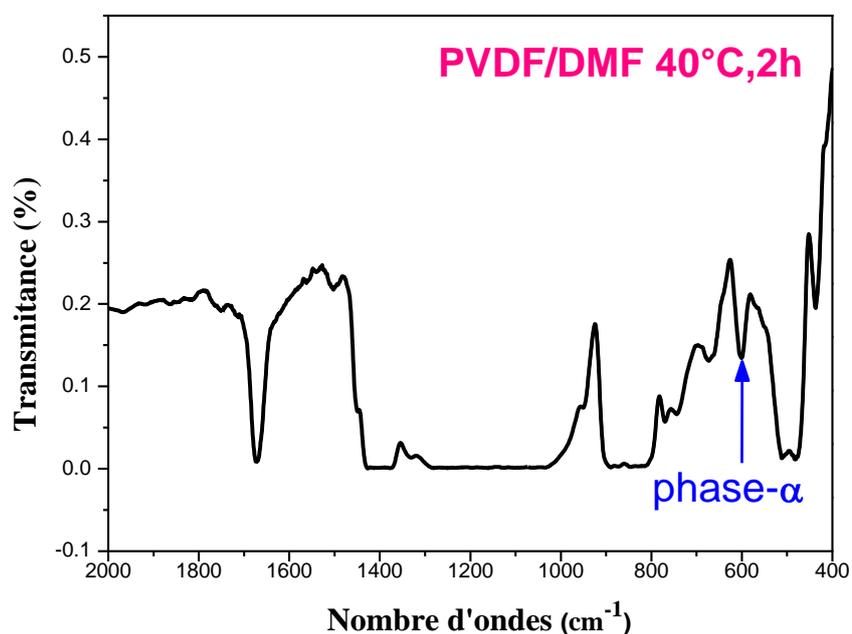


Figure V.1.1.4 : Spectre FTIR de la 1^{ère} solution du PVDF (40°C, 2h)

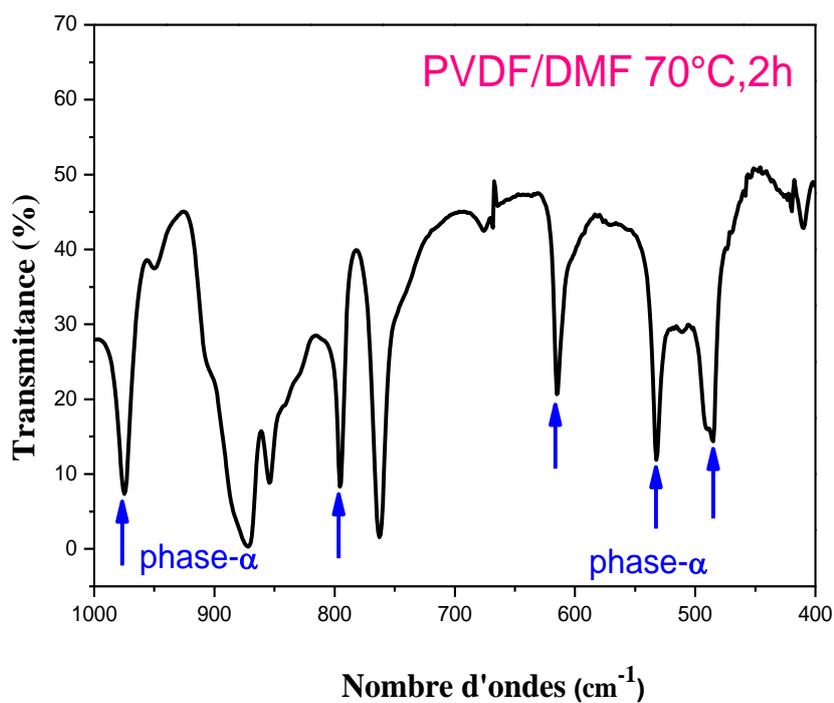


Figure V.1.1.5 : Spectre FTIR de la 2^{ème} solution du PVDF (70°C, 2h)

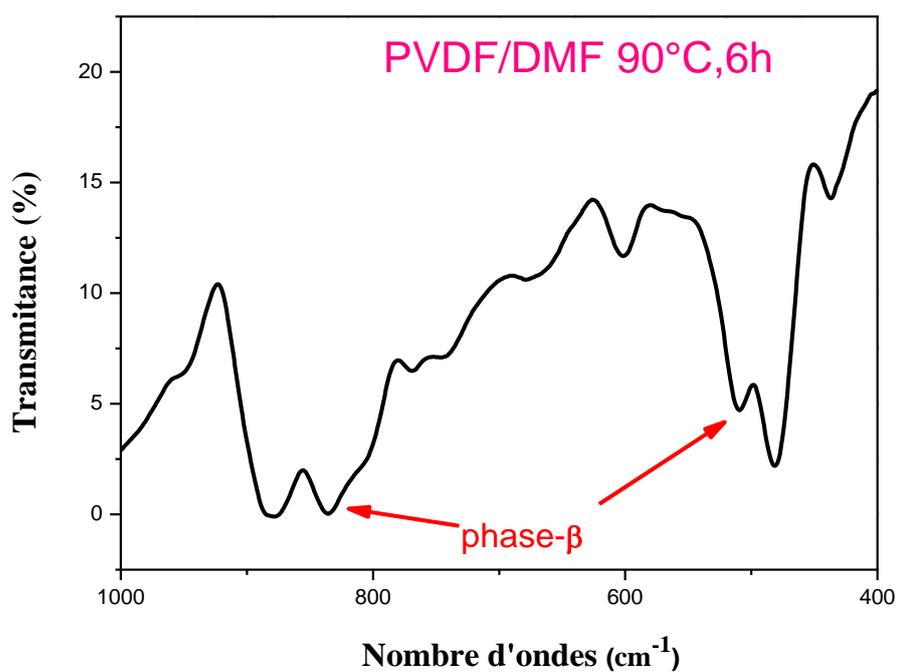


Figure V.1.1.6 : Spectre FTIR de la 3^{ème} solution du PVDF (90°C, 6h)

- A partir du spectre du film de la 1^{ère} solution (40°C, 2h), il a été constaté l'apparition d'un pic à 614 cm⁻¹ caractéristique de la phase cristalline α du PVDF [5] ainsi que de larges bandes correspondant aux deux formes cristallines α et β mélangées et confondues (Figure V.1.1.4). Ceci peut être dû à la dissolution incomplète du PVDF dans le DMF qui dépend du temps et de la température.

- Pour la 2^{ème} solution (70°C, 2h), différents pics caractéristiques de la phase cristalline α du PVDF [5] ont été détectés à 487, 533, 614, 796 et 976 cm⁻¹(Figure V.1.1.5).

- Concernant la 3^{ème} solution (90°C, 6h), deux pics caractéristiques de la phase cristalline β du PVDF [6] ont été observés à 510 et 841 cm⁻¹(Figure V.1.1.6). Ceci est attribué à la dissolution totale du PVDF dans le DMF du moment que le temps était largement suffisant (6h) et la température était convenable pour avoir une dissolution complète du polymère.

La température et le temps d'étuvage (50°C, 72h) ont également favorisé la formation de la phase cristalline β .

Un étuvage long à une basse température permet aux chaînes de s'arranger et aux atomes du fluor et d'hydrogène de s'aligner séparément de part et d'autre par rapport à la chaîne principale. Le solvant s'évapore lentement et complètement.

V.1.2. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

L'XPS permet l'analyse de l'extrême surface des matériaux (~5 nm). Les spectres XPS du mélange PVDF/PMMA présentent les raies caractéristiques des atomes de fluor, de carbone, de silicium et d'oxygène. La raie F caractéristique des groupements CF_2 est localisée à 686 eV [11].

Le spectre de la surface PVDF montre deux pics caractéristiques voisins à 291 eV (due au CF_2) et à 286 eV (due au CH_2) [11]. Les valeurs de ces groupements (CH_2 et CF_2) restent constantes.

Le pic à 532.5 eV est attribué aux espèces oxygénées adsorbées à la surface du matériau et le pic à 289eV est attribué au groupement $-\text{COOR}$ du PMMA [8,9].

La proportion du pic de contamination Si est importante (2-17%), elle peut provenir de l'étape de mise en forme du polymère par l'utilisation de la graisse inerte sur les boîtes pétri.

L'oxygène peut provenir d'une impureté dans le gaz utilisé ou en dehors la chambre à essai [10]. Quant au silicium, il provient d'une contamination par la graisse utilisée en évitant que les films collent aux boîtes pétri.

Les spectres (α , 1 et A) du PVDF préparé respectivement par solvatisation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF sont représentés dans les figures suivantes:

avec:

Le pic **C** présente l'excitation des électrons de la couche 1s du carbone.

Le pic **F** présente l'excitation des électrons de la couche 1s du fluor.

Le pic **O** présente l'excitation des électrons de la couche 1s de l'oxygène.

Il est à noter que **H** n'est pas détecté par XPS car il ne possède pas d'électron de cœur.

Tableau V.1.2.1: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F, C et O des compositions (α , 1 et A) du PVDF préparés, respectivement, par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Elément Composition	F (%)	C (%)	O (%)
α	17.7	60.6	13.1
1	33.5	56.0	5.4
A	17.1	53.2	15.0

La spectroscopie XPS est une analyse élémentaire et chimique des différents éléments présents à la surface du matériau étudié.

La valeur la plus élevée de la concentration atomique en C (60.65 %) est celle du PVDF dissous dans le THF. Ceci est dû au caractère basique de ce dernier qui lui permet d'attirer des protons H^+ lors de la dissolution.

Le bombardement par un faisceau de rayon X donne lieu, dans le cas du PVDF, à la formation minoritaire de l'acide fluorhydrique (HF) et du CO_2 . Du moment que l'hydrogène (ne possède pas d'électron de cœur), n'est pas détecté par XPS, c'est la concentration en carbone qui l'emporte.

D'autre part, le caractère basique du DMF est affaibli par l'effet inducteur donneur du groupement méthyle et l'effet inducteur attracteur de l'oxygène en comparaison avec celui du THF. C'est la raison pour laquelle la concentration en C a diminué (56.04 %). Ainsi un antagonisme est remarqué dans le mélange DMF/THF avec une concentration de 53.17 % en C.

Il est à noter qu'un effet inverse est observé pour les valeurs des concentrations en F (13.18 % pour le THF, 33.51 % pour le DMF et 17.14 % pour le mélange DMF/THF).

Les spectres (γ , 3 et G) du PMMA préparé respectivement par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF sont représentés dans le tableau V.1.2.2.

Tableau V.1.2.2: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels C et O des compositions (γ , 3 et G) du PMMA préparés, respectivement, par solvation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Elément Composition	C (%)	O (%)
γ	69.9	26.4
3	62.1	26.5
G	63.5	26.6

Etant donné le caractère basique du THF, il possède un pouvoir puissant sur le PMMA (like dissolves like).

Les spectres des compositions (A, B, C, D, E, F et G) du mélange PVDF/PMMA préparés par solvation dans le mélange DMF/THF sont représentés respectivement dans le tableaux V.1.2.3.

Tableau V.1.2.3: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F, C et O des compositions (A, B, C, D, E, F et G) du mélange PVDF/PMMA préparés, respectivement, par solvation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Elément Composition	F (%)	C (%)	O (%)
A	17.1	53.1	15.0
B	34.0	59.0	4.6
C	28.8	61.7	7.1
D	16.1	59.3	14.0
E	-	-	-
F	37.5	58.0	3.3
G	-	63.5	26.6

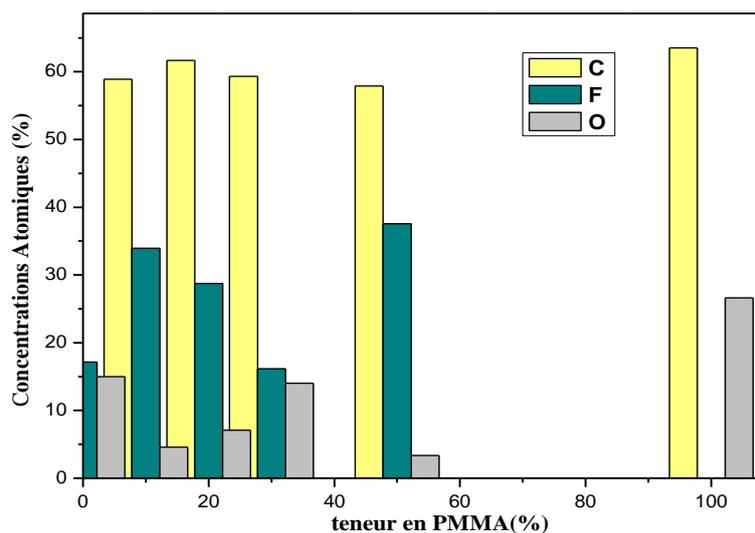


Figure V.1.2. : Variation de la concentration atomique des différentes compositions en fonction de la teneur en PMMA

Les compositions (β , 2 et F) du mélange PVDF/PMMA préparé respectivement par solvation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF sont représentées dans le tableau V.1.2.4.

Tableau V.1.2.4: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F, C et O des compositions (β , 2 et F) du mélange PVDF/PMMA préparés, respectivement, par solvation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Elément Composition	F (%)	C (%)	O (%)
β	17.8	61.9	13.0
2	22.8	56.3	4.3
F	35.5	58.0	3.3

V.1.3. Angle de contact

V.1.3. 1.Mesures de l'angle de contact

Généralement, les mesures de l'angle de contact en utilisant l'eau est la méthode la plus fiable pour évaluer l'hydrophilicité, l'hydrophobicité et la mouillabilité des surfaces des matériaux, notamment les polymères.

L'électronégativité élevée du fluor est responsable des valeurs élevées de l'angle de contact du PVDF et l'incorporation du PMMA a un effet sur les angles de contact des liquides utilisés.

L'énergie totale de la surface solide (γ_s) diminue avec la teneur en PMMA ce qui signifie que la mouillabilité est moindre en comparaison avec celle du PVDF.

V.1.3. 1.1.Mélange DMF/THF

La variation de l'angle de contact en fonction de la composition du blend pour le mélange DMF/THF est montrée sur la figure V.1.3.1.1.

En ce qui concerne l'eau, il est bien clair que les valeurs de l'angle de contact de différentes compositions du blend sont inférieures à celle du PVDF.

La valeur élevée de l'angle de contact du PVDF est justifiée par son caractère hydrophobe et l'incorporation du PMMA diminue l'angle de contact. Cela signifie que le caractère hydrophile est assuré par le PMMA.

L'angle de contact de la surface du film du PVDF est de 88.91° (eau). Ceci est en accord avec la forte hydrophobicité du PVDF vis à vis de l'eau ; mais pour le MI, elle est de 42.66° .

La même observation est pour le MI à l'exception de la composition 90/10 qui présente une valeur supérieure à celle du PVDF.

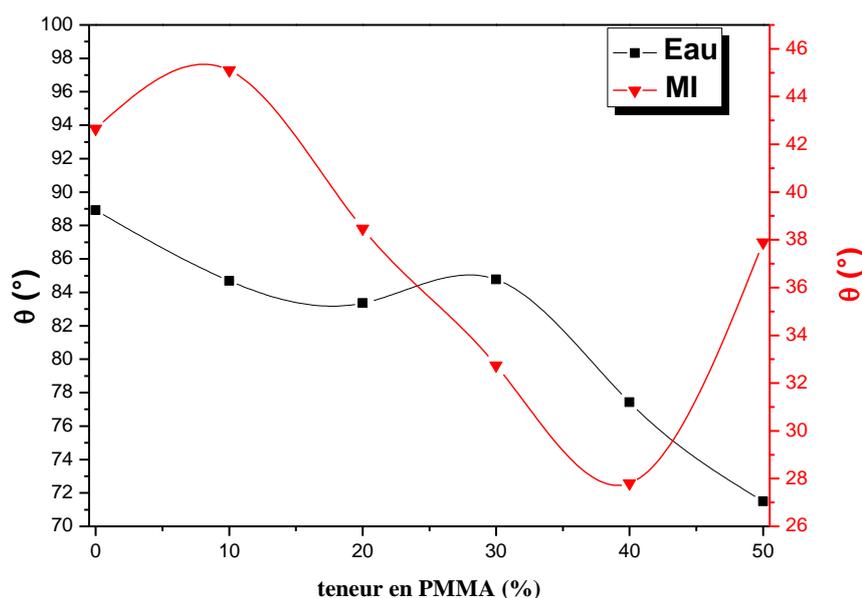


Figure V.1.3.1.1: Variation de l'angle de contact θ de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA

a) Eau (H₂O) :

Tableau V.1.3.1.1: Les valeurs de θ , γ_s^d , γ_s^p , γ_s et W_a pour l'eau des différentes compositions préparées dans le mélange DMF/THF (50/50)

Matériau PVDF/PMMA	Angle de contact (°) eau	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	W_a
100/0	88.91	48.95	21.26	70.21	131.19
90/10	84.68	34.6	2.94	37.54	79.4
80/20	83.36	38.05	2.8	40.85	81.5
70/30	84.78	41.4	1.84	43.24	79.46
60/40	77.43	42.16	3.68	45.84	88.02
50/50	71.5	36.22	7.68	43.9	95.8

Concernant le blend PVDF/PMMA dans le mélange DMF/THF, la valeur de l'angle de contact de l'eau diminue avec l'augmentation de la teneur en PMMA ; avec un optimum à 70/30 (PVDF/PMMA).

Pour les composantes dispersive (γ_s^d), polaire (γ_s^p) et le travail d'adhésion (W_a), les valeurs diminuent avec l'augmentation de la teneur en PMMA avec un optimum à

60/40 (PVDF/PMMA) (tableau V.1.3.1.1). La diminution de l'angle de contact et la composante dispersive justifie le gain en hydrophobicité.

b) Iodure de méthane (MI) :

Tableau V.1.3.1.2: Les valeurs de θ , γ_s^d , γ_s^p , γ_s et W_a pour l'iodure de méthane des différentes compositions préparées dans le mélange DMF/THF (50/50)

Matériau PVDF/PMMA	Angle de contact (°) MI	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	W_a
100/0	42.66	48.95	21.26	70.21	111.44
90/10	45.10	34.6	2.94	37.54	87.12
80/20	38.48	38.05	2.8	40.85	91
70/30	32.75	41.4	1.84	43.24	93.74
60/40	27.80	42.16	3.68	45.84	96.26
50/50	37.90	36.22	7.68	43.9	92.22

Concernant le blend PVDF/PMMA dans le mélange DMF/THF, la valeur de l'angle de contact de l'Iodure de Méthylène diminue avec l'augmentation de la teneur en PMMA ; avec un optimum à 90/10(PVDF/PMMA).

Pour les composantes dispersive (γ_s^d), polaire (γ_s^p) et le travail d'adhésion (W_a), les valeurs sont nettement inférieures à celle du PVDF (Tableau V.1.3. 1.2).

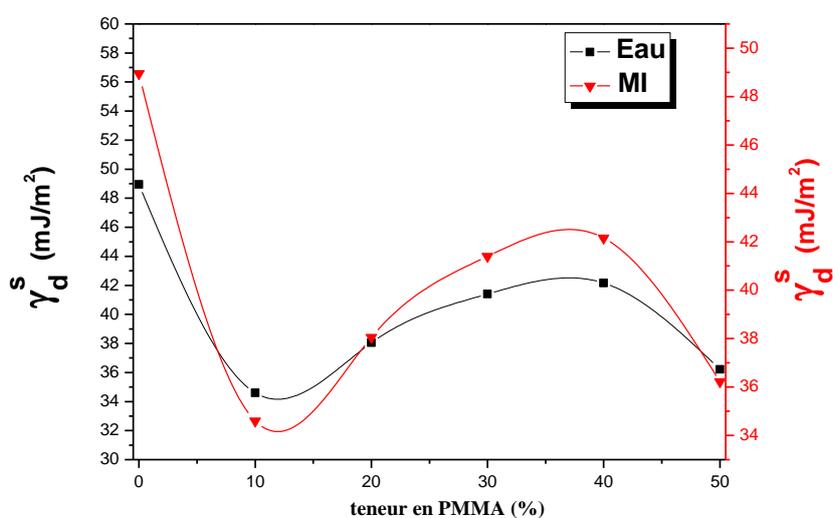


Figure V.1.3.1.2: Variation du paramètre de dispersion non polaire (γ_s^d) de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA

La figure V.1.3.1.2 montre la variation de la composante dispersive (γ_s^d) de l'énergie libre de la surface solide des deux liquides à savoir l'eau et l'Iodure de Méthylène en fonction de la teneur en PMMA.

Il est à noter que l'incorporation du PMMA favorise la diminution du paramètre dispersif (γ_s^d) pour toutes les compositions du blend PVDF/PMMA.

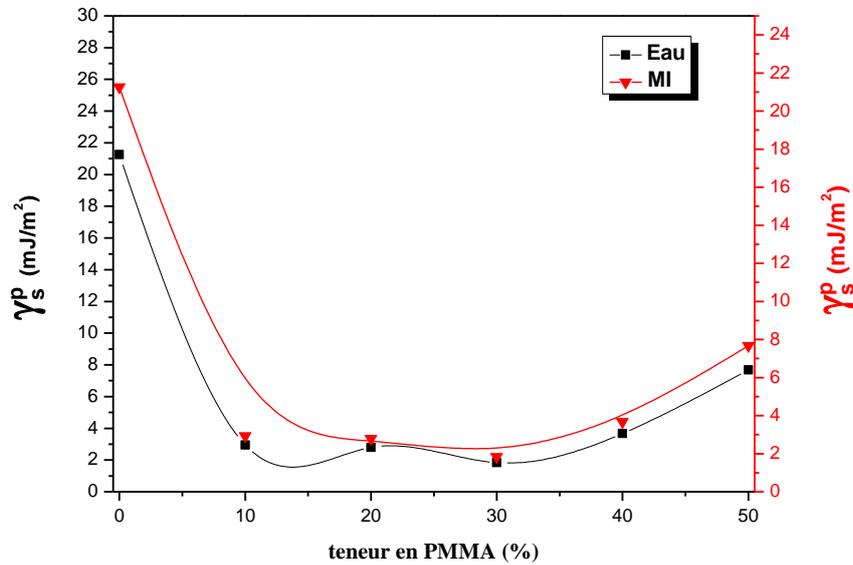


Figure V.1.3.1.3: Variation du paramètre de dispersion polaire γ_s^p de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA

Les forces polaires (γ_s^p) qui agissent sur la surface du blend diminuent en comparaison avec celles du polymère pur (PVDF).

Pour la composition 50/50 (PVDF/PMMA), la valeur de (γ_s^p) est légèrement plus élevée par rapport aux autres compositions.

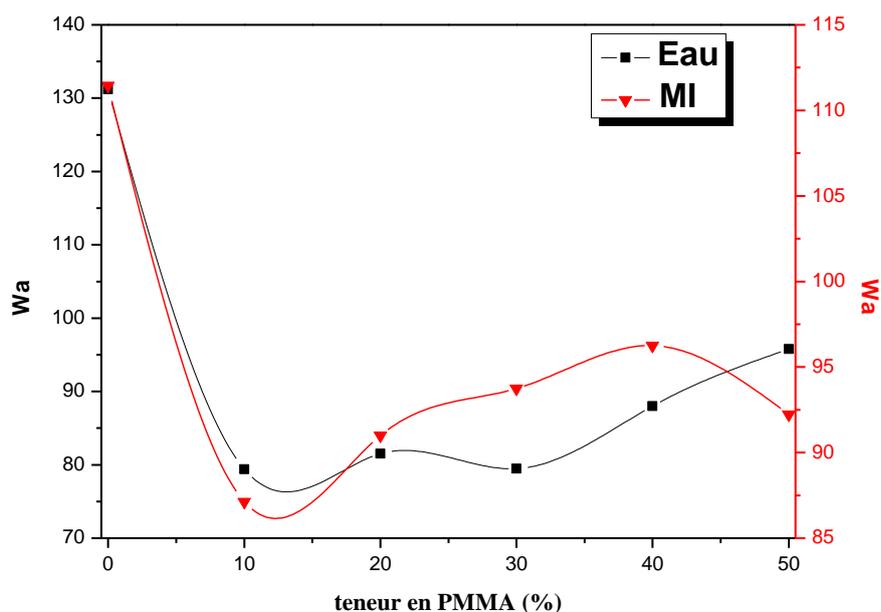


Figure V.1.3.1.4: Variation du travail d'adhésion (W_a) de l'eau et l'iodure de méthane en fonction de la teneur en PMMA

Concernant le blend PVDF/PMMA dans le mélange DMF/THF, la valeur du travail d'adhésion (W_a) diminue avec l'augmentation de la teneur en PMMA. Cela signifie que les différentes compositions du mélange présentent moins d'affinité pour l'eau et l'iodure de méthylène.

V.1.4. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes de fusion des compositions (α , β et γ) du mélange PVDF/PMMA préparés par solvataion dans le **THF** sont représentés sur la figure V.1.4.1.

Sur la courbe de fusion (chauffage), le PVDF montre un seul pic de fusion à **158°C** (α) mais pour la composition 50/50 (β), le caractère amorphe prédomine vu la disparition du pic de fusion.

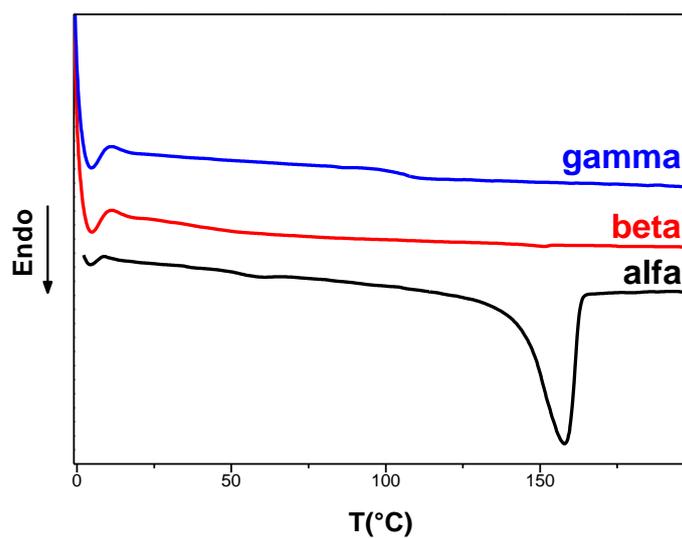


Figure V.1.4.1: Thermogrammes DSC (chauffage) des différents films PVDF(α), PMMA (γ) et 50/50 (β) préparés par solvation dans le THF

Les thermogrammes des compositions (1,2 et 3) du mélange PVDF/PMMA préparés par solvation dans le **DMF** sont représentés sur la figure V.1.4.2.

Le PVDF montre également un seul pic de fusion à **158°C** et pour la composition 50/50 (β), le caractère amorphe prédomine aussi (disparition du pic de fusion).

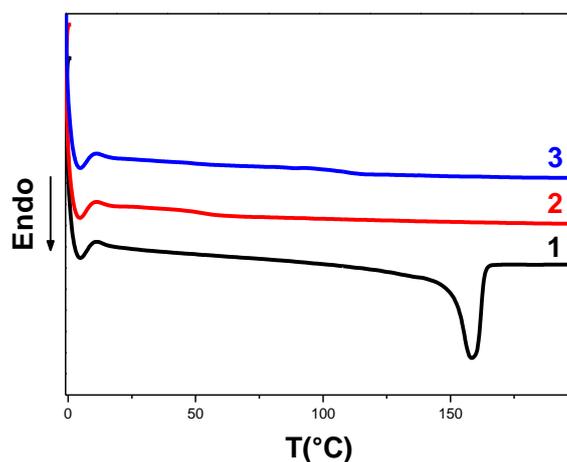


Figure V.1.4.2: Thermogrammes DSC (chauffage) des différents films PVDF(1), PMMA (3) and 50/50 (2) préparés par solvation dans le DMF

Les thermogrammes du PVDF (A), du PMMA (G) et des compositions (B, C, D, E et F) du mélange PVDF/PMMA (50/50) préparés par solvation dans le mélange **DMF/THF (50/50)** montrent que la température diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en PMMA comme suit : **158°C, 158°C, 155°C, 153°C, 150°C** respectivement.

Pour les deux dernières compositions amorphes **F** et **G** ($\geq 40\%$ en PMMA), évidemment le pic de fusion n'apparaît pas.

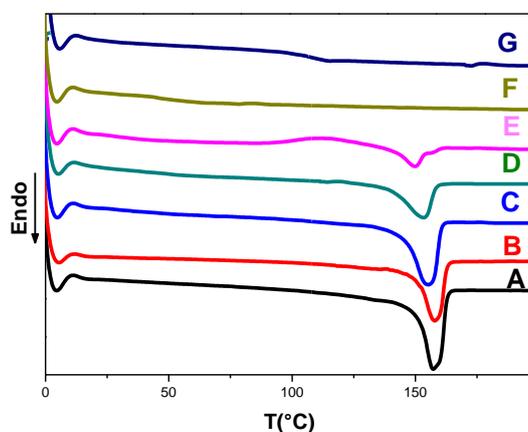


Figure V.1.4.3: Thermogrammes DSC (chauffage) des différents films PVDF(A), PMMA (G) et leurs mélanges (B, C, D, E and F) préparés par solvation dans 50/50 du mélange DMF/THF

Les thermogrammes des compositions (α , β et γ) du mélange PVDF/PMMA préparés par solvataion dans le **THF** sont représentés sur la figure V.1.4.4. La courbe de cristallisation (refroidissement) du PVDF montre un seul pic de fusion à **127°C** qui peut être attribué à la phase cristalline α avec la disparition de ce pic à 50/50 du mélange PVDF/PMMA (β).

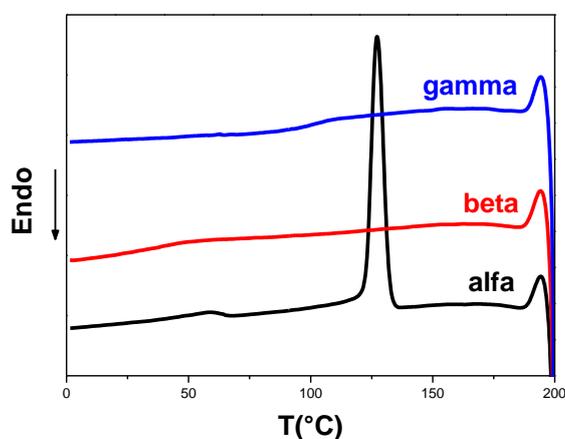


Figure V.1.4.4: Thermogrammes DSC (refroidissement) des différents films PVDF(α), PMMA (γ) et 50/50 (β) préparés par solvataion dans le THF

Les thermogrammes des compositions (1, 2 et 3) du mélange PVDF/PMMA préparés par solvataion dans le **DMF** sont représentés sur la figure V.1.4.5. La courbe de cristallisation (refroidissement) montre également un seul pic de fusion à **127°C** qui peut être attribué à la phase cristalline α du PVDF avec la disparition de ce pic à 50/50 du mélange PVDF/PMMA (2).

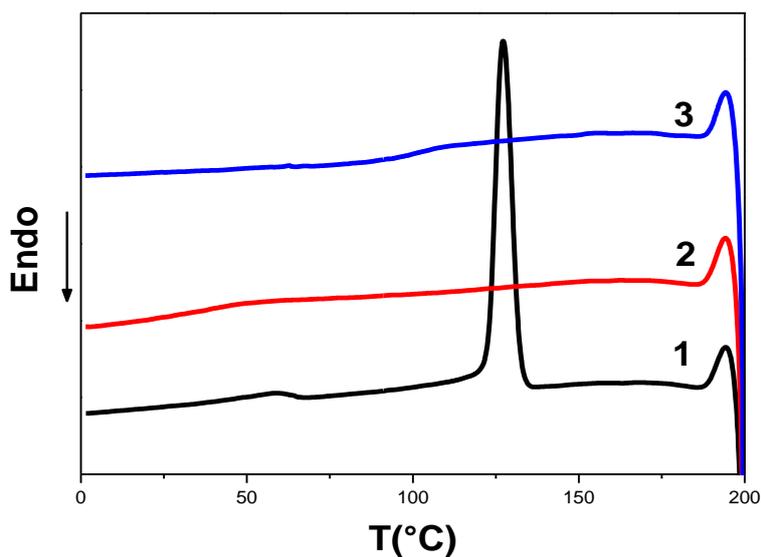


Figure V.1.4.5: Thermogrammes DSC (refroidissement) des différents films PVDF(1), PMMA (3) et 50/50 (2) préparés par solvation dans le DMF

Les thermogrammes de cristallisation du PVDF (A), du PMMA (G) et des compositions (B, C, D, E et F) du mélange PVDF/PMMA (50/50) préparés par solvation dans le mélange **DMF/THF (50/50)** montrent que la température de cristallisation diminue avec la teneur en PMMA comme suit : **130°C, 126°C, 116°C, 100°C** respectivement.

Pour les deux dernières compositions amorphes **F** et **G** ($\geq 40\%$ en PMMA), le pic de cristallisation n'apparaît pas (absence de cristallinité).

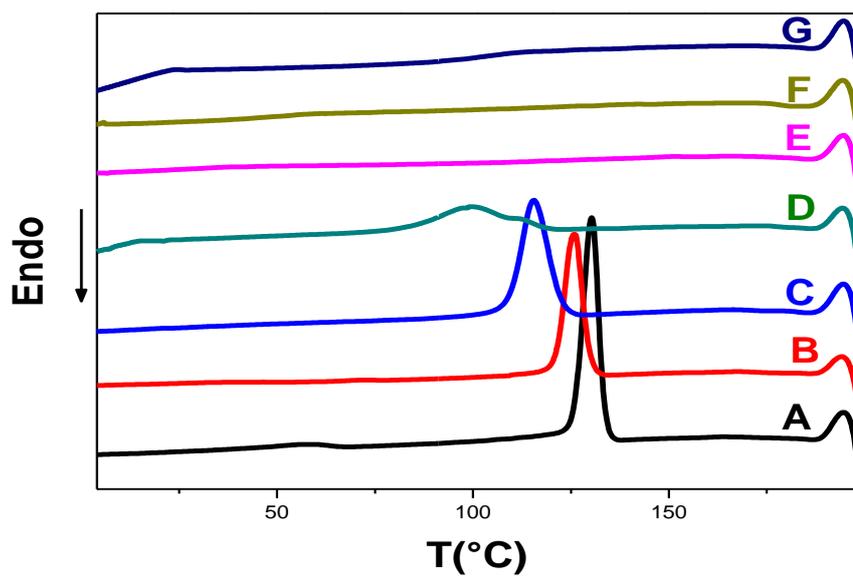


Figure V.1.4.6: Thermogrammes DSC (refroidissement) des différents films PVDF(A), PMMA (G) et leurs mélanges (B, C, D, E and F) préparés par solvation dans 50/50 du mélange DMF/THF

En conclusion, on peut dire que la température de fusion (T_m) diminue avec l'augmentation de la teneur en PMMA. La température de cristallisation (T_c) diminue également dans le même sens. Ce qui signifie que le PMMA inhibe la cristallisation en gênant la mobilité des chaînes polymériques du PVDF.

V.2. Nanocomposite PVDF/ Maghnite

V.2.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Afin de déterminer le degré de cristallinité du PVDF, le pic à 766 cm^{-1} , caractéristique de la phase α , a été utilisé en s'inspirant de la méthode développée par **Ishida et Osaki** [12]. Ainsi, en supposant que l'absorption suit la loi de **Lambert-Beer**, l'absorbance A_α à 766 cm^{-1} est donnée par:

$$A_\alpha = \log (I_\alpha^\circ / I_\alpha) = K_\alpha \cdot C_\alpha \cdot X_\alpha \cdot L_\alpha \quad (1)$$

avec :

L : l'épaisseur de l'échantillon.

I° et I : les intensités de radiation incidente et transmise respectivement.

K_α : la capacité d'absorption au nombre d'onde respectif.

X_α : le degré de cristallinité de la phase α .

La valeur de K_α est égale à $6.1 \cdot 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

C_α a été calculée à partir de la densité de la phase α , qui donne une valeur de $0.0301\text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ [13, 14].

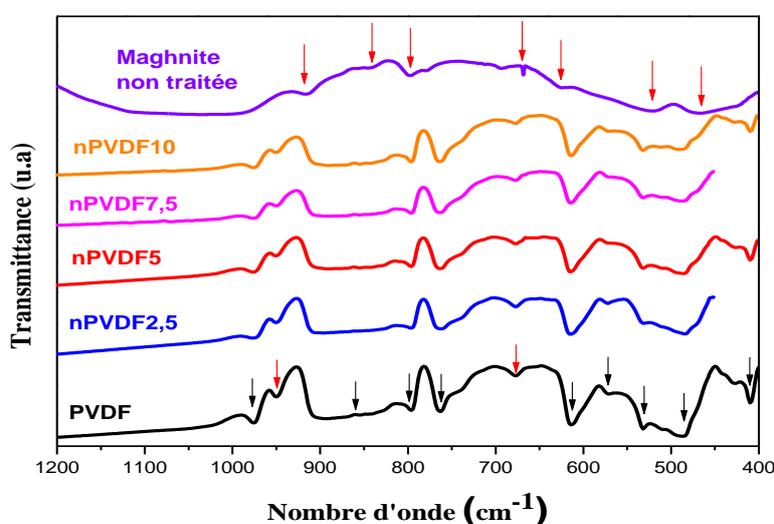


Figure V.2.1: Spectre FTIR de la Maghnite, du PVDF et de différentes compositions du n PVDF

Dans cette étude, les spectres FTIR pour la Maghnite brute ainsi que les différentes compositions nanocomposites du PVDF (nPVDf 2,5, nPVDf 5, nPVDf 7,5 et nPVDf 10) ont été analysées.

Sur la figure V.2.1, les bandes d'absorption de l'argile à 916, 842, 797, 694, 667, 626, 521 et 466 cm^{-1} sont marquées par des flèches en rouge.

D'autre part, les bandes caractéristiques de la phase cristalline α du PVDF à 976, 855, 796, 766, 614, 532 et 409 cm^{-1} , sont marquées par des flèches noires.

Ces bandes sont invariables dans toutes les compositions nanocomposites.

Il est à noter qu'aucune bande typique de la phase cristalline β du PVDF n'a été observée.

Il est également clair que les bandes caractéristiques de la Montmorillonite comme les groupements Si-O-Si, Al-O-Si, Al-O, Si-O, Al-OH-Mg, Al-OH-Al et Mg-OH ont disparu dans les nanocomposites. Ceci indique que du moment que la matrice PVDF n'a pas été modifiée, les agents réactifs ont peut être affecté la structure de l'octaèdre de l'argile. Ces changements pourraient améliorer le processus de l'exfoliation.

V.2.2. Caractérisation morphologique

Le PVDF est difficilement identifié par les techniques classiques, comme la microscopie optique, la microscopie par transmission, ou la microscopie à balayage habituellement utilisées pour étudier les surfaces car elles sont limitées par leur propre résolution [15].

V.2.2. 1. Microscopie électronique (MEB)

La dispersion de l'argile dans la matrice PVDF a été observée par microscopie électronique à balayage sans métallisation des films. Les observations menées sur les différentes compositions nanocomposite et reproduites sur la figure II.2.2.1.2, révèlent un ensemble de feuillets isolés répartis de façon homogène dans la matrice avec néanmoins l'existence de petits empilements pour la composition nPVDf2.5.

Les feuillets semblent être alignés dans une direction privilégiée.

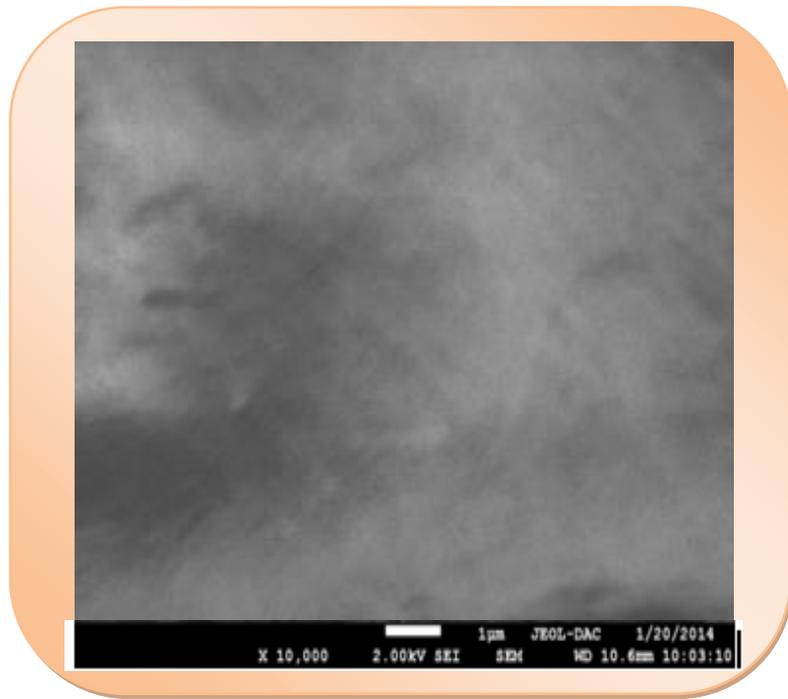


Figure V.2.2.1.1. Image MEB du PVDF

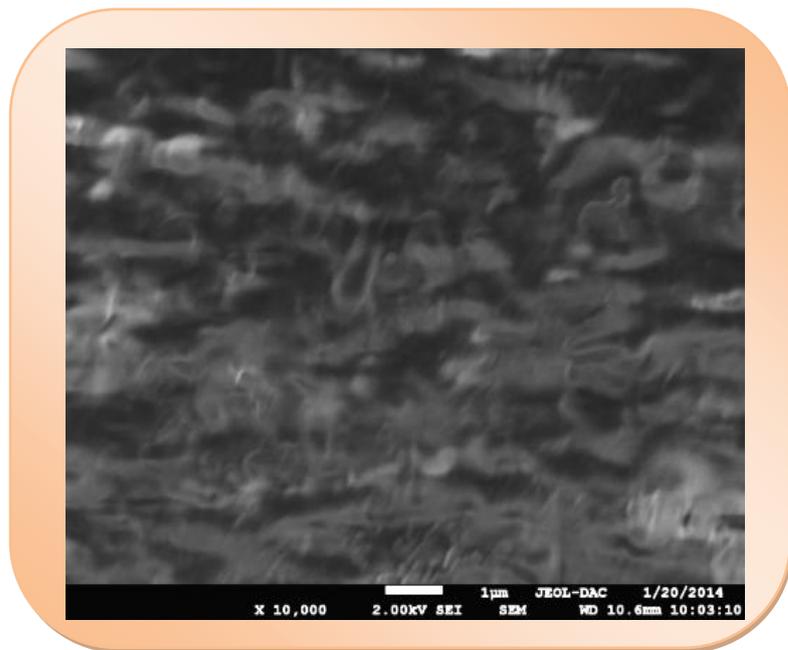


Figure V.2.2.1.2. Image MEB du nPVDF2.5

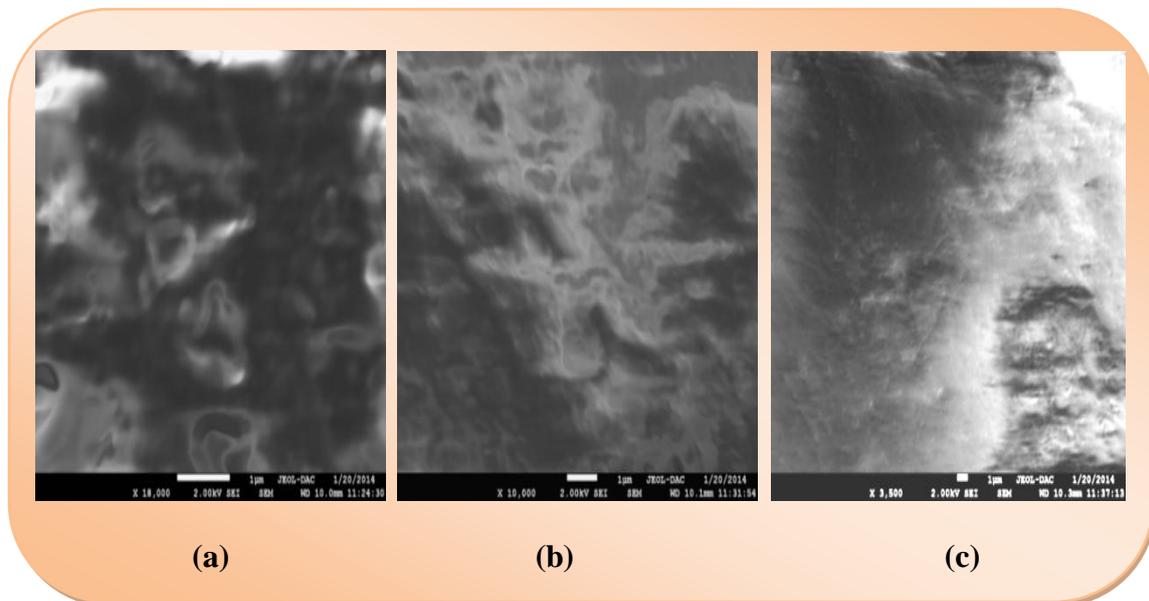


Figure V.2.2.1.3. Images MEB du nPVDF5 (a), nPVDF7.5 (b) et nPVDF10 (c)

V.2.2. 2. Microscopie Optique

Sur la Figure V.2.2.2, représentant respectivement les micrographes optiques des compositions PVDF, nPVDF2.5, nPVDF5, nPVDF7.5 et nPVDF10, on observe la présence des agglomérats de grande taille dans les compositions contenant un taux de Maghnite de 5, 7.5 et 10 % indiquant ainsi une faible interaction entre l'argile et le polymère.

D'autre part, la composition nPVDF2.5 a montré une meilleure dispersion avec une diminution de la taille des grosses particules.

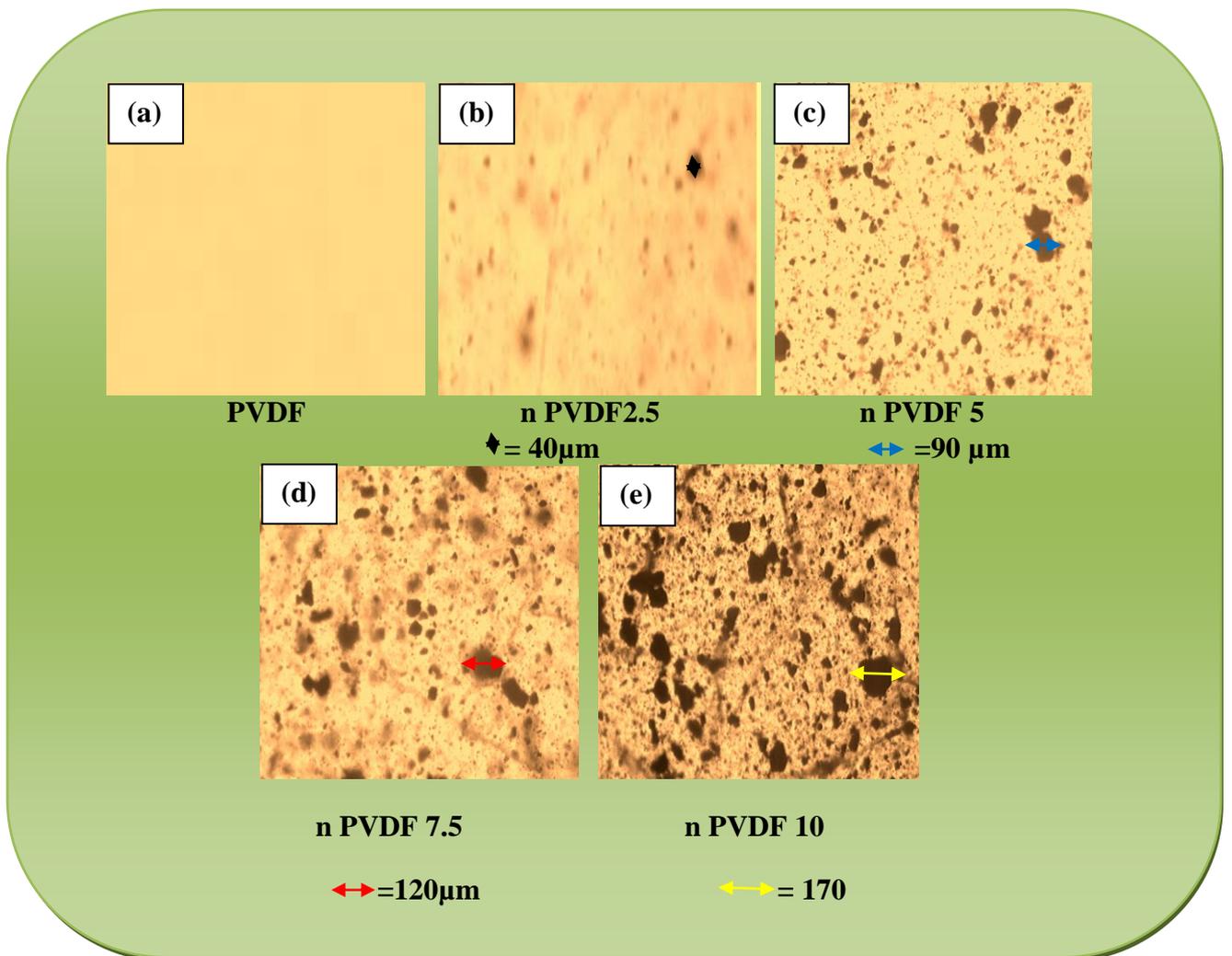


Figure V.2.2.2. Micrographies optiques du PVDF (a), nPVDF2.5 (b), nPVDF5 (c), nPVDF7.5 (d) et nPVDF10 (e) (agrandissement x160)

V.2.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

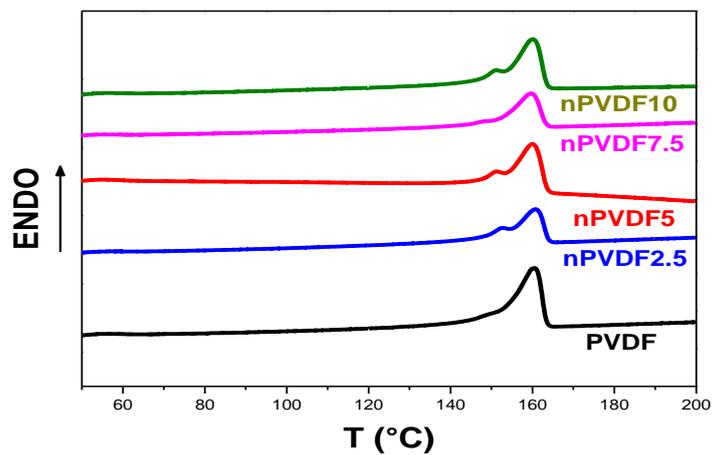
V.2.2.3.1. Effet de la Maghnite sur la cristallinité du PVDF

Afin d'évaluer l'effet de la Maghnite sur les paramètres de fusion et de cristallisation du PVDF, des cycles chauffage/refroidissement/chauffage ont été effectués avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

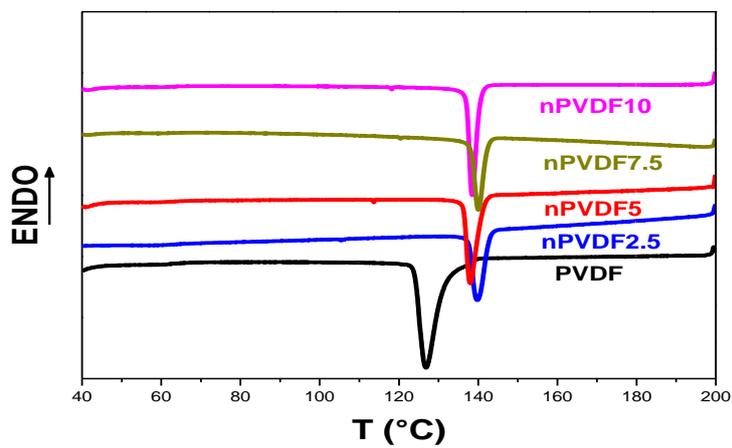
Les thermogrammes du PVDF et des différentes compositions nanocomposites PVDF/Maghnite ainsi que les données thermiques sont représentés dans le tableau V.2.2.3.1 et sur la figure V.2.2.3.1 respectivement:

Tableau V.2.2.3.1: Valeurs DSC du PVDF et des compositions nPVDF

	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	lc_1 (nm)	lc_2 (nm)	ΔH_m (J/g)	α_{DSC}	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PVDF	-	160	--	3.63	40	0.39	126	44
n PVDF 2.5	152	160	3.13	3.63	41	0.40	139	49
n PVDF 5	150	159	3.03	3.56	42	0.42	139	40
n PVDF 7.5	149	159	2.98	3.56	37	0.39	138	44
n PVDF 10	150	159	3.03	3.56	39	0.41	137	41



(a)



(b)

Figure V.2.2.3.1: Thermogrammes DSC de fusion (a) et de cristallisation (b) des nanocomposites nPVDF

Les enregistrements ont été réalisés à partir des données de cristallisation et de fusion du premier cycle de refroidissement et du deuxième cycle de chauffage, tandis que le premier cycle de chauffage a été utilisé pour effacer l'histoire thermique des échantillons. Pour ce faire, chaque échantillon a été chauffé de 40 à 200°C et maintenu à cette température pendant 2-3 min, afin que les échantillons cristallisent dans les mêmes conditions.

L'épaisseur lamellaire cristalline, l_c , a été dérivée à partir de la température de fusion T_m par l'équation de **Thomson-Gibbs**:

$$T_m = T_m^0 [(1 - (2\sigma_e/\Delta H_m^\infty \rho_c l_c)]$$

Dans cette expression, T_m^0 (la température de fusion d'équilibre) du PVDF est de 483.2K [16], ΔH_m^∞ (l'enthalpie de fusion d'un cristal du PVDF infiniment épais) est de 104.7 J/g [16], σ_e (l'énergie libre de surface des cristaux α du PVDF) a une valeur de 38.0 erg/cm² [17], et ρ_c (la densité cristalline de la phase α du PVDF) est de 1.925 g/cm³ [18]. La température de fusion principale est pratiquement constante et égale à 160 ± 1 °C pour tous les échantillons.

A partir de T_m , l'épaisseur du crystal, l_c avec des valeurs 3.56-3.63 nm a été dérivée, comme il a été indiqué dans le tableau V.2.2.3.1.

Les cristaux moins parfaits de la phase α du PVDF, formés en raison de la présence des nanoparticules de l'argile, sont responsables du deuxième pic de fusion à 15±1°C. La valeur de l_c dérivée à partir de ces cristaux varie entre 2.98 et 3.13 nm.

A partir des thermogrammes de la DSC, le degré de cristallinité α_{DSC} peut être estimé à partir de l'enthalpie de fusion calculé ΔH_m , et l'enthalpie de fusion d'un cristal infiniment épais du PVDF ΔH_m^∞ , selon l'expression:

$$\alpha_{DSC} = \Delta H_m / (w \cdot \Delta H_m^\infty)$$

où w représente la fraction massique de la matrice PVDF dans le composite et pour ΔH_m^∞ , la valeur 104.7 Jg⁻¹ a été prise [16].

V.2.2.3.2. Effet de la Maghnite sur la température de cristallisation

La variation de la température de cristallisation (T_c) des nanocomposites à base de PVDF en fonction de la Maghnite est représentée dans le tableau V.2.2.3.1.

La T_c du PVDF est de 126°C. Pour les autres compositions, les résultats obtenus indiquent une augmentation de T_c avec la teneur en argile. Par exemple, le nanocomposite contenant une fraction massique de 2.5 % en Maghnite a une T_c de 139°C. Cela signifie que l'étape de cristallisation avait lieu à température élevée.

Cette augmentation de 13°C indique que la Maghnite a joué le rôle d'agent de nucléation des chaînes de la matrice PVDF due à la présence d'interactions entre le PVDF et l'argile facilitant la cristallisation à partir de températures relativement élevées [19].

L'enthalpie du pic associé à la cristallisation (ΔH_{cris}) en fonction de la fraction massique en Maghnite est présentée dans le tableau V.2.2.3.1.

L'enthalpie de cristallisation du PVDF est de 44 J/g ; pour la composition nPVDF 2.5, l'enthalpie de cristallisation a augmenté pour atteindre une valeur de 49 J/g. L'augmentation de ΔH_{cris} a été engendrée par l'effet de nucléation de l'argile.

V.2.2.3.3. Effet de la Maghnite sur la température de fusion

La figure V.2.2.3.1 montre les courbes de fusion du PVDF et ses nanocomposites à différentes teneurs en Maghnite.

Le PVDF vierge présente un seul pic endothermique de fusion à 160°C, tandis que toutes les autres compositions présentent deux pics de fusion, un premier pic à 152 °C et un deuxième à 160°C.

Comme il a été indiqué précédemment, le pic principal de la température de fusion à 160 ± 1 °C demeure constant pour tous les échantillons. Il correspond à la phase cristalline α du PVDF [6].

Une augmentation légère de la température de fusion (T_m) a été observée dans les échantillons nanocomposites.

V.2.2.3.4. Effet de la Maghnite sur le taux de cristallinité du PVDF

Le taux de cristallinité augmente de 39 % pour le PVDF à 42 % pour la composition nPVDF 5. L'effet nucléation de l'argile engendre la formation des cristaux plus grands et plus parfaits, ce qui entraîne une augmentation du taux de cristallinité.

V.2.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

V.2.2.4.1. Effets des charges sur la structure cristalline du PVDF

L'évolution de la morphologie cristalline du PVDF en fonction de la Maghnite incorporée a été déterminée par analyses WAXD (Figure V.2.2.4.1).

Le PVDF mis en œuvre dans un mélangeur interne donne lieu à une phase cristalline α , comme le montre la présence des pics de diffraction situés à $2\theta = 17.6^\circ$, 18.4° et 19.95° correspondant aux plans (100), (020), (110) de la maille cristalline α respectivement. L'ajout de la Maghnite n'entraîne pas de modification de la structure cristalline du PVDF.

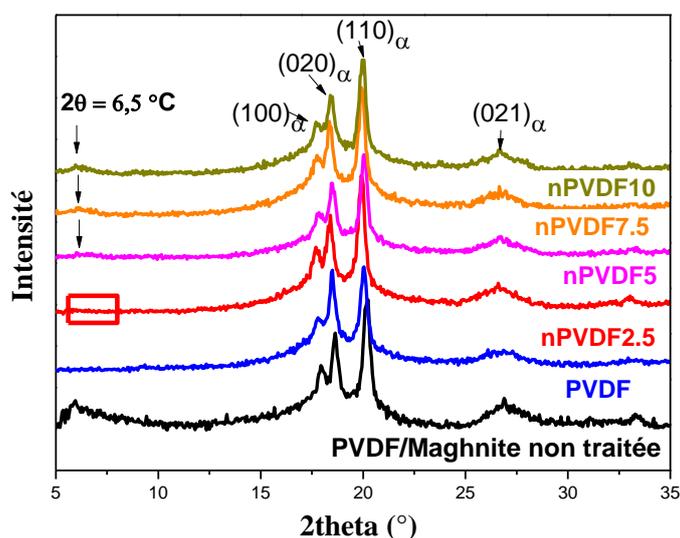


Figure V.2.2.4.1: Spectres de diffraction des rayons X du PVDF et de différentes compositions du nPVDF

Toutes les compositions de nPVDF ont présenté un pic de diffraction à $2\theta = 6.5-6.6^\circ$, qui correspond à la distance entre nanocouches d'argile adjacentes (d_{001}) sauf la composition nPVDF 2.5 où ce pic disparaît complètement. L'absence de ce pic de diffraction est caractéristique d'un système exfolié.

Néanmoins pour chacun des nanocomposites, une légère bosse se distingue. Celle-ci est caractéristique de petits empilements intercalés, la distance associée étant plus grande que celle de l'argile brute.

Tableau V.2.2.4.1: Degrés de cristallinité déterminés par trois méthodes: FTIR, DSC et WAXS

Echantillon	α_{FTIRabs}	α_{DSC}	α_{WAXS}
PVDF	0.26	0.38	0.47
n PVDF 2, 5	0.25	0.40	0.48
n PVDF 5	0.39	0.42	0.51
n PVDF 7, 5	0.33	0.39	0.51
n PVDF 10	0.43	0.41	0.53

Les valeurs de α_{FTIRabs} , α_{DSC} et α_{WAXS} sont reportées sur le tableau. Les valeurs des trois méthodes sont différentes, mais le degré de cristallinité augmente légèrement et linéairement avec la teneur en argile [20- 22].

V.2.2.5. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Dans cette analyse, le faisceau de rayons X a été utilisé dans deux directions : perpendiculaire (“ flat-on ” ; Figure V.2.2.4.2) et parallèle (“ edge-on ” ; Figure V.2.2.4.3) aux échantillons.

Sur les modèles “ flat-on ” et “ edge-on ”, les anneaux de diffusion anisotropes indiquent les différents niveaux de l'orientation de la phase cristalline du PVDF dans tous les échantillons. Ces résultats indiquent que les chaînes cristallines sont orientées radialement du moment que les films ont été préparés par compression. Les différents paramètres du mode de diffusion sont représentés dans le tableau V.2.2.5.

L est d'environ 9.6 à 0.2 nm pour tous les échantillons. La valeur moyenne de l'épaisseur de la phase amorphe a été obtenue à partir de l'expression $l_a = L - l_c$, où l_c est l'épaisseur des cristaux calculée à partir des résultats de la DSC (Tableau V.2.2.5, colonne 5). Les valeurs l_a obtenues à partir de la géométrie “ flat-on ” sont présentées sur le tableau V.2.2.5.

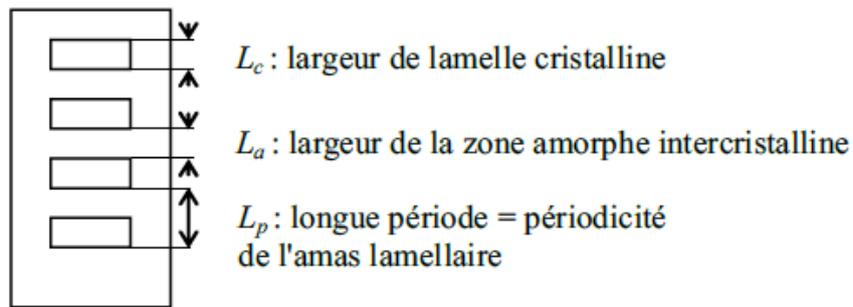


Figure V.2.2.4.1 : Représentation schématique d'un amas lamellaire d'un polymère semi-cristallin [23]

Il est à noter que les modèles “ edge-on ” présentent une orientation plus prononcée vu l'apparition des arcs de diffusion étroits et de haute intensité.

L'orientation de la phase cristalline le long de la direction de l'épaisseur est un phénomène appelé “ fountain effect ” comme il a été cité par **Mavridis et al.** [24].

Les résultats de SAXS (Figures V.2.2.4.2 et V.2.2.4.3), montrent que la nanostructure semi-cristalline de la matrice PVDF présente une structure « shish kebab » [25, 26].

Ainsi, l'argile semble changer la perfection de la nanostructure semicristalline du PVDF, tout en augmentant légèrement le degré de cristallinité.

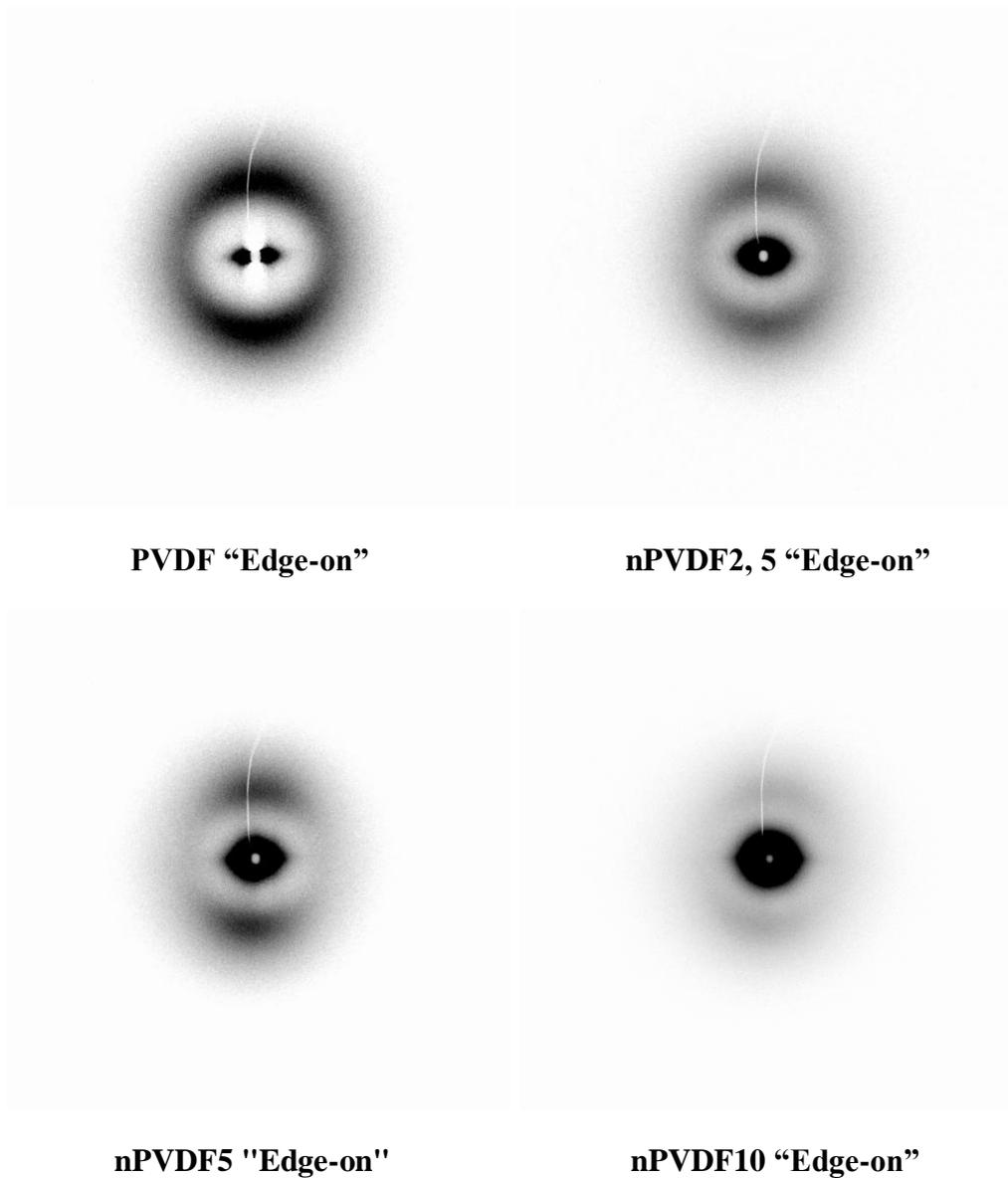


Figure V.2.2.4.3 : Modèle parallèle "Edge-on" du SAXS pour le PVDF et ses nanocomposites nPVDF à 2.5, 5 et 10 % de Maghnite

Tableau V.2.2.5: Les valeurs L , L_c et L_a obtenues à partir des analyses SAXS/WAXS

Echantillon	L (nm) “Flat-on”	L_c (nm) “Flat-on”	L_a (nm) “Flat-on”	L (nm) “Edge-on”	L_c (nm) “Edge-on”	L_a (nm) “Edge-on”
PVDF	9.4	4.42	4.98	9.3	4.37	4.93
n PVDF 2.5	9.6	4.61	4.99	9.5	4.56	4.94
n PVDF 5	9.8	4.99	4.81	9.8	4.99	4.81
n PVDF 10	9.8	5.19	4.61	9.9	5.25	4.65

V.2.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

V.2.2.6.1. Effets sur la stabilité thermique du PVDF

L'influence de l'incorporation de la Maghnite sur la stabilité thermique du PVDF a également été observée par analyse ATG. Les thermogrammes ATG représentés sur la figure V.2.2.6.1, indiquent que l'ajout de l'argile accroît la stabilité thermique du PVDF. En effet, les températures de début de dégradation du PVDF sont décalées vers les hautes températures pour les compositions inférieures à 10 % PVDF/Maghnite. La perte en masse est peut être liée au caractère hydrophile de l'argile. Enfin, l'examen de la masse résiduelle en fin d'analyse montre que la proportion de résidu n'est pas directement proportionnelle à la somme de la masse résiduelle observée pour le PVDF pur et la masse de l'argile. Cela peut être dû à une attaque chimique de l'argile par le HF libéré lors de la dégradation du polymère fluoré.

Il est à noter que la différence entre les températures (Tonset) de la composition nPVDF 2.5 et le PVDF vierge est de **52 °C**. Cette amélioration est due à l'exfoliation totale.

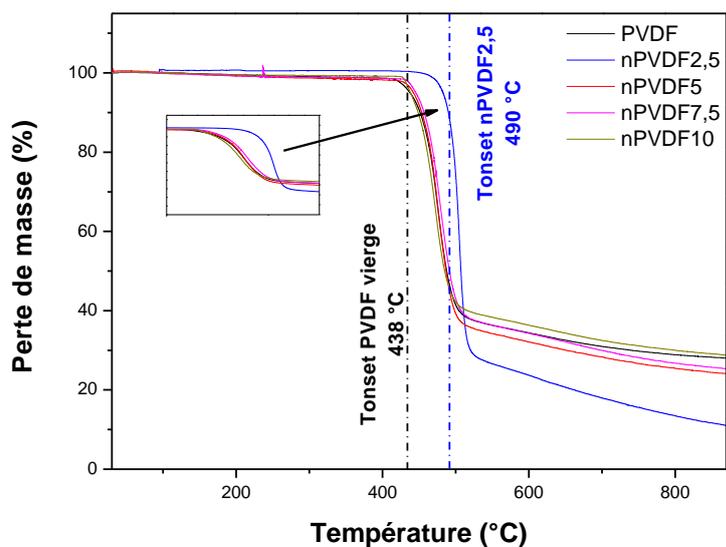


Figure V.2.2.6.1: Courbes ATG des compositions PVDF/Magnite à une vitesse de chauffe de 20°/min

Par exemple, une étude de **Pramoda et al.** [28] a montré qu'un nanocomposite PVDF/MMT organophile chargé à 2% en masse avait une stabilité thermique plus élevée que le PVDF non chargé (PVDF Solef). Les auteurs ont observé que la stabilité thermique est meilleure pour des composites PVDF/MMT à 2% en masse (411°C) en comparaison du PVDF pur (401°C) et du composite PVDF/MMT à 5% en masse (408°C). Les auteurs expliquent que dans le cas du composite moins chargé, la stabilité thermique est améliorée car l'état de dispersion des charges est bon (structure exfoliée), ce qui limite la mobilité des chaînes et améliore la stabilité thermique. Pour des composites plus chargés en montmorillonite, l'état de dispersion étant moins bon (structure intercalée), la stabilité thermique diminue.

V.2.2.7. Détermination de l'Indice de Fluidité (IF)

La figure V.2.2.7, représentant la variation de l'indice de fluidité à une température de 230°C sous une charge de 7 kg en fonction des compositions nanocomposites, montre que les valeurs de ce paramètre augmentent avec la teneur en Maghnite sauf pour la composition nPVDF 2.5 qui présente un indice de fluidité plus bas par rapport à celui du PVDF et des autres compositions, ceci peut être expliqué par la réduction de la taille des particules de l'argile et l'augmentation des interactions particule-polymère et par conséquent l'augmentation de la viscosité.

Comme il peut être expliqué par les niveaux d'orientation moléculaires et lamellaires dans les directions caractéristiques (direction de l'écoulement, transverse et normale au plan d'écoulement).

Tableau V.2.2.7: Valeurs de l'indice de fluidité des différentes compositions nanocomposites

Echantillon	IF (g/10min)
PVDF	0.53
n PVDF 2.5	0.45
n PVDF 5	0.96
n PVDF 7.5	1.18
n PVDF 10	1.18

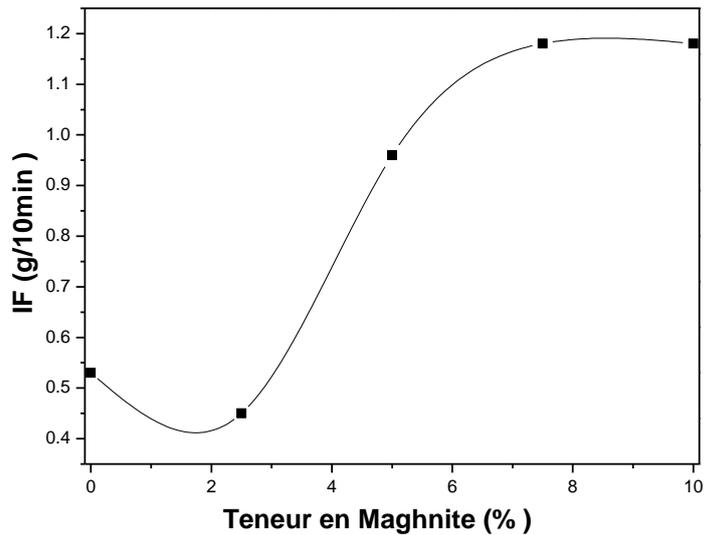


Figure V.2.2.7: Variation de l'indice de fluidité en fonction de la teneur en Maghnite

V.2.2.8. Analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA)

V.2.2.8.1. Propriétés viscoélastiques

Le module complexe (module de conservation) et la valeur de tangente de perte ($\tan\delta$) ont été déterminés à 1, 5, 10 et 20 Hz, par analyse thermomécanique dynamique (DMTA), pour les différentes compositions.

Les courbes du module de conservation (E') et du facteur de perte ($\tan\delta$) sont représentées en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation mécanique sur la figure V.2.2.8.1 pour les différentes compositions nanocomposites du PVDF.

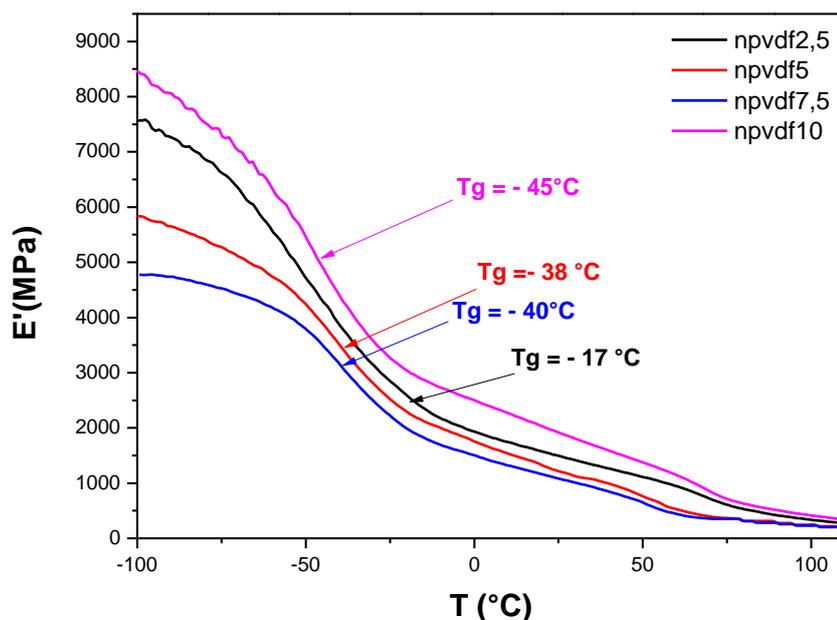


Figure V.2.2.8.1: Evolution du module de conservation en fonction de la température à une fréquence d'oscillation de 1 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF

Sur la figure V.2.2.8.1 qui représente la variation du module de conservation E' en fonction de la température, deux transitions microstructurales peuvent être mises en évidence : les transitions α_a (attribuée aux mouvements micro-browniens de la chaîne principale amorphe) et α_c (liée aux mouvements moléculaires dans la phase cristalline) du PVDF. Elles se caractérisent par une chute du module d'élasticité E et une oscillation de l'angle de perte δ .

L'amélioration du module de conservation (E') pour les compositions comme le nPVDF2.5 peut être attribuée à la bonne dispersion de la Maghnite au sein de la matrice PVDF qui a gêné la mobilité des chaînes du PVDF.

Cette figure se compose de trois états (zones) distinctes : l'état vitreux, la transition viscoélastique et l'état caoutchoutique.

- A la première zone ($-100^{\circ}\text{C} \rightarrow -17^{\circ}\text{C}$), la composition nPVDF2.5 présente un module de 2482 MPa, en augmentant la teneur en argile le module augmente pour atteindre une valeur de 3330 MPa pour la composition nPVDF5 puis il diminue jusqu'à 3144 MPa (nPVDF5) puis augmente de nouveau pour une teneur en argile de 10%.

En dessous de Tg le polymère est rigide avec un module de Young élevé. Sa phase amorphe est à l'état vitreux car l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement coopératif des molécules dans cette phase.

- A la deuxième zone (-17°C → 83°C), la température -17°C représente la première transition du PVDF (α_a) d'où la chute brusque de la valeur du module pour toutes les compositions. Il est à noter que cette transition est attribuée à des mouvements micro-browniens de la chaîne principale amorphe. Par contre la relaxation α_c est liée à des mouvements moléculaires dans la phase cristalline: soit le mouvement des chaînes à la surface du cristal, soit celui des rotations de chaînes et des «twistings» sur une petite longueur à l'intérieur du cristal. Entre Tg et Tf, le polymère est plus souple avec un module de Young modéré.

La phase amorphe est caoutchouteuse. Un mouvement interne engendré par l'agitation thermique s'opère au sein de cette phase.

- A la troisième zone (83°C → 110°C), les valeurs du module de conservation sont comprises entre 144 et 16 MPa.

Au dessus de Tf, le polymère est à l'état liquide visqueux ou viscoélastique. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres.

La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres.

Il est à noter que la température mesurée est celle obtenue au sommet du pic de la courbe $\tan \delta = f(T)$ à 1 Hz.

Tableau V.2.2.8.1: Valeurs des températures Tg basses et hautes des différentes compositions nanocomposites du PVDF

Echantillon	Tg basse (°C)	Tg haute (°C)
nPVDF 2.5	-17	83
nPVDF 5	-38	64
nPVDF 7.5	-40	56
nPVDF 10	-45	81

La Figure V.2.2.8.1 et le tableau V.2.2.8.1 ont montré que la température de transition vitreuse du PVDF (-35°C) a été décalée dans les nanocomposites vers des températures inférieures ou supérieures.

Tableau V.2.2.8.2: Température de transition vitreuse et module de conservation en fonction de la température à différentes fréquences d'oscillation (1, 5, 10 et 20 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF

Echantillons	Tg(°C) at 1Hz	E' (MPa)	Tg(°C) at 5Hz	E' (MPa)	Tg(°C) at 10Hz	E' (MPa)	Tg(°C) at 20Hz	E' (MPa)
nPVDF 2.5	-17	2482	-15	2528	-15	2522	-15	2615
nPVDF 5	-38	3330	-35	3359	-34	3369	-32	3326
nPVDF 7.5	-40	3144	-35	2994	-33	2967	-32	3029
nPVDF 10	-45	4862	-40	4722	-38	4605	-36	4648

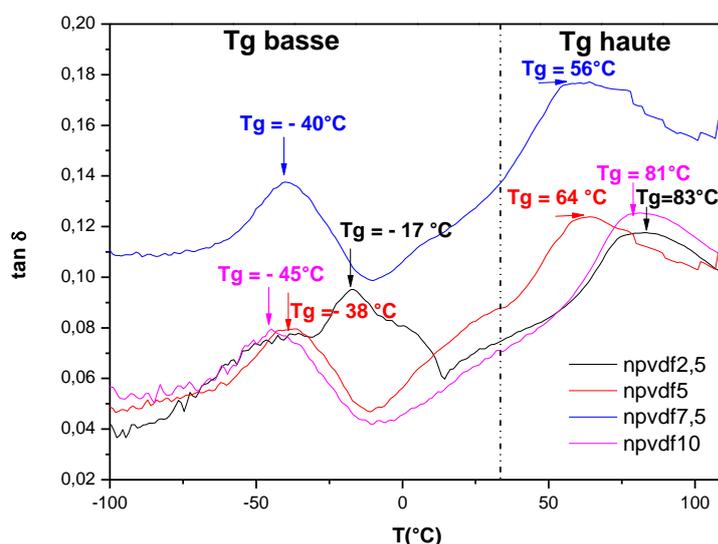


Figure V.2.2.8.2: Evolution du facteur de perte en fonction de la température à une fréquence d'oscillation de 1 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF

V.2.2.9. Essai de traction

Les résultats des propriétés mécaniques en traction des nanocomposites obtenues sont reportés dans le tableau V.2.2.9.

Tableau V.2.2.9: Propriétés mécaniques en traction du PVDF et ses nanocomposites

Echantillon	Résistance à la traction(N)	Contrainte maximale (MPa)	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture(%)
PVDF	72	38.2	994	744
n PVDF 2. 5	112	43.3	901	859
n PVDF 5	44.1	39.5	1190	686
n PVDF 7. 5	33.6	35.8	1190	509
n PVDF 10	31.9	25.3	1090	303

A partir de ces résultats, on peut déduire que l'incorporation de l'argile dans la matrice du PVDF, avec différents pourcentages, a amélioré d'une façon significative l'ensemble de ses propriétés de traction. Ainsi le module de Young a augmenté dans les compositions avec les teneurs les plus élevées en argile, (5-10 %).

La composition n PVDF 2.5 présente les valeurs en traction les plus élevées. Ceci est attribué aux interactions entre les chaînes polymériques et les couches nanométriques de l'argile avec une diminution de la valeur du module de Young.

Cette composition est la plus résistante à la traction avec une force de 112 N et une contrainte maximale de 43.3 MPa, la plus souple ($E = 901$ MPa) et la plus ductile ($\epsilon_r = 859$ %). Ce qui confirme l'exfoliation.

Nam et al. [28] ont conclu qu'une amélioration de la rigidité peut être obtenue, même dans les matrices flexibles pourvu que les lamelles soient collectivement bien orientées et, dans ce cas, le module dans la direction longitudinale (direction de l'orientation) est amélioré, mais pas dans la direction transversale (cas de la composition n PVDF 2.5).

V.2.2.10. Essai de résilience

La composition nPVDF2.5 présente la résistance au choc la plus élevée (59 J/m^2) pour l'éprouvette non entaillée, et par conséquent la plus faible sensibilité à l'entaille (5.5 J/m^2). Ainsi, une teneur en argile de 2,5% en poids semble induire la ténacité et la rigidité au matériau selon les résultats des propriétés mécaniques.

Ce résultat peut confirmer l'exfoliation de l'argile pour la composition nPVDF2.5.

Les autres compositions présentent de faibles résiliences et donc une forte sensibilité à l'entaille.

Tableau V.2.2.10: Différents résultats de la résilience et la sensibilité à l'entaille du PVDF et n PVDF

Echantillon	$a_k \text{ (J/m}^2\text{)}$	$a_n \text{ (J/m}^2\text{)}$	$K = (a_k / a_n) \times 100 \text{ (\%)}$
PVDF	23	39.5	58
n PVDF 2.5	5.5	59	9
n PVDF 5	27	27	100
n PVDF 7.5	17	17	100
n PVDF 10	6	27	22

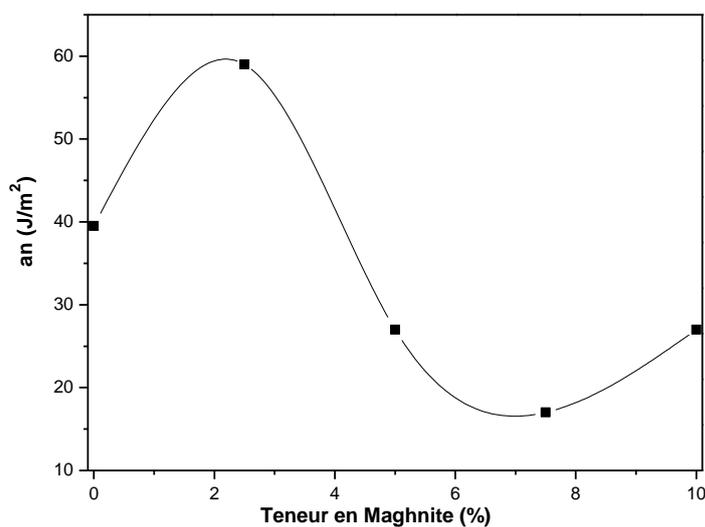


Figure V.2.2.10: Variation de la résilience en fonction de la teneur en Maghnite

V.2.2.11. Essai de microdureté

La microdureté H se comporte d'une manière très semblable à la cristallinité, elle augmente légèrement d'une façon linéaire avec la teneur en argile et elle peut être exprimée en fonction de la microdureté de la phase cristalline H_c et de la phase amorphe H_a selon la loi d'additivité [29]:

$$H = H_c \alpha + H_a (1 - \alpha)$$

où α est le degré de cristallinité du polymère. D'autre part, H_c est liée à l'épaisseur cristalline l_c selon l'expression [30]:

$$H_c = H_c^\infty / (1 + b/l_c)$$

où H_c^∞ est la microdureté d'un cristal infiniment épais, et le paramètre est défini comme [30]:

$$b = \sigma_e / \Delta h$$

σ_e étant l'énergie libre de surface, et Δh l'énergie nécessaire à la déformation plastique des cristaux. La microdureté H_c est pratiquement constante, et l'équation (5) est vérifiée. C'est la raison, pour laquelle, nous constatons la bonne corrélation entre la cristallinité et la microdureté pour toutes les compositions (Figure V.2.2.11.1).

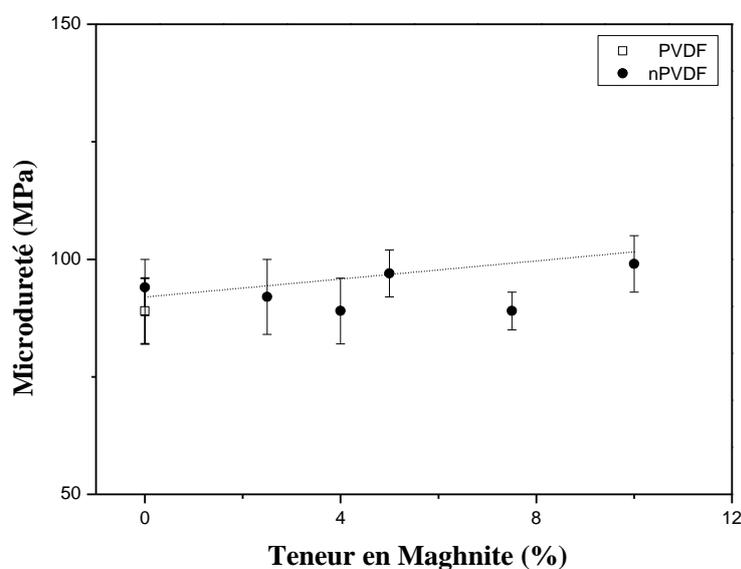


Figure V.2.2.11.1: Variation de la microdureté en fonction de la teneur en Maghnite

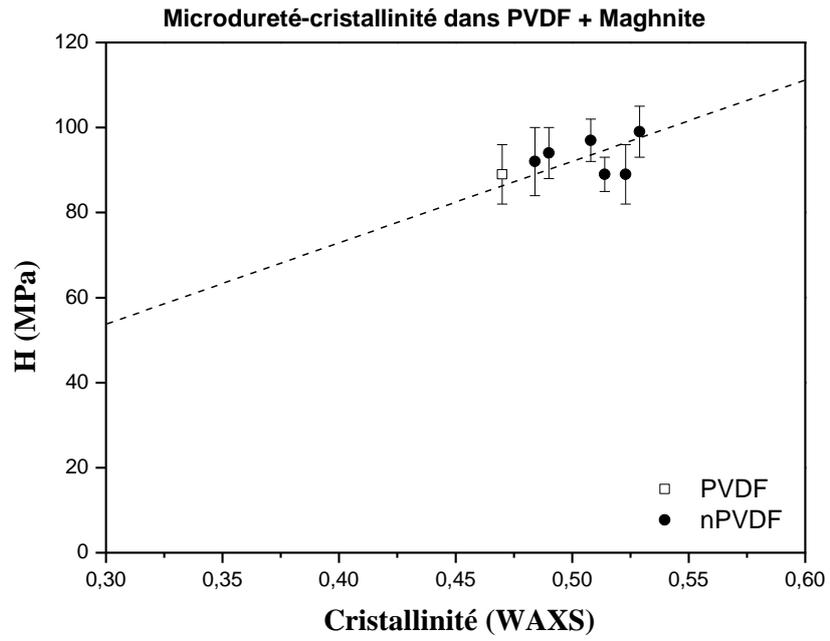


Figure V.2.2.11.2: Relation microdureté-cristallinité pour les nanocomposites PVDF/Maghnite

V.3. Nanocomposites n (PVDF/ PMMA/Maghnite)

Les nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus par mélange d'argile dans un polymère à l'état fondu. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent les propriétés mécaniques et ce pour un faible taux de charge.

La difficulté réside cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, deux réactifs à savoir le peroxyde et un activateur spécifique (disulfure de bis(N,N-diméthylthiocarbamyle (TMTD)) ont été utilisés.

Ces réactifs réagissent ensemble pour passer de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets) du moment que les PVDF et le PMMA sont miscibles.

L'objectif de cette partie est de combiner à la fois les avantages de l'argile et des polymères utilisés, à savoir le PVDF et le PMMA.

Le PVDF présente de bonnes propriétés comme la stabilité thermique, une certaine résistance aux UV et de bonnes propriétés mécaniques. Cependant du fait de son coût élevé, il est souvent utilisé en mélange avec d'autres polymères.

Les mélanges PVDF/PMMA/Maghnite ont été préparés dans un mélangeur interne. La température et le temps de malaxage ainsi que la vitesse de rotation ont été préalablement optimisés pour permettre d'obtenir un meilleur cisaillement et une meilleure diffusion de la matrice polymérique entre les lamelles d'argile.

L'étude s'est focalisée sur le choix de la composition des mélanges PVDF/PMMA ainsi que la quantité d'argile permettant ainsi d'obtenir à la fois une meilleure exfoliation et l'amélioration des propriétés mécaniques.

La dispersion du renfort au sein de la matrice est caractérisée par la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). La caractérisation mécanique a été réalisée par des tests en traction et au choc. Les propriétés mécaniques mesurées en traction sont : le module élastique, la contrainte maximale ainsi que l'allongement à la rupture (ductilité).

V.3. 1. Techniques d'analyses

V.3. 1.1. Caractérisation microstructurale (FTIR, DSC et WAXS)

Afin d'identifier la modification de la microstructure cristalline des différentes compositions des nanocomposites n (PVDF/PMMA/Maghnite), les analyses FTIR, DSC et WAXS ont été effectuées.

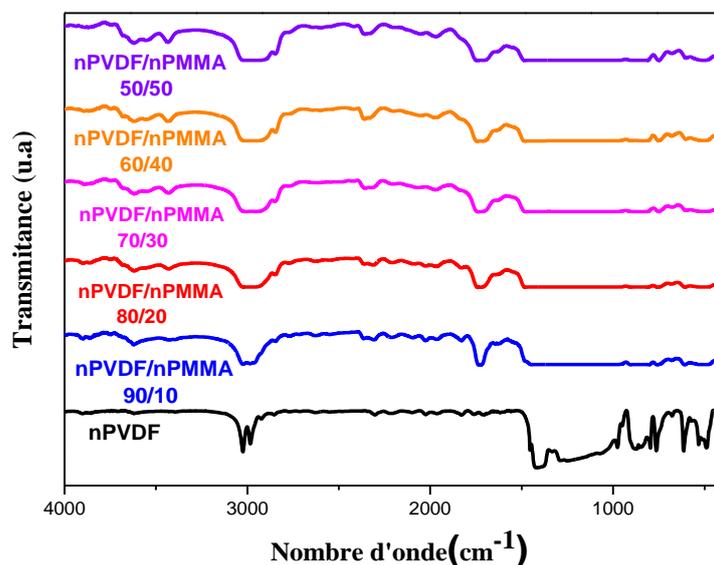


Figure V.3.1.1.1: Spectre FTIR des différentes compositions nanocomposites de n(PVDF/PMMA/Maghnite)

Les bandes d'absorption caractéristiques observées à 409, 532, 614, 764, 796, 855 et 976 cm^{-1} (Figure II.3.1.1) sont attribuées à la phase cristalline α du PVDF. Cependant, ces bandes apparaissent comme des petits pics ou disparaissent complètement dans les compositions n (PVDF / PMMA/Maghnite).

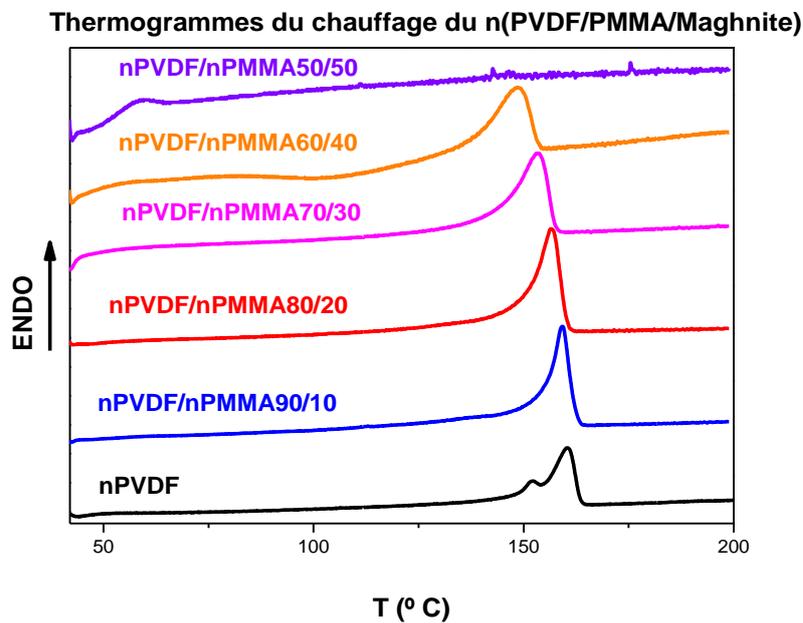
Les bandes d'absorption caractéristiques observées à 2984 et 3020 cm^{-1} dans l'échantillon de PVDF correspondent aux vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) du CH_2 du PVDF [31, 32].

La bande à 1725 cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique du groupement $\text{C} = \text{O}$ du PMMA [33]. Les interactions polymère-polymère peuvent également affecter les conformations des chaînes du PVDF.

Le pouvoir de la liaison hydrogène diminue rapidement lorsque la distance atomique augmente ou lorsque la liaison est pliée au lieu d'être linéaire. Ce qui veut dire que l'efficacité du contact entre les deux chaînes dépend de la différence de leur conformation (tacticité) et de leur flexibilité. Les chaînes devraient adopter une conformation optimale pour interagir [34].

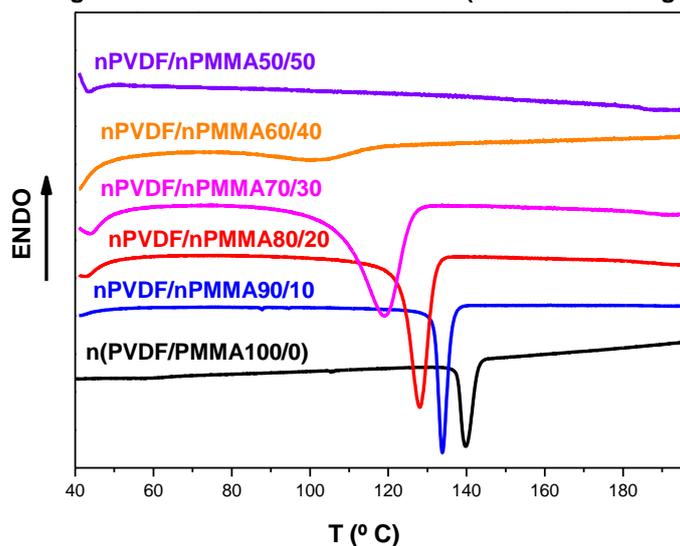
Cette bande indique un changement dans les compositions des nanocomposites qui est attribué à l'interaction entre le PMMA et les chaînes de PVDF [35, 36].

Afin d'identifier les interactions entre les deux nanocomposites à savoir le nPVDF et le nPMMA dans les différentes proportions, il serait logique de choisir les bandes caractéristiques à 2984 et 3020 cm^{-1} . Ces bandes ont été décalées dans les différentes compositions n(PVDF/PMMA/Maghnite), ce qui peut être attribué à l'interaction entre le PMMA et le PVDF [35, 36].



(a)

Thermogrammes de refroidissement du n(PVDF/PMMA/Maghnite)



(b)

Figure V.3.1.1.2: Thermogrammes de DSC pour différentes compositions
n (PVDF/PMMA/Maghnite)

La figure II.3.1.2 représente les thermogrammes de fusion du nPVDF ainsi que des différentes compositions 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50 des nanocomposites n(PVDF/PMMA/Maghnite) ; les valeurs correspondantes sont illustrées dans le tableau V.3.1.1.1.

L'addition d'un polymère amorphe à un autre semi-cristallin modifie généralement la cristallinité de ce dernier surtout s'ils sont miscibles.

La diminution de la température de fusion observée pour les différentes compositions est due à l'incorporation d'un polymère amorphe (PMMA) et les fortes interactions entre les deux polymères.

Cette diminution est attribuée à l'exfoliation de l'argile car la taille des cristallites formées est inférieure à celle du polymère seul.

Une diminution de la température de cristallisation est également observée pour les différentes compositions. Cette diminution est liée aux interactions entre l'oxygène du groupement carbonyle du PMMA et l'hydrogène du PVDF [37-41].

Les interactions intra et intermoléculaires entre un atome d'hydrogène et un atome de fluor empêche la nucléation à température élevée.

Les chaînes du PMMA réduisent la mobilité des segments du PVDF à cause de ces interactions spécifiques lorsque la température est proche de la température de transition vitreuse du PMMA.

Dans les compositions à faible teneur en PMMA, le processus de cristallisation est peu affecté ce qui favorise la nucléation en phase alpha [38].

La figure II.3.1.2 indique que la température de cristallisation augmente de 126°C pour le PVDF vierge à 133°C pour la composition 90/10 puis diminue jusqu'à 100°C pour les autres compositions.

Pour des taux importants en PMMA (> 40 %) aucun pic de cristallisation ou de fusion n'a été détecté. Cela veut dire que la cristallinité diminue avec l'incorporation du PMMA et ce est en accord avec les résultats de l'analyse WAXD.

En plus, la diminution de la température de fusion de 160 à 147 °C indique que les cristallites du PVDF sont devenues moins parfaites [43].

Fan et al. [44] ont étudié l'évolution de la température de transition vitreuse d'un PVDF avec l'ajout de PMMA. La Figure II.3.1.3 représente l'évolution de la Tg en fonction de la composition du mélange.

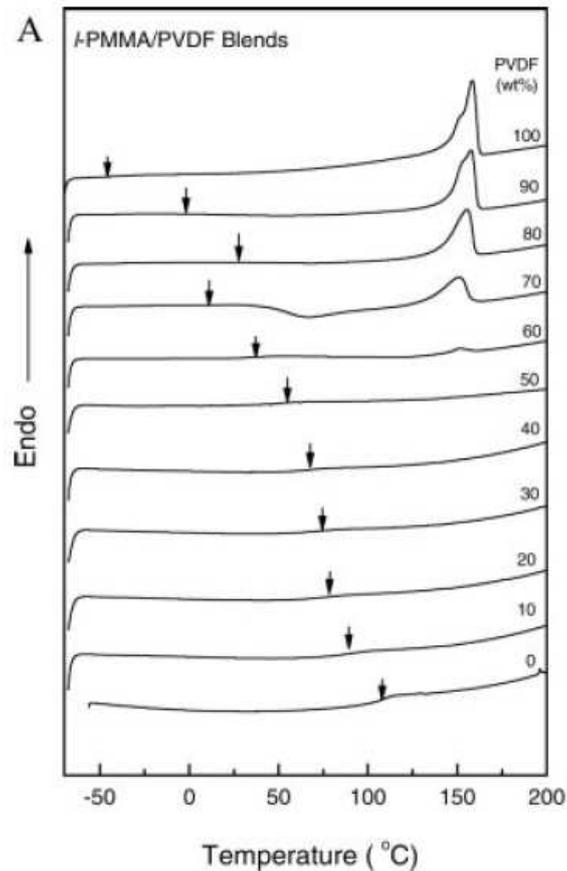


Figure V.3.1.1.3: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du mélange PVDF/PMMA [43]

Une diminution des températures de fusion et cristallisation du PVDF est observée pour les mélanges. Cette diminution dépend de la fraction massique de PMMA dans le mélange PVDF/PMMA.

Selon la figure V.3.1.1.3, la présence de PMMA peut aussi conduire à la diminution du taux de cristallinité du PVDF [33]. Pour des taux importants de PMMA, la cristallisation du PVDF n'a pas eu lieu. En effet, comme nous pouvons le voir dans le tableau V.3.1.1.1, pour des teneurs en PMMA supérieures à 40%, aucune température de cristallisation n'est observée.

Tableau V.3.1.1.1: Valeurs des résultats de la DSC des nanocomposites n (PVDF/PMMA/Maghnite)

Echantillons n (PVDF/ PMMA/Maghnite)	Chauffage				Refroidissement	
	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
90/10 1 st heating 1 st cooling 2 nd heating 2 nd cooling			158.8 158.2	36.8 40.0	132.8 132.8	-39.4 -39.5
80/20 1 st heating 1 st cooling 2 nd heating 2 nd cooling			155.8 155.5	30.4 31.9	127.2 127.1	-31.5 -31.2
70/30 1 st heating 1 st cooling 2 nd heating 2 nd cooling			152.5 152.1	21.9 23.8	118.2 118.0	-22.3 -22.1
60/40 1 st heating 1 st cooling 2 nd heating 2 nd cooling	98.5 102.9	-12.5 -5.2	146.6 147.4	12.8 13.7	102.0 100.2	-4.6 -4.5
50/50 1 st heating 1 st cooling 2 nd heating 2 nd cooling			145.0 146.5	0.16 0.30	--- ---	--- ---

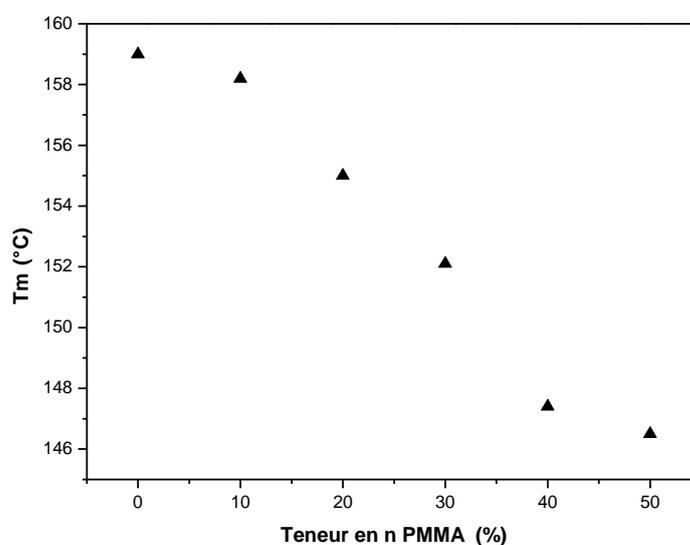


Figure V.3.1.1.4: Evolution de la température de fusion en fonction de la fraction massique de nPMMA dans les nanocomposites n (PVDF/PMMA/Maghnite)

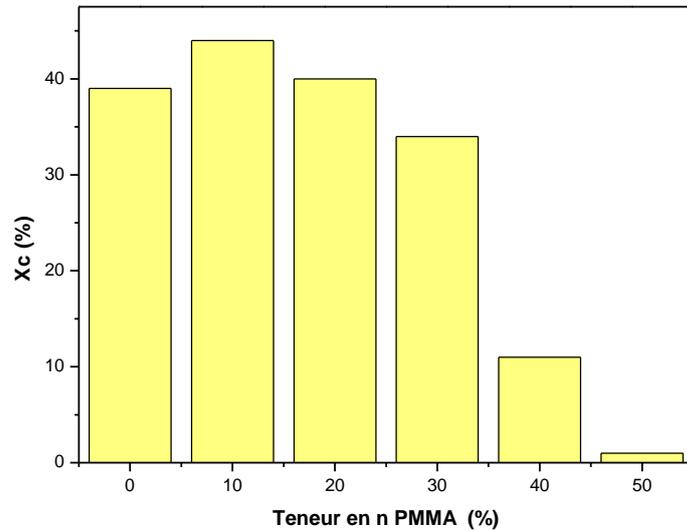


Figure V.3.1.1.5: Evolution du taux de cristallinité en fonction de la fraction massique de nPMMA dans les nanocomposites n (PVDF/PMMA/Maghnite)

La diffraction des rayons X (XRD) 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 XRD a été utilisée pour déterminer les distances interfoliaires de la Maghnite d'un côté et de l'autre côté l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites.

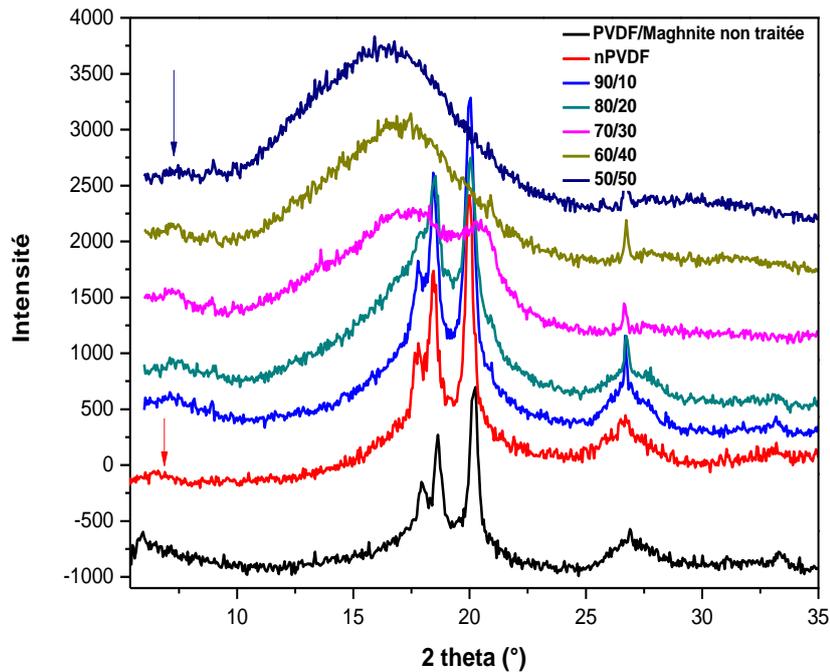


Figure V.3.1.1.6 : Diffractogrammes DRX des différentes compositions des nanocomposites n (PVDF/PMMA/Maghnite)

Les diffractogrammes des rayons X aux grands angles (WAXD) des différentes compositions du nanocomposites n (PVDF/ PMMA/Maghnite) ont montré que les angles de diffraction à $2\theta = 6.5-6.6^\circ$ (Figure V.3.1.1.6) qui correspondent au plan de diffraction au $d_{(001)}$ de l'argile ont été décalés vers la droite ($2\theta \approx 7^\circ$).

Cela signifie que qu'il y a eu une intercalation ou une variation dans la distance d'espace entre les nanocouches adjacentes de l'argile sauf pour le n PVDF et la composition 50/50 n (PVDF / PMMA/Maghnite). Ce qui veut dire qu'une exfoliation a eu lieu.

V.3.1.2. Caractérisation des propriétés macro et micromécaniques

V.3.1.2.1. Essai de traction

Les résultats des propriétés mécaniques en traction des nanocomposites obtenues sont reportés dans le tableau V.3.1.2.1.

Tableau V.3.1.2.1: Propriétés mécaniques en traction du PVDF et ses nanocomposites

Echantillons n(PVDF/PMMA/Maghnite)	Résistance à la traction(N)	Contrainte maximale (MPa)	Module deYoung (MPa)	Déformation à la rupture (%)
n PVDF	49.1	17.4	636	351
90/10	40.5	26.9	570	536
80/20	57.9	14.9	98.4	224
70/30	98.0	28.6	57.3	621
60/40	55.3	18.0	57.2	176
50/50	89.5	28.3	295	22.2

A partir de ces résultats, on peut déduire que la composition 70/30 présente la valeur la plus élevée de la résistance à la traction (98 N) et de la contrainte maximale (28.6 MPa) ainsi que l'allongement à la rupture. Ceci est attribué aux interactions entre le carbonyle du PMMA et l'hydrogène du PVDF et à l'exfoliation de la maghnite.

V.3.1.2.2. Essai de résilience

Le tableau V.3.1.2.2 et la figure V.3.1.2.2 présentent la variation de la résilience en fonction de la teneur en n PMMA.

La composition 70/30 n (PVDF/PMMA) a présenté la résistance au choc la plus élevée par rapport à l'ensemble des nanocomposites qui ont des valeurs inférieures à celle du nPVDF.

Tableau V.3.1.2.2: Résultats de la résilience des nanocomposites n(PVDF/PMMA/Maghnite)

Echantillons n(PVDF/PMMA/Maghnite)	$a_n \cdot 10^4$ (J/m ²)
n PVDF	14.51
90/10	2.5
80/20	6.1
70/30	10.3
60/40	9.5
50/50	1.8

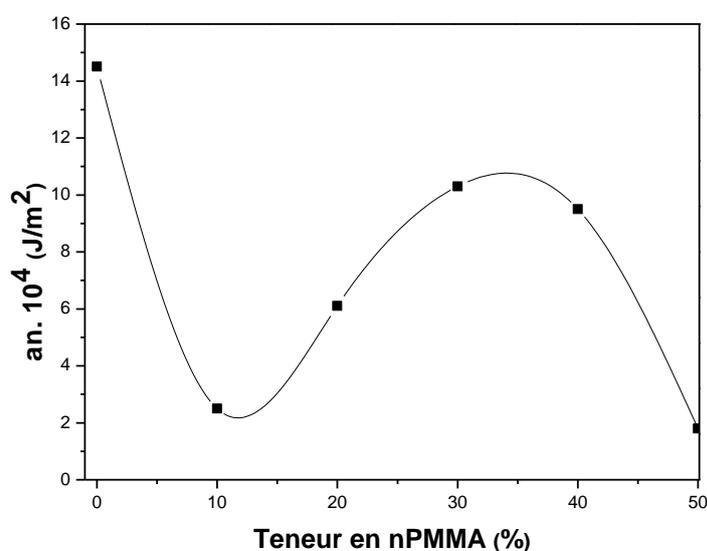


Figure V.3. 1.2.2: Variation de la résilience en fonction de la teneur en n PMMA

V.3.1.2.3. Essai de microdureté

La figure V.3.1.2.3, montre la variation de la microdureté **H** en fonction des compositions des mélanges étudiés. On remarque que **H** diminue jusqu'à 20 wt% n PMMA, puis augmente à nouveau pour atteindre une valeur maximale à 50/50 n(PVDF/PMMA/Maghnite).

Etant donné la miscibilité entre le PVDF et le PMMA, l'addition de ce dernier augmente la mobilité des segments de chaînes, ce qui entraîne la diminution de la valeur de H_c .

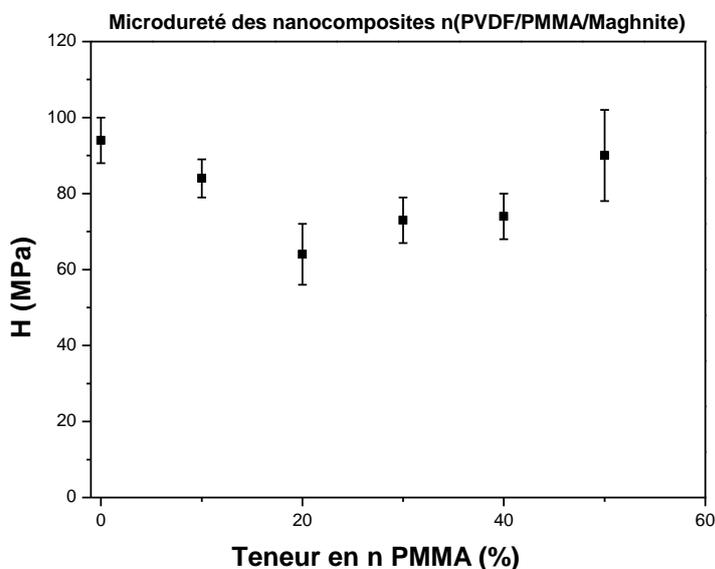


Figure V.3. 1.2.3 : Variation de la microdureté H en fonction de la teneur en PMMA

V.3.1.3. Microscopie Optique

Une des exigences les plus importantes pour améliorer efficacement les propriétés des nanocomposites est de réaliser une exfoliation ou une dispersion homogène de la charge utilisée. L'objectif d'une microscopie optique est de visualiser la dispersion des charges dans la matrice polymère. La figure V.3.1.3 montre des images de microscopie optique des nanocomposites n(PVDF/ PMMA/Maghnite).

On voit clairement que pour la composition 50/50, l'argile a été dispersée d'une façon homogène au moment où les autres compositions ont présenté certains agrégats.

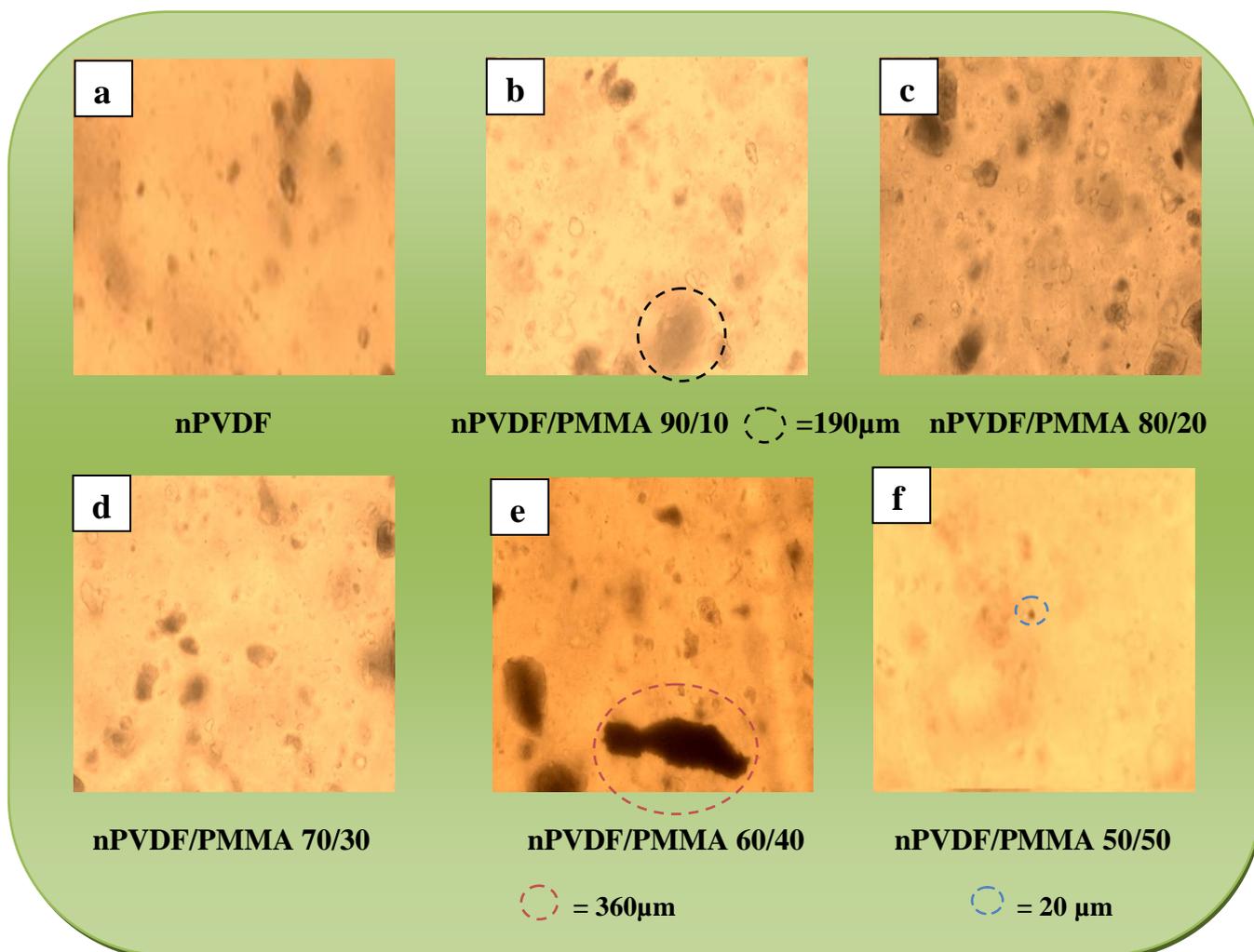


Figure V.3.1.3 : Micrographies optiques du nPVDF (a), nPVDF/PMMA90/10 (b), nPVDF/PMMA80/20 (c), nPVDF/PMMA70/30 (d), nPVDF/PMMA60/40 (e) et nPVDF/PMMA50/50 (f) (agrandissement x 160)

V.3.1.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

V.3.1.4.1. La morphologie de surface et de la rugosité des nanocomposites n(PVDF / PMMA/Maghnite)

Le degré d'exfoliation peut être caractérisé par la technique AFM. Les films des différentes compositions ont été caractérisés en utilisant le mode contact. Il a été observé que l'argile a un effet significatif sur la morphologie de surface des films.

L'image en contraste de phase de la figure V.3.1.4.1, reflète une structure lamellaire qui se présente sous forme d'empilements lamellaires de même que des lamelles isolées.

Les piles de lamelles sont séparées entre elles par des régions sans structure particulières qui constituent la région amorphe interfibrillaire (1). La région (2) donne un exemple d'empilement des lamelles orientées sur la tranche (perpendiculaire au plan de l'image).

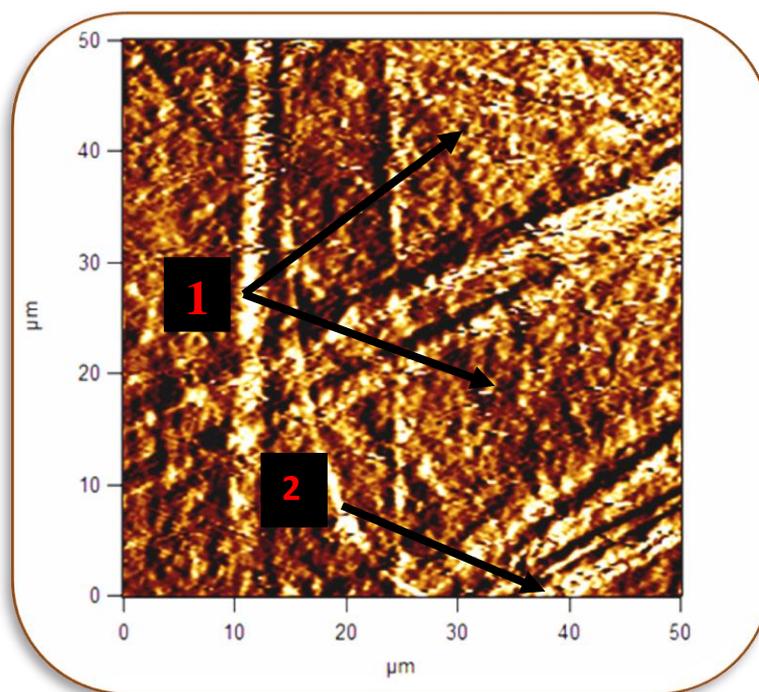


Figure V.3.1.4.1.1: Morphologie du PVDF: image en contraste de phase (a) région amorphe interfibrillaire et (b) empilement des lamelles orientées

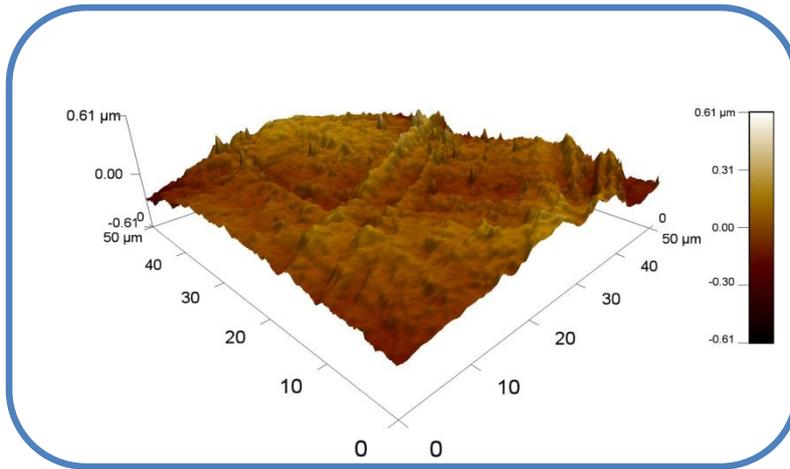


Figure V.3.1.4.1.2: Morphologie du PVDF: image en 3D

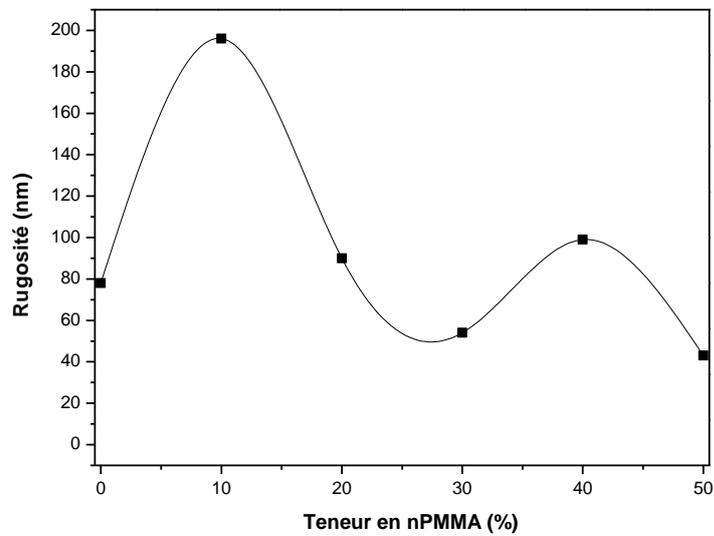


Figure V.3.1.4.1.3: Variation de la rugosité de surface en fonction de la teneur en nPMMA

Sur la figure V.3.1.4.1.4 qui représente les images topographiques AFM des différentes compositions n(PVDF/PMMA/Maghnite), il est clairement remarquable que les compositions (d) et (f) présentent les valeurs les plus faibles de rugosité. Ceci est dû à l'exfoliation des deux compositions.

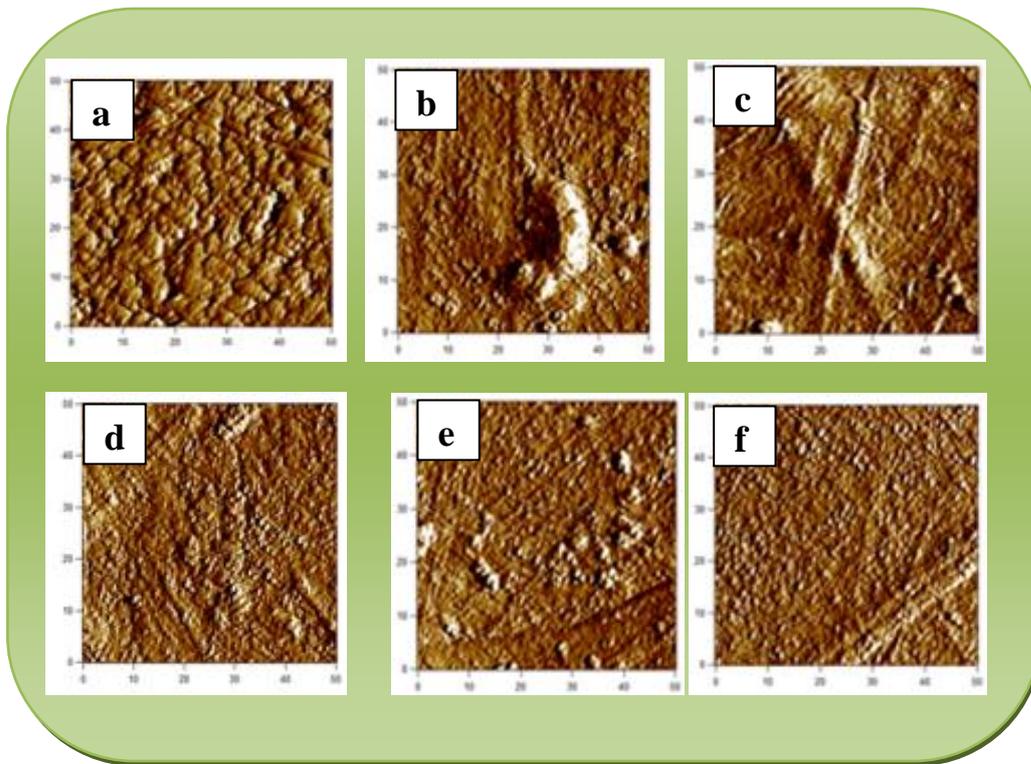


Figure V.3.1.4.1.4: Images topographiques AFM des nanocomposites n(PVDF/PMMA/Maghnite) :

(a) nPVDF, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40, (f) 50/50

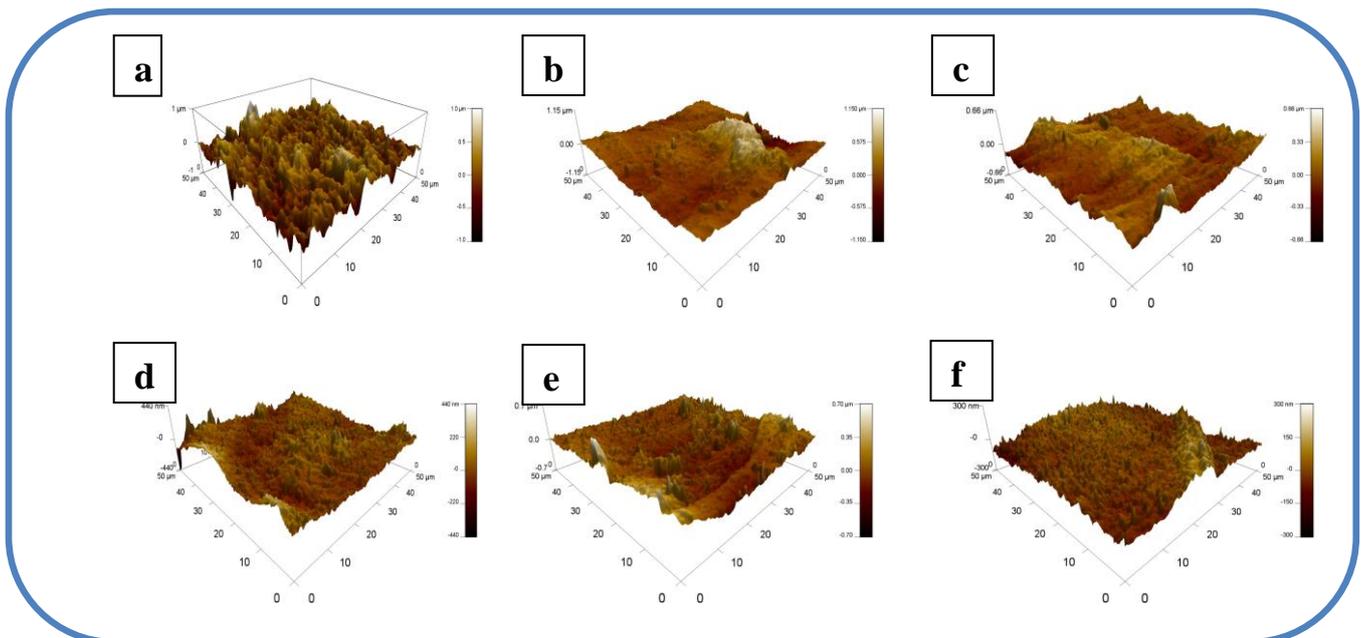


Figure V.3.1.4.1.5: Images 3D AFM des nanocomposites n(PVDF/PMMA/Maghnite) :

(a) nPVDF, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40, (f) 50/50

Références Bibliographiques

- [1] D. Hummel, *Polymer Spectroscopy*, *Zehnershe Buchdruckerei*, (1974).
- [2] B. Kaczmarczyk, B. Morejko-Buz, A. Stolarzewicz, *J. Anal. Chem.*, **370**, 899, (2001).
- [3] M.Rosema, H. Haris, S Kathiresan and S.Mohan, *Der Pharma Chemica* **2**, 316-323, (2010).
- [4] M.M.Colemann and P.C.Painter, *Prog. Polym. Sci.*, **1**, 20, (1995).
- [5] R. Gregorio, «Determination of the β , α , and γ Crystalline Phases of Poly (vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions ». Department of Materials Engineering, Universidade Federal de Saõ Carlos, Saõ Paulo, Brazil, (June 2005).
- [6] Jr. Rinaldo Gregorio, Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 3272– 3279, (2006).
- [7] N. Hadji et Z. Meghaichi, mémoire des études universitaires appliquées (D.E.U.A), Université Ferhat ABBAS, Sétif-1 (2005).
- [8] J.Mansouri, R.P. Burford, Characterization of PVDF-PPy composite membranes. *Polymer*, **38**, 6055–6069, (1997).
- [9] L.Bodenes, R.Naturel and H. Martinez, Lithium secondary batteries working at very high temperature: Capacity fade and understanding of aging mechanisms. *J. Power Sources*, **236**, 265–275, (2013).
- [10] M.D.Duca, C.L.Plosceanu and T.Pop, Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under rf Ar plasma,. *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 65–72, (1998).
- [11] O.Cuscito, élaboration de membrane PVDF- β par attaque de traces et fonctionnalisation spécifique des nanopores, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechniques, CEA-Sac lay, (2008).

- [12] S. Osaki, Y. Ishida, J. Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride), *Polym. Sci. Polym. Phys.* **13**, 1071-1083, (1975).
- [13] R. Jr. Gregorio, M. Cestari, Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **32**, 859 – 870, (1994).
- [14] R. Jr. Gregorio, S. Nociti, “Effect of PMMA addition on the solution crystallization of the α and β phase of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 432 – 436, (1995).
- [15] La chimie. Recristallisation: principe et choix du solvant. [En ligne]. Disponible sur : <<http://www.lachimie.fr/organique/technique/recristallisation.php>> (consulté le 07 juin 2013).
- [16] Athas Databank <http://athas.prz.rzeszow.pl> (accessed Oct. 2012).
- [17] Physical Properties of Polymers Handbook Sec. Edition, Ed. James E. Mark, Springer Science & Business Media, LLC, Chapter **39**, p. 638, (2007).
- [18] J. Buckley, D. Cherdack, J. Crawford, I. B. Seyhan and M. Jenkins, Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with organically modified silicate, *Polymer*, **47**, 2411, (2006).
- [19] T. McNally, P. Pötschke and P. Halley, Polyethylene Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Polymer*, **46**, 8222, (2005).
- [20] E. Foldes, G. Keresztury, M. Iring and F. Tudos, Crystallinity of polyethylene measured by density, DSC, and raman spectroscopy. *Angew. Makromol. Chem.* **187**, 87 – 99, (1991).
- [21] B. Alexandre, D. Langevin, P. Mederic, T. Aubry, H. Couderc, Q. T. Nguyen, A. Saiter, S. Marais, Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects, *J. Membr. Sci.* **328**, 186 – 204, (2009).

- [22] P.R.Rajakumar, R.Nanthini, Mechanical, thermal and morphological behaviours of polybutylene terephthalate/polycarbonate blend nanocomposites *Int. Lett. Chem. Phys. Astron*, **4**, 15 – 36, (2013).
- [23] F. Morel, Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre, Thèse Doctorat, Université claud BERNARD - LYON 1, (2010).
- [24] H. Mavridis, A.N. Hrymak and J. Vlachopoulos, "The Effect of Fountain Flow on Molecular Orientation in Injection Molding", *J Rheol*, **32**, 639-663, (1988).
- [25] A.J. Pennings et al., Longitudinal growth of polymer crystals from solutions subjected to single shear flow, *Polymer*, **99**, 236, (1970).
- [26] M. Fujiyama, T.Wakino, Y.Kawasaki, Structure of skin layer in injection-molded polypropylene *J Appl Polym Sci*, **35**, 29, (1988).
- [27] K.P. Pramoda, M.Ashiq, I.Y.Phang, L.Tianxi, Crystal transformation and thermomechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites, *Polym Int*, **54**, 226-232,(2005).
- [28] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotako, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto, « Foam processing and cellular structure of polypropylene clay/nanocomposites », *Polym. Engg. Sci.*, **42**, 1907-1918, (2002).
- [29] F.J.Baltá Calleja, S.Fakirov, Microhardness of Polymers. Solid State Series, Cambridge University Press, Cambridge, England, 2000. Chapter 4, p. 91.
- [30] F.J.Baltá Calleja, S.Fakirov, Microhardness of Polymers. Solid State Series, Cambridge University Press, Cambridge, England, 2000. Chapter 4, p. 95.
- [31] N.Betz, A.Le Moel, E.Balanzat, J.M.Ramillon, J.Lamotte, J.P.Gallas, G. Jaskierowicz, A FTIR Study of PVDF Irradiated by Means of Swift Heavy Ions. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1493–1502, (1994).

- [32] A.Garton, *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces; Hanser Editorial: Munich*, (1992).
- [33] M. Deepa, N. Sharma, A. Agnihotry, FTIR investigations on ion–ion interactions in liquid and gel polymeric electrolytes: LiCF₃SO₃-PC-PMMA, *J. Mater. Sci.*, **37**, 1759, (2002).
- [34] C.L.bonard, J.L.Halary and L.Monnerie, Crystallization of poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) blends: analysis of the molecular parameters controlling the nature of poly(vinylidene fluoride) crystalline phase, *Macromolecules*, **21**, 2988-2994, (1988).
- [35] I. E. Elashmawi, N.A. Hakeem, Effect of PMMA Addition on Characterization and Morphology of PVDF, *Polymer Engineering Science*, **48**, 895-901, (2008).
- [36] M. M.Coleman, P.C.Painter. Hydrogen bonded polymer blends, *Progress in Polymer Science*, **20**, 1- 59, (1995).
- [37] C. Leonard, J.L. Halary, L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2988, (1988).
- [38] E. Freire, O. Bianchi, E.E.C. Monteiro, R.C. Reis Nunes, M.C. Forte, Non-isothermal crystallization of PVDF/PMMA blends processed in low and high shear mixers, *Mater. Sci. Eng.*, **29**, 657, (2009).
- [39] E. Freire, O. Bianchi, M.M.C. Forte, M. Preto, E.E.C. Monteiro, M.I.B. Tavares, *Polym. Eng. Sci.* **48**, 1901, (2008).
- [40] D.J. Hourston, I.D. Hughes, Poly (vinylidene fluoride)-Poly(methylmethacrylate) Blends, *Polymer*, **18**, 1175, (1977).
- [41] Y. Okabe, H. Murakami, N. Osaka, H. Saito, T. Inoue, Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends, *Polymer*, **51**, 1494, (2010).
- [42] J. S. Andrew, D .R. Clarke, Effect of electrospinning on the ferroelectric phase content of polyvinylidene difluoride fibers, *Langmuir*, **24**, 670–672, (2008).
- [43] S. Z. Wenchun Fan, Miscibility and crystallization behavior in blends of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride), *chain*, 2580- 2593, (2007).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était double, il s'agissait de valoriser deux types de mélanges polymériques: le PVDF/PMMA en tant que simple blend, le n PVDF et le n (PVDF/PMMA) en tant que nanocomposites à base d'argile (la Maghnite).

La première partie de cette étude a porté sur l'évaluation de la composition présentant des propriétés améliorées par rapport à celles des deux polymères utilisés. Cette partie a contribué à la compréhension des phénomènes de surface pour ce mélange de polymères utilisés pour préserver les monuments historiques contre les différentes agressions extérieures.

La deuxième partie consistait en l'élaboration des nanocomposites à partir de la composition choisie du mélange PVDF/PMMA pour, encore une fois, évaluer la composition du nanocomposite doté de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques améliorées.

Pour la première partie de cette étude (PVDF/PMMA blend), l'analyse spectroscopique à transformée de fourier (FTIR) a montré l'effet des conditions de dissolution du PVDF dans le DMF sur la phase cristalline obtenue. En effet, une température de dissolution inférieure à 70°C et un temps de dissolution inférieur ou égal à 2 heures ont favorisé la formation de la phase cristalline α du PVDF.

Par contre, la phase cristalline β a été obtenue en utilisant une température et un temps de dissolution de 70°C et 6 heures respectivement.

Dans le cas des mélanges PVDF/PMMA, un mélange des deux phases cristallines à savoir α et β a été observé montrant l'effet de l'ajout du PMMA au PVDF.

Les mesures effectuées par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) ont montré que le caractère basique du DMF est affaibli par l'effet inducteur donneur du groupement méthyle et l'effet inducteur attracteur de l'oxygène en comparaison avec celui du THF. Ainsi un antagonisme est remarqué dans le mélange DMF/THF en donnant lieu à la formation du HF et du CO₂.

La mesure de l'angle de contact a montré que l'incorporation du PMMA a réduit les valeurs des mélanges PVDF/PMMA par rapport à celle du PVDF connu par son caractère hydrophobe avec un optimum à 70/30(PVDF/PMMA).

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a révélé que la température de fusion (T_m) et de cristallisation (T_c) ont diminué avec la teneur en PMMA. Ce qui signifie que ce dernier inhibe la cristallisation en gênant la mobilité des chaînes polymériques.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, morphologiques et thermiques de nanocomposites à base de montmorillonite.

Pour le nanocomposite PVDF/ Argile, l'analyse spectroscopique (FTIR) des différentes compositions à savoir : nPVDF 2,5, nPVDF 5, nPVDF 7,5 et nPVDF 10% a montré que la matrice PVDF n'a pas été modifiée, les agents réactifs ont affecté la structure de l'octaèdre de l'argile. Ces changements pourraient améliorer le processus de l'exfoliation.

La caractérisation morphologique des compositions nPVDF menée par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'incorporation de l'argile au sein de la matrice polymérique mène à un changement morphologique important.

Une morphologie exfoliée a été nettement observée pour la composition nPVDF 2,5 ; ce qui confirme l'observation faite par microscopie optique indiquant une meilleure dispersion avec une diminution de la taille des grosses particules.

L'effet de la montmorillonite sur la température de cristallisation a été estimé par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), ainsi les résultats obtenus ont indiqué une augmentation de T_c avec la teneur en argile. Par exemple, le nanocomposite contenant une fraction massique de 2.5 % en MMT a présenté une augmentation de 13 °C par rapport au PVDF. Cela signifie que l'argile a joué le rôle d'agent de nucléation des chaînes polymériques due à la présence d'interactions entre le polymère et la nanocharge. Ce même comportement a été observé pour l'enthalpie de cristallisation (ΔH_{cris}).

Concernant les résultats de l'analyse de diffraction par les rayons X (DRX), l'ajout de la MMT n'entraîne pas de modification de la structure cristalline du PVDF.

Toutes les compositions de nPVDF ont présenté un pic de diffraction à $2\theta = 6.5-6.6^\circ$, qui correspond au $d_{(001)}$ (distance entre nanocouches d'argile adjacentes) sauf la composition nPVDF 2.5 où ce pic disparaît complètement. L'absence de ce pic de diffraction est caractéristique d'un système exfolié.

Les résultats de SAXS ont montré que l'argile semble changer la perfection de la nanostructure semicristalline du PVDF, tout en augmentant légèrement le degré de cristallinité.

Parallèlement, l'influence de l'incorporation de la Montmorillonite sur la stabilité thermique du PVDF observée par analyse ATG, a indiqué que l'ajout de l'argile accroît la stabilité thermique du PVDF. Les résultats ont montré que de faibles taux de charges, comme la composition n PVDF2.5, améliorent la température de dégradation du PVDF.

D'autre part, l'analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA) a montré que l'amélioration du module de conservation (E') pour les compositions comme le nPVDF2.5 peut être attribuée à la bonne dispersion de la Montmorillonite au sein de la matrice PVDF qui a gêné la mobilité des chaînes. Ce même phénomène a été confirmé par le résultat de l'indice de fluidité de cette composition.

Enfin, à partir des propriétés mécaniques (traction, résistance aux chocs et microdureté), il a été conclu que :

- L'incorporation de l'argile dans la matrice du PVDF, avec différents pourcentages, a amélioré d'une façon significative ses propriétés de traction. La composition n PVDF 2.5 a présenté les valeurs en traction les plus élevées. Ceci est attribué aux interactions entre les chaînes polymériques et les couches nanométriques de l'argile avec une diminution de la valeur du module de Young.

- La composition nPVDF2.5 présente la résistance au choc la plus élevée (59 J/m^2) pour l'éprouvette non entaillée, et par conséquent la plus faible sensibilité à l'entaille (5.5 J/m^2). Ainsi, une teneur en argile de 2,5% en poids semble induire la ténacité et la rigidité au matériau selon les résultats des propriétés mécaniques.

- La microdureté H se comporte d'une manière très semblable à la cristallinité, elle augmente légèrement et d'une façon linéaire avec la teneur en argile.

Cette deuxième partie comportait également l'étude des nanocomposites n (PVDF/ PMMA). Pour la modification de la microstructure cristalline des différentes compositions, les analyses FTIR, DSC et WAXS effectuées ont montré que les bandes caractéristiques à 2984 et 3020 cm^{-1} ont été décalées dans les différentes compositions n(PVDF/PMMA), ce qui est attribué à l'interaction entre le PMMA et le PVDF .

Une diminution de la température de cristallisation est également observée pour les différentes compositions. Cette diminution est liée aux interactions entre l'oxygène du groupement carbonyle du PMMA et l'hydrogène du PVDF car les interactions intra et intermoléculaires entre un atome d'hydrogène et un atome de fluor empêchent la nucléation à température élevée.

Dans les compositions à faible teneur en PMMA, le processus de cristallisation est peu affecté, ce qui favorise la nucléation en phase alpha.

Pour des taux importants en PMMA ($> 40\%$) aucun pic de cristallisation ou de fusion n'a été détecté. Cela veut dire que la cristallinité diminue avec l'incorporation du PMMA et ceci est en accord avec les résultats de l'analyse WAXD.

Cette même analyse a montré que les angles de diffraction à $2\theta = 6.5-6.6^\circ$ qui correspondent au plan de diffraction au $d_{(001)}$ de l'argile a été décalé vers la droite ($2\theta \approx 7^\circ$). Cela signifie que qu'il ya eu une intercalation ou une variation dans la distance d'espacement entre les nanocouches adjacentes de l'argile sauf pour le n PVDF et la composition 50/50 n PVDF /n PMMA. Ce qui veut dire qu'une exfoliation a eu lieu.

Concernant les propriétés macro et micromécaniques, on peut déduire que l'incorporation du nPMMA, avec différents pourcentages, a amélioré, pour certaines compositions, les propriétés de traction. Ainsi la composition 50/50 présente la valeur la plus élevée du module de Young (2951 MPa) et de la contrainte maximale (28.32 MPa). Ceci est attribué aux interactions entre le carbonyle du PMMA et l'hydrogène du PVDF d'où leur miscibilité.

D'autre part, étant donné la miscibilité entre le PVDF et le PMMA, l'addition de ce dernier a augmenté la mobilité des segments de chaînes, ce qui a entraîné la diminution de la valeur de la microdureté.

Il est à noter que les images de la microscopie optique ont indiqué que pour la composition 50/50, l'argile a été dispersée d'une façon homogène. Toutefois, les autres compositions ont présenté certains agrégats.

Enfin, l'étude morphologique de surface et de la rugosité par microscopie à force atomique (AFM) a révélé que l'argile a un effet significatif sur la surface morphologie des films.

PERSPECTIVES

A la lumière des résultats obtenus et à titre de comparaison avec les résultats précédents, on recommande d'effectuer pour les nanocomposites **n PVDF 2.5, 50/50** et **70/30** les tests suivants:

- Test de l'adhérence
- Tests du vieillissement artificiel et du brouillard salin
- Etude de la résistance contre la flore bactérienne responsable de la détérioration de la pierre
- Pour l'évaluation de la stabilité des nanocomposites n (PVDF/PMMA), l'analyse thermogravimétrique s'avère indispensable

ANNEXES

Annexes

ANNEXE A-1. Principe de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, technique d'analyse d'extrême surface (~50 Å), est parmi les moyens d'investigation les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle correspond à l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à l'énergie de liaison E_l par la relation :

$$h\nu + E_{\text{ik}}(N) = E_{\text{fk}}(N-1) + E_{\text{cin}}(k) \quad (\text{I.1})$$

$$E_l(k) = E_{\text{fk}}(N-1) - E_{\text{ik}}(N) = h\nu - E_{\text{cin}}(k) \quad (\text{I.2})$$

E_i et E_f étant les énergies du système dans les états fondamentaux initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons).

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés pour en déduire les énergies de liaison.

La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photoémission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons.

Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique les photoélectrons émis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons. Le principe de l'analyse XPS est le suivant : la surface d'un échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X. Les photons X sont absorbés par la matière et l'énergie transférée $h\nu$ permet d'exciter les atomes en créant des photoélectrons. L'énergie cinétique des électrons éjectés E_c est mesurée par un spectromètre.

Connaissant la loi de conservation de l'énergie, il est possible de calculer E_l .

$$h\nu = E_l + E_c \quad (\text{I.3})$$

EI étant caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné et pour un environnement donné. En fixant **hν** et en mesurant **Ec**, il est possible de remonter à **EI** et donc à la nature de l'atome excité ainsi qu'à la nature des liaisons qu'il entretient avec ses voisins.

Tous les éléments présents dans l'échantillon, excepté l'hydrogène (qui ne possède pas d'électron de cœur), sont détectés par XPS. De plus, lorsqu'un élément est lié à une molécule ou dans un composé, les niveaux électroniques de cœur, qui ne participent pas directement à la formation de liaisons chimiques (établie par les électrons de valence uniquement), subissent une légère variation de leur énergie due à la modification de leur environnement chimique. Ce déplacement énergétique, de l'ordre de quelques dixièmes à quelques électrons volts (eV), appelé « déplacement chimique », est caractéristique de l'environnement moléculaire immédiat, de l'état de valence ou de degré d'oxydation de l'élément émetteur. La spectroscopie XPS est donc une analyse élémentaire et chimique des différents éléments présents à la surface du matériau étudié.

ANNEXE A-1-1: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (α , 1 et A) du PVDF préparé respectivement par solvatation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	17.74
C1s	286- 291	60.65
O1s	533	13.18

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	33.51
C1s	286- 291	56.04
O1s	533	5.43

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	17.14
C1s	286- 291	53.17
O1s	533	14.98

ANNEXE A-1-2: Différents spectres XPS des compositions (α , 1 et A) du PVDF préparé respectivement par solvatisation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

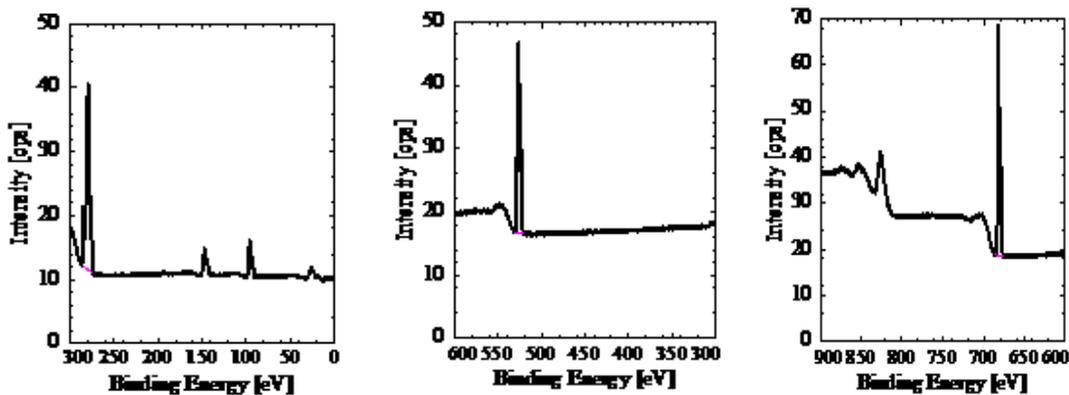


Figure V.1.2.1 : Spectres XPS : (α) PVDF dans le THF

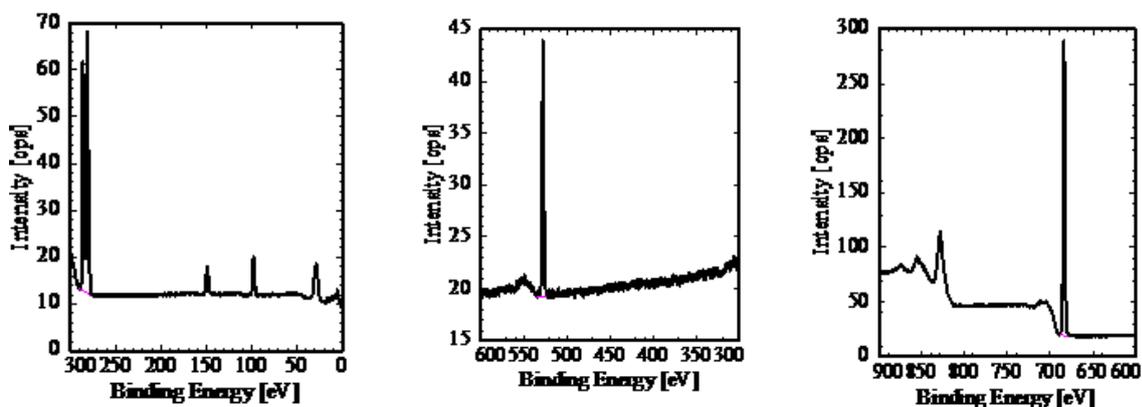


Figure V.1.2.2 : Spectres XPS : (1) PVDF dans le DMF

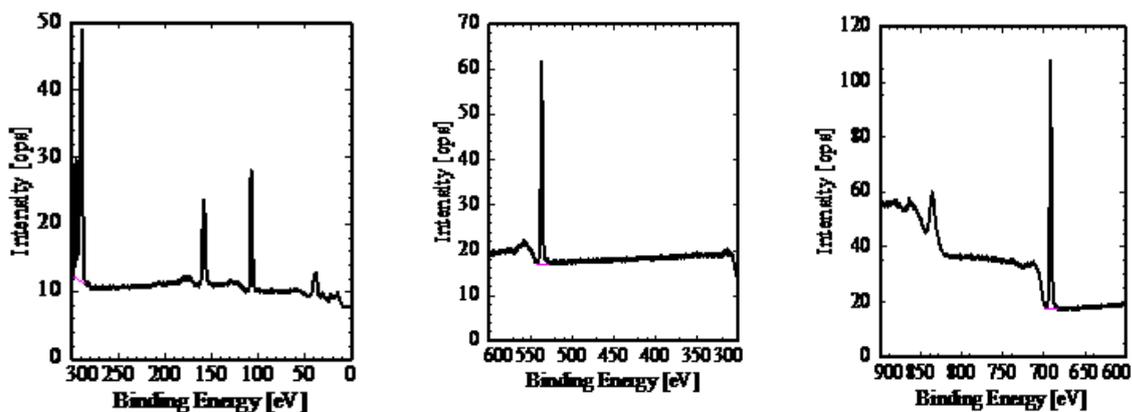


Figure V.1.2.3 : Spectres XPS : (A) PVDF dans le mélange DMF/THF

ANNEXE A-1-3: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (γ , 3 et G) du PMMA préparé respectivement par solvatisation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	289	69.88
O1s	533	26.43

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	289	62.11
O1s	533	26.50

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	289	63.52
O1s	533	26.63

ANNEXE A-1-4: Différents spectres XPS des compositions (γ , 3 et G) du PMMA préparé respectivement par solvatisation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

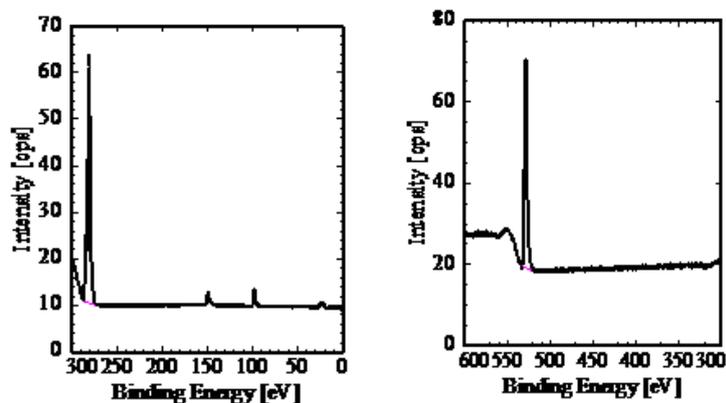


Figure V.1.2.4 : Spectres XPS : (γ) PMMA dans le THF

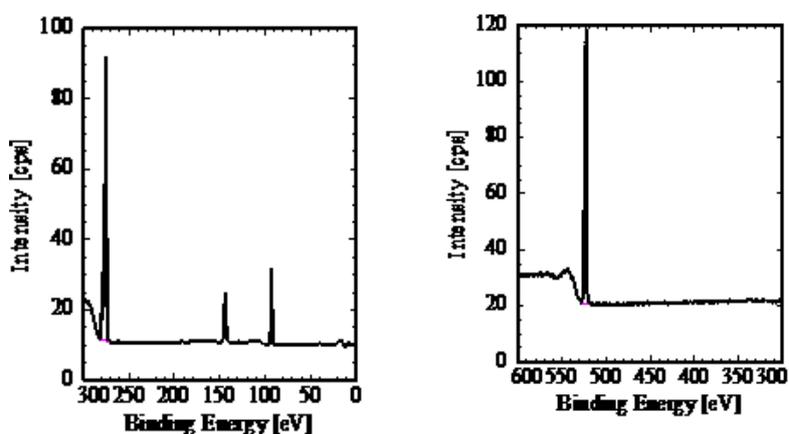


Figure V.1.2.5 : Spectres XPS : (3) PMMA dans le DMF

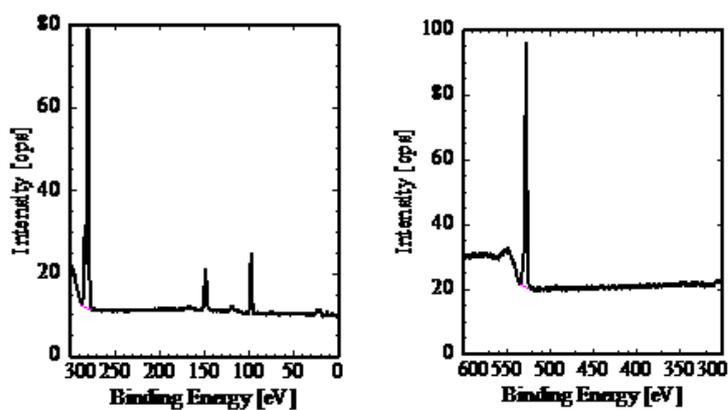


Figure V.1.2.6 : Spectres XPS : (G) PMMA dans le mélange DMF/THF

ANNEXE A-1-5: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (A, B, C, D, E, F et G) du mélange PVDF/PMMA préparé respectivement par solvataion dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	17.14
C1s	286, 291	53.17
O1s	533	14.98

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	33.95
C1s	286, 291	58.89
O1s	533	4.57

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	28.72
C1s	286, 291	61.67
O1s	533	7.09

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	16.13
C1s	286, 291	59.32
O1s	533	14.02

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	-
C1s	286, 291	-
O1s	533	-

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
F1s	686	37.55
C1s	286, 291	57.91
O1s	533	3.34

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	289	63.52
O1s	533	26.63

ANNEXE A-1-6: Spectres XPS des compositions (A, B, C, D, E, F et G) du mélange PVDF/PMMA préparé respectivement par solvation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

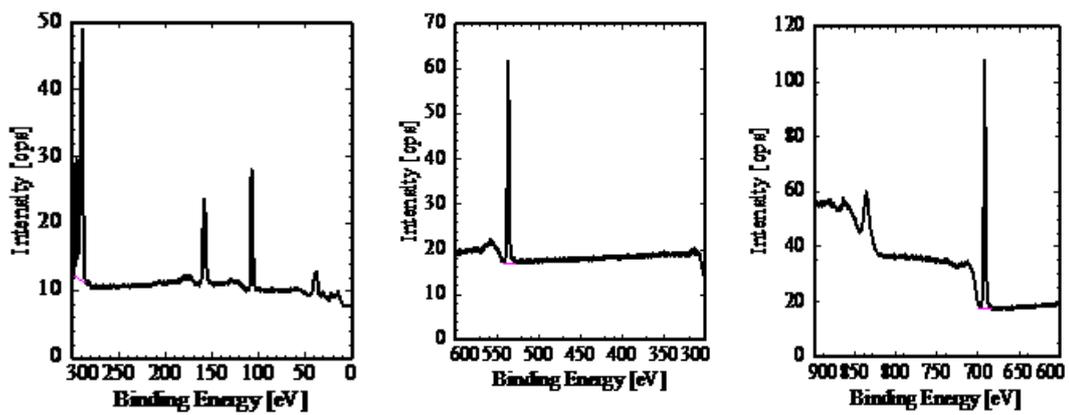


Figure V.1.2.8 : Spectres XPS : (A) PVDF 100% dans le mélange DMF/THF

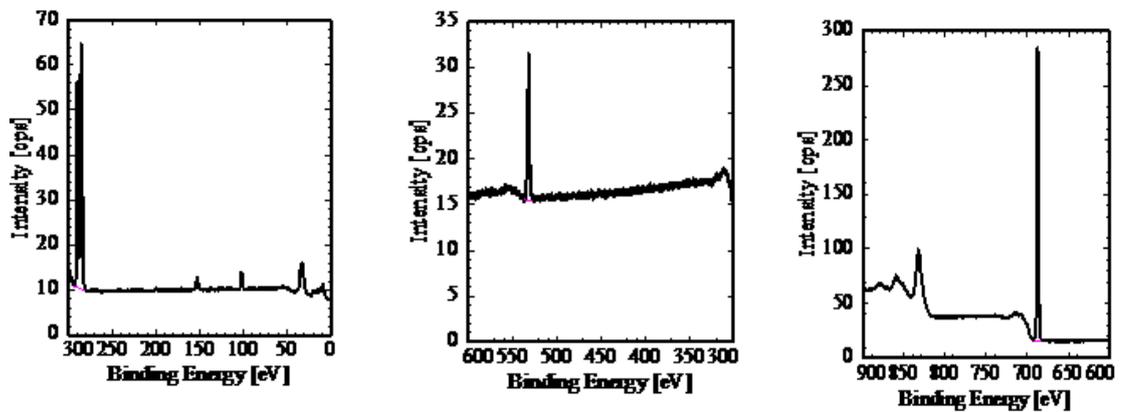


Figure V.1.2.9 : Spectres XPS : (B) PVDF 90% dans le mélange DMF/THF

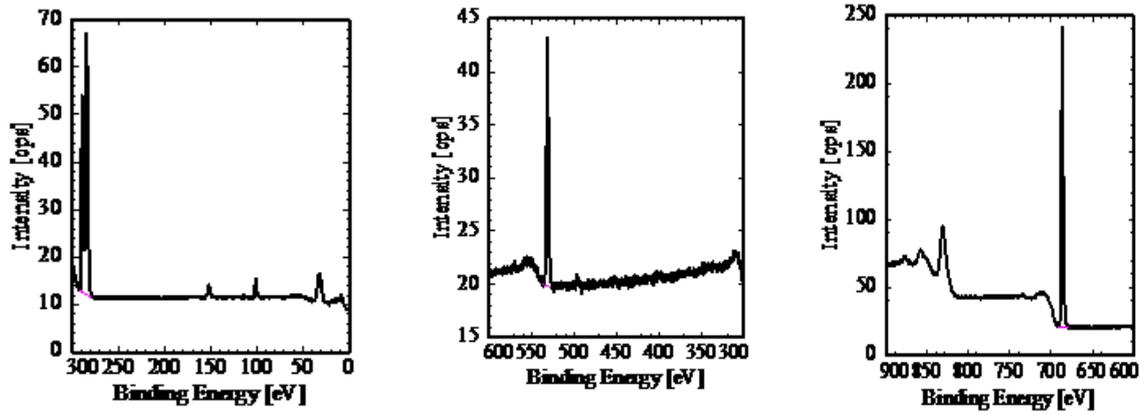


Figure V.1.2.10 : Spectres XPS : (C) PVDF 80% dans le mélange DMF/THF

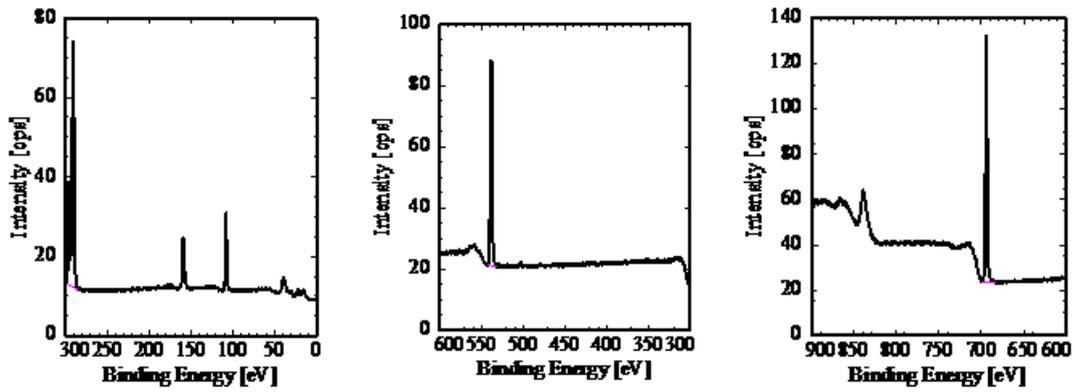


Figure V.1.2.11 : Spectres XPS : (D) PVDF 70% dans le mélange DMF/THF

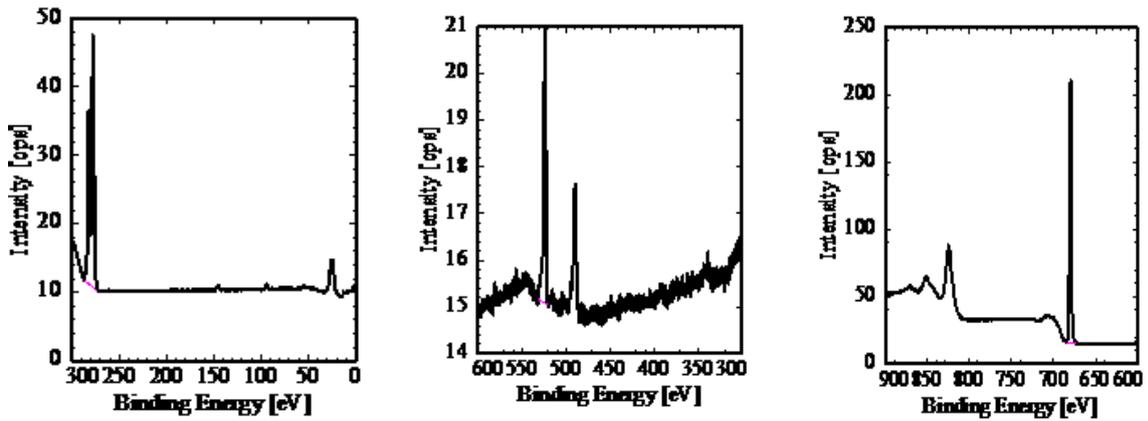


Figure V.1.2.12 : Spectres XPS : (E) PVDF 60% dans le mélange DMF/THF

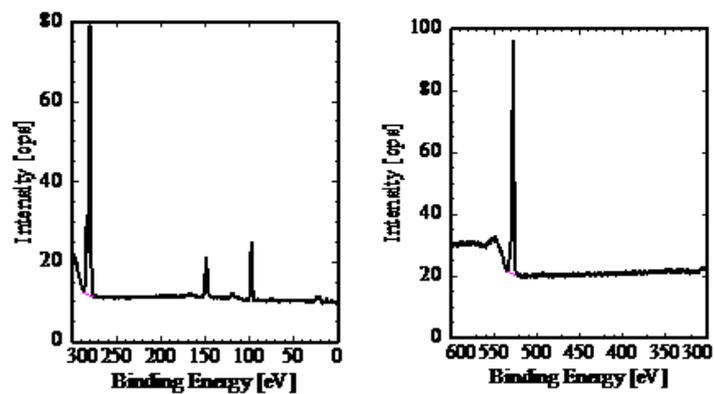


Figure V.1.2.13 : Spectres XPS : (F) PVDF 50% dans le mélange DMF/THF

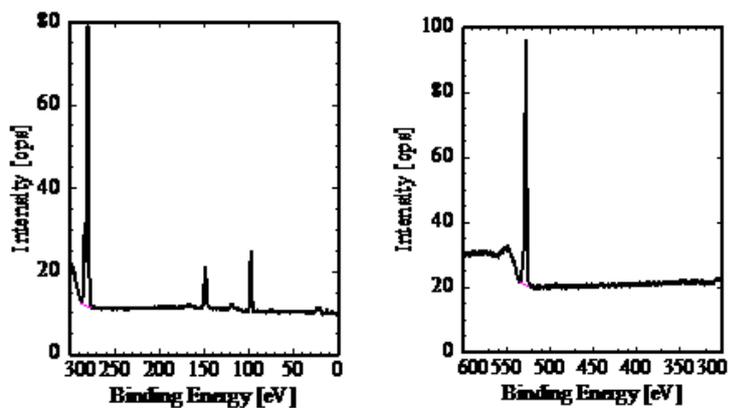


Figure V.1.2.14 : Spectres XPS : (G) PMMA dans le mélange DMF/THF

ANNEXE A-1-7: Différentes valeurs des concentrations atomiques des groupements fonctionnels F1s, C1s et O1s des compositions (β, 2 et F) du mélange PVDF/PMMA préparé respectivement par solvatisation dans le THF, le DMF et dans le mélange DMF/THF

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	686	61.87
F1s	286, 291	17.78
O1s	533	13.06

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	686	56.26
F1s	286, 291	22.83
O1s	533	4.31

Groupe Fonctionnel	Energie de liaison (eV) [11]	Concentration atomique (%)
C1s	686	57.91
F1s	286, 291	37.55
O1s	533	3.34

ANNEXE A-2.Principe de la mesure des angles de contact

La mesure des angles de contact consiste à mesurer l'angle que forme une goutte d'un liquide en son point de contact avec la surface d'un solide (l'échantillon) et la phase gazeuse (l'atmosphère).

L'énergie de surface d'un solide peut être déterminée à partir de la mesure de l'angle de contact θ entre un liquide de tension superficielle connue et la surface grâce à la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \dots\dots\dots(I.4)$$

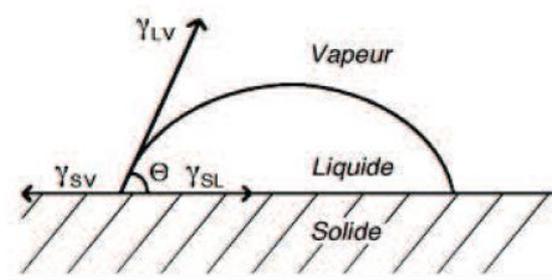


Figure IV.1.3 : Equilibre des forces à la jonction des 3 phases (solide, liquide, vapeur) [4]

avec

- LV : tension de surface du liquide en présence de sa vapeur,
- SV : énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide,
- SL: énergie interfaciale entre le liquide et le solide.

La mesure de cet angle nous donne trois types d'informations [5] :

- L'utilisation de l'eau pour mesurer l'angle de contact donne une information directe sur le caractère hydrophobe ($\theta > 90^\circ$, faible énergie de surface) ou hydrophile ($\theta < 90^\circ$, énergie de surface élevée) de la surface. Le mouillage total est obtenu quand l'énergie libre de surface est égale ou supérieure à la tension de surface. Dans ce cas, l'angle de contact est voisin de zéro.

- L'utilisation de plusieurs liquides différents permet d'accéder à l'énergie libre de la surface avec ses différentes composantes chimiques.
- La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et à son retrait nous renseigne sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

ANNEXE A-3.Principe de la microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est basée sur l'interaction d'une sonde locale (pointe) en interaction avec un échantillon en fonction du déplacement pointe-échantillon contrôlé. Dès que la pointe se rapproche de la surface, celle-ci subit une force attractive ou répulsive selon la « distance de liaison » (Figure I.1). Cette interaction provoque une déviation du levier. La déformation de ce dernier est détectée par un laser et des photodiodes qui transmettent l'information (différence de tension) à un ordinateur qui à son tour reconstitue une image de la surface.

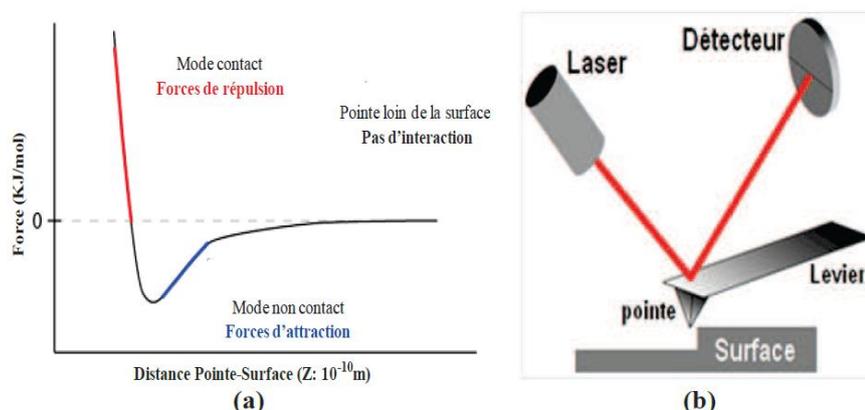


Figure IV.4.2.3: Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique :
 (a) Courbe des forces intervenant sur la pointe de l'AFM. (b) Schéma du dispositif de mesure

Parmi les méthodes de balayage AFM, le mode contact a été utilisé pour la caractérisation des échantillons. la pointe reste constamment en contact avec la surface. La déflexion du levier permet de suivre la topographie de la surface. L'interaction pointe échantillon induit un changement d'amplitude de l'oscillation ainsi qu'un déphasage entre l'oscillation propre du levier et l'oscillation forcée.

Une surface est généralement décrite par sa morphologie et sa topographie. La morphologie est liée aux aspects qualitatifs de la surface (forme et répartition des grains) tandis que la topographie correspond à la quantification des aspects

morphologiques (taille latérale, hauteur et diamètre de grains). Ainsi, la rugosité est le paramètre choisi pour évaluer la structuration morphologique.

ANNEXE A-4.Principe de la diffraction des rayons X (DRX)

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches d'argile donnée par la formule de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots \dots \dots (I.6)$$

d_{hkl} = distance inter-foliaire entre les lamelles d'argile (Å).

(les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal).

θ = angle d'incidence des rayons X (rad).

λ = longueur d'onde caractéristique des rayons X (Å).

La loi de Debye-Scherrer

La loi de Debye – Scherrer permet d'évaluer les dimensions moyennes des cristallites en reliant directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation.

$$D_{hkl} = K \lambda / (b \cos \theta) \dots \dots \dots (I.7)$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å .

K : constante égale à 0.9.

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å .

ANNEXE A-5. Principe de l'analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA)

L'analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA) permet de déterminer, l'évolution des propriétés mécaniques comme de module d'élasticité et le facteur de perte, en fonction de la température aux petites déformations (à différentes fréquence de sollicitation). Elle permet aussi de déterminer certaines propriétés caractéristiques des matériaux polymères telles que la transition vitreuse.

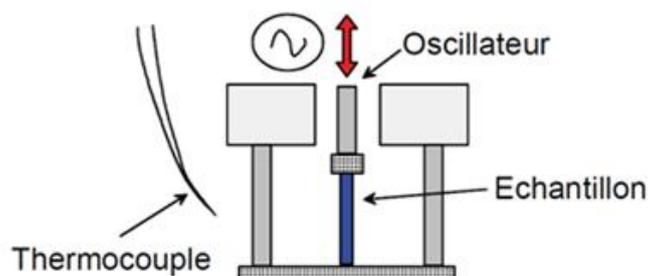


Figure IV.4.3.4: Dispositif expérimental d'une analyse DMTA en traction [7]

L'échantillon est soumis à une contrainte dynamique sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t)$, à une fréquence donnée. Celui-ci répond à cette sollicitation par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence que celle de la force, mais avec un certain déphasage φ : $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \varphi)$.

Les amplitudes de la contrainte, de la déformation et du décalage de phase permettent de déterminer le module complexe du matériau, compte tenu d'un facteur géométrique. En fonction du mode de sollicitation, le module de cisaillement, G^* , ou le module d'élasticité, E^* sont obtenus.

Le module E^* exprime le rapport entre la contrainte et la déformation selon la loi de Hooke puisque le système n'induit que de très petites déformations au matériau, ce qui permet de rester dans son domaine élastique. Ce terme comprend une composante de conservation (E') qui caractérise le comportement élastique (lorsque la déformation est en phase avec la contrainte périodique appliquée) et une composante de perte (E'') mesurant l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur lors de la déformation élastique. Cette partie imaginaire du module est dite visqueuse et illustre un déphasage de π entre la force et la déformation.

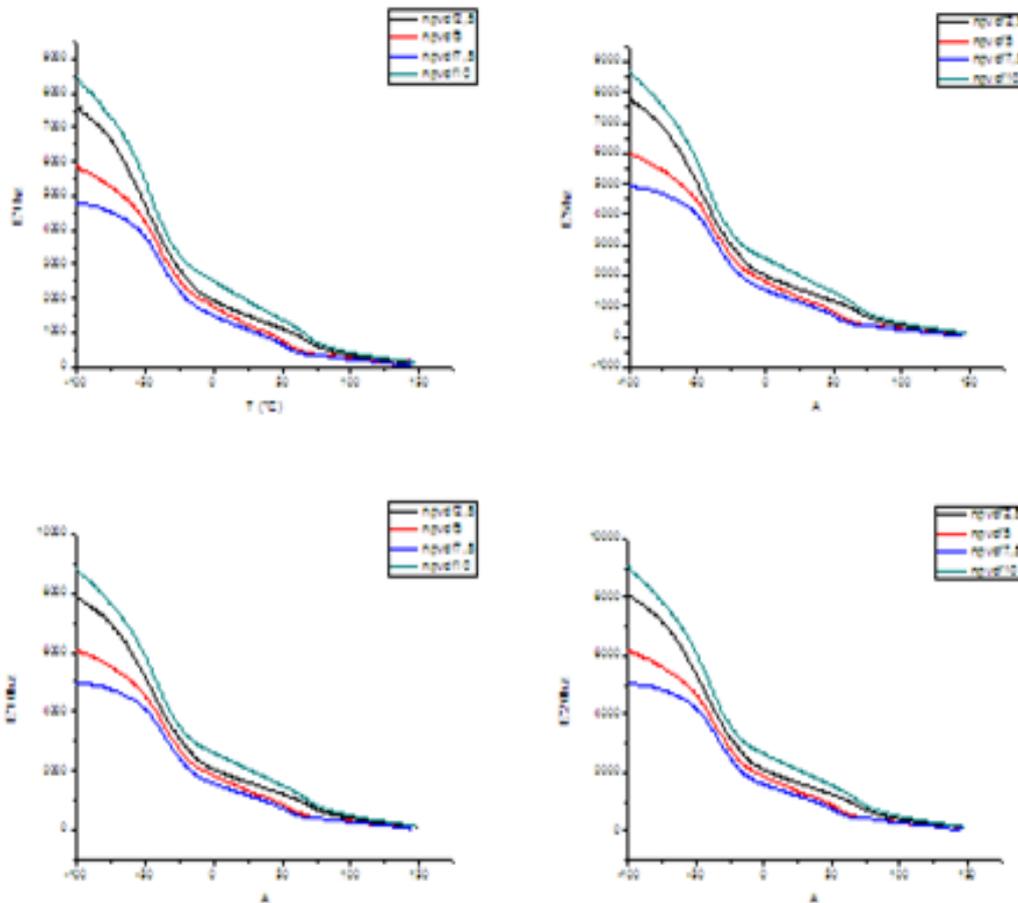
Les valeurs déterminées du module dépendent fortement des variations possibles de la géométrie de l'échantillon pendant la mesure. Une grandeur qui ne dépend théoriquement pas de ces variations est le facteur de perte ou coefficient d'amortissement défini par $\tan \delta = E''/E'$ [7].

Les variations de E^* et de $\tan \delta$ en fonction de la température correspondent à des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de libertés des chaînes macromoléculaires. En particulier, au passage de la transition vitreuse (T_g), on observe une forte chute des propriétés mécaniques. Lorsque la fréquence d'oscillation augmente, nous pouvons observer un shift du pic $\tan \delta$ de caractéristique de la T_g vers de plus hautes températures. Ceci illustre la forte dépendance au temps de cette transition structurale.

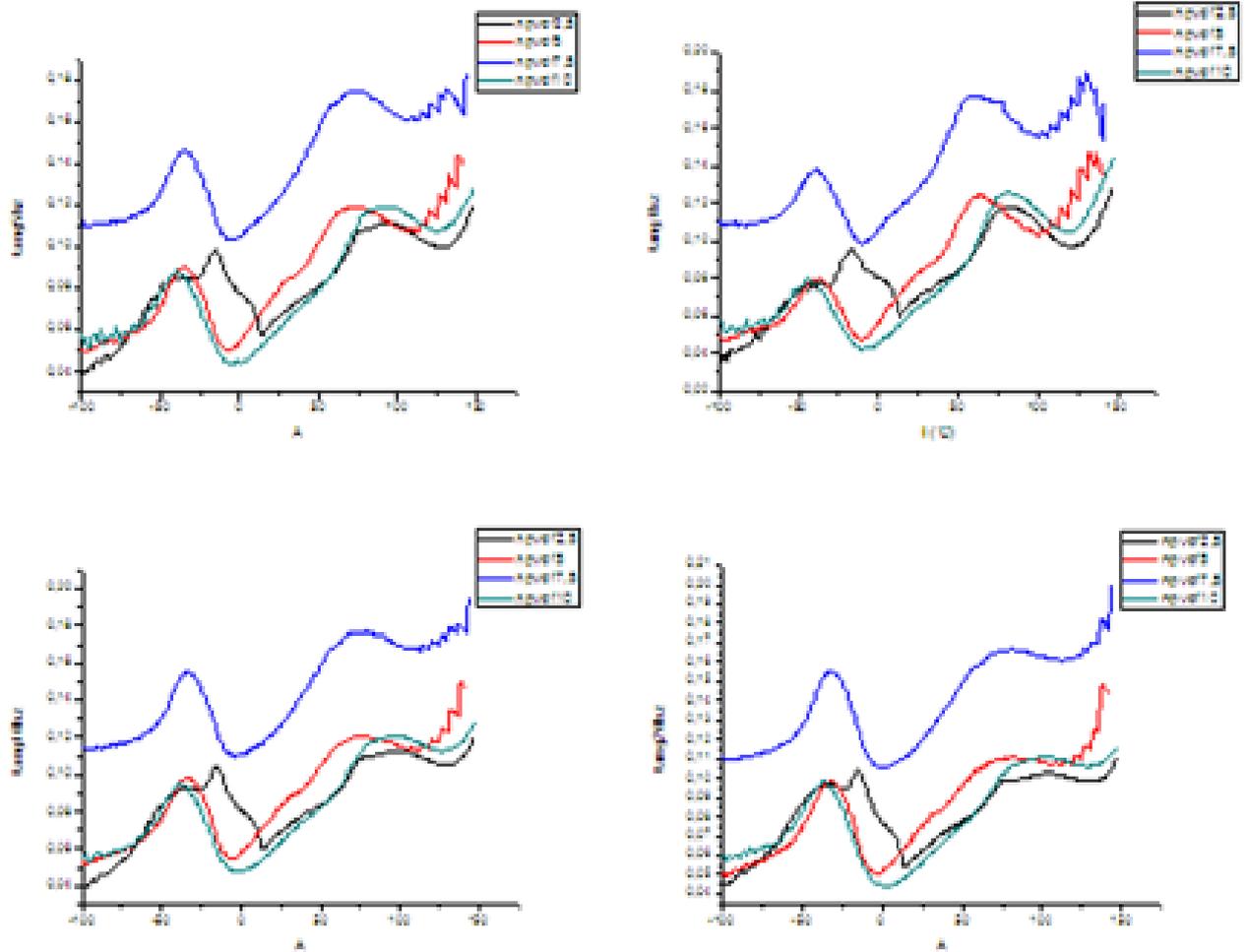
Pour une fréquence donnée, les températures des transitions microstructurales peuvent être déterminées selon différentes méthodes :

- en traçant le logarithme de la courbe $E'(T)$, dans ce cas, la température recherchée est la valeur du point d'inflexion de la courbe, - par la dérivée de la courbe $E'(T)$ en fonction du temps ; dans ce cas la température recherchée est le sommet du pic,
- par la valeur du sommet du pic de la courbe $\tan \delta$.

ANNEXE A-6. Différentes courbes de l'analyse DMTA à différentes fréquences d'oscillation (1,5, 10 et 20 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF



ANNEXE A-2.1: Evolution du module de conservation en fonction de la température à différentes fréquences d'oscillation (1,5, 10 et 20 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF



ANNEXE A-2.2: Evolution du facteur de perte en fonction de la température à différentes fréquences d'oscillation (1,5, 10 et 20 Hz des différentes compositions nanocomposites du PVDF