

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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

ZOUAI Foued

THEME

Préparation et fabrication de nouveaux types de fibres et filaments polymères/Argile non traitée par la méthode RXR réversible crosslinking réaction et la technique extrusion réactive

Soutenu le: 28/05/2015
Devant la Commission d'Examen

Président:

Pr. R. DOUFNOUNE

Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

Rapporteur:

Pr. S. BOUHELAL

Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

Examineurs:

Pr. A.S. HADJ HAMOU
Pr. A. BOUKERROU

Université USTHB, Alger
Université Abderrahmane MIRA, Bejaïa

Invité :

Pr. D. BENACHOUR

Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

Résumé

Les nanocomposites polymères/ argile constituent, relativement, un domaine de recherche très important. Ces matières plastiques renforcées ont attiré l'attention des scientifiques et des industriels car une petite quantité d'argile peut améliorer considérablement les propriétés du polymère.

Les matrices polymériques utilisées dans ce travail sont deux polyesters saturés à savoir le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphtalate (PEN). La méthode d'élaboration des nanocomposites PET/PEN/argile en une seule étape par extrusion réactive à été réalisée avec succès.

L'argile non-traitée a été purifiée puis activée en utilisant trois réactifs de base à savoir le peroxyde, le soufre et un accélérateur spécifique. Le PET et le PEN ont été mélangés séparément à l'état fondu avec de l'argile réactive. Le PET/4 wt% argile et le PEN/7.5 wt% argile ont montré une exfoliation totale. Ces compositions désignées par nPET et nPEN, respectivement, ont été utilisées pour préparer un nouveau nanocomposite qui est le n (PET/PEN).

Les nanoblends n(PET/PEN) ont été comparés aux blends vierges PET/PEN en utilisant plusieurs techniques d'analyses. Ainsi les propriétés micro et nanostructurales ont été investiguées. Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont montré une exfoliation totale des nanocouches tétraédriques de l'argile et une disparition de la structure octaédrique.

Il a été montré que l'exfoliation totale, confirmée par les résultats de la diffraction des rayons X (WAXS), a contribué à l'amélioration de la résistance au choc et le module de traction.

L'étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a indiqué l'apparition d'une seule température de transition vitreuse T_g , une seule température de cristallisation T_c et une seule température de fusion T_m pour chaque composition. Ce qui confirme la compatibilité des blends PET / PEN et des nanoblends n(PET/PEN) pour toutes les compositions.

Mots clés : Exfoliation, Nanocomposites, PEN, PET, Extrusion Réactive.

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire des Matériaux Polymériques Multi Phasiques (LMPMP) de l'Université Ferhat ABBAS SETIF-1 avec la collaboration de l'institut de la structure de la matière du Conseil Supérieur de la Recherche Scientifiques (CSIC), Madrid (Espagne).

Je tiens à remercier tout d'abord les membres du jury, Mademoiselle Rachida DOUFNOUNE, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS SETIF-1, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'elle soit assurée de ma gratitude et de mon profond respect.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mme Assia Sihem HADJ HAMOU, Professeur à l'Université de Bab ezzouar d'ALGER, pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail en acceptant de l'examiner et de le juger.

Je suis très reconnaissant envers Mr. Amar BOUKERROU, Professeur à l'Université Abderrahmane MIRA de BEJAIA, pour sa lecture critique et ses remarques constructives.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr Said BOUHELAL, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS SETIF-1, mon directeur de thèse pour son aide tout le long de ce travail et la liberté qu'il m'a laissé pour mener à bien ce projet.

Je tiens à remercier Monsieur Djafer BENACHOUR, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS SETIF-1, directeur du laboratoire des Matériaux Polymériques Multi Phasiques (LMPMP), mon ancien enseignant et mon ex-encadreur, qui n'a pas cessé de me conseiller et de m'encourager.

Je ne peux pas oublier aussi nos collègues espagnoles, surtout Madame Maria Esperanza CAGIAO, Docteur à l'institut de la structure de la matière de Madrid (Espagne) et Monsieur Francisco José BALTA CALLEJA, Professeur émérite à l'institut de la structure de la matière de Madrid (Espagne), qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire et m'ont beaucoup aidé.

Mes plus vifs remerciements vont également à mes chers parents pour leur gentillesse et leurs conseils et pour tous ce qu'ils ont fait pour que je sois ainsi.

Je ne voudrais pas terminer ces remerciements sans parler du soutien important de ma petite famille, ma très chère épouse et mes enfants, Dorsaf, Wassim et Rymes.

Foued ZOUAI

Table des matières

Remerciements.....	i
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures	vi
Introduction générale	1
Chapitre I. les matrices polymériques utilisées, le (PET), le (PEN) et leurs mélanges	
<hr/>	
I.1 Les propriétés et les applications du Poly (éthylènetéréphtalate)(PET)	6
I.1.1 Présentation.....	6
I.1.2 Structure moléculaire	6
I.1.3 Maille cristalline et morphologie du PET semi cristallin.....	8
I.1.4 Cristallisation du PET et Mise en évidence et interprétation des pics multiples dans son analyse thermique	9
I.1.5 Synthèse du PET	11
I.2 Les propriétés et les applications du Poly (éthylène naphthalène).....	13
I.2.1 Présentation.....	13
I.2.2 Structure moléculaire.....	14
I.2.3 Maille cristalline et morphologie du PE N semi cristallin.....	15
I.2.4 Synthèse du PEN	17
I.3 Les mélanges PET/PEN	20
I.3.1 Présentation.....	20
I.3.2 Comparaison des propriétés entre le PET et le PEN.....	20
I.3.3 Objectifs et raisons du mélange PET/PEN	21
Chapitre II : Les nanocomposites polymériques a base d'argile	
II.1 Introduction	29
<hr/>	
II.2 Classification des phyllosilicates	30
II.3 La montmorillonite.....	31
II.4 Nanomorphologies possibles des Nanocomposites à base d'argiles lamellaires	35
II.5 Méthodes de modification de la montmorillonite	38
II.5.1 L'échange cationique	39
II.5.2 Greffage d'organosilanes	42
II.5.3 Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères.....	43
II.5.4 Utilisation des copolymères à blocs	43
II.6 Méthodes de dispersion des montmorillonites dans les systèmes polymériques	44
II.6.1 Méthodes de dispersion des montmorillonites modifiées dans les systèmes polymériques.....	44
II.6.2 Méthodes de dispersion des montmorillonites non modifiées dans les systèmes polymériques.....	48
II.7 Propriétés recherchées des nanocomposites polymère/argile	52
II.7.1 Propriétés mécaniques.....	52
II.7.2 Propriétés thermiques.....	56
II.7.3 Propriétés barrières	56
II.7.4 Propriétés de retard au feu	58

II.8 Travaux de recherche sur les nanocomposites PET/argile, PEN/argile et (PET/PEN) Argile	59
II.9 Conclusions	64

Chapitre III. Description des matériaux étudiés et des dispositifs expérimentaux

III.1 Introduction.....	73
III.2 Description des matériaux)	73
III.2.1 Matrices polymériques	73
III.2.2 L'Agent de renfort	74
III.2.3 Les agents réactifs	75
III.2.4 L'argile réactive	78
III.3 Préparation des matériaux.....	78
III.4 Techniques expérimentales	76
III.4.1 Analyse de la structure chimique.....	80
III.4.2 Caractérisation morphologique.....	80
III.4.3Analyse thermique.....	83
III.4.4 Propriétés mécaniques	86

Chapitre IV. Résultats et Discussion

IV.1 Analyse de la structure chimique.....	89
IV.2 Caractérisation morphologique.....	98
IV.3 Analyse thermique.....	112
IV.4 Caractérisation des propriétés macro et micromécaniques.....	136
Conclusion générale.....	150
Recommandations et perspectives.....	152

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau .1 : Paramètres de la maille de PET	8
Tableau.2: La gamme IV du PET pour différentes applications	13
Tableau .3 : Paramètres de la maille du PEN	15
Tableau.4: Propriétés comparatives entre le PET et le PEN	21

Chapitre II

Tableau 1: Energie d'interaction entre deux lamelles d'argile en fonction de la distance interlamellaire, en comparaison avec l'énergie de la liaison covalente carbone-carbone (Ec-c).....	38
Tableau 2: Les tensioactifs les plus utilisés pour la modification de l'argile.....	42

Chapitre III

Tableau.1 : Caractéristiques du poly (éthylène téréphtalate) utilisé.....	73
Tableau.2 : Caractéristiques du poly (éthylène naphtalate) utilisé.....	74
Tableau.3 : Composition chimique de la montmorillonite utilisée	74
Tableau.4 Caractéristiques du dicumylperoxyde.....	76
Tableau.5 Caractéristiques du Disulfure de tétraméthyl thiurame	77
Tableau.6: Notation des différentes compositions de PET et PEN	79
Tableau.7: Notation des différentes compositions des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN)	79

Chapitre IV

Tableau.1 : Principales bandes FTIR du PET et PEN	91
Tableau.2 : Principales bandes FTIR de l'argile.....	91
Tableau.3: Données thermiques issues des thermogrammes DSC du PET et des différents nanocomposites nPET	115

Tableau.4: Données thermiques issues des thermogrammes DSC du PEN et des différents nanocomposites nPEN.....	118
Tableau.5: Données thermiques issues des thermogrammes DSC des mélanges PET/PEN.....	121
Tableau.6: Données thermiques issues des thermogrammes DSC des mélanges nanocomposites n(PET/PEN)	121
Tableau.7 : La perte de masse à Tonset et Tmax du PET et des nPET	125
Tableau.8 : La perte de masse à Tonset et Tmax du PEN et des nPEN	128
Tableau.9: La perte de masse,Tonset et Tmax du PET/PEN et des nPET/PEN.....	130
Tableau.10: La perte de masse,Tonset et Tmax du PET et des nPET/PEN	132
Tableau.11 : Les Propriétés mécaniques en traction du PET et des nPET	136
Tableau.12 : Les Propriétés mécaniques en traction du PENet des nPEN	138
Tableau.13 : Les Propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PEN et des mélanges nanocomposites n(PET/PEN)	138
Tableau.14 : La résilience et la sensibilité à l’entaille du PET et des nanocomposites nPET	141
Tableau.15: La résilience et la sensibilité à l’entaille du PEN et des nanocomposites nPEN.....	142
Tableau.16: La résilience et la sensibilité à l’entaille des mélanges PET/PEN et des mélanges nanocomposites n(PET/PEN)	143
Tableau.17: La microdureté H du PET, du PEN et des nanocomposites nPET et nPEN	144
Tableau.18: La microdureté H des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN)	145

Liste des Figures

Chapitre I

Figure.1: Structure chimique du PET	6
Figure.2 : Modélisation 3D du PET	7
Figure.3: Conformation moléculaire de la même unité	7
D'après Daubeny les paramètres de la maille cristalline sont les suivants	
Figure.4 : Maille élémentaire triclinique de la phase cristalline du PET	9
Figure.5 : Principales réactions impliquées dans la polymérisation du PET	12
Figure.6 : Structure chimique du PEN	14
Figure 7. Conformations des noyaux aromatiques dans le PEN et le PET	16
Figure.8 : Réaction de polycondensation directe	18
Figure.9 : Réaction de tranésterification indirecte	19

Chapitre II

Figure.1 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	32
Figure.2 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique	33
Figure.3 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	33
Figure.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite	35
Figure.5: Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argile lamellaires	36
Figure.6 : Orientation des ions alkylammonium entre deux feuillets	41
Figure .7 : Différentes voies d'élaboration de nanocomposites à base d'argiles lamellaires modifiée	45
Figure .8 : Etape du mécanisme d'exfoliation des feuillets lors de la mise en œuvre par voie fondu	48
Figure .9 : Schéma de la dispersion de la MMT non modifiée dans le PA6 pendant l'extrusion avec l'injection de l'eau	50
Figure .10: Schema du procédé d'extrusion réactive en une seule étape	51

Figure.11: Évolution des propriétés ultimes (contrainte et allongement à rupture) pour un nanocomposite polyamide à base de montmorillonite en fonction du taux de charge montmorillonite modifiée	53
Figure.12: Tortuosité du chemin suivi par un flux gazeux pour des charges perpendiculaires	57

Chapitre III

Figure.1 : Structure du Dicumylperoxyde.....	76
Figure.2 : Structure du Disulfure de tétraméthylthiurame	76
Figure .3 : Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique.....	81
Figure.4: Dispositif expérimentale d'une analyse DMTA en traction sur films	84
Figure.5: Principe de la dureté Vickers	87

Chapitre IV

Figure.1: Spectre FTIR du PET et des différentes compositions du n PET	90
Figure.2: Spectre FTIR de l'argile, du PET et des différentes compositions du n PET	90
Figure.1: Spectre FTIR du PEN et des différentes compositions du n PEN	92
Figure.4: Spectre FTIR de l'argile, du PEN et des différentes compositions du n PEN	93
Figure.5: Spectre FTIR du PET et du PEN.....	94
Figure.6: Spectre FTIR des PET/PEN	95
Figure.7: Spectre FTIR des n(PET/PEN)	95
Figure.8: Image MEB : a) du nPET4, b) du nPET10	98
Figure.9: Image MEB : a) du nPEN7.5, b) du nPEN10.....	98
Figure.10: Micrographes optiques des compositions PET	100
Figure.11: Micrographes optiques des compositions PEN	101
Figure.12: Images topographiques obtenues par AFM en mode contact du PET	103
Figure.13: Images AFM en mode contact 50x50µm du PET	104
Figure.14: Images topographiques obtenues par AFM en mode contact du PEN.....	105
Figure.15: Images AFM en mode contact 50x50µm du PEN	106
Figure.16: Spectres de diffraction des rayons X du PET	108
Figure.17: Spectres de diffraction des rayons X du PEN	110
Figure.18 : Diffractogrammes des différents mélanges: n(PET/PEN) et PET/PEN	111

Figure.19: Thermogrammes DSC (chauffage) du PET et des nPET	113
Figure.20: Thermogrammes DSC (refroidissement) du PET et des nPET	114
Figure.21 : Variation de la température de cristallisation du PET en fonction de la teneur en MMT	114
Figure.22 : Thermogrammes DSC (chauffage) du PEN et des nPEN	116
Figure.23: Thermogrammes DSC (refroidissement) du PEN et des nPEN	117
Figure.24 : Variation de la température de cristallisation du PEN en fonction de la teneur en MMT	117
Figure.25: Thermogrammes DSC (chauffage) des PET/PEN et n(PET/PEN)	119
Figure.26 : Thermogrammes DSC (refroidissement) des PET/PEN et n(PET/PEN).....	119
Figure.27: Variation de la température de cristallisation du mélange PET/PEN en fonction de la teneur en PEN	120
Figure.28: Variation de la température de cristallisation du mélange n(PET/PEN) en fonction de la teneur en PEN	120
Figure.29: Variation de la température de transition T_g en fonction de la teneur de PET dans les mélanges purs PET/PEN et nanocomposites n(PET/PEN).....	122
Figure.30: Thermogrammes ATG du PET et des différents nanocomposites nPET	124
Figure.31: Thermogrammes ATG du PET affrontés aux thermogrammes nPET	126
Figure.32 : Variation des pertes en masse du PET en fonction de la teneur en MMT à $T(\text{onset})$ et $T(\text{offset})$	127
Figure.33: Thermogrammes ATG du PEN affrontés aux thermogrammes des nPEN.....	129
Figure.34: Variation de la perte en masse du PEN en fonction de la teneur en MMT à $T(\text{onset})$ et $T(\text{offset})$	130
Figure.35: Thermogrammes ATG des PET/PEN affrontés aux thermogrammes des n(PET/PEN)	131
Figure.36: Thermogrammes ATG du PET affrontés aux thermogrammes des n(PET/PEN)	133
Figure.37: Analyse DMA comparant le PET vierge et le PET nanocomposite nPET (a) module de conservation E' , (b) tangente de perte ($\tan\delta$)	134
Figure.38: Analyse DMA comparant le PEN vierge et le PEN nanocomposite nPEN (a) module de conservation E' , (b) tangente de perte ($\tan\delta$)	135
Figure.39 : Variation des propriétés mécaniques en traction du PET en fonction de la teneur en MMT	137
Figure.40 : Variation des propriétés mécaniques en traction du PEN en fonction de la teneur en MMT	137

Figure.41 : Variation des propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN) en fonction de la composition en PEN.	139
Figure.42 : Variation des propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PEN en fonction de la composition en PEN.....	140
Figure.43 : Variation des propriétés mécaniques en traction des mélanges n(PET/PEN) en fonction de la composition en PEN	140
Figure.44 : Variation de la résilience du PET en fonction de la teneur en Montmorillonite	141
Figure.45 : Variation de la résilience du PEN en fonction de la teneur en Montmorillonite	142
Figure.46 : Variation de la résilience des mélanges PET/PEN en fonction de la composition en PEN.	143
Figure.47 : Variation de la résilience des mélanges nanocomposites n(PET/PEN) en fonction de la composition en PEN	144
Figure.48 : Variation de la microdureté du PET en fonction de la teneur en Montmorillonite	146
Figure.49 : Variation de la microdureté du PEN en fonction de la teneur en Montmorillonite.....	146
Figure.50 : Variation de la microdureté des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN) en fonction de la teneur en Montmorillonite	147

Introduction Générale

Introduction Générale

Les nanocomposites polymères/argile constituent relativement un domaine important de recherche. Ces matières plastiques renforcées ont attiré l'attention des scientifiques et des industriels, car une très petite quantité d'argile peut améliorer d'une manière significative les propriétés du polymère. Les phyllosilicates, comme la montmorillonite, ont été utilisés comme matériaux de renforcement pour les polymères en raison de leur rapport d'aspect élevé (longueur/diamètre). Ceci confère des caractéristiques (intercalation/exfoliation) uniques au nanocomposites polymère/argile, qui régissent la mise en valeur de certaines propriétés intéressantes du polymère [1]. L'utilisation de nano-feuillets argile est une voie ouverte pour améliorer les propriétés et la compatibilité des mélanges [2-5].

L'une des techniques la plus avantageuses et couramment utilisé pour la préparation des combinaisons polymère/argile est la technique de l'extrusion réactive (ou REX). L'originalité de notre travail réside dans l'utilisation d'une méthode développée au niveau de notre laboratoire et qui consiste à utiliser des agents réactifs, capable d'exfolier l'argile brute [6]. En effet, avec cette méthode l'argile ne subit aucun traitement chimique. L'utilisation des nanocomposites polymères/argile est justifiée par l'importante dépendance de la morphologie, du degré de cristallinité et de la dispersion des nano-feuillets d'argile dans la matrice polymérique [7]. Les matrices polymériques utilisées sont deux polyesters à savoir le Polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphthalate et leur mélanges.

Le PET est largement utilisé en raison de sa haute transparence, sa grande stabilité dimensionnelle et ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Il est fréquemment utilisé pour produire des fibres, des films et matériaux d'emballage qui requièrent des propriétés de barrière intermédiaires. Le PET combine avec toutes ces propriétés un faible cout. Néanmoins, dans de nombreuses applications, il est souhaitable d'améliorer encore certaines propriétés, telles que les propriétés de barrière pour l'emballage des aliments et des boissons gazeuses. Une possible alternative de le faire est d'utiliser les nanocomposites de type MMT [8].

Le PEN est un polyester connu pour ses propriétés physiques supérieures à celle du PET. La valeur Tg élevée du PEN (Tg ~120°C) conduit à des propriétés mécaniques améliorées (module d'élasticité, la dureté, la résistance au fluage, faible retrait, etc) [9,

10]. Le PEN offre une performance nettement améliorée par rapport au PET dans plusieurs aspects importants (la résistance thermique, une transition vitreuse plus élevée, de meilleures propriétés mécaniques, propriétés dimensionnelles et une perméabilité aux gaz inférieure).

Une approche très intéressante consiste à combiner les propriétés et l'économie du PET avec les propriétés thermiques et de barrière du PEN, par la réalisation des mélanges PET/PEN. Ces mélanges sont initialement immiscible [11] mais réagissent rapidement et la structure de phase change par transestérification dans la masse fondue [12, 13]. En général, la miscibilité des mélanges de polyesters est en corrélation avec la transestérification [14-16]. Ces mélanges non compatibles (PET / PEN) présentent un intérêt considérable dans le domaine de l'emballage pour plusieurs raisons: bon rapport Structure/propriétés, température opératoire élevée et le faible coût du PET [17].

Le but de ce travail est de réaliser des matériaux nanocomposites à base de montmorillonite à matrice polymérique PET et PEN d'une part, et d'autre part des mélanges nanocomposites PET/PEN compatibles en utilisant une argile totalement exfoliée dans la matrice, choisie selon une étude précédente. L'exfoliation totale de l'argile est facilement réalisée en utilisant une nouvelle méthode [18]. En comparaison avec d'autres méthodes, les piles (stacks) des particules d'argile ne suivent pas l'étape d'intercalation, mais ils sont directement exfoliés. Ceci constitue l'un des points les plus importants de cette nouvelle méthode [19].

Ce manuscrit est constitué principalement de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, les matériaux étudiés, leur mélange ainsi que les propriétés de chaque polymère, sa structure, sa mise en œuvre, ses applications et les travaux de recherche correspondants sont présentées.

Le deuxième chapitre, consiste à une description générale des nanocomposites, des agents de renfort argileux en générale et de la montmorillonite en particulier et de leurs méthodes de modification ainsi que leurs propriétés. Le troisième 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 caractérisation à savoir l'analyse de la structure chimique (FTIR), la caractérisation morphologique (MEB, microscopie optique, AFM et DRX), l'analyse thermique (DSC, ATG et DMTA) ainsi que les propriétés mécaniques (traction, résilience et microdureté).

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse, l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenus. Nous présenterons ainsi les nouvelles caractéristiques des matériaux nanocomposites obtenus.

Enfin le manuscrit termine par une conclusion générale et les différentes perspectives que l'on peut donner à ce travail.

Références bibliographiques

- [1] : KP.Pramoda, M.Ashiq, IY.Phong, L.Tianxi. Crystal transformation and thermomechanical properties of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites, *Polym. Int.*, **54**, 226–232, (2005)
- [2] : R.Jarrar, AM.Mahmood, Y.Haik. Alteration of the mechanical and thermal properties of nylon 6/nylon 6,6 blends by nanoclay, *J. Appl. Polym. Sci.* **124**,1880–1890, (2012).
- [3] : F.Calderas, SO.Guadalupe. In Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Reddy BSR, Ed., InTech: Rijeka, Croatia, 101–104, (2011).
- [4] : G.Wu, JA.Cuculo. structure and property studies of poly(ethylene-terephthalate) poly(ethylene-2,6-naphthalate) melt-blended fibers, *Polymer*, **40**, 1011–1018,(1999).
- [5] : K.Jaehyun, K.Whanki, Y.Jusun, K.Ho-Jong. Effect of Transesterification on the Characteristics of PET/PEN Blend Flexible Substrate, *Polymer (Korea)*, **35**, 249–253, (2011).
- [6] : S.Bouhelal, ME.Cagiao, S.Khellaf, H.Tabet, B.Djellouli, D.Benachour, FJ.Baltà-Calleja, Nanostructure and Micromechanical Properties of Reversibly Crosslinked Isotactic Polypropylene/ Clay Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2654–2662, (2010).
- [7] : SD.Burnside, EP.Giannelis, Synthesis and properties of new poly(dimethyl siloxane) nanocomposites, *Chem. Mater*, **7**, 1597–1600, (1995).
- [8]: J.Hao, X.Lu, S.Liu, S.K.Lau, and Y.C.Chua, Synthesis of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites using Aminododecanoic Acid-modified Clay and a Bifunctional Compatibilizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101(2)**, 1057–1064, (2006).
- [9]: A.M.Ghahem and R. S . Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys*, **17**,480, (1989).
- [10] : C. Santa Cruz, F.J.Balta Calleja, H. G.Zachmann and D. Chen, Cold crystallization studies on PET/PEN blends as revealed by microhardness,*J. Mater. Sci.* **27**, 2161 (1992).
- [11] : WG.Kampert, BB.Sauer. differential scanning calorimetry; ether ether ketone); polymer crystals; xray;behavior; miscibility ; transesterification; crystallization; poly (ethylene-terephthalate); naphthalene-2,6-dicarboxylate); *Polymer*, **42**, 8703–8714, (2001) .

- [12] : O.Becker, GP.Simon, T.Rieckmann, J.Forsythe, R.Rosu, S.Volker, M.O'Shea. Dielectric relaxation spectroscopy of reactively blended amorphous poly(ethylene terephthalate)-poly(ethylene naphthalate) films, *Polymer* , **42**, 1921–1929, (2001).
- [13] : Lee HM, Dj.Suh, SB.Kil, OO.Park, KH.Yoon. Rheological anomalies of the poly(ethylene 2, 6-naphthalate) and polyethylene terephthalate) blends depending on the compositions, *Korea Aust. Rheol.J.***11**, 219- 223, (1999).
- [14]: DS.Park, SH.Kim, Miscibility study on blend of thermotropic liquid crystalline polymers and polyester, *J. Appl. Polym. Sci.* **87**,1842–1851 (2003).
- [15]: M.Guo, WJ.Brittain. Structure and Properties of Naphthalene-Containing Polyesters. 4. New Insight into the Relationship of Transesterification and Miscibility, *Macromolecules*, **31**, 7166–7171,(1998).
- [16]: O.Becker, GP.Simon, T Rieckmann, JS Forsythe, RF Rosu, S Volker. Phase Separation, Physical Properties and Melt Rheology of a Range of Variously Transesterified Amorphous Poly(Ethylene Terephthalate)-Poly(Ethylene Naphthalate) Blends , *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 1556–1567, (2002).
- [17] : AE.Tonelli. PET versus PEN: what difference can a ring make?,*Polymer*, **43**, 637-642, (2002).
- [18] : S.Bouhelal, ME.Cagiao, D.Benachour, B.Djellouli, L.Rong, BS.Hsiao, FJ.Baltà Calleja. SAXS study of reversibly crosslinked isotactic polypropylene/clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**,3262–3270, (2010).
- [19] : Z.Denchev, TA.Ezquerra, A.Nogales, I.Sics, C.Alvarez, G.Broza, K.Schulte. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **40**,2570–2578, (2008).

Chapitre I

Les Matrices Polymériques Utilisées et leurs mélanges

I.1 Les propriétés et les applications du Poly (éthylène téréphtalate)(PET)

I.1.1 Présentation :

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) est un polyester thermoplastique. Vitreux à température ambiante, ce matériau offre des qualités d'aspect, une légèreté et une rigidité qui l'ont rendu indispensable dans l'industrie alimentaire [1]. Le PET a été préparé pour la première fois en 1941 par J.R. Whinfield et J.T. Dickson, tous les deux travaillaient à Calico Association Imprimantes à Accrington Royaume-Uni. Au cours des cinq dernières décennies, le PET trouvait son application dans différents domaines de l'industrie du textile, des articles en mousse, des emballages de boissons comme l'eau, les jus de fruits ou les boissons gazeuses [2].

Parmi les trois principaux produits du PET à savoir, les fibres, les films et les bouteilles, le PET sous forme de fibres reste le produit le plus important tandis que les films représentent le produit le moins utilisé, soit environ 10% de la consommation totale du PET [3].

Le grand succès du PET est une conséquence directe de la combinaison de son faible coût de production et de l'excellent équilibre de propriétés, y compris la facilité de traitement à l'état fondu, la haute barrière gazeuse, la clarté optique, la capacité de la souche cristallisante induite, la résistance thermique, la haute résistance aux chocs, la bonne résistance au fluage, l'aptitude à la teinture, la sécurité environnementale et la recyclabilité [2,4].

I.1.2 Structure moléculaire :

Le monomère constitutif du PET (**Figure.1**) est formé d'un phényle associé de chaque côté à un radical carboxyle (-COO-) (groupe téréphtalate), dont l'un est relié à un radical éthyle (groupe éthylène). Le polyéthylène téréphtalate est un polyester aromatique thermoplastique obtenu par réaction de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique.

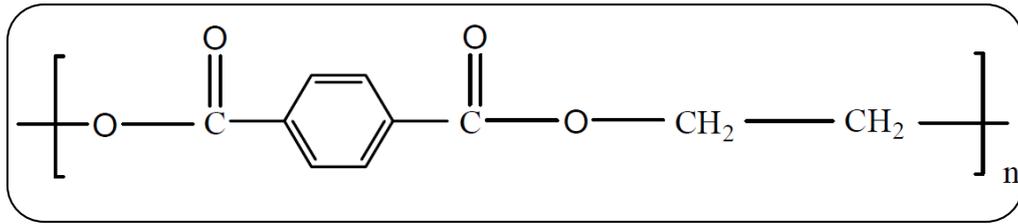


Figure.1: Structure chimique du PET

Le groupe éthylène présente une grande souplesse par rotation des atomes par rapport à la chaîne principale (**Figure 2**). Cependant, le groupe téréphtalate est beaucoup plus rigide : les seuls mouvements possibles sont les rotations autour des liaisons simples oxygène, situées aux deux extrémités du groupe.

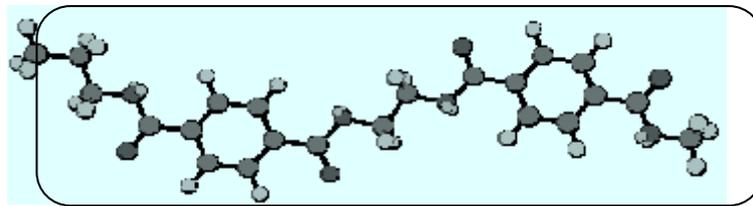


Figure.2 : Modélisation 3D du PET [2]

A l'état amorphe, chaque macromolécule se présente sous la forme d'une pelote repliée sur elle-même et se trouve interpénétrée par de nombreuses autres molécules dans un même espace. La cohésion du PET amorphe est donc non seulement liée aux forces de Van der Waals mais aussi aux gênes stériques que constituent les enchevêtrements des chaînes. La densité du PET amorphe a été estimée par Daubeny et al en 1954 ($\rho_a = 1,335 \text{ g/cm}^3$). Cependant, des valeurs supérieures de quelques dixièmes de pourcents par rapport à la précédente ont été trouvées dans des études plus récentes.

La conformation de la molécule du PET présentant la plus faible énergie d'interaction est plane : le noyau benzénique se trouve dans le plan du zigzag planaire. C'est cette conformation que les macromolécules adoptent lorsqu'elles se cristallisent (**Figure.3**) [1].

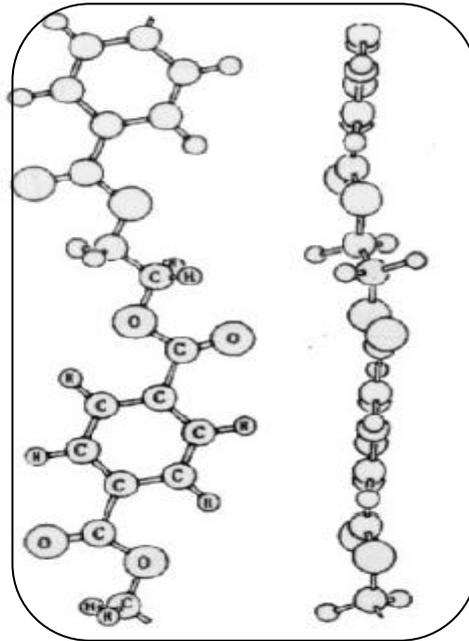


Figure.3: Conformation moléculaire de la même unité [1]

I.1.3 Maille cristalline et morphologie du PET semi-cristallin :

Le PET peut se cristalliser par refroidissement à partir de l'état fondu ou par recuit à une température supérieure à T_g . Trois étapes de cristallisation peuvent être distinguées : La nucléation (ou germination) pendant laquelle apparaissent des germes, la croissance et enfin la cristallisation secondaire. Les lamelles issues de la cristallisation primaire constituent l'ossature radiale des sphérolites tandis que les cristaux secondaires se forment dans les espaces entre lamelles primaires.

La structure cristalline du PET est une maille triclinique dont le motif ne comporte qu'une seule chaîne :

1. L'axe **a** est le long de la ligne d'interaction des électrons des noyaux aromatiques mis en commun.
2. L'axe **b** est suivant la ligne d'interaction dipôle-dipôle des groupes carboxyles,
3. L'axe **c** de la maille élémentaire est quasiment dans la même direction que les chaînes du polymère.

D'après Daubeny les paramètres de la maille cristalline sont les suivants [5]:

Tableau .1 : Paramètres de la maille de PET [5] :

a=4.56	$\alpha=98.6^\circ$
b=5.94	$\beta=118^\circ$
c=10.75	$\gamma=112^\circ$

Comme le montre la **figure 4**, l'axe c de la maille élémentaire est dans la même direction que les chaînes du polymère. L'axe a est le long de la ligne d'interaction des électrons π des noyaux aromatiques. L'axe b est dans la ligne d'interaction dipôle dipôle des groupes carboxyl des mêmes chaînes.

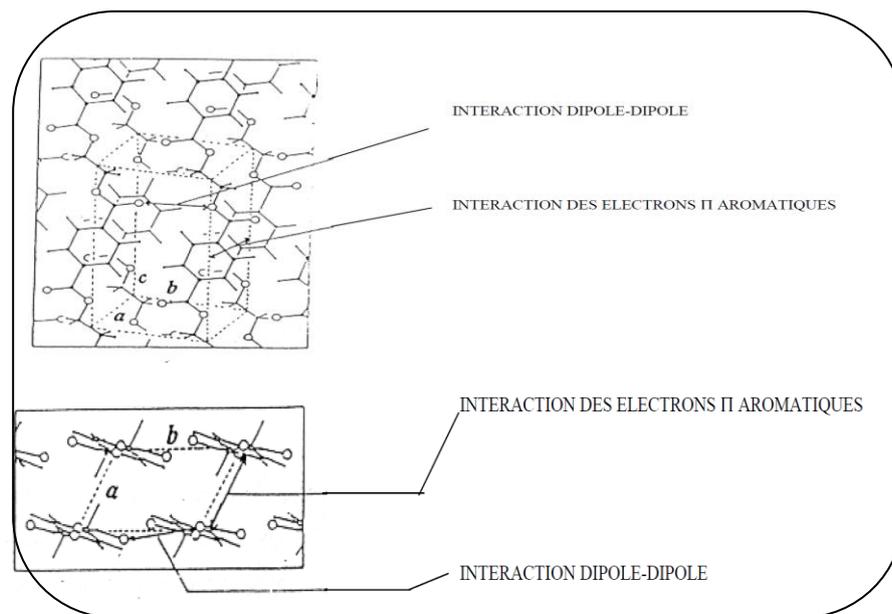


Figure.4 : Maille élémentaire triclinique de la phase cristalline du PET [5]

I.1.4 Cristallisation du PET:

Alors que la structure cristalline ne peut-être modifiée que dans des cas particuliers, la texture et la morphologie des polymères cristallins peuvent être modifiées considérablement grâce à des traitements physiques ou mécaniques appropriés.

Quand le PET est cristallisé, après un traitement thermique adapté, à partir de l'état vitreux, il peut développer deux morphologies différentes selon son taux de cristallinité. En fait, le processus de cristallisation aura lieu en deux étapes [6] :

- pour des taux de cristallinité inférieurs à 34%, les sites de germination grossissent jusqu'à ce que les sphérolites se touchent (cristallisation primaire).
- pour des taux de cristallinité supérieures à 34%, les lamelles cristallines des sphérolites s'épaississent, l'interpénétration des phases amorphe et cristalline est plus importante et la cristallisation se développe davantage dans les régions amorphes entre les lamelles (cristallisation secondaire).

Plusieurs polymères semi-cristallins présentent des pics de fusion multiples. L'origine du phénomène a été le sujet de nombreuses études [7].

Quand le PET est cristallisé à partir de l'état fondu avec des vitesses de refroidissement lentes, on n'observe qu'un seul pic de fusion. Ce qui veut dire qu'une distribution relativement uniforme de la taille des lamelles a eu lieu. Cependant, pour le PET cristallisé et recuit à une température entre T_g et T_f , ou cristallisé de façon isotherme, on observe deux pics de fusions endothermiques : un pic mineur à basse température (environ 20°C au-dessus de la température de cristallisation ou de recuit) et un pic majeur à haute température, c'est-à-dire à la température de fusion généralement mentionnée à environ 250°C pour le PET.

Deux mécanismes ont été proposés pour l'interprétation des doubles pics de fusion :

Une double morphologie et une fusion-recristallisation-refusion. Suivant la première interprétation, les deux pics de fusion s'expliquent par deux types de lamelles ou deux morphologies différentes, où les cristaux de plus faible épaisseur qui fondent à basse température sont supposés incapables de se réorganiser en cristaux fondant par la suite à haute température, ne modifiant pas ainsi le pic de fusion, haute température associés à des cristaux épais [8].

Pour la deuxième interprétation, le phénomène de "double fusion" pourrait être qualifié de "fusion multiple" puisque des polymères semi-cristallins peuvent développer une série de petits pics endothermiques en dessous de la température de fusion principale, lorsque la cristallisation a été obtenue en multiples étapes isothermes entre T_g et T_f lors du refroidissement [9].

L'équation de Gibbs-Thompson [10] fournit une corrélation entre l'accroissement observé des températures de pics de fusion et l'épaississement lamellaire.

La théorie s'énonce ainsi :

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\gamma_e}{\Delta H_f \cdot L} \right)$$

Où

T_f^0 = le point de fusion d'un cristal parfait infini.

γ_e = l'énergie de surface des cristaux.

ΔH_f = la chaleur de fusion.

L = l'épaisseur lamellaire du cristal.

En utilisant l'équation Gibbs-Thompson, plusieurs auteurs ont expliqué le phénomène de fusion multiple du PET par la présence de plusieurs distributions de taille de lamelles [11].

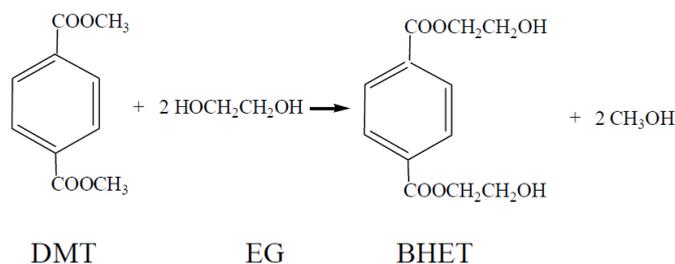
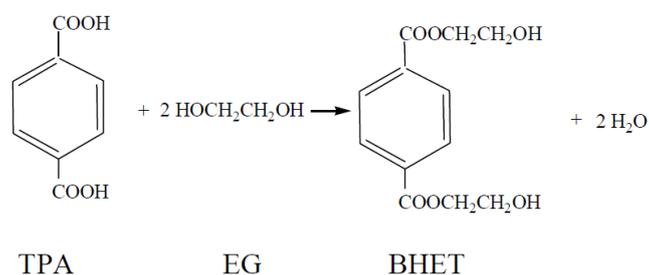
D'autres auteurs proposent plutôt un mécanisme de recristallisation-refusion selon lequel une cristallisation à basse température produit des cristaux de faible degré de perfection qui peuvent fondre et recristalliser sous forme de cristaux de meilleure perfection ou de plus grande épaisseur. Ces derniers fondent à une température plus haute durant l'essai de DSC [12]. Cependant, quand il n'est pas suffisamment cristallisé, le polymère semi-cristallin peut subir un accroissement de cristallinité pendant la montée dans la DSC ou le recuit isotherme [13]. Le PET est un polyester aromatique semi-cristallin. Selon les méthodes et les conditions de fabrication il peut être sous formes amorphes ou cristallines. Le PET a une température de transition vitreuse (T_g) d'environ 80°C et une température de fusion (T_f) de l'ordre de 255°C [4,14].

1.1.5 Synthèse du PET :

Il existe deux principales approches pour la production du PET qui diffèrent dans les réactifs de départ utilisés : l'acide téréphtalique (TPA) et l'éthylène glycol (EG) pour la première approche, et le diméthyle téréphtalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG) pour la deuxième [2,4,15]. Dans les deux méthodes, le bis diester (hydroxyle téréphtalate d'éthylène) (BHET) est formé soit par estérification directe de TPA purifié et EG ou par transestérification de DMT et d'EG, avec de l'eau ou le méthanol comme sous produits. Ensuite, le BHET est polymérisé par des réactions de

polycondensation à l'état fondu pour produire le PET, comme illustré sur la **figure.5** [3,4,15] . Les catalyseurs utilisés dans la phase de polycondensation du PET comprennent les acétates d'antimoine (Sb), le zinc (Zn) ou le plomb (Pb), des oxydes d'antimoine (Sb), le germanium (Ge), ou Pb, de composés organo-titane Ti (OR)₄ et de composés organo-étain [4].

1ère étape:



2ème étape:

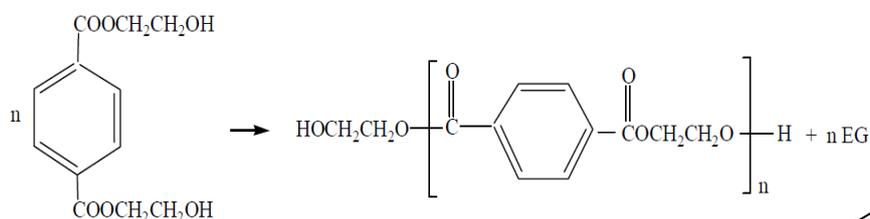


Figure.5 : Principales réactions impliquées dans la polymérisation du PET

En raison de la difficulté de la purification antérieure du TPA, la production du PET reposait sur la technologie DMT. Cependant toutes les plantes de PET modernes,

suivent la voie du TPA suite à la disponibilité accrue du TPA purifié en raison des progrès technologiques dans les processus de son purification [3].

Selon les utilisations finales spécifiques, différents niveaux de poids moléculaire de PET doit être sélectionné. Dans l'industrie, en général, le poids moléculaire du PET est considéré comme étant la viscosité intrinsèque (IV) ou l'indice de viscosité limite $[\eta]$.

La relation entre (IV) et le poids moléculaire dépend des conditions expérimentales comme l'utilisation de solvant et de la température. Les plages typiques (IV) pour différentes applications sont répertoriées dans le **Tableau.2** [4].

Table.2: La gamme IV du PET pour différentes applications

Utilisations	IV (dl/g)
Textiles	0.55-0.65
Films et Bandes	0.65-0.75
cordons de pneus	1.00
Bouteilles	0.7-1.00

Le PET grade textile peut être directement obtenu par polymérisation en phase fondue. Afin d'obtenir de haute (IV) de PET grade bouteille ou de corde de pneu, un processus distinct appelé polymérisation à l'état solide (SSP) doit être appliqué sur les granulés de PET après la polymérisation en phase fondue [4]. Le procédé (SSP) est une réaction effectuée à une température inférieure à la température de fusion du PET, mais au-dessus de sa température de transition vitreuse [16].

I.2 Les propriétés et les applications du Poly (éthylène naphthalène) (PEN)

I.2.1 Présentation :

Le PEN appartient à la même famille chimique du PET (les polyesters aromatiques saturés). Bien que la demande sur le PET soit considérable, des propriétés thermiques et mécaniques plus importantes sont souhaitées pour certaines applications. Le PEN a été préparé pour la première fois en 1948 par ICI scientists [17]. Son utilisation est

devenue plus prometteuse dans diverses applications industrielles au cours des vingt dernières années, en raison de ses propriétés supérieures par rapport à celles du PET et autres polyesters. Récemment, cet intérêt s'est accentué avec la disponibilité de grandes quantités de monomères de base utilisés dans sa synthèse [18], et d'autre part avec les possibilités de mise en œuvre et d'élaboration du produit avec la forme souhaitée [19].

Ainsi, le PEN est utilisé comme support d'enregistrement magnétique grâce à une excellente stabilité dimensionnelle même sous forme de film très mince [20]. Comme barrière de diffusion, les emballages alimentaires et médicaux ont bénéficié de sa faible perméabilité à l'oxygène entre autres [21]. Dans le domaine du génie électrique, sous la forme de films bi-étirés minces ($<1\mu\text{m}$) et avec des propriétés diélectriques comparables au PET, il occupe une place importante dans certaines applications [22]. Il est utilisé, par exemple, comme isolant opérationnel jusqu'à 155°C permettant l'enrubannage des conducteurs dans les moteurs électriques. Ses températures caractéristiques ont permis, en plus, le développement des condensateurs miniaturisés. Ceci implique la résistance du matériau à une impulsion de soudage de 10 sec à 260°C , ce qui était irréalisable avec les autres polyesters [23]. La tendance actuelle dans le domaine de l'électronique vers la miniaturisation des systèmes est donc assurée par l'utilisation de ce type de matériau. Toutes ces propriétés proviennent de la structure chimique du PEN.

1.2.2 Structure moléculaire :

Le monomère constitutif du PEN (**Figure.6**) est formé d'un naphthalène associé de chaque côté (carbone 2 et 6) à un radical carboxyle ($-\text{COO}-$) (groupe naphthalate), dont l'un est relié à un radical éthyle (groupe éthylène). Le polyéthylène naphthalate est un polyester aromatique thermoplastique obtenu par réaction de l'éthylène glycol et de l'acide naphthalène-2,6 dicarboxylique.

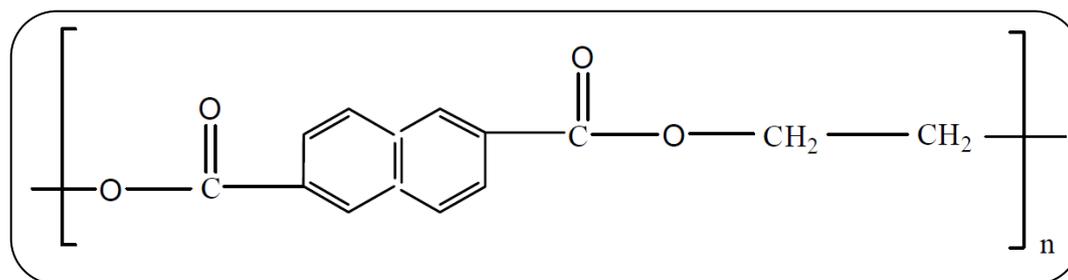


Figure.6 : Structure chimique du PEN

Le PEN est caractérisé par une partie aromatique plus importante que le PET qui représente une proportion de l'unité monomère plus grande et lui confère les vertus d'aromaticité avec un impact accru (propriétés thermiques entre autres) [19]. Ce type de groupement naphthalénique est de nature à rendre les chaînes plus rigide et justifier une température de transition vitreuse voisine de 125°C, ainsi qu'une température de fusion de l'ordre de 267°C. La nature semi-rigide de la chaîne du PEN lui permet, comme le PET, de cristalliser sous l'influence d'une contrainte mécanique, thermique ou par l'effet combiné des deux contraintes [24]. La structure du PEN semi-cristallin peut être définie à différentes échelles d'organisation.

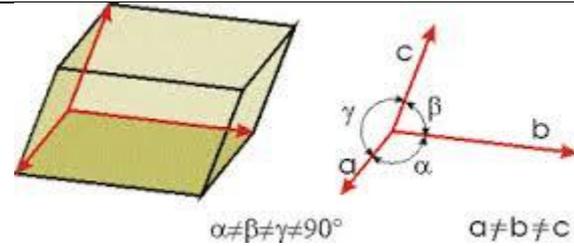
- Echelle des molécules de l'ordre de quelques Angströms qui caractérise la conformation de la chaîne et l'empilement des chaînes voisines.
- Echelle des lamelles de l'ordre de la centaine d'Angströms.
- Echelle des sphérolites de l'ordre de quelques microns ou plus.

I.2.3 Maille cristalline et morphologie du PEN semi-cristallin :

Le PEN est également un polyester cristallisable, mais avec une tendance réduite à la cristallisation, il a une T_f d'environ 265°C, ce qui nécessite des températures élevées de fabrication. Selon l'histoire thermique sa phase cristalline peut exister sous deux grandes formes cristallines (forme α ou β) qui sont toutes les deux tricliniques [25]. La cristallisation du matériau à partir de l'état vitreux ou à partir de l'état fondu à des températures inférieures à 200°C conduit à une maille de réseau triclinique α (Tableau.3), où une seule chaîne passe dans la cellule [26]. Dans une étude sur la cinétique de cristallisation et de fusion du PEN, sur un échantillon fondu à 280°C, on a indiqué que la forme β , à travers une cellule triclinique à quatre chaînes (Tableau.3), a été obtenue lorsque la température du recuit de cristallisation (T_c) est au-dessus de 200°C [27].

Tableau .3 : Paramètres de la maille du PEN [27] :

Forme du cristal		Forme α	Forme β
Système cristallin		Triclinique	Triclinique
Paramètre de la cellule			
	a (nm)	0.651	0.926
	b (nm)	0.575	1.559

	c (nm)	1.320	1.273
	α (°)	81.330	121.6
	β (°)	144.000	95.57
	γ (°)	100.000	122.52
Densité ρ (g/cm ³)		1.407	1.439
Nombre d'unités de répétition		1	1
Nombre de chaînes		1	4

Le développement d'un réseau cristallin unitaire du PEN ne peut avoir lieu sans une orientation spatiale des chaînes particulières, d'où l'intérêt de définir les différentes conformations caractéristiques de chaque réseau cristallin. Dans ce cas, il est évident que la partie souple de la chaîne du PEN (partie aliphatique) adopte une conformation exclusivement *trans*. Cela signifie que les liaisons: $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_2-\text{O}-$ présentent des conformations *trans-trans-trans*. Une comparaison avec le PET fait apparaître une particularité du PEN, qui résulte de la présence d'un cycle aromatique supplémentaire, à savoir l'absence d'un axe de rotation libre des noyaux aromatiques à travers les liaisons $\text{C}_{\text{aliph}}-\text{C}_{\text{arom}}$. De ce fait, le PEN est plus riche en arrangements spatiaux des groupements esters avec les noyaux aromatiques (**figure 7**).

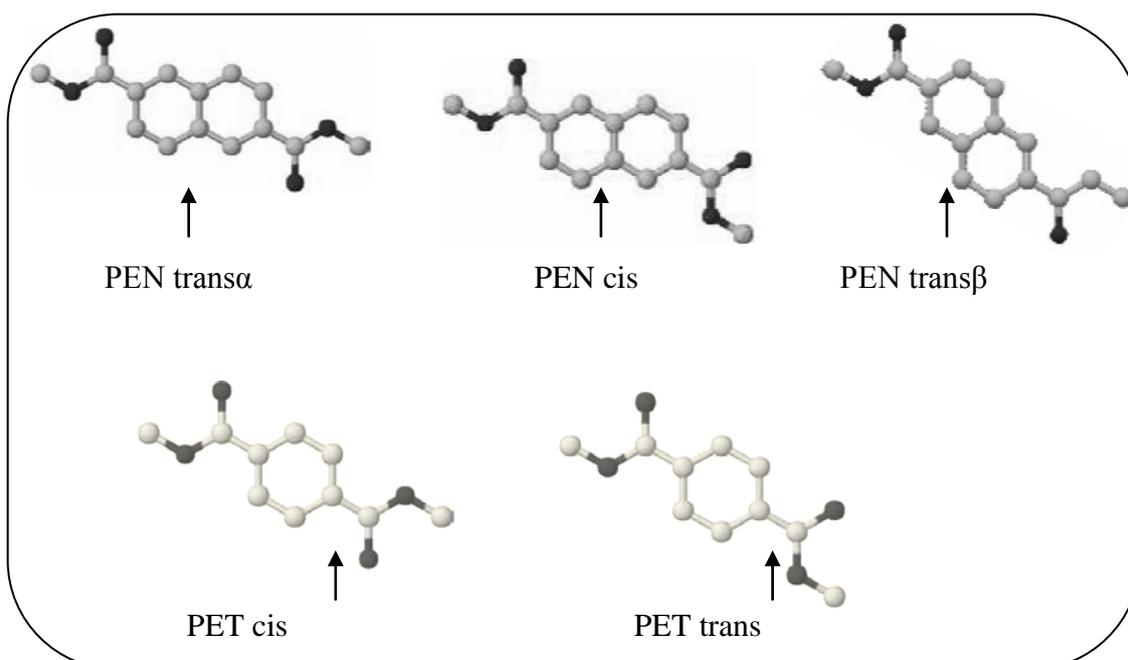


Figure 7. Conformations des noyaux aromatiques dans le PEN et le PET [28]

La **figure 7** montre que le PEN peut adopter deux conformations trans (trans α et trans β) et ceci dépend de la forme cristalline α ou β correspondantes. Le noyau naphthalène subit une rotation de 180°C par rapport à la conformation trans α . Ce qui se traduit par des unités caractéristiques plus courtes dans une conformation trans β et donc par une morphologie plus compacte de la chaîne. Dans ce cas les chaînes ne sont pas complètement dépliées [28].

Une étude par microscopie électronique sur les premières étapes de cristallisation du PEN à des températures supérieures à T_g comprise entre 145 et 220°C , révèle qu'un recuit à des températures relativement faibles ($<165^\circ\text{C}$), pour de courtes durées ($<40\text{mn}$), induit une séparation de phase au sein du matériau entre phases cristallisables et phases non cristallisables. L'augmentation de la durée de recuit provoque une séparation supplémentaire à l'intérieur des phases cristallisables par la formation des lamelles cristallines et des phases amorphes. Par la suite, le nombre et la taille des lamelles cristallines se développe avec la température et la durée de recuit [29].

Cependant, une deuxième étude montre que le PEN peut cristalliser suivant deux régimes : I et II. Le régime II correspond au développement d'une morphologie sphérolitique classique. En revanche, le régime I est obtenu uniquement lorsque le matériau est cristallisé à une température élevée à partir du fondu ($T_r \geq 250^\circ\text{C}$), l'unité morphologique dans ce cas est une structure intermédiaire entre un cristal simple et un sphérolite. Cette structure montre un comportement optique anisotrope, c'est à dire que les axes des cristaux sont orientés selon la même direction préférentielle [30].

Une troisième étude a montré que la cristallisation isotherme du PEN passe par deux étapes. Au cours de la première étape la taille des entités morphologiques augmente considérablement ainsi que la cristallinité du matériau. Le régime de développement de ces entités dépend essentiellement des conditions d'obtention de celles-ci. Une fois le volume du matériau rempli de ces entités, la deuxième étape de la cristallisation débute avec la création de nouvelles lamelles à l'intérieur des paquets lamellaires, ces lamelles deviennent plus épaisses au moment où les régions amorphes sont plus fines et de nouveaux paquets lamellaires se créent entre ceux déjà créés au cours du premier processus de cristallisation [31].

Une autre étude plus récente, ayant pour but l'étude de l'origine de la fusion multiple dans le PEN, a montré que le mécanisme de l'épaississement lamellaire est dominant à partir d'une certaine température au seuil estimée à 210°C lorsque le matériau est

cristallisé à partir de l'état vitreux et ceci se traduit par une distribution étroite de la taille des lamelles [32].

I.2.4 Synthèse du PEN :

Les procédés de fabrication de PEN sont semblables à ceux du PET et suivent aussi deux principales voies qui diffèrent dans les monomères de départ utilisés : diméthyle-2,6- naphtalène dicarboxylate (NDC) et l'éthylène glycol (EG), ou l'acid naphtalène-2,6 dicarboxylique (NDA) et l'éthylène glycol (EG). Le monomère le plus utilisé est le NDC en raison de la disponibilité limitée (NDA) qui est encore plus difficile à extraire et purifier. En plus, le NDC a également une faible productivité surtout avant les années 1990, on le produisait à partir de l'extraction du pétrole.

A partir du (NDC), on assiste à une polycondensation de l'acide naphtalène-2,6 dicarboxylique et de l'éthylène glycol qui donnent le PEN après élimination, par chauffage, de l'eau créée pendant la réaction (**figure.8**), qu'on appelle procédés direct [33].

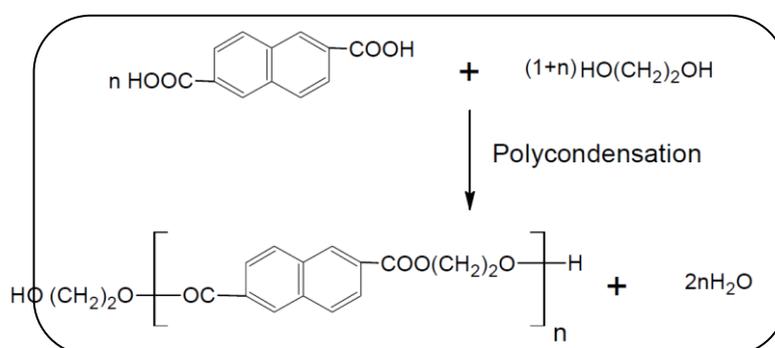


Figure.8 : Réaction de polycondensation directe [33]

Le procédé indirect est une réaction de transestérification à chaud, en présence de l'acétate du manganèse comme catalyseur, du naphtalène-2,6-dicarboxylate diméthyle ester avec l'éthylène glycol donne le diéthylène glycol naphtalène-2,6-dicarboxylate. Ensuite, un chauffage à 280°C sous vide de ce composé avec l'éthylène glycol donne

par condensation le PEN. Le catalyseur utilisé dans ce cas est le trioxyde d'antimoine (figure.9) [34,35].

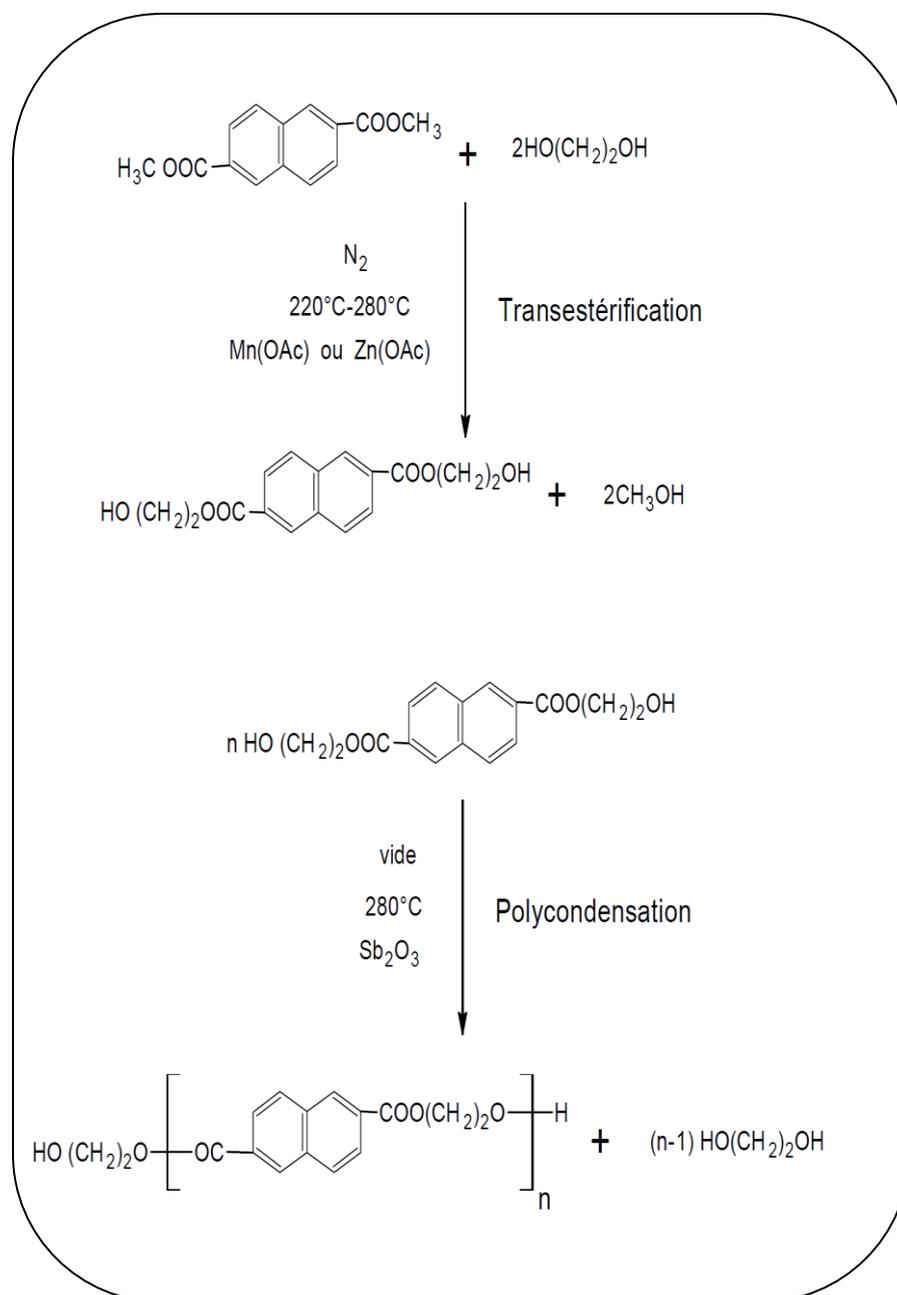


Figure.9 : Réaction de transesterification indirecte [34,35]

I.3 Les mélanges PET/PEN

I.3.1 Présentation :

Les propriétés supérieures du PEN offrent un potentiel pour les polyesters pour combler l'écart des applications commerciales entre le PET et les plastiques de haute performance tels que les polyimides. Avec l'amélioration de l'économie de la fabrication, il est prévu que le PEN remplacera les polyimides ou encore le verre dans de nombreuses applications. Divers produits à base de PEN sont déjà commercialisés et utilisés dans le monde, tels que les bouteilles et les bocaux et bouteilles cosmétiques en PEN au Japon et au Danemark [36].

Les dernières utilisations du PEN se répartissent en quatre catégories:

1. Les films pour différentes applications, y compris le stockage magnétique, les supports photographiques et électroélectronique, des applications de gestion de l'éclairage ainsi que de nouvelles applications telles que les films souples pour l'emballage et les appareils résistants aux intempéries [37].
2. L'emballage récupérable des bouteilles d'eau minérale, le remplissage à chaud des bouteilles pour les aliments (jus et boissons de sport), les bouteilles stérilisables et pharmaceutiques [36].
3. Fibres de haute performance, y compris le renforcement des pneus, le tuyau d'arrosage et les courroies [38].
4. Applications des résines dans les domaines de l'automobile, de l'électricité, de la nourriture et usages médicaux [39].

I.3.2 Comparaison des propriétés entre le PET et le PEN :

Contrairement au PET qui possède un seul cycle aromatique par unité répétitive sur la chaîne principale, le PEN a une unité de répétition de naphthalène représentée par deux cycles aromatiques condensés donnant plus de rigidité à la chaîne et participant à l'amélioration des propriétés thermiques, chimiques, mécaniques ainsi que les propriétés barrières du PEN, par rapport à celles du PET. Le PEN a une température de transition vitreuse (T_g) plus élevée que celle du PET, il présente toujours une perméabilité réduite aux gaz par rapport au PET, il offre une propriété barrière à l'oxygène quatre fois plus élevée, une propriété barrière au dioxyde de carbone cinq fois plus élevée et une propriété barrière à l'humidité 3,5 fois meilleure que le PET. Le PEN fournit également une plus grande résistance à la lumière UV et présente de

meilleures propriétés mécaniques. Le (**Tableau.4**) liste les propriétés comparatives entre le PET et le PEN [2].

Table.4: Propriétés comparatives entre le PET et le PEN [2]

PROPRIETE	UNITE	PET	PEN
Température de transition vitreuse Tg	°C	80	122
Perméabilité à l'oxygène (O ₂)	cm ³ .mm/m ² .jour.atm	2.4	0.6
Perméabilité au dioxyde de carbone (CO ₂)	cm ³ .mm/m ² .jour.atm	12.2	2.4
Transmission de la vapeur d'eau	g. mm/m ² .jour.atm	0.7	0.2
Résistance à l'hydrolyse	h	50	200
Résistance à la traction	Mpa	45	60
Module de young	Mpa	3900	5200
Absorbance UV à 360 nm	%	1	17
Résistance à la radiation	MGy	2	11
Température d'utilisation mécanique continue	°C	105	160
Retrait humide (Wet shrinkage)	%	5	1
Retrait sec (Dry shrinkage)	%	1.3	0.6

I.3.3 Les objectifs et les raisons du mélange PET/PEN:

Bien que le PET soit un très bon matériau d'emballage utilisé dans une grande variété d'applications, il a ses limites dans certains domaines. En raison de leurs perméabilités à l'oxygène relativement élevées, les bouteilles monocouches en PET ne peuvent pas être utilisées pour l'emballage des boissons sensibles à l'oxygène. Sans utiliser une technologie spéciale, telles que réglage de chaleur ou d'autres types de traitement thermique, les bouteilles en PET auraient du mal à résister aux conditions appliquées lors du remplissage à chaud de nombreux aliments et jus de fruits. Dans ces domaines, le PEN serait une excellente alternative, cependant, les applications commerciales du PEN sont limitées par son coût de fabrication. La combinaison des propriétés supérieures du PEN et l'économie de PET par mélange ou copolymérisation, est un moyen pratique qui permet d'obtenir des matériaux de performants. Bien que la copolymérisation puisse donner les propriétés nécessaires intermédiaires des matériaux, le mélangeage est une meilleure façon d'évaluer le comportement du matériau par la mesure de la cristallinité qui sera toujours nécessaire afin d'avoir des propriétés mécaniques et de barrière souhaitées, (cas du procédé étirage-soufflage).

Dans ce contexte, il a été indiqué que les mélanges PEN/PET sont capables d'être cristallisés (**figure.5**) les mélanges, sont cristallisables dans la région de 15 à 85 % NDC. Ainsi, les mélanges devraient avoir une plus grande importance commerciale que les copolymères [40]. Afin que les mélanges PEN/PET soient mis en utilisation, il ya deux préoccupations majeures à savoir la miscibilité et le poids moléculaire. Le problème de miscibilité des polymères se pose pendant le procédé de mélangeage car la plupart d'entre eux sont thermodynamiquement non miscible à cause du changement positif de l'énergie libre (ΔG) (c'est le cas des mélanges PEN/PET). Les mélanges PEN/PET sont intrinsèquement non miscible et opaque. En effet, la taille des particules de la phase dispersée est suffisamment grosse pour disperser la lumière incidente. Ce n'est que lorsque la taille des particules est réduite en raison d'une miscibilité suffisante entre les deux phases qu'on peut obtenir un polymère transparent [41]. Un autre facteur important qui doit être pris en considération pour des applications industrielles des mélanges PEN/PET notamment l'emballage alimentaire, est le poids moléculaire. Tharmapuram et Jabarin [42] ont trouvé qu'à la même échelle du poids moléculaire, les mélanges PEN/PET ont des rapports d'étirage plus élevés que le PET. Ils ont également trouvé que ce taux d'étirage dépend de la composition du mélange. Ils ont conclu que les mélanges PEN/PET de poids moléculaires plus élevés que le PET seraient nécessaires pour la production de meilleurs bouteilles en utilisant des machines conventionnelles ISBM sans changer ni la préforme ni la conception du moule (étirage-soufflage).

Pour obtenir des mélanges PEN/PET transparent avec un poids moléculaire plus élevé, une méthode de mélangeage peut se faire par extrusion à l'état fondu à partir du PET et du PEN à haut poids moléculaire. En outre, afin d'obtenir de meilleurs mélanges (c'est à dire la réalisation de niveaux de transestérification critiques), il faudrait utiliser des températures plus élevées ou un long séjour ce qui favorise la dégradation du matériau. Ces deux préoccupations cruciales pour les mélanges PEN / PET favorisent la polymérisation à l'état solide (SSP), le meilleur procédé, qui peut être appliqué à des mélanges de la sorte qui possèdent à la fois une miscibilité suffisante (réaction de transestérification) et une IV élevée sans les inconvénients rencontrés dans le procédé de mélangeage par fusion

Les mélanges PEN/PET attirent l'attention des chercheurs par les travaux de Shepherd et al [43] qui mélangeaient en 1991 trois composants (PET, PEN et un copolyester). En 1994 Shi et Jabarin [44] ont étudié la réaction de transestérification

entre le PET et le PEN au cours du mélangeage à l'état fondu dans une extrudeuse. Ils ont constaté que les réactions ont été contrôlées par de nombreux facteurs tels que la température et le temps de mélangeage. Jiang et Jabarin [45] ont étudié la photodégradation des mélanges PEN/PET, les différents facteurs pris en considération sont le temps d'irradiation UV et la condensation. Ils ont constaté que les propriétés barrière UV des mélanges ont été améliorées par rapport à celles du PET d'une manière significative. La recherche dans ce domaine ne serait pas complète sans une préparation réussie des mélanges PEN/PET. Dans le prolongement des travaux dans le domaine des mélanges PEN/PET, le projet actuel a été conçu pour atteindre l'objectif de production de récipients de mélange PEN/PET avec des propriétés optimales.

La clé dans la réalisation de cet objectif est d'amener le processus SSP dans l'ensemble du cycle du processus de fabrication du mélange PEN/PET. En faisant cela nous espérons que les meilleurs mélanges PEN/PET avec une meilleure miscibilité et un poids moléculaire élevé peuvent être utilisés directement sur l'appareillage classique de moulage par injection et moulage par étirage-soufflage, sans aucun changement dans la conception des machines. Par conséquent, les questions suivantes ont été posées pour être les objectifs spécifiques de la recherche actuelle:

1. Étudier les effets des facteurs impliqués dans le processus SSP tels que le temps et la température, la concentration du PEN dans les mélanges, et l'IV initiale des mélanges, qui sont des précurseurs de la réaction SSP et de la transestérification. La compréhension de la cinétique et le développement d'un mécanisme de la polycondensation et les réactions de transestérification des mélanges PEN/PET.
2. Établir la relation entre les propriétés thermiques des mélanges PEN/PET polymérisés par le procédé SSP et les conditions de la réaction. Les propriétés importantes comprennent le comportement de fusion, le phénomène de la cristallisation dynamique, le comportement de la cristallisation à froid, et la stabilité thermique.
3. Utiliser le processus de Fabrication conventionnelle (moulage par injection et stretchblow molding) pour la fabrication des bouteilles claires avec des propriétés optimales à partir des mélanges PEN / PET. Établir la relation entre

l'importance des conditions opératoires telles que les températures de moulage par injection et de moulage par étirage soufflage d'une part et les propriétés des mélanges PEN/PET préparés par SSP tels que le taux de transestérification et le poids moléculaire [46].

References bibliographiques

- [1]: B.Wunderlich, Crystal Structure, Morphology, Defects, *Macromolecular physics*,1, 382-401, (1973).
- [2]: D.D.Callander, Chapter 9 in Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolymers, edited by J. Scheirs and T. E. Long, John Wiley et Sons, Ltd., 2003.
- [3]: V.B.Gupta et Z. Bashir, Chapter 7 in Handbook of Thermoplastic Polyesters, Vol.1, edited by Stoyko Fakirov, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [4]: S.A.Jabarin, A Course on PET Technology: Processing characteristics of PET/PEN blends, part 1: Extrusion and transesterification reaction kinetics, The University of Toledo, 2003.
- [5] :A.Ershad Langroudi, Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse, Thèse de doctorat, INSA: Lyon, 202,(1999).
- [6] : G.Vigier, J.Tatibouet, A.Benatmane, R.Vassoille, Amorphous phase evolution during cristallization, *Colloid Polym. Sci.*, **270**,1182-1187, (1992).
- [7] : T.Y.Ko, E.M.Woo, Changes and distribution of lamelle in the spherulites of PEEK upon stepwise cristallization, *Polymer*, **37**, 1167-1175, (1996).
- [8]: R.S.Stein, A.Misra, Morphological studies on poly (butylenes terephthalate), *J.Polym. Sci.*, **18**, 327-342, (1980).
- [9]: E.M.Woo, T.Y.Ko, A differential scanning calorimetry study on PET isothermally cristallized at a stepwise temperatures : multiple melting behavior reinvestigated”,*Colloid Polym. Sci.*, , **274**, 309-315, (1996).
- [10] : J.I.Lauritzen, J.D.Hoffman, Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **64**, 73-102, (1960).
- [11]: T.Y.Ko, E.M.Woo, Changes and distribution of lamelle in the spherulites of PEEK upon stepwise cristallization, *Polymer*, **37**, 1167-1175, (1996).
- [12]: F.Fontaine, J.Lendent, G.Groeninckx et H.Reynaers, Morphology and melting behaviour of semi-crystalline PET, *Polymer*, **23**, 185-191, (1982).
- [13]: D.C.Bassett, R. H.Olley et A. M.Al Raheil, On the cristallization phenomena in PEEK, *Polymer*, **29**, 1745-1754, (1988).

- [14]: S. A. Jabarin, Orientation studies of poly (ethylene terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, **24**, 376, (1984).
- [15]: S. A. Jabarin, *Polymeric Materials Encyclopedia*, edited by J.C. Salamone, CRC Press, Boca Raton, Florida, **8**, 6078, (1992).
- [16]: R. Po, E. Occhiello, G. Giannotta, L. Abis, L. Pelosini, New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends, *Polymer for Advanced Technologies*, **7**, 365-373, 1996.
- [17]: S. Buchner, D. Wiseme et H.G. Zachmann, Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly (ethylene naphthalene-2, 6-dicarboxylate), *Polymer*, **30**, 480-488, (1989).
- [18]: D. Chen, H.G. Zachmann, Glass transition temperature of co polyesters or PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis, *Polymer*, **32**, 1612-1621, (1991).
- [19]: E. Krause J. Guastavino, J. Rault, R. Grob, C. Mayoux, Poly (ethylene naphthalene 2,6 dicarboxylate) ageing under electrical discharges, *4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, July 3-8, Brisbane, Australia, (1994).
- [20]: S. Yasufuku, Application of poly (ethylene naphthalate) films to electrical and audio-visual uses in Japan, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **12**, 8-14, (1996).
- [21]: M.E. Stewart, A.J. Cox, D.M. Taylor, Reactive processing of poly (ethylene 2, 6-naphthalene dicarboxylate)/poly (ethylene terephthalate) blends, *Polymer*, **34**, 4060, (1993).
- [22]: I.W. Clelland, R.A. Aprice, Precision film capacitors for high frequency circuits, *Technical papers of the 8th international High Frequency Power Conversion HFPC'93*, Ventura, USA, 279-291, (1993).
- [23]: S.P.S. Yen, L. Lowry, P.J. Cygan, J.R. Jow, The investigation of 6 μ m biaxially oriented polyethylene-2,6-naphthalene as a possible dielectric for pulse power capacitors, *CRTS'93*, Costa Mesa, Ca, March 8-11, (1993).
- [24]: M. Cakmak, Y.D. Wang, M. Simhambhatla, Processing characterization, structure development, and properties of un and biaxially stretched poly(ethylene 2,6 naphthalate) (PEN) films, *Polymer Engineering Science*, **30**, 721-733, (1990).
- [25]: B. Hu and R.M. Ottenbrite, *Chapter 10 in Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolymers*, edited by J. Scheirs and T. E. Long, John Wiley & Sons, Ltd., (2003).
- [26]: Z. Mencik, Krystalická struktura polykondenzátu kyseliny naftalen 2, 6 dikarbonové s etylenglykolem, *Chemický Průmysl*, **17**, 78-81, (1967).

- [27]: S.Buchner, D.Wiswe, H.G.Zachmann, Kinetics of crystallization and melting behavior of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate), *Polymer*, **30**, 480-488,(1989).
- [28]: A.E.Tonelli,PET versus PEN: what difference can a ring make?,*Polymer*,**43**,637-642, (2002).
- [29]: F.G.Belta-Calleja, D.R.Rueda, G.H.Michler, I.Naumann, Morphology of poly (ethylene naphthalate-2,6-dicarboxylate): First stage of crystallization, *Journal of Macromolecular Science-Physics*, **37**, 411-419, (1998).
- [30]: S.W.Lee, M.Cakmak, Growth habits and kinetics of crystallization of poly(ethylene-2,6-naphthalate) under isothermal and non-isothermal conditions, *Journal of Macromolecular Science-Physics*, **4**, 501-526, (1998).
- [31]: M. Bark and, H. G. Zachmann, Simultaneous measurements of small angle X-ray scattering, wide angle X-ray scattering and heat exchange during crystallization and melting of polymers, *Acta Polymerica*, **44**, 259-265, (1993).
- [32]: Z.Denchev, A.Nogales, T.A.Ezquerria, J.Fernandez-Nascimento, F.J.Belta-Calleja, On the origin of the multiple melting behavior in poly(ethylenenaphthalene-2,6- dicarboxylate) : Micro structural study as revealed by differential scanning calorimetry and Xray scattering, *Journal Polymer Science.*, **38**,1167-1182, (2000).
- [33]: M.Vesly, Z.Zamorsky, Mixed polycondensates based on terephthalic acid-2,6-naphthalene dicarboxylic acid and ethylene glycol, *Plast and Kautshuk*,**10**,146-149, (1963).
- [34]: S.Buchner, D.Wiswe, H.G.Zachmann, Kinetics of crystallization and melting behavior of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate), *Polymer*, **30**, 480-488, (1989).
- [35]: D.Chen, H.G.Zachmann, Glass transition temperature of co-polyesters or PET, PEN and PHB as determinated by dynamic mechanical analysis, *Polymer*,**32**,1612-1621,(1991).
- [36]: Packaging applications, Naphthalate applications, BP naphthalates, BP chemicals website, [www. bpchemicals.com/naphthalates](http://www.bpchemicals.com/naphthalates), June, 2001.
- [37]: Film applications, Naphthalate applications, BP naphthalates, BP chemicals website, [www. bpchemicals.com/naphthalates](http://www.bpchemicals.com/naphthalates), August, 2001.
- [38]: Fiber applications, Naphthalate applications, BP naphthalates, BP chemicals website, [www. bpchemicals.com/naphthalates](http://www.bpchemicals.com/naphthalates), June, 2001.
- [39]: Engineering resins applications, Naphthalate applications, BP naphthalates, BP

chemicals website, [www. bpchemicals.com/naphthalates](http://www.bpchemicals.com/naphthalates), June, 2001

[40]: D.C.Hoffman and J. K. Caldwell, Predicting Barrier and Glass Transition Temperature Enhancements in PET/PEN blends, Specialty Polyester '95 presentation, 1995.

[41]: F.Pilati, M.Fiorini, C.Berti, Chapter 2 in *Transreactions in condensation polymers*, edited by Stoyko Fakirov, Wiley/VCH,1999.

[42]: S.R.Tharmapuram, S.A.Jabarin. Processing characteristics of PET/PEN blends, part 3: Injection molding and free blow studies, *Advances in polymer technology*, **22**,155-167, (2003).

[43]: F.A.Shepherd, R.L.Ronald, U.S. Pat. 5, 006, 613, 1991.

[44]: Y.Shi, S.A.Jabarin, Crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)/poly (ethylene 2, 6-naphthalate) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 23-37, 2001.

[45]: Y. Jiang, Ph.D. Dissertation, Polymer Institute, The University of Toledo, 2001.

[46]: Q.Fu, Solid state polymerization, processing and PET/PEN properties important concerns for PET/PEN blends miscibility, Thèse de doctorat, Université de Toledo, (2005).

Chapitre II

Les Nanocomposites Polymériques à Base D'argile

II.1 Introduction

Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymérique. La nuance réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique (10^{-9} m), soit 100 à 100,000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels [1]. De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des nanocomposites polymère/argile se base sur les interactions interfaciales entre les nanoparticules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique. L'introduction de nanoparticules dans une matrice polymérique présente plusieurs avantages directs comparés aux charges microniques classiques.

Ainsi, et dans des conditions particulières, l'obtention de la structure exfoliée (la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère d'une façon individuelle), confère à ces matériaux une amélioration globale des propriétés comme la tenue au choc, la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle et les propriétés de surface en termes de finition et d'aptitude à la coloration et dans certaines des propriétés mécaniques améliorées obtenues avec un taux de charges faible ($< 5\text{w}\%$) [2]. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes et al [3] montrent qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique. Pour les renforts de taille micronique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du microcomposite. Au contraire, il sera difficile de faire abstraction des paramètres moléculaires de la matrice dans le cas de renforts nanométriques. En effet, la longueur des chaînes et leur mobilité au voisinage du nanorenfort, vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites [4]. De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les interactions inter particules seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite. Les nanocharges les plus utilisées sont les montmorillonites, la raison de ce choix réside dans le fait que cette nanocharge est bon marché et combine plusieurs avantages en termes de structure cristallographique inorganique, une taille nanométrique, un grand facteur de forme, une grande capacité d'échange cationique

tout en présentant des groupements de surface (groupements hydroxyles) qui favorisent la compatibilisation avec des matrices polymériques et ainsi se prêtent à la dispersion via les procédés classiques de mise en œuvre des polymères comme l'extrusion ou l'injection[5].

La montmorillonite est une charge, utilisée comme additif à des taux massiques de 2 à 15%, est formée d'un empilement régulier de feuillets cristallins séparés d'une galerie de quelques nanomètres et régie par les forces de Van der Waals. Avant de développer toutes les informations concernant cette montmorillonite qui est l'agent de renfort utilisé dans notre travail, on va présenter d'abord les phyllosilicates dont elles font partie.

II.2 Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates, également appelées silicates lamellaires, qui sont construites selon un empilement de feuillets très flexibles composés de couches tétraédriques (T) de SiO_4 et octaédriques (O) de cations (Al, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, ...). Selon l'agencement des couches constituant les feuillets, les phyllosilicates peuvent être classées en trois groupes : type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1.

Le type 1:1 Décrit un empilement où un feuillet tétraédrique est juxtaposé sur un autre feuillet octaédrique par la base c'est-à-dire que le feuillet est constitué d'une couche (O) toujours reliée à une couche (T). Le kaolin ou la serpentine entrent par exemple dans cette catégorie.

Le type 2:1 Décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques c'est-à-dire que le feuillet est constitué d'une couche (O) entourée de deux couches (T). Il s'agit des principaux constituants des argiles, à savoir la famille des micas, du talc ou encore des smectites.

Le type 2:1:1 Ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure 2:1, lorsqu'elle implique une couche additionnelle. Le feuillet est constitué de trois couches TOT et d'une couche O isolée. Cette catégorie se compose du groupe des chlorites [6-9].

De plus, le taux d'occupation des sites octaédriques constitue un autre élément de classification :

-Si les trois cavités octaédriques sont toutes occupées par des cations bivalents de type Mg^{2+} , l'argile est alors trioctaédrique et on la nommera hectorite.

-Si deux octaèdres sur trois sont occupés par un cation trivalent de type Al^{3+} ou Fe^{3+} , l'argile est alors dioctaédrique comme la montmorillonite.

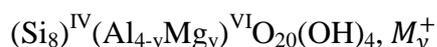
Nous allons nous intéresser tout particulièrement à cette dernière charge, l'une des plus étudiée dans la littérature d'une part et comme agent de renfort étudié dans cette thèse d'une autre part comme il a été cité précédemment.

II.3 La montmorillonite

De nos jours, la montmorillonite figure parmi les charges lamellaires les plus étudiées comme renfort dans les nanocomposites [10]. C'est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont une couche octaédrique (O) est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (T) (**Figure1**). Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés : un plan, dit basal, constitué uniquement d'ions O^{2-} où le deuxième plan, dit compact, composé d'ions O^{2-} et OH^- disposés de manière jointive.

Les sommets des tétraèdres sont formés de trois ions oxygène appartenant au plan basal et d'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 par deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six 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 (**figure 2 et 3**). La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire. 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 :



M: représente le cation compensateur situé dans l'espace interfoliaire et

y: le degré de substitution.

La structure cristallographique de la montmorillonite (**Figure 1**) représente une organisation à l'échelle atomique, qui est considérée comme un premier niveau de la structure d'une organisation multi-échelle à savoir: le feuillet élémentaire, la particule primaire et l'agrégat qui sont représentés à la (**Figure 4**), [13].

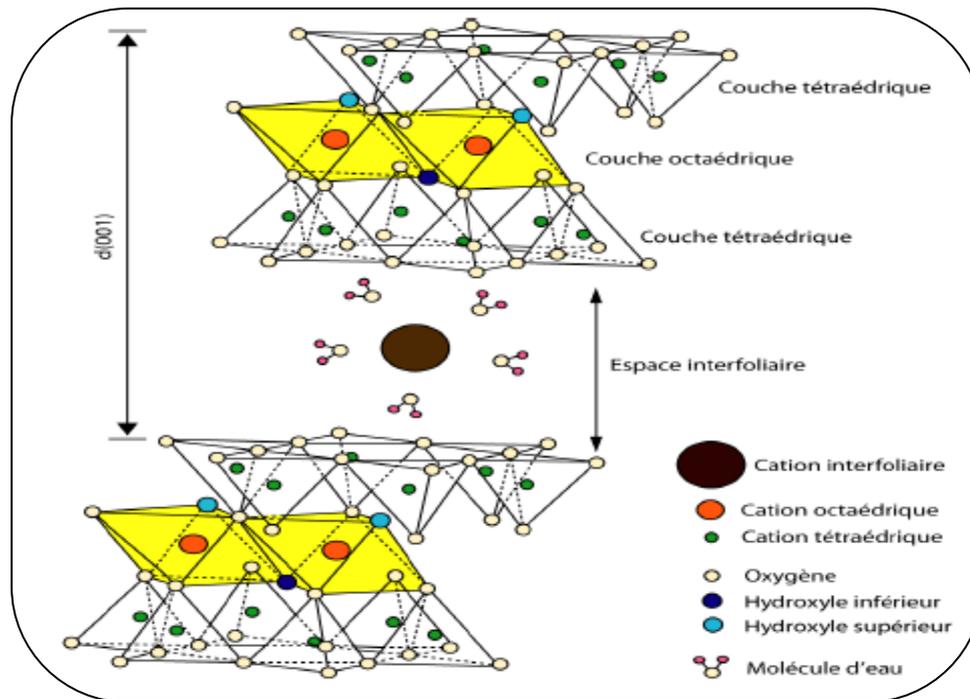


Figure.1 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [11]

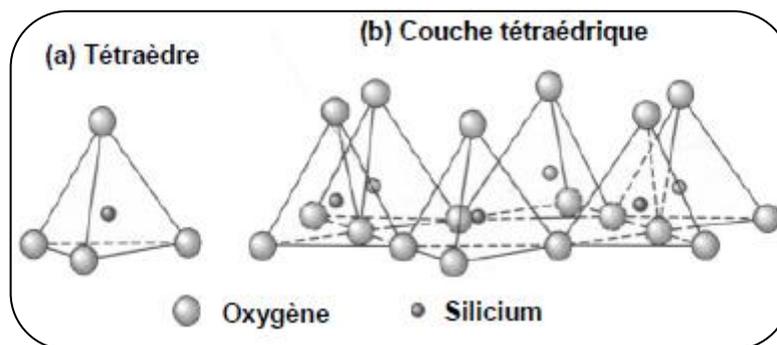


Figure.2 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [12]

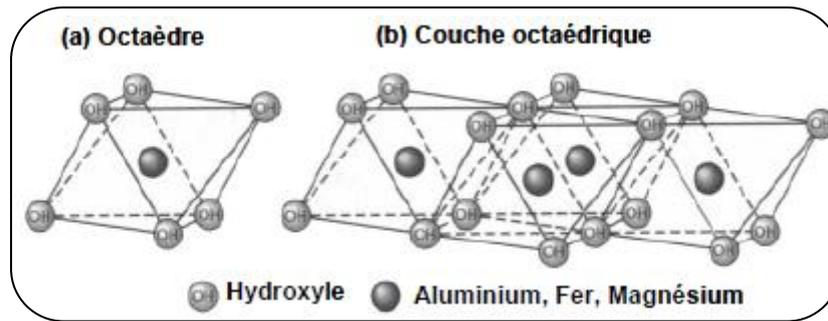


Figure.3 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [12]

Le feuillet est la particule unitaire de la MMT, la particule primaire (tactioïde) est constitué par plusieurs feuillets empilés (entre 5 et 10) ayant des dimensions comprises entre 8 et 10 nm. Maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions et les feuillets. Les agrégats sont formés par le regroupement de quelques particules primaires qui peuvent avoir des dimensions entre 0,1 et 10 μm et les feuillets sont orientés dans toutes les directions.

i.) Le feuillet élémentaire.

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m^2/gramme . C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rendent ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites.

La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau, et les valeurs disponibles dans la littérature font état d'un module de Young de 178 GPa [3].

ii.) La particule primaire.

A l'échelle supérieure se situe la particule primaire [14] composée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance

interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfoliaire augmente mais la particule primaire comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphes dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédriques. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique ou zigzag des feuillets au sein de la particule primaire : ils présentent donc un désordre dans le plan (x, y) mais sont tous perpendiculaires à une même direction z [15].

iii.) L'agrégat

L'agrégation des particules primaires forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variant entre 1 μm et 30 μm . Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [16].

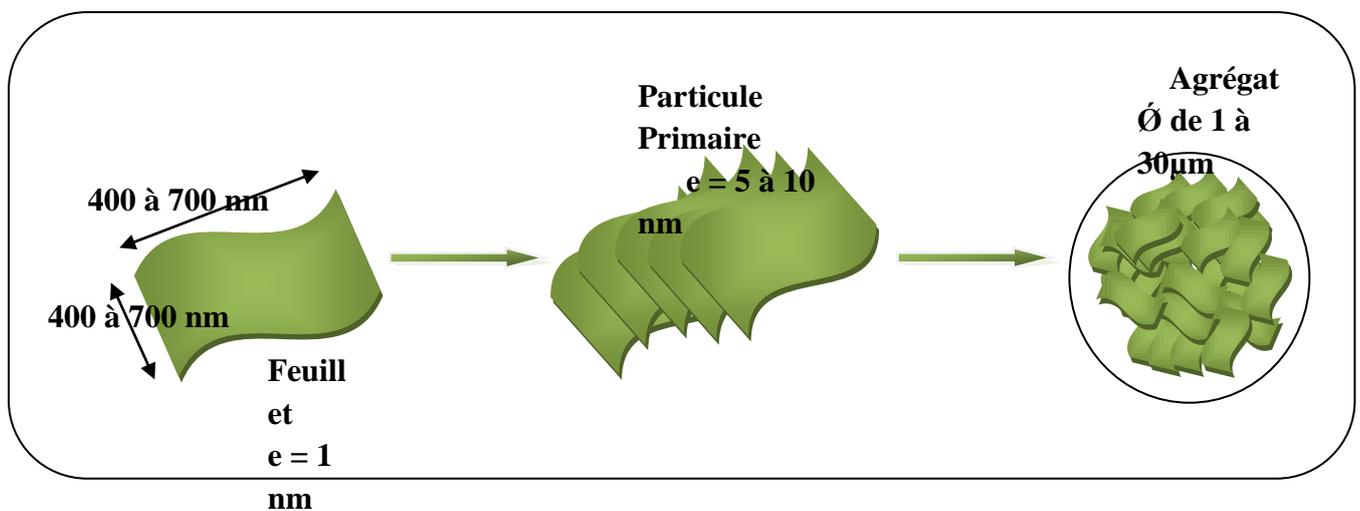


Figure.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [16].

II.4 Nanomorphologies possibles des Nanocomposites à base d'argiles lamellaires

Les principaux enjeux de l'élaboration des nanocomposites à base d'argile concernent l'exfoliation des charges (séparation des feuillets individuels), leur dispersion dans la

matrice, et enfin la maîtrise de l'interaction charge-polymère. Malgré le traitement et la modification organophile de la surface de cette argile, la dispersion des feuillets phyllosilicates dans la matrice polymérique n'est pas facile à réaliser. La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymérique ainsi que la méthode et les conditions de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymérique. De ce fait, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir différents types de nanocomposites et par conséquent différents types de structures, illustrées sur la (Figure 5), peuvent exister et éventuellement coexister [17]

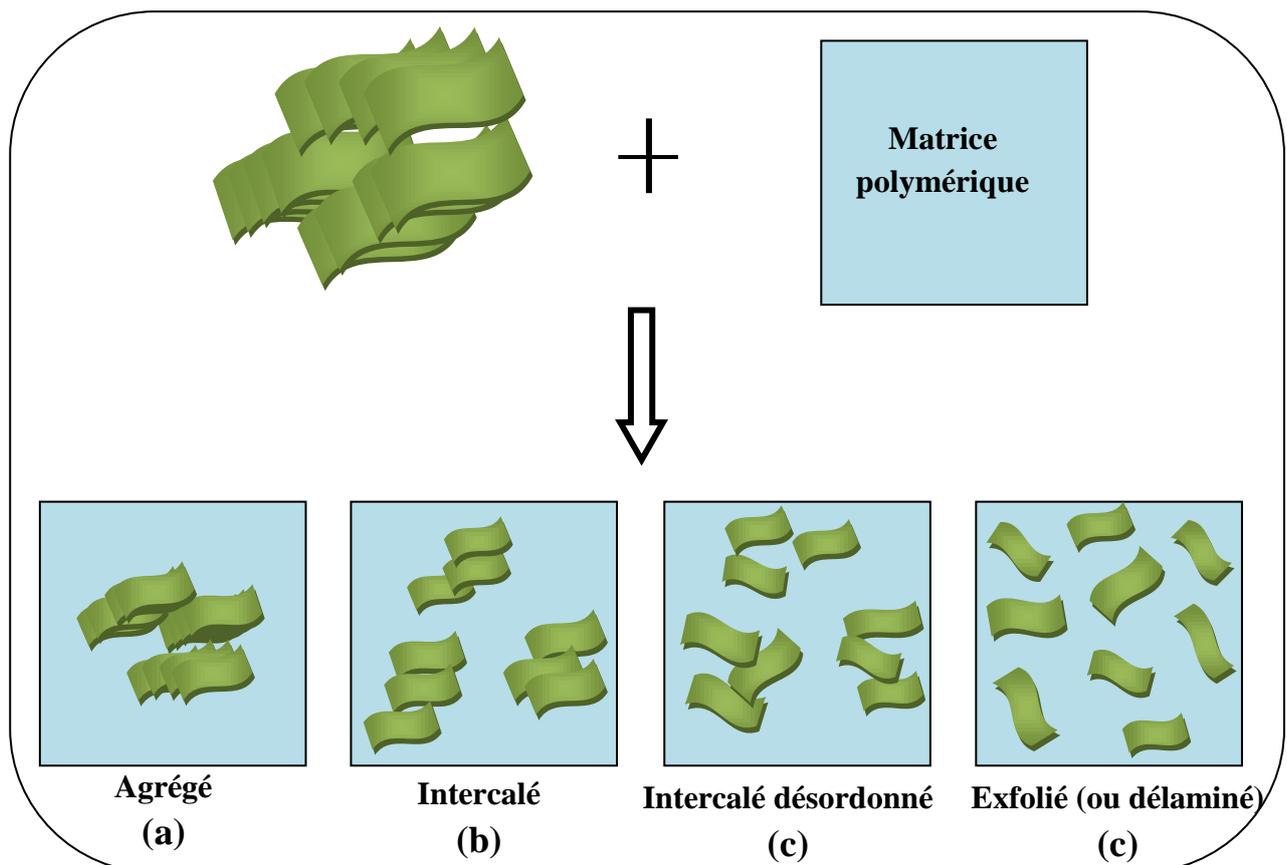


Figure.5: Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argile lamellaires^[17]

(a) Le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, généralement distants d'une dizaine d'Angstroms. De ce fait, les propriétés du nanocomposite restent dans la gamme des composites traditionnels ou conventionnels, dans lesquels les feuillets demeurent sous forme d'agrégats agglomérés de l'ordre du micron et qui sont dispersés dans le polymère (appelés aussi tactoïdes) [18].

(b) Nanocomposite intercalé, dans lequel une partie du polymère est intercalée entre les feuillets avec une légère augmentation de la distance interfoliaire tout en gardant une régularité dans l'empilement des feuillets qui restent face à face à des distances interfeuillets de 20 à 30 Angströms [19].

(c) Certains auteurs citent également l'existence d'une structure intercalée désordonnée, où les feuillets sont intercalés sur de grandes distances et ont perdu leur organisation. Cet état intermédiaire est souvent observé [20].

(d) Dans le cas où les nanofeuillets sont dispersés individuellement et leur dispersion est homogène, l'état est dit exfolié. Cette exfoliation a pour effet de maximiser les interactions polymères/argile, augmentant considérablement la surface de contact (interface) et en créant ainsi la morphologie la plus recherchée. Cet état de dispersion conduit à l'amélioration des propriétés, thermiques et surtout barrières et dans certains cas il améliore également les propriétés mécaniques des polymères sans grandement affecter leur densité, ni leur éventuelle transparence [21-23].

Les feuillets d'argile sont attachés les uns aux autres, par des interactions électrostatiques et des forces de van Der Waals, pour finalement former la structure cristallographique représentée à la (**Figure 1**).

Ces forces électrostatiques sont à la fois répulsives et attractives, d'où la complexité du monde des argiles. Deux particules négatives (cas des feuillets d'argile) se repoussent comme des aimants. Mais en présence d'ions positifs, ces particules s'agglomèrent. Également, les forces Van de Waals contrôlent les phénomènes d'agrégation et de dispersion des particules d'argile dans la matrice polymère. En fait, ces forces sont des forces électromagnétiques résiduelles faibles, d'origine quantique, s'exerçant entre des molécules et même entre des atomes neutres.

D'après le (**tableau 1**), lorsque la distance interparticulaire est petite, les attractions de van Der Waals sont prédominantes et l'énergie d'adhérence est plus grande que l'énergie de liaison carbone-carbone covalent (E_{c-c}). L'énergie d'adhérence entre les plaquettes n'est inférieure à E_{c-c} que lorsque la distance de séparation devient supérieure à une certaine distance critique $l_c = 3,4$ nm. Par conséquent, l'apport

d'énergie nécessaire pour séparer les lamelles d'argile non modifiées conduit à la dégradation des chaînes de polymères dans lesquelles les lamelles sont introduites (cassure des liaisons covalentes C-C) plutôt que séparation des lamelles. L'énergie d'interaction nécessaire au délaminage n'est petite devant l'énergie E_{c-c} , que lorsque la surface de l'argile agit favorablement avec la matrice polymère, et aussi lorsque l'espace interlamellaire est plus important que la distance critique l_c [24].

Tableau 1: Energie d'interaction entre deux lamelles d'argile en fonction de la distance interlamellaire, en comparaison avec l'énergie de la liaison covalente carbone-carbone (E_{c-c}) [24].

L (nm)	Energie d'adhésion (Kcal)
1	$416 > E_{c-c} \approx 84 \text{ Kcal/mol}$
2	$372 > E_{c-c}$
3	$212 > E_{c-c}$
4	$32 > E_{c-c}$

L'augmentation de l'espace interlamellaire, réduit les interactions solide-solide entre les particules d'argile et favorise l'insertion et la diffusion des chaînes de polymères lors de la préparation des nanocomposites polymère/argile. Donc, pour éviter toutes causes de dégradation de la matrice polymère, une première étape à franchir est celle de la modification organique de la surface d'argile ou proprement dite l'étape d'intercalation. Pendant cette opération des tensioactifs organiques, réagissant favorablement avec les matrices polymères, où ils sont greffés sur les surfaces des lamelles argileuses [24].

Dans la section qui suit, on va traiter les différentes méthodes de modification de la montmorillonite.

II.5 Méthodes de modification de la montmorillonite

La préparation de l'argile a un impact essentiel sur son intercalation avec des chaînes polymériques et plus encore sur son exfoliation. Ainsi, quelle que soit la voie d'élaboration utilisée, une étape préliminaire a souvent lieu, elle consiste en une modification de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les

deux feuillets : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches d'argile augmente, ainsi que le caractère organophile de l'argile. Il s'agit principalement des ions ammonium organiques, qui présentent malheureusement une résistance thermique insuffisante aux températures parfois élevées des procédés de mise en œuvre. C'est pourquoi d'autres surfactants plus résistants ont fait leur apparition dans ce domaine (ex : sels phosphonium) [25].

Cette étape préliminaire s'avère nécessaire pour :

- élargir les galeries et faciliter la pénétration du polymère ou du monomère.
- améliorer les interactions spécifiques entre la phase minérale et la matrice.

Parmi les méthodes de modification organophile que nous allons traiter est l'échange cationique qui est la plus utilisée. Néanmoins, d'autres méthodes intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

II.5.1 L'échange cationique

Cette voie d'échange cationique est l'une des méthodes de compatibilisation de la montmorillonite et la matrice [19]. Cette méthode consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs des chaînes alkyles. Les cations les plus utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique élevée. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein de l'espace interfoliaire. Après la filtration de la suspension et le séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'insertion des chaînes du polymère fondu entre les feuillets [26]. Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques de van Der Waals avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la

montmorillonite est le phyllosilicate de choix pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile [27].

II.5.1.1 Le cation compensateur

La modification organophile de la montmorillonite peut être réussie grâce au cation compensateur inorganique. Les cations les plus gros et les plus chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins échangeables, car plus le cation compensateur est de petite taille, de caractère mobile et facilement hydratant, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ ou NH_4^+ qui sont d'une taille importante et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre, alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12,5, 15 ou 20 Å) et même parfois à une dissociation complète des feuillets. Pour un même alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70% ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles sont classés dans l'ordre croissant d'aide à l'échange cationique $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$ [28].

II.5.1.2 Les ions alkylammonium et alkylphosphonium

L'utilisation d'un mélange de cations alkyle ammonium pour modifier organiquement une montmorillonite favorise une modification sélective qui dépend de la taille et de la forme de la tête polaire, ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle. Les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile, ce qui renforce leurs interactions avec le feuillet et rend l'échange moins réversible. Les amines primaires s'échangent plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. Avec ces dernières, une substitution stoechiométrique est possible.

La force des interactions entre les amines et les feuillets dépend aussi du type d'amine, ces interactions sont importantes pour des amines primaires, et diminuent au fur et à mesure que le taux de substitution augmente. Cependant, les amines quaternaires ont un comportement atypique, car leur comportement se rapproche de celui des amines primaire et secondaire. Les groupements portés par la ou les chaînes alkyles ont également un rôle sur le taux d'ions échangé et l'augmentation de la distance interfoliaire [29, 30].

Les conformations adoptées par les chaînes alkyles dépendent également de la concentration en ions alkyle ammonium par rapport à la CEC de l'argile [26]. Une première couche d'ions s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique, puis, si la concentration en ions alkyle est suffisante, d'autres couches s'adsorbent sur la première couche alkylée. Les interactions chaînes - chaînes sont alors de type Van Der Waals. La (Figure 6) résume les différents types d'organisations observées, c'est-à-dire monocouches, bicouches, pseudotrimoléculaires et paraffiniques [31].

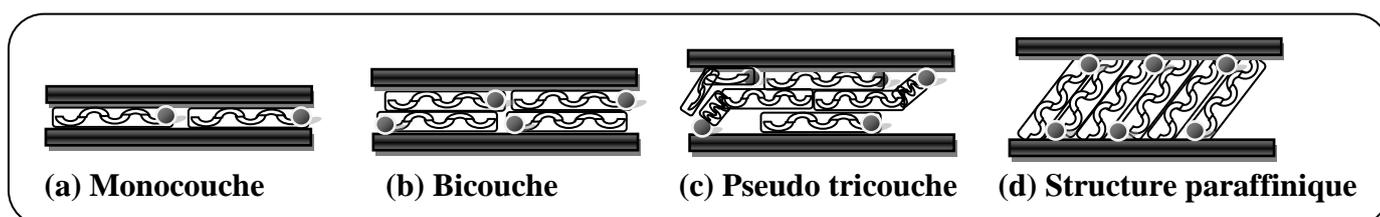


Figure.6 : Orientation des ions alkylammonium entre deux feuillets [32]

Wilkie *et al* [33] montrent que l'incorporation des sels de phosphonium apportent une grande stabilité thermique au nanocomposite. Il existe plusieurs compagnies (comme Southern Clay et Nanocor) qui commercialisent la montmorillonite modifiée par les ammoniums quaternaires. Le (Tableau2) récapitule un certain nombre de montmorillonites organiquement modifiées par les ammoniums quaternaires et qui sont connues sous le nom de Cloisite.

Tableau 2: Les tensioactifs les plus utilisés pour la modification de l'argile [25].

Tensioactif	Configurations possibles	Appellation
Sels quaternaires d'Alkylammonium	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-N}^+\text{-}(\text{CH}_2)_{13,15,17}\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C10A
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_3\text{-N}^+\text{-R}_4 \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_{13,15,17}\text{-CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C15A
Ou R _x est une chaîne alkylée	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-N}^+\text{-}(\text{CH}_2)_{13,15,17}\text{-CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{13,15,17}\text{-CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C20A

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-N}^+ \text{- CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{13,15,17}\text{-CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C25A
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-N}^+ \text{- (CH}_2\text{)}_{13,15,17}\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Cloisite® C30B
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{-N}^+ \text{- (CH}_2\text{)}_{13,15,17}\text{-CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{13,15,17}\text{-CH}_3 \end{array}$	Cloisite® C93A

II.5.2 Greffage d'organosilanes

L'emploi d'organosilanes a également été abordé par différents auteurs, mais il reste peu utilisé pour le cas spécifique des montmorillonites. Les organosilanes hydrolysés peuvent réagir avec les groupements hydroxyle et former des liaisons siloxane. L'intérêt de ce type de modification est d'utiliser des organosilanes fonctionnalisés avec des groupements réactifs, qui vont créer des liaisons covalentes avec la matrice. Lorsque les nanocomposites sont réalisés par la voie *in situ*, la première étape consiste à disperser l'argile dans le monomère.

Deux procédés sont employés :

- i.) soit les auteurs dispersent une montmorillonite déjà organophile dans le monomère [34].
- ii.) Une dispersion de la montmorillonite hydrophile par le monomère ou un précurseur de polymérisation [35, 36].

Dans le cas de la montmorillonite, les groupements hydroxyles les plus accessibles existent sur les bords des feuillets et résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate. Le greffage est souvent réalisé sur une argile modifiée par échange cationique au préalable. La détermination de l'efficacité de ce greffage est usuellement obtenue à l'aide de la spectroscopie Infrarouge, RMN du silicium ou par la mesure de l'énergie de surface [37-40].

II.5.3 Utilisation de polymères polaires ou des ionomères

Le principe de ce type de modification consiste à utiliser des interactions attractives entre la montmorillonite et le polymère sans utiliser de tensioactifs. L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter, par la suite, l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. A titre

d'exemple le Polyoxyde d'éthylène (PEO), le polyvinyl pyrrolidone (PVP), polyalcool de vinyle (PVA), polyacrylamide ou polylactide [41]. Le PEO est le polymère le plus utilisé car il est fortement polaire, et hydrophile, donc il s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution comme à l'état fondu [42]. Néanmoins, il est difficile de procéder à l'intercalation d'une grande quantité de montmorillonite par cette méthode puisque la présence du polymère dans les galeries entraîne une contraction des doubles couches électriques et donc la floculation de la montmorillonite [43].

II.5.4 Utilisation des copolymères à blocs

L'une des solutions qui peuvent être utilisées pour palier aux inconvénients de l'incompatibilité de la charge lamellaire avec la matrice polymérique, est l'utilisation des copolymères à blocs [44]. Ceci est possible dans le cas où les copolymères disposent à la fois d'une extrémité de chaîne compatible avec la charge utilisée tel que le PEO et une autre compatible avec la matrice, la dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère serait améliorée d'avantage. En effet, selon Fisher et al.[44] une pré-intercalation du copolymère à bloc dans une montmorillonite sodique peut être obtenue grâce à l'existence des interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses moléculaires en poids (Mw) de chaque bloc.

Ces trois dernières méthodes restent rarement utilisées et relativement onéreuses comparativement avec la méthode de modification par échange cationique.

II.6 Méthodes de dispersion des montmorillonites dans les systèmes polymériques.

L'état de dispersion des charges dans une matrice constitue l'élément principal à maîtriser lors de l'élaboration des nanocomposites à matrice polymérique. Le développement de ces nanocomposites a pris une autre dimension de croissance en utilisant des renforts d'argiles basés sur le fait qu'il n'est pas nécessaire d'employer de grandes quantités d'argile pour obtenir des améliorations dans le produit final. Cependant pour obtenir ces matériaux, il est important de choisir la technique de mise en œuvre la plus appropriée. Les propriétés des nanocomposites dépendront alors du procédé de mise en œuvre utilisé. Plusieurs stratégies d'élaboration des composites polymère/argile peuvent être utilisées, mais comme notre travail est basé sur une

nouvelle méthode utilisant une argile non modifiée il est possible de distinguer deux méthodes se basant l'une sur une argile modifiée et l'autre non modifiée.

II.6.1 Méthodes de dispersion des montmorillonites modifiées dans les systèmes polymériques

Plusieurs voies mènent à la mise au point des nanocomposites polymère/argile. Toutefois, les modes les plus traités dans la littérature sont:

La voie in situ, la voie solvant et la voie fondue, représentées sur la Figure 7. Nous allons décrire chacune d'entre elles dans ce qui suit.

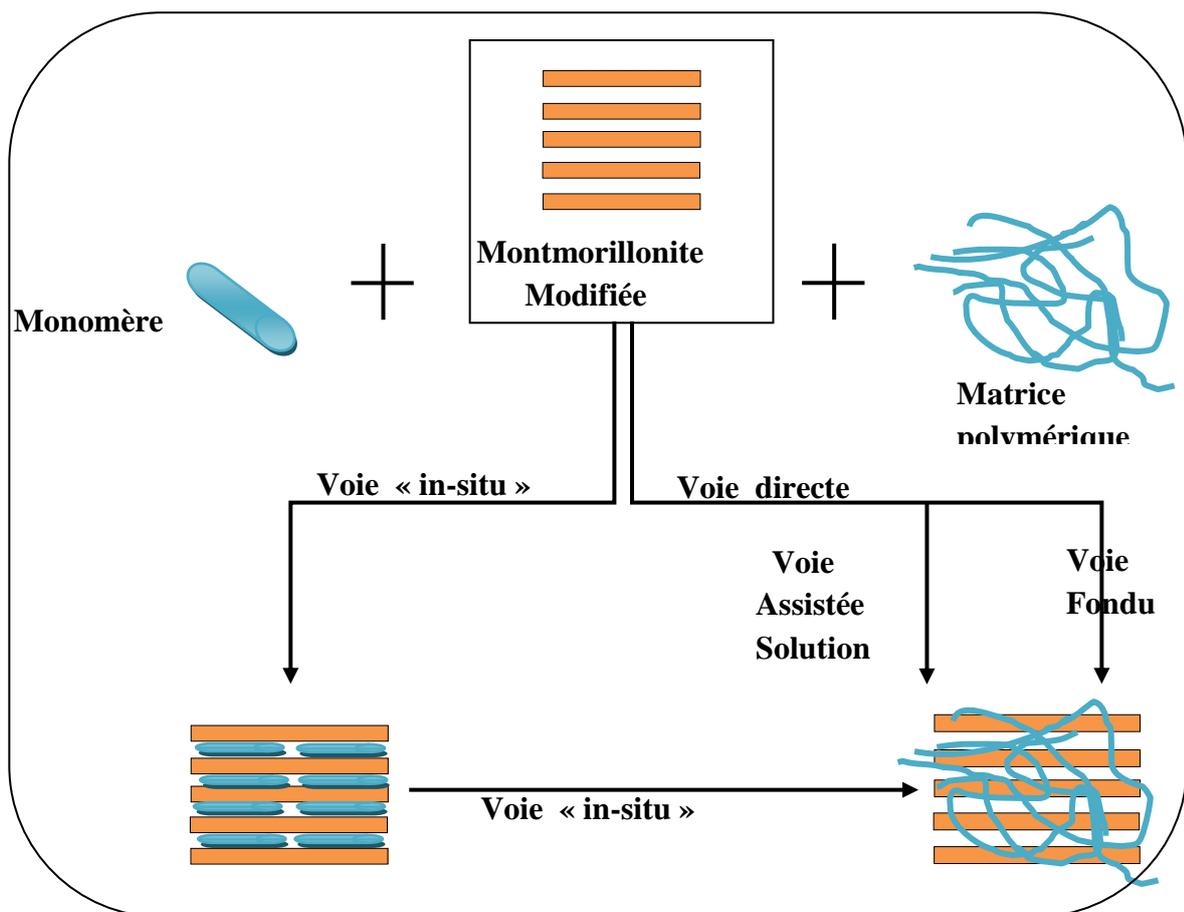


Figure .7 : Différentes voies d'élaboration de nanocomposites à base d'argiles lamellaires modifiée [17]

II.6.1.1 Polymérisation in situ (en présence de nanofeuillets)

La voie in situ nécessite la diffusion de l'amorceur de la polymérisation ainsi que le monomère entre les couches de silicates, permettant ainsi de les écarter.

Parmi les premiers travaux qui ont évalué l'efficacité de la synthèse par cette méthode, on peut citer le travail d'Okada et al. [5] qui ont élaboré un nanocomposite polyamide 6 après dispersion d'une argile modifiée par l'acide 12-aminolaurique dans le monomère ϵ -caprolactame. Généralement la voie in situ présente de bons résultats de la dispersion de l'argile surtout dans le cas des polymères dont les chaînes carbonées ne présentent aucun groupement actif capable d'interagir avec la surface d'argile.

De nombreux paramètres entrent, alors, en jeu :

En effet, le monomère doit, dans un premier temps, pénétrer entre les feuillets. Cette étape sera d'autant plus efficace si l'espacement initial des feuillets est suffisant et s'il existe une bonne compatibilité entre la charge et le monomère.

Dans un deuxième temps, la polymérisation doit avoir lieu entre les feuillets, en général, la dispersion obtenue est plus fine et plus exfoliée si l'argile est réactive vis-à-vis de l'un des monomères [45].

La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur, intercalé également entre les couches. Elle conduit ainsi à une dispersion des feuillets dans toute la matrice [46].

II.6.1.2 Procédé en solution (voie directe)

Cette voie permet de disperser les feuillets de la montmorillonite dans un solvant ayant des interactions spécifiques avec les ligands de l'ion modifiant permettant non seulement d'individualiser les feuillets mais aussi de solubiliser le polymère. Ce dernier va donc pouvoir s'intercaler entre les lamelles d'argile ou s'adsorber. Toutefois, cette voie reste peu utilisée du fait qu'elle présente plusieurs inconvénients tel que la nécessité de grande quantité de solvants parfois toxiques en plus de la possibilité de perdre l'état de dispersion une fois le solvant est évaporé [41]. Les stratégies utilisées pour favoriser les interactions argile/matrice consistent à

incorporer la montmorillonite dans un mélange de polymères dont l'un possède de fortes affinités avec l'argile (on parle alors de polymère vecteur) permettant alors de limiter l'agrégation des charges, qui est l'un des points limitant cette méthode [49]. Ainsi, la voie directe en solution s'avère adaptée à la synthèse des revêtements nanocomposites, qui sont composés généralement de monomères ou de polymères en solution.

II.6.1.3 Mise en œuvre par voie fondue

L'élaboration des nanocomposites polymère/argile par voie fondue est très intéressante d'un point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre et l'absence d'utilisation de solvants organiques [44].

Dans ce cas la dispersion et l'exfoliation sont obtenues par un travail mécanique de cisaillement: le polymère à l'état fondu s'intercale entre les feuillets par interdiffusion dans les espaces interfoliaires [48] et permet alors la séparation des nanocharges.

En jouant sur le profil de la vis d'une extrudeuse qui représente le cisaillement appliqué à la matière, les dispersions obtenues se différencient significativement. Des chercheurs [49] ont étudié la morphologie des nanocomposites à base de polyamide en fonction des conditions opératoires et montrent qu'il existe un optimum dans la dispersion et l'exfoliation qui dépend du temps de séjour ainsi que du cisaillement dans une extrudeuse, le cisaillement le plus important ne conduisant pas toujours aux meilleurs comportements ou morphologies. D'autres chercheurs [50] ont mis en évidence, par analyse d'images, le rôle clé du profil de vis utilisé dans la morphologie finale du nanocomposite et ont montré la nécessité d'un profil adapté qui combine le cisaillement et l'acheminement des nanocharges, permettant d'atteindre l'échelle nanométrique des objets dispersés sans détériorer le facteur de forme des nanofeuillets.

Une autre équipe de recherche [51] a proposé un mécanisme illustré sur la (**Figure.8**), selon lequel la dispersion des argiles lamellaires dans un polymère fondu résulte de trois phénomènes:

Dans les étapes (a) et (b), on assiste à une isolation des groupements de feuillets en paquets moins épais qu'on appelle « stacks ou tactoïdes » grâce à deux paramètres essentiels, la température à laquelle la contrainte exercée par le polymère fondu est suffisante pour diviser des tactoïdes et le travail mécanique de cisaillement qui dépend fortement de la nature du mélangeur et des conditions de mise en œuvre. Et enfin dans

l'étape (c) la viscosité locale due à la viscosité de la matrice permet aux chaînes de polymères de venir s'intercaler entre les feuillets. Cette technique de mise en œuvre par voie fondue est très intéressante puisqu'elle permet facilement de produire industriellement de larges variétés de formulations.

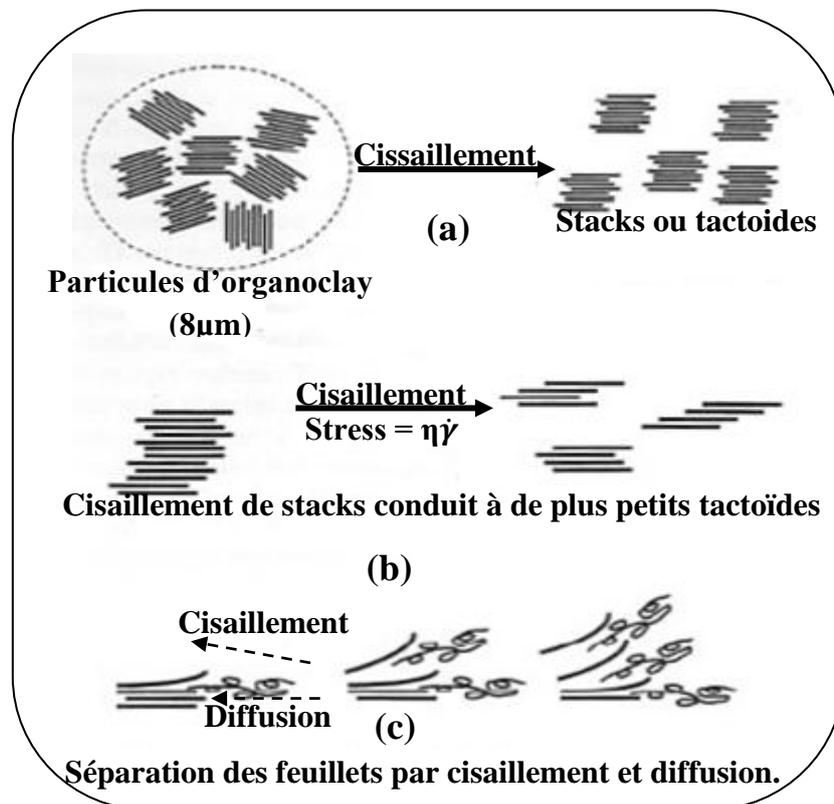


Figure .8 : Etape du mécanisme d'exfoliation des feuillets lors de la mise en œuvre par voie fondue [51]

II.6.2 Méthodes de dispersion des montmorillonites non modifiées dans les systèmes polymériques.

Les trois grandes stratégies, qu'on vient de citer à savoir la polymérisation in situ (en présence de nanofeuillets), la mise en œuvre par voie fondue et la voie directe en solution, peuvent être utilisées pour préparer des nanocomposites à base d'argiles modifiées. Toutes ces méthodes de dispersion doivent passer, d'abord, par une première étape représentée par la modification de l'argile. Des recherches ont été menées par plusieurs laboratoires dans le but de maîtriser et d'améliorer la dispersion de l'argile et de réduire le coût du nanocomposite par l'élimination de l'étape de

modification. Dans ce contexte **N.Fedullo et al. [52]** ont développé une technique de dispersion de l'argile non traitée dans le polyamide (PA6) selon un brevet déposé par DSM [53] qui décrit l'injection de liquides (de préférence de l'eau sous pression) en cours d'extrusion. D'une autre part notre équipe a développé une technique de dispersion de l'argile non modifiée dans une matrice polymérique par extrusion réactive (RXR) selon un brevet US patent déposé par **S.Bouhelal [54]** et les travaux de S.Bouhelal et al.[55].

II.6.2.1 Méthodes de dispersion des montmorillonites non modifiée (élaboration par extrusion avec injection d'eau)

Le modèle décrivant la dispersion de l'argile non modifiée dans le polyamide (PA6) par extrusion avec injection d'eau est représenté sur la (**Figure .9**).

Durant la transformation, l'eau est injectée dans le polymère à l'état fondu à haute pression et à haute température. D'une part, l'addition de l'eau qui est complètement miscible avec le PA6 modifie la fluidité et la polarité de ce dernier on formant un système d'une seule phase de haute polarité et de basse viscosité. D'autre part, l'eau diffuse entre les feuillets de l'argile puis s'adsorbe à la surface, les distances entre les feuillets augmentent car l'eau gonfle la montmorillonite (MMT).

La combinaison de ces deux effets donne des conditions très favorables à la diffusion et à l'adsorption des chaînes de PA6 sur la surface de l'argile. Les chaînes de PA6 peuvent diffuser entre les feuillets car l'espace est augmenté par la miscibilité du polyamide avec l'eau injectée et par conséquent les chaînes augmentent avec l'aptitude à être adsorbées sur la surface de l'argile [52].

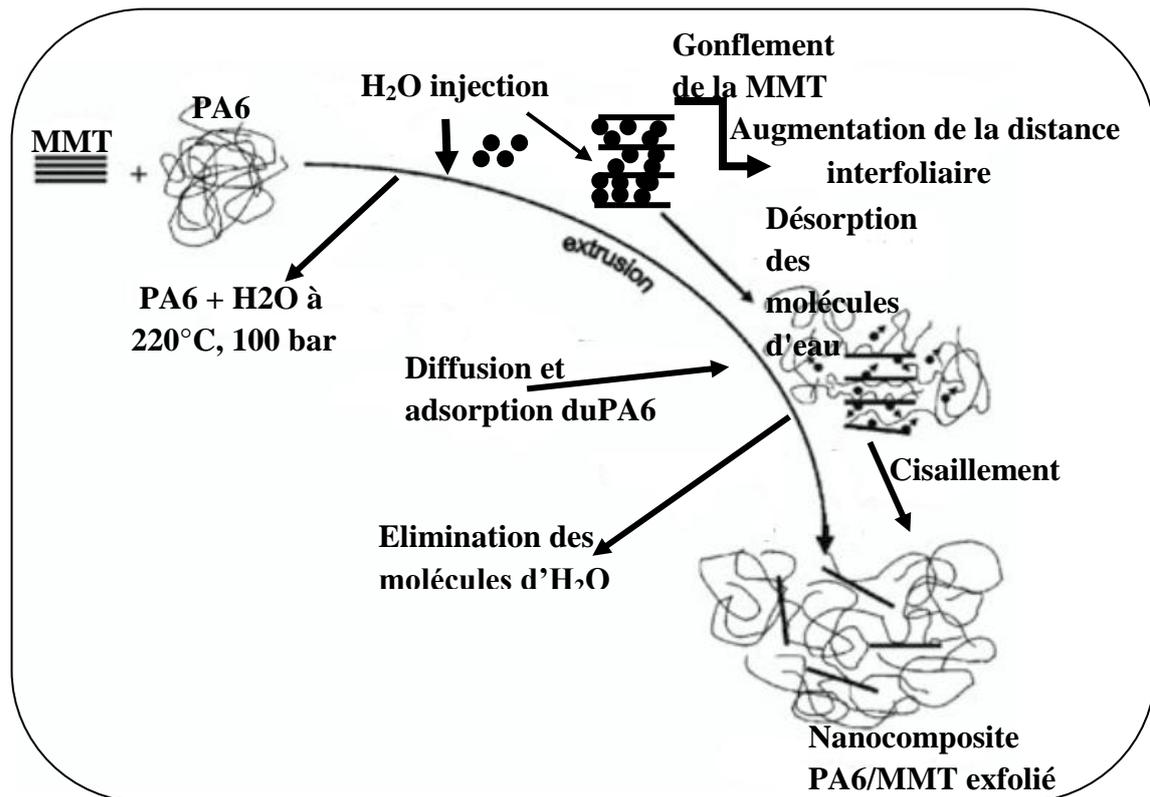


Figure .9 : Schéma de la dispersion de la MMT non modifiée dans le PA6 pendant l'extrusion avec l'injection de l'eau [52]

II.6.2.2 Méthodes de dispersion de la montmorillonite non modifiée par extrusion réactive

Dans le procédé de dispersion de la MMT non modifiée par extrusion réactive en une seule étape illustré dans la (**figure.10**), la réaction chimique mise en jeu nécessite la présence simultanée de tous les constituants du mélange à savoir la matrice polymérique, les particules d'argile inorganique et les trois principaux agents réactifs, tels que le peroxyde organique, le soufre et d'un activateur spécifique (le disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD)).

Le principe de cette méthode repose sur la création des macroradicaux fournis par le peroxyde, qui agissent immédiatement sur le soufre actif avant que les réactions de terminaison ne se produisent [56].

En conséquence, après la décomposition du peroxyde (réaction homolytique), les macroradicaux produits et qui sont très réactifs présentent une très courte durée de vie. L'étape suivante (concerne principalement la matière polymérique) est une

réaction de couplage ou les chaînes sont reliées par des atomes de soufre à travers la formation d'un réseau tridimensionnel. Les ponts interchaînes pourrait être un atome de soufre, un polysulfure - (S) x -, ou un groupe -S- composé cyclique. L'activateur agit comme un accélérateur de l'activation du soufre. Ainsi, la formation des macroradicaux et leur réaction de couplage avec le soufre ont lieu quasi-simultanément afin d'atteindre une modification chimique optimale du polymère pour chaque formulation. En présence de l'argile, des réactions plus complexes doivent être prises en considération. Les entités réactives impliquées dans les étapes de réaction décrites ci-dessus agissent également sur les nanocouches de silicate. En effet, le soufre réagit avec l'accélérateur afin de créer du soufre actif, et les protons H générés, soit par la décomposition du peroxyde ou la décomposition du TMTD, qui sont capables de réagir d'une manière complexe avec les structures octaédrique et tétraédrique de l'argile. Enfin, cette réaction peut conduire, dans certains cas, à la formation de chaînes organiques greffées sur le composé inorganique, ce qui permet l'exfoliation de l'argile, sans passer par l'étape d'intercalation [55].

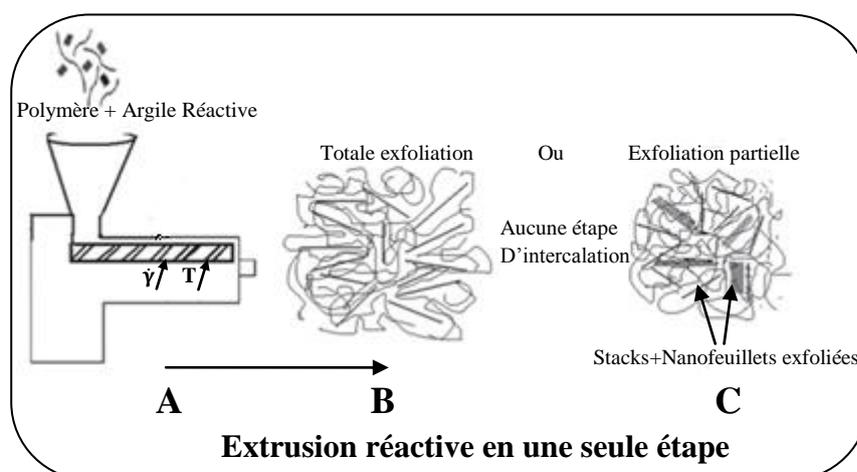


Figure .10: (A) Schema du procédé d'extrusion réactive en une seule étape [58].

(B) Nanocomposite polymère-argile complètement exfoliée.

(C) Exfoliation partielle du nanocomposite polymère/argile.

La réussite et l'efficacité de ce processus réactif complexe dépendent fortement du degré de greffage des particules inorganiques résultant des conditions de cisaillement et de l'équilibre entre la formation de radicaux, à la fois dans les parties organiques et inorganiques. Au moyen de ce procédé, il est possible de préparer des nanocomposites polymère/argile avec de l'argile non modifiée. Seul une simple purification est nécessaire [58].

II.7 Propriétés recherchées des nanocomposites polymère/argile

II.7.1 Propriétés mécaniques

a) Évolution de la rigidité

De nombreuses études sur le comportement mécanique ont montré l'intérêt d'incorporer des silicates lamellaires dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés de résistance. Dans les composites, ce gain en rigidité est inférieur à celui obtenu dans les nanocomposites pour un même taux en renfort [59]. L'augmentation de la rigidité des matériaux est directement liée à une augmentation du module d'Young [60]. Mais cette augmentation ne peut avoir lieu pour un nanocomposite que dans le cas d'une morphologie caractérisée par une bonne dispersion et une bonne distribution des lamelles d'argile, surtout dans les matrices à chaînes moins flexibles et les thermodurcissables. En revanche, pour les matrices à chaînes très flexibles, il a été démontré que la structure complètement exfoliée n'est pas nécessairement la plus appropriée et qu'une structure tactoïdale comprenant plusieurs feuillets est mieux appropriée, car les lamelles d'argile sont elles-mêmes flexibles et l'addition d'une charge flexible dans une matrice flexible ne change pas la rigidité finale du nanocomposite. Cependant, une amélioration de la rigidité peut être obtenue, même dans les matrices flexibles pourvu que les lamelles individualisées 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 [24].

b) Évolution de la tenue à la rupture

De façon similaire à la rigidité, l'évolution de la tenue à la rupture des nanocomposites dépend de l'état de dispersion des nanocharges, comme cela est montré par la (Figure.11) [61].

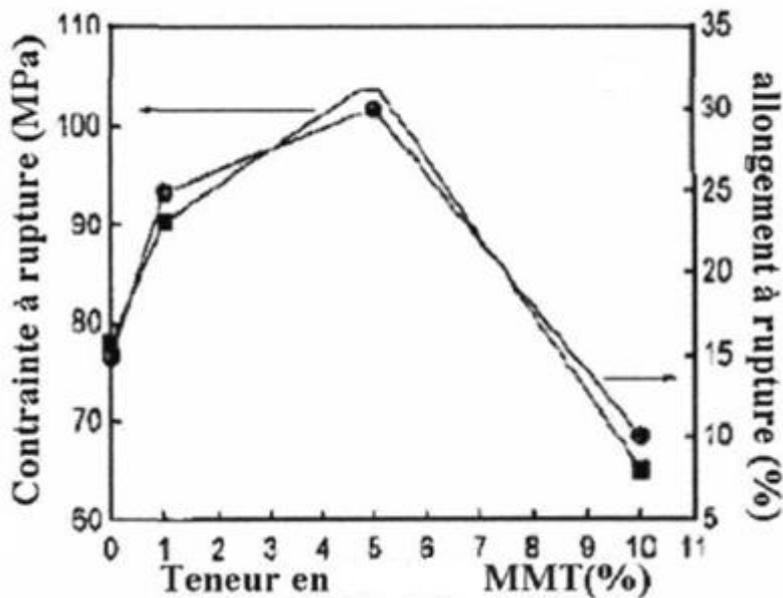


Figure.11 : Évolution des propriétés ultimes (contrainte et allongement à rupture) pour un nanocomposite polyamide à base de montmorillonite en fonction du taux de charge montmorillonite modifiée [61]

On constate que l'évolution de la contrainte et de l'élongation à la rupture en fonction du taux de nanocharges pour une morphologie exfoliée montre un accroissement notable jusqu'à une concentration d'environ 5% en poids. Après cette concentration optimale, il y a reformation d'agrégats de plus grandes tailles qui résultent en une altération et une diminution aussi bien de la contrainte que de l'allongement à la rupture dans le cas d'un nanocomposite constitué de polyamide/montmorillonite [61].

c) Dureté

La dureté est généralement mesurée par une indentation de type Vickers. En pratique, la couche organique superficielle est indentée à l'aide d'un diamant Vickers et l'on détermine la profondeur de pénétration à l'aide d'un capteur. Le résultat exprimé est la dureté universelle (en N/mm^2), fonction directe de la force appliquée par l'indenteur et de la surface d'indentation. Notons que des différences se manifestent selon la forme de l'indenteur utilisée (pyramide, cône, sphère,...).

Ranade et al. ont montré que la dureté de surface des nanocomposites à base de polyamide-imide 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 [62].

De même, Kim et al [63] ont ajouté de la montmorillonite à des émulsions de polyuréthane destinées à des revêtements, notamment du bois. Ils observent alors une augmentation de la dureté.

d) Propriétés viscoélastiques

L'étude par analyse mécanique dynamique permet d'avoir accès à l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et également d'étudier les mobilités moléculaires à travers, l'évolution de la relaxation principale T_a associée à la transition vitreuse (T_g) [64].

Une étude de polystyrènes nanocomposites intercalés, obtenus par polymérisation en émulsion, montre que le module de conservation (E) ne présente aucune différence comparé à celui de la matrice [65].

Toutefois, l'évolution de facteur de perte ($\tan\delta$) montre un déplacement vers les hautes températures et un élargissement en température de la relaxation lors de l'ajout de la montmorillonite (17,2 % en masse). La diminution de la mobilité des segments de chaînes, due au confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile, peut en être l'explication [66].

e) Plasticité et rupture

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent un allongement à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure, pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse [67, 68].

Dans le cas d'une matrice de polyamide 6, une augmentation de la contrainte à la rupture peut être observée. Les fortes interactions existantes entre le polymère et la montmorillonite (liaison ionique dans le cas du polyamide 6 élaboré in situ) en sont l'origine. En revanche, pour le polypropylène, apolaire donc à interactions non favorables avec l'argile, l'augmentation est souvent négligeable. La déformation des nanocomposites à matrices thermoplastiques est majoritairement cavitationnelle comme l'attestent les mesures de variation de volume en cours d'essai de traction et les observations par TEM [69].

Cette exaltation d'une plasticité à échelle nanoscopique offre la possibilité d'optimiser le rapport propriétés mécaniques et ténacité. Cependant, en présence d'agrégats, le glissement des feuillets d'argile limite les transferts de charge et favorise l'apparition de cavités critiques. Ce dernier point souligne une fois de plus que le contrôle de l'élaboration et des conditions de mise en œuvre constitue les points critiques du développement des nanocomposites.

f) Propriétés de résistance au choc

La littérature ne présente que peu de résultats sur le sujet. Les travaux les plus aboutis concernent des systèmes à matrice polyamide 6 [70] et à matrice polypropylène destinée à une application automobile.

Dans le cas des nanocomposites à base de polyamide 6 et jusqu'à des taux d'argile de l'ordre de 5 %, la résistance au choc reste sensiblement équivalente à celle de la matrice et décroît sensiblement par la suite, pour s'effondrer à un taux de l'ordre de 20 %, pour lequel la rupture est extrêmement fragile [71].

g) Propriétés à long terme

Les propriétés à long terme commencent depuis peu à retenir l'attention [72]. La présence d'argile augmente la résistance à la fatigue lorsque l'échantillon est soumis à une sollicitation en amplitude de contrainte, mais diminue la durée de vie à amplitude de déformation donnée. Il apparaît ainsi que l'effet des nanoparticules sur la durée de vie est similaire à celui rencontré dans le cas de charges microniques. L'amélioration de la durée de vie à la fatigue, à amplitude de contrainte donnée, s'explique par la meilleure résistance du matériau à un amorçage de fissure, favorisée par l'augmentation du module, donc par une diminution de la déformation durant le cycle [73].

II.7.2 Propriétés thermiques

La stabilité thermique est parmi les propriétés les plus recherchées suite à la dispersion de l'argile lamellaire dans les polymères. Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. La température de dégradation des polymères est nettement améliorée après exfoliation des renforts à l'échelle nanométrique au sein de ces matrices polymériques. L'amélioration de cette propriété, permet l'utilisation des polymères à des températures plus hautes [74].

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés dans ce même contexte, tels que ceux de Blumstein [75] dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse), qui résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. On peut aussi citer les travaux de Wang et al. [76] qui ont constaté une amélioration de 50°C de la température de dégradation (à 50% de perte de masse) d'un polydiméthylsiloxane en y incorporant 8% en volume de montmorillonite modifiée. Burnside et al. [77] ont observé un comportement similaire dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, pour lequel 10 % en masse de montmorillonite modifiée ont été exfoliés.

II.7.3 Propriétés barrières

Les propriétés barrières à la migration de petites molécules dans un polymère, peuvent être améliorées par l'incorporation de quelques pourcents en poids d'argile lamellaire dans une matrice polymérique. Plusieurs études ont été menées dans ce cadre par différents auteurs tel que les travaux d'Okada et al. [5] qui ont confirmé la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption de l'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz, et ceci à des taux de renfort de quelques pour cent. Yano et al. [78] ont constaté une nette diminution au niveau de la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau, en introduisant une petite quantité de renforts lamellaires. Cet effet s'explique par un allongement du chemin de diffusion des gaz à travers le matériau et il dépend de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation perpendiculaire des feuillets à la diffusion des molécules permet une plus grande tortuosité et un meilleur effet barrière. Les renforts sont alors des obstacles à la diffusion (augmentation de la tortuosité). En considérant le modèle de Nielsen [79] (**Figure.12**) se basant seulement sur la tortuosité τ du trajet de diffusion des gaz et considérant des charges perpendiculaires aux flux gazeux, il est possible de prévoir la perméabilité du système.

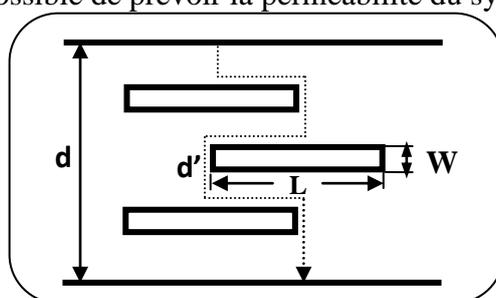


Figure.12 : Tortuosité du chemin suivi par un flux gazeux pour des charges perpendiculaires [80]

$$\tau = \frac{d}{d'} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_s \quad \text{et} \quad \frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{\tau}$$

avec :

d = chemin parcouru par le gaz en absence de charges

d' = chemin parcouru par le gaz en présence de charges

P_s = perméabilité du polymère chargé

P_p = perméabilité du polymère sans charge

τ = tortuosité

L = longueur de la charge

W = épaisseur de la charge

φ_s = fraction volumique de la charge

II.7.4 Propriétés de retard au feu

L'autre intérêt des nanorenforts est l'amélioration de la tenue au feu, autrement dit la réduction de l'inflammabilité. Cette propriété est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications et plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. La tenue au feu est une caractéristique importante dans le choix des isolants électriques, les installations électriques étant souvent impliquées dans les incendies. Il est intéressant d'utiliser des matériaux qui se dégradent difficilement face au feu et qui ne favorisent pas sa propagation [81, 82].

C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymériques à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [83-85].

La stabilité chimique peut être estimée par des mesures thermogravimétriques qui donnent accès à la perte de masse en fonction de la température. Il a été montré qu'il existe une meilleure tenue, en température pour les nanocomposites, par rapport aux matrices polymériques vierges [86]. Cela est expliqué par l'effet barrière induit par les feuillets qui ralentissent à la fois l'incorporation de l'oxygène de l'air dans le matériau et la diffusion des gaz de décomposition vers l'extérieur. La combustion est ainsi plus difficile [87].

De plus, les nanocomposites sont moins liquides lorsqu'ils sont brûlés, par rapport au polymère pur. Une réaction de réticulation qui aboutit à la création d'un réseau entre

les chaînes de polymères et les feuillets d'argile a été évoquée. Cela a pour conséquence une augmentation de la viscosité et un retard de la décomposition thermique de la matrice [88,89].

II.8 Travaux de recherche sur les nanocomposites : PET/argile, PEN/argile et (PET/PEN) /Argile

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur les nanocomposites à base d'argile et des polymères utilisés dans notre travail à savoir le PET le PEN et leur blend, afin d'améliorer leurs propriétés et d'élargir leur domaines d'application. Ci-dessous, on cite quelques uns de ces travaux de recherche :

-Marius C.Costache et al. [90] Ont étudié des nanocomposites PET/Argile qui ont été préparés par voie fondue, leurs morphologies et propriétés ont été étudiées par diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, analyse thermogravimétrique et le cône calorimétrique. Trois argiles, organiquement modifiées avec des agents tensioactifs thermiquement stables développés, ont été relativement étudiées à savoir la montmorillonite, l'hectorite et la magadiite. Deux de ces agents tensioactifs ont été étudiés, l'alkyl-quinolinium et le vinylbenzyle ammonium. Tous les nanocomposites ont montré de très bonnes dispersions nanométriques et la même valeur de la vitesse de libération de chaleur (PHRR).

-M.D. Sanchez-Garcia et al. [91] ont démontré que les propriétés barrière à l'eau et l'oxygène peuvent être améliorées par l'ajout de 5% en poids ou moins du système de MMT. La perméabilité diminue avec l'augmentation de teneur en MMT. Cet effet est principalement attribué aux plaquettes d'argile, qui sont censées promouvoir augmenté la tortuosité ou des facteurs de détour dans la diffusion des matériaux et par conséquent, conduire à une faible perméabilité. La perméabilité à l'oxygène des nanocomposites en PET est la plus faible de tous les matériaux considérés.

La cristallinité joue également un rôle important dans la promotion de propriétés barrière; cependant, puisque la cristallinité n'a pas été vu augmenter de manière significative dans le système PET étudié ici par M.D. Sanchez-Garcia et al.

La réduction de la perméabilité observée est donc directement attribuée à la morphologie de l'argile très dispersée dans le polymère.

-Laxmi Kumari Sahu et al. [92] ont utilisés dans leur étude, le nylon, le PET et le PEN à des taux de montmorillonite allant de 1 à 5%. La dispersion des nanocharges de la montmorillonite dans la matrice a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (TEM). La variation de la densité apparente par la cristallisation a été analysée par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie optique polarisée. La densification interfaciale a été étudiée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) et l'ellipsométrie. Les différentes propriétés telles que la cristallisation et les transitions thermiques, barrière, et les propriétés mécaniques des polymère ont été étudiées et comparées avec celles des nanocomposites. La structure exfoliée peut être déduite dans les nanocomposites de nylon, une combinaison de l'intercalation et l'exfoliation peut être déduite dans les nanocomposites de PET par contre les nanocomposites PEN ont indiqué une dispersion intercalée mais bien répartie dans le polymère. Les propriétés mécaniques ont montré une amélioration dans le nylon et le PEN, mais une baisse des performances dans les nanocomposites de PET. La limite d'élasticité (the yield strength) et le module de nylon pur était 23 MPa et 1,2 GPa, respectivement. La limite d'élasticité (the yield strength) a augmenté de 23 à 28 MPa avec l'ajout de 5% de MMT. L'UTS a également augmenté de 28 à 36 MPa. L'addition de la montmorillonite a amélioré les propriétés de traction du nylon. La limite d'élasticité et le module du PET sont 44 MPa et 2 GPa, respectivement. La limite d'élasticité du PET a diminué de 44 à 35 MPa avec l'addition de 3% MLS. Les nanocomposites PET ont montré une augmentation du module par rapport au PET pur. Cependant, une diminution de la limite d'élasticité (yield strength) et l'UTS (Ultimate tensile strength) a été observée. D'autre part, l'amélioration des résultats de traction a été observée pour les PEN nanocomposites par rapport au PEN pur. La limite d'élasticité, l'UTS et le module du PEN pur était respectivement 50 MPa, 68,6 MPa et 1,98 GPa et celui du PEN nanocomposite (2% MMT) était 62,3 MPa, 84,9 MPa et 2,27 GPa, respectivement. Une amélioration de 24% dans la limite d'élasticité a été observée dans les nanocomposite rapport au PEN pur.

-Xuepei Yuan et al. [93] ont élaboré un nanocomposite à base de PET et de silicate fibreux organiquement modifié par polymérisation in situ avec une bonne dispersion des nanoparticules. Un polymère hydrosoluble, PVP, a été utilisé comme modificateur de tensioactif organique en raison de sa haute stabilité thermique. Le comportement

de dégradation thermique du PET et PET/argile nanocomposite a été étudié par TGA avec différentes vitesses de chauffe dans l'air et l'azote.

A des vitesses de chauffe lentes (5 et 10 °C/min), la stabilité thermique du nanocomposite a diminué par rapport à celle du PET pur, alors qu'elle a augmenté à des taux élevés de chauffe (20 et 40 °C/min). Les énergies apparentes de dégradation thermique des deux exemples ci-dessus ont été évaluées en utilisant la méthode de Kissinger et Flynn Walle Ozawa, les données de l'énergie d'activation (E_a) de PET/PT nanocomposite étaient inférieures à celles du PET pur. L'argile agit comme une masse de protection et barrière de transport thermique dans la matrice PET, ralentit la vitesse de décomposition de la chaîne du polyester et contribue à augmenter la stabilité thermique du PET/PT nanocomposite. De nombreux dérivés métalliques libérés par les espaces intermédiaires d'argile ont une activité catalytique importante sur la dégradation thermique et réduisent la stabilité thermique de PET/PT nanocomposite. Dans le cas de vitesses de chauffe élevées, l'effet de barrière est dominant, tandis que pour les vitesses de chauffage lentes, le facteur de catalyse est dominant. La combinaison de ces deux effets détermine la stabilité thermique finale du nanocomposite dans l'azote. Néanmoins, le comportement de la stabilité thermique dans l'air est différent de ceux de l'azote. Il ya deux phases distinctes au cours des processus de dégradation thermo-oxydative des deux PET pur et PET/PT nanocomposite. Dans la première étape remarquable (la perte de poids de l'échantillon de plus de 80%), l'oxydation thermique du nanocomposite a été améliorée à divers taux de chauffe comparée à celles de PET pur. Il est suggéré que l'effet de barrière est toujours dominant dans une atmosphère d'air à différentes vitesses de chauffe.

-Mohammad Tarameshlou et al. [94] ont utilisé un procédé de modification pour la synthèse des argiles organiques réactives. Une organo-argile commerciale (CloisiteX 30B) a donc été remodifiée avec deux types de monomères à base de chlorure d'acide. Les monomères ont été sélectionnés de telle sorte qu'ils sont en mesure de faire une liaison ester d'un côté avec les groupes hydroxyle de l'agent modificateur de l'argile, et d'interagir de l'autre côté avec les groupes terminaux hydroxyle du PET. Avec l'utilisation de ces deux séries d'argiles réactives remodifiée.

Les nanocomposites PET/argile ont été élaborés par un processus de mélange en fusion simple et leur comportement a été comparé à un nanocomposite PET/argile classique préparé dans des conditions de traitement similaires. Les résultats DRX et

TEM ont confirmé que les argiles réactives remodifiées sont beaucoup plus dispersées dans la matrice PET que l'argile commerciale classique. Les PET nanocomposites d'argile vierges ont montré une structure partiellement intercalées, toutefois le PET/argiles remodifiées ont montré une structure exfoliée. Dans les deux cas les groupements aromatiques et aliphatiques révélés être utiles dans le procédé d'exfoliation. Les nanocomposites à base argiles remodifiées avec les monomère adipoyl chloride (APC) ont montré une meilleure amélioration de la stabilité thermique par rapport à nanocomposites à base de terephtaloyl chloride (PTC). Cela a été attribué à une meilleure dispersion des argiles à base d'APC dans la matrice du PET. Cette étude a montré le succès du processus de remodification réactive dans une meilleure dispersion des argiles conduisant à une amélioration de la stabilité thermique.

-Evangelos Manias et al. [95] ont exploré les nanoargiles modifiées par les tensioactifs thermiquement stables, pour une utilisation de traitement à chaud des nanocomposites à matrice PET. Les deux alkylimidazolium et alkylquinolinium tensioactifs offrent des alternatives communes viables aux alkylammoniums, et ont donné de bonnes performances des nanocomposites PET. La morphologie des nanocomposites PET traité en fusion a montré une bonne dispersion de la charge nanométrique, qui, à son tour, a donné lieu à de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

-Maryam Dini et al. [96] ont montré que l'élaboration des nanocomposites par voie fondue assistée par injection d'eau améliore la microstructure de nanocomposites de PET en augmentant le nombre de couches simples et doubles de la cloisite C30B, et en augmentant le rapport d'aspect de C30B dans la matrice de PET. Les résultats de la rhéologie, l'amplitude d'oscillation et de la viscosité intrinsèque ont montré que la masse moléculaire moyenne en poids de PET a augmenté de façon significative après SSP, sans changement notable dans la structure des chaînes moléculaires du PET (confirmée par la RMN du proton et du carbone). Les nanocomposites PET préparés par extrusion assistée par injection d'eau, suivie par SSP ont montré que les propriétés mécaniques ont été améliorées par rapport à celles préparées par mélange en fusion classique.

-Khalil Shahverdi-Shahraki et al.[97] ont mené une étude sur l'influence de l'ajout de kaolin sur la performance du PET. Les résultats de la diffraction des rayons-X ont montré que la structure en couches du kaolin a été altérée d'une façon significative en raison du traitement chimique. Les images MEB (microscopie électronique à

balayage) ont confirmé que le traitement au KAc et l'ajout de PEO ont un effet significatif sur la dispersion des particules.

A partir des images TEM (microscopie électronique en transmission), la taille des particules dans le nanocomposite a été estimée de 100 à 200 nm de longueur, tandis que l'épaisseur a été entre 10 et 50 nm. Toutefois, les études rhéologiques ont montré que la dégradation du PET au cours de l'étape de mélange à l'état fondu a entraîné une diminution de la viscosité à l'état fondu et une réduction considérable du poids moléculaire.

-Fausto Calderas et al. [98] ont présenté un examen complet de la préparation par extrusion par voie fondu et la caractérisation des nanocomposites PET/MMT et (PET/PEN)/MMT. L'accent a été mis sur la présentation des résultats relatifs aux propriétés mécaniques, morphologie et les caractéristiques des nanocomposites en utilisant différentes techniques expérimentales. L'influence de plusieurs facteurs tels que les conditions de traitement, la modification de l'argile, la teneur en argile, le taux de la transestérification et les additifs compatibilisants ont été discutés et analysés.

Il ya une diminution de la viscosité de cisaillement avec l'addition de l'argile qui peut être bénéfique pour le traitement, la réduction de l'énergie nécessaire à la fusion et d'injection et le remplissage des cavités du moule. Néanmoins, une attention particulière doit être prise en considération afin de réduire l'affaissement de l'échantillon pendant le traitement en raison de la faible viscosité, et donc des profils de température devront être ajustés en conséquence.

II.9 Conclusions

Ces modes de modifications et les configurations adoptées sont propres à chaque système, et demandent donc des descriptions spécifiques. De plus, nous n'avons pas utilisé ce type de voie au cours de nos travaux, c'est pourquoi, nous choisissons de citer ces voies à titre d'exemples sans plus d'approfondissement.

Ces modifications sont citées pour montrer que notre méthode (utilisant de la montmorillonite non modifiée) est une méthode très économique du point de vue cout et temps. Suite à la recherche bibliographique qui nous a permis de rassembler les travaux de recherche concernant les nanocomposites en générale et les nanocomposites à base de montmorillonite à matrice polymériques (PET et PEN) en particulier dans, en à constater que les méthodes d'élaboration des nanocomposites à base de PET et

PEN utilisant des montmorillonites non modifiées et par extrusion réactive ne sont presque pas citées.

References bibliographiques

- [1]: S.Sinha Ray, Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites, *Ind.Eng.Chem*, **34**,811-842, (2006).
- [2]: S.Sinha Ray and M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites, *Progress in Materials Science*, **50**, 962-1079, (2005).
- [3]: T.D. Fornes and D.R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, **44**, 4993-5013, (2003).
- [4] : V.Marcadon, Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique des Nanocomposites particuliers, PhD thesis, Palaiseau : École polytechnique, p156, 2005.
- [5]: A.Okada, M. Kawasuni, K. Toshio and K. Osami, Synthesis and characterisation of a nylon 6-clay hybrid, *Polymer Preprints*, **28**, 447-448, (1987).
- [6]: K.Yano, A. Usuki and A. Okada, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **35**, 2289-2294, (1997).
- [7]: S.R.Lee, Microstructure, tensile properties and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites, *Polymer*, **43**, 2495-2500, (2002).
- [8]: A.Dortmans, Nanocomposite materials: from lab-scale experiments to prototypes. 2002. Disponible sur <<http://www.e-polymers.org>> (20 décembre 2013).
- [9]: C.K.Lam, Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites, *Materials Letters*, **59**, 1369-1372,(2005).
- [10]: M.Alexandre and P.Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering* , **28**, 1-63, (2000).
- [11]: 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).
- [12] : A.Rachini, Synthèse par extrusion réactive des matériaux composites polymères et fibres naturelles : chimie douce pour des nouvelles méthodes de couplage fibres/matrice,Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France, p9,(2008).

- [13] : J.Mering and J. Pedro, Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, *Bulletin du groupe français des argiles*, **21**, 1-3(1969).
- [14]: A.Mathieu Sicaud, J.Mering and I.Perrin Bonnet, Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations, *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 74,439-455,(1951).
- [15] : G.Didier, Gonflement cristallin des montmorillonites et sa prévision. Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Lyon: Claude Bernard-Lyon 1, p 109,(1972).
- [16]: L.Le Pluart, Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, Lyon : INSA de Lyon, p 252, (2002).
- [17]: D.Burgentzle, Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires, in *Matériaux Polymères et Composites*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées: Lyon, p310, (2003).
- [18]: A.Samakande, Use of the RAFT technique as an efficient method to synthesize well-defined polymer-clay nanocomposites, Thèse de doctorat, Université de Stellenbosch, P 16, (2008).
- [19] : L.Le Pluart, Nanocomposites Epoxy/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelles et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, p45, (2002).
- [20]: B.K.Kim, J.W. Seo and H.M. Jeong, Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, **39**, 85-91, (2003).
- [21]: M. Bashir, Effect of nanoclay dispersion on the processing of polyester nanocomposites, Thèse de doctorat, Université de MCGILL Canada, P 8, (2008).
- [22]: L.Xu, Integrated analysis of liquid composite molding (LCM) processes, Thèse de doctorat, Université d'Etat de l'Ohio, Canada, P60, (2004).
- [23]: L.Priya, Polyvinylidene fluoride/clay nanocomposites: preparation and characterization, Thèse de doctorat, Université de Pune, India, p 11, (2005).
- [24]: M.Bousmina, Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites, *Macromolecules*, **39**, 4259-4269, (2006).

- [25]: T.G.Gopakumar, Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, **43**, 5483-5491, (2002).
- [26]: G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics*, **22**, 43-51 (1986).
- [27]: H. Attayebi, Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo spectroscopie, Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, QUÉBEC, (2011).
- [28] : J.L.Mac Atee, Inorganique-organique cation exchange on montmorillonite, *Am. Mineral*, **44**,1230-1236, (1959).
- [29]: J.L. Macatee, Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite,*American mineralogist*, **44**,1230-1236, (1959).
- [30]: R.A. Rowl and E.J. Weiss, Bentonite-methylamine complexes,*Clays and Clay minerals*, **75**, 113-165, (1963).
- [31]: S.S.Ray and M.Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, **28**,1539-1641, (2003).
- [32]: P.Lebaron, Z. Wang and T. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites*, *Applied Clay Science*, **15**, 11-29, (1999).
- [33]: C.A.Wilkie, J.Zhu and F.Uhl, How do nanocomposites enhance the thermal stability of polymers?, *Polymer Preprints*, **42**, 392, (2001).
- [34]: J.H.Park et S.C. Jana,Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites,*Macromolecules*, **36**, 2758-2768, (2003).
- [35]: Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.Kurauchi and O.Kamigaito, One-Pot Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **31**,1755-1758, (1993).
- [36]: D.C.Lee and L.W. Jang, Preparation and characterization of pmma-clay hybrid composite by emulsion polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **61**,1117-1122, (1996).
- [37]: X.Kornmann, L.A. Berglund, J.Sterte and E.P.Giannelis, Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester,*Polym.Eng.Sci*,**38**,1351-1358, (1998).
- [38]: J. C. Dai, J. T. Huang, Surface modification of clay and clay rubber composite, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 51-65,(1999).

- [39]: M. Ogawa, S. Okutomo and K. Kuroda, Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modification with organochlorosilanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7361-7362, (1998).
- [40]: Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, Z. Qi, The effects of promoter and curing process on exfoliation behavior of epoxy/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808-815, (2000).
- [41]: N.S. Ogata and T. Kawakage, Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 573-581, (1997).
- [42]: S. Zhiqi Shen, G.P. Simon and Y.B. Cheng, The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites, *Journal of Australian Ceramic Society*, **34**, 1-6, (1998).
- [43]: G. Lagaly, Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci*, **15**, 1-9, (1999).
- [44]: H.R. Fischer, L.H. Gielgens, and T.P.M. Koster, Nanocomposites from polymers and layered minerals, *Acta Polym*, **50**, 122-126, (1999).
- [45]: B. Lepoittevin, Poly(E-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties, *Polymer*, **43**, 4017-4023, (2002).
- [46]: M. Kato and A. Usuki, Polymer-clay Nanocomposites, in *Polymer-clay Nanocomposites*, J.W. Sons, Editor.: Chichester, 97-109, (2000).
- [47]: D.J. Suh, Y.T. Lim and O.O. Park, The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication Methods, *Polymer*, **41**, 8557-8563, (2000).
- [48]: N. Hasegawa, Preparation and Mechanical Properties of Polypropyleneclay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer, *Journal of Applied Polymer Science*, **67**, 87-92, (1998).
- [49]: H.R. Dennis, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, **42**, 9513-9522, (2001).
- [50]: A. Vermogen, Evaluation of the Structure and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **38**, 9661-9669, (2005).
- [51]: T.D. Fornes, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, **42**, 9929-9940, (2001).

- [52]: N.Fedullo, M.Sclavon, C.Bailly, JM.Lefebvre and J.Devaux, *Macromol Symp*, **233**, 235, (2006).
- [53]: R.A.Korbee, A.A.Vangeener, *International Patent*, No 99/29767, (1999).
- [54]: S.Bouhelal, High impact clay-polymer blend formed by reversible Cross-linking in presence of peroxide, *Us patent* N°.7,550,526, (2009).
- [55]: S.Bouhelal, M.E.Cagiao, D.Benachour, B.Djellouli, L.Rong, B.S.Hsiao et FJ.Balta-Calleja, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 3262-3270, (2010).
- [56]: S.Bouhelal, Crosslinking of isotactic polypropylene presence of peroxide sulphur couple, *U.S. Patent* N°.6,987,149, (2006).
- [57]: S.Bouhelal, M.E.Cagiao, S.Khellaf, H.Tabet, B.Djellouli, D.Benachour and F.J. Balta Calleja, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2654-2662, (2010).
- [58]: F.Z.Benabid, L.Rong, D.Benachour, M.E.Cagiao, M.Poncot, F.Zouai, S.Bouhelal et F.J.Balta Calleja, Nanostructural characterization of poly(vinylidene fluoride) -clay nanocomposites prepared by one-step reactive extrusion process, *J. Appl. Polym. Sci.*, ??,??-??, (2015).
- [59]: P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotako, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa et H. Okamoto, Foam processing and cellular structure of polypropylene clay/nanocomposites, *Polym. Engg. Sci*, **42**, 1907-1918, (2002).
- [60]: Y.Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, Mechanical properties of Nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res*, **8**, 1185-1189, (1993).
- [61]: Y.Yang, Z.K. Zhu, J. Yin., X.Y. Wang and Z.E.Qi, Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyamide and montmorillonite with various chemical surface modification methods, *Polymer*, **40**, 4407-4414, (1999).
- [62]: A.Ranade, N.A. D'souza, and B. Gnade, Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite, *Polymer*, **43**, 3759-3766, (2002).
- [63]: B.K.Kim, J.W. Seo, H.M. Jeong, Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, **39**, 85-91, (2003).

- [64] :G. Teyssède, C. Lacabanne, Caractérisation des polymères par analyse thermique, *Techniques de l'Ingénieur*, **7**, 1295, (1992).
- [65] : M. Alexandre, P. Dubois, R. Jerome, M. Garcia-Marti, T. Sun, J. M. Garces, D. M. Millar et A. Kuperman, Method for forming flame-retardant clay-polyolefin Composites, *Polyolefin nanocomposites, U.S. Patent*, 9947598A1, (1999).
- [66] :M. Chatain, Contribution à l'étude de la contrainte au seuil d'écoulement de hauts polymères, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1962).
- [67]: N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki and A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene –clay hybrids using a maleic anhydride – modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Polym. Sci*, **67**, 87-92, (1998).
- [68]:P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Matter*, **6**, 1719-1725, (1994).
- [69]: P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci: Part A Polym. Chem*, **33**, 1047-1057, (1995).
- [70]: J. W. Cho, D. R. Paul, Nylon6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, **42**, 1083-1094, (2004).
- [71]:C. H. Hong, Y. B. Lee, J. W. Bae, J. Y. Jho, B. Uk Nam and T. W. Hwang, Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts, *J. application. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 427-433, (2005).
- [72] :S.C.Bellemare, M.N.Bureau, J.Denault and J.I.Dickon, Fatigue crack initiation and propagation in polyamide-6 and in polyamide-6 nanocomposites, *Polymer Composites*, **25**,433-441, (2004).
- [73]:P. Krawczak, Essais mécaniques des plastiques. Caractéristiques à long terme et ténacité. *Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites*, (1999).
- [74]: Z.K.Zhu, Y. Yang, J. Yin, X.Y. Wang, Y.C. Ke and Z. Qi, Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyamide hybrid materials, *J. Appl. Polym. Sci*, **73**, 2063-2068, (1999).
- [75]: A. Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers, *J. Polym. Sci*, **3**, 2665-2673, (1965).
- [76] :S.Wang, , Q. Li et Z. Qi, Studies on Silicone Rubber/ Montmorillonite Hybrid Composites, *Key Eng. Mater.* **137**, 87-93, (1998).

- [77]:S. D. Burnside and E. P. Giannelis, synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites, *Chem. Mater*, **7**, 1597-1600, (1995).
- [78]:K.Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid, *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem*, **31**, 2493-2498 (1993).
- [79]: L.E.Nielsen, Models for the permeability of filled polymer systems, *Journal of Macromol. Sci. Chem*, **A1**, 1929, (1967).
- [80]: R.K.Bharadwaj, Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **34**, 9189-9192, (2001).
- [81]:C. Vovelle, J.L. Delfau, Experimental and numerical study of thermal degradation of PMMA. *Combustion Science and Technology*, **53**,187-201, (1987).
- [82] : S.Bourbigot, R.Delobel, S.Duquesne, Comportement au feu des composites,*Technique de l'ingénieur*, **AM 5 330**,10,(2006).
- [83]: J. W. Gilman, Flammability properties of polymer – layered- silicate nanocomposites,polypropylene and polystyrene nanocomposites, *Chem. Mater*, **12**, 1866, (2000).
- [84]: J. W. Gilman, Flammability and thermal stability of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Appl. Clay Sci*, **15**, 31-49, (1999).
- [85]:D. Porter, E. Metcalfe and M. J. K. Thomas, Nanocomposite fire retardants, *Fire Mater.*, **24**, 45, (2000).
- [86]: J.G. Doh and I.Cho, Synthesis and properties of polystyrene organoammonium montmorillonite hybrid , *Polymer Bull*, 41, 511-518, (1998).
- [87] :M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert and R. Mülhaupt, Thermal behaviour of polypropylene layered silicate nanocomposites , *Macromol*, **22**, 176-180, (2001).
- [88]: T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr, X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan, W.H. Awad and J.R. Shields, Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites , *Polymer*, **45**, 881- 891, (2004).
- [89]: H. Qin, S. Zhang, C Zhao, G. Hu and M. Yang, Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene, *Polymer*, **46**, 8386-8395, (2005).

- [90]: M.C. Costache, M.J.Heidecker,E. Manias and C.A.Wilkie, Preparation and characterization of poly(ethyleneterephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants, *Polym. Adv. Technol*, **17**, 764-771, (2006).
- [91]: M.D. Sanchez-Garcia, E.Gimenez and J.M. Lagaron, Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites, *Journal Of Plastic Film & Sheeting*, **23**,133-148,(2007).
- [92]: L.K. Sahu, Bulk and interfacial effects on density in polymer nanocomposites, Thèse de Doctorat, University Of North Texas, (2007).
- [93]: X.Yuan, C.Li, G.Guan, Y.Xiao, D.Zhang, Thermal degradation investigation of poly(ethylene terephthalate) / fibrous silicate nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 466-475, (2008).
- [94]:M.Tarameshlou,S.Jafari,H.A.Khonakdar,A.Fakhravar and M.Farmahini Farahani, Pet-based nanocomposites made by reactive and remodified claysiranian, *Polymer Journal* ,19 Number, 521-529, (2010).
- [95]: E.Manias, J.M.Heidecker, H.Nakajima, M.C.Costache and C.A.Wilkie Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites using nanoclays modified with thermally stable surfactants, *Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposite*, 100-120, (2011).
- [96]: M. Dini, T. Mousavand, P. J. Carreau, M. R. Kamal and M.T.Ton-That, Effect of water-assisted extrusion and solid-state polymerization on the microstructure of PET/clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*,**54** , 1723-1968, (2014).
- [97]: K.Shahverdi-Shahraki, Development of pet/kaolin nanocomposites with improved mechanical properties, Thèse de Doctorat, Université De Montréal, (2014).
- [98]: F.Calderas, A.Sánchez-Solís, A.Maciél and O.Manero, The transient of the PET-PEN-Montmorillonite clay nanocomposite, *Macromol.Symp*, 354-360, (2009).

Chapitre III

Description Des Matériaux Etudiés Et Des Dispositifs Expérimentaux

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit de décrire les matériaux étudiés, les composants de base, des nanocomposites élaborés, leur mise en œuvre, la nomenclature des formulations étudiées et les techniques expérimentales de caractérisation.

Les matrices polymériques utilisées pour la réalisation des nanocomposites, à savoir le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphthalate (PEN), ont été fournies par l'équipe du Pr. F. J. Baltá-Calleja, de « l'Institut de la physique de la matière du Conseil supérieur de la recherche scientifique (CSIC) Madrid (Espagne) ». L'agent de renfort utilisé est une argile algérienne connue sous le nom de montmorillonite, appartient à la famille des phyllosilicates, appelée « Maghnite » elle est extraite des gisements Roussel de Maghnia « Algérie ».

III.2 Description des matériaux

III.2.1 Matrices polymériques

Les polymères utilisés comme matrices dans la préparation des nanocomposites sont le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphthalate (PEN).

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

III.2.1.1 Le polyéthylène téréphtalate (PET)

Le poly (éthylène téréphtalate) (PET) de type S80 Rhodia est un polyester thermoplastique semicristallin, sous forme de pellets blanche, de la société Rhodia-Ster, Yorkshire, Royaume-Uni dont les caractéristiques sont illustrées dans le (Tableau.1).

Tableau.1 : Caractéristiques du poly (éthylène téréphtalate) utilisé

Aspect	Fournisseur	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Poids moléculaire M _v (g/mol)	Température de fusion (°C)
Pellets blanche	Rhodia-Ster	1.35	45000	245

III.2.1.2 Le polyéthylène naphthalate (PEN)

Le polyéthylène naphthalate (PEN) de type Easman PEN 14991 est un polyester thermoplastique semicristallin, sous forme de pellets blanche, de la société Eastman, The Hague, Netherlands dont les caractéristiques sont illustrées dans le (Tableau.2).

Tableau.2 : Caractéristiques du poly (éthylène naphthalate) utilisé

Aspect	Fournisseur	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Poids moléculaire M _v (g/mol)	Température de fusion (°C)
Pellets blanche	Eastman	1.35	25000	267

III.2.2 L'Agent de renfort

La montmorillonite utilisée dans cette étude est extraite des gisements Roussel dans la région algérienne de Maghnia, et fourni par ENOF, Algérie. La capacité d'échange cationique de cette montmorillonite est d'environ 1.15×10^{-3} mol/g [1], sa composition chimique est donnée dans le (Tableau.3).

Tableau.3 : Composition chimique de la montmorillonite utilisée [2]

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.A.F
(%)	49.6	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	11

Comme il a été indiqué, dans le chapitre précédant, la méthode d'élaboration des nanocomposites qui a été suivit dans ce travail ne nécessite pas la modification de l'argile. Comme les argiles naturelles contiennent de par leur formation des impuretés, comme la silice libre, le quartz, la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont du fer il va falloir les éliminer par purification de l'argile.

III.2.2.1 Purification de l'argile

L'argile brute qu'on appelle Maghnite a été purifiée pour l'élimination des minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, ...) et l'extraction de leurs fractions fines (taille des particules inférieure à 2 μm) riches en minéraux argileux. La procédure de purification est comme suit :

III.2.2.1.1 Broyage et tamisage

L'argile brute a été, d'abord, broyée à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. La poudre très fine obtenue a été, ensuite, tamisée à 20 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet de réduire considérablement les impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules, ce qui facilite par la suite les opérations de purification.

III.2.2.1.2 Mise en solution

Après broyage et tamisage, l'argile a été mise en solution à une concentration de 10 % sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. La suspension recueillie est ensuite passée sous centrifugation et la partie grisâtre, riche en impuretés, a été écartée. Ce cycle de sédimentation a été répété plusieurs fois. Après plusieurs lavages, une séparation de phases, par centrifugation, était nécessaire pour récupérer la fraction argileuse.

Enfin la masse récupérée a été séchée, broyée puis finement tamisée pour être prête à l'étape suivante (activation de l'argile) où trois agents réactifs ont été utilisés.

III.2.3 Les agents réactifs

La réalisation des nanocomposites par extrusion réactive nécessite l'utilisation d'un système composé de trois produits chimiques qu'on a appelé agents réactifs, qui sont : Le peroxyde de dicumyle (DCP), disulfure de tétraméthyl thiurame (TMTD) et le soufre.

III.2.3.1 Dicumylperoxyde (DCP)

Le peroxyde de dicumyle est un peroxyde de type dialcyle, à température ambiante il est sous forme de poudre cristalline blanche. C'est un agent oxydant puissant, sa

formule brute est $C_{18}H_{22}O_2$, de structure développée représentée sur la (**figure.1**) il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le benzène et l'éther de pétrole. Il est considéré comme une source de radicaux libres utilisé comme initiateur pour la polymérisation, un agent de catalyse et de vulcanisation pour les élastomères, ainsi qu'un agent réticulant pour les polyoléfines ou agent de solidification [3].

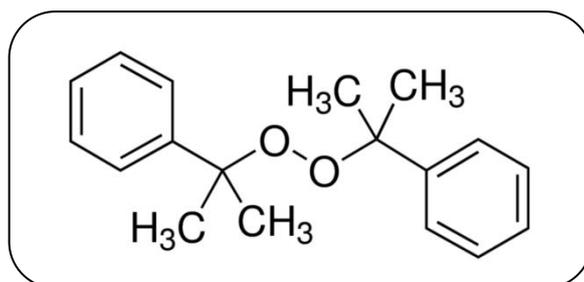


Figure.1 : Structure du Dicumylperoxyde

Ses caractéristiques sont illustrées dans le (**tableau.4**).

Tableau.4 Caractéristiques du dicumylperoxyde

Température de fusion (°C)	Densité relative	Température de décomposition (°C)	Pureté (%)	Fournisseur
41-42	1.082	120-125	98	NORAX (Germany)

III.2.3.2 Disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD)

Le Disulfure de tétraméthyl thiurame (TMTD) est une poudre blanche ou jaune clair, sa formule moléculaire: $C_6H_{12}N_2S_4$; Sa structure est représentée sur la (**figure.2**).

Il fait partie de la famille des sulfures de thiurame qui sont des accélérateurs de vulcanisation. Il est soluble dans le benzène, acétone, chloroforme, et alcool, insoluble dans l'eau.

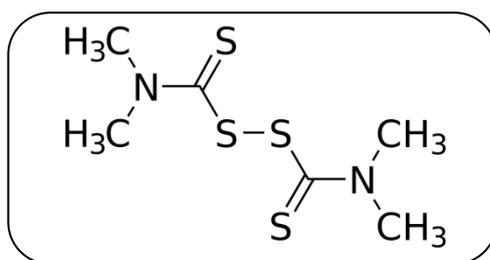


Figure.2 : Structure du Disulfure de tétraméthylthiurame

Il est employé comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc naturel et synthétique et le latex, il peut, également, être employé en tant qu'agent de vulcanisation [4]. Le TMTD est un excellent accélérateur secondaire pour les thiazoles, comme il peut être employé avec d'autres accélérateurs pour la vulcanisation continue, dans la fabrication des pneus, des chaussures en caoutchouc, des câbles, comme insecticide en agriculture et comme lubrifiants [5]. Le TMTD utilisé dans notre travail est du type super accelerator 501 ses caractéristiques physiques sont reprises dans le (tableau.5).

Tableau.5 Caractéristiques du Disulfure de tétraméthyl thiurame

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

III.2.3.3 Le soufre

La chimie soufre est très développée, dans la classification périodique des éléments, le soufre se situe juste en dessous de l'oxygène. On aura donc des fonctions thiols (-SH) dont la réactivité est semblable à celle des fonctions hydroxyles (-OH).

Cet élément, rencontrera des fonctions C=S, comme il existe des fonctions C=O. Néanmoins, il existe une grande différence entre l'oxygène et le soufre (leur structure électronique est bien différente). Le soufre est un solide jaune, inodore, sans saveur, insoluble dans l'eau (soluble dans le benzène et le disulfure de carbone CS₂), aux propriétés mécaniques médiocres, très mauvais conducteur et diamagnétique.

Le soufre à l'état solide, est sous forme de poudre : la fleur de soufre, que l'on obtient par sublimation ; en bloc moulé : le soufre en canon; ainsi que sous forme de granulats (soufre concassé). Il est possible d'obtenir du soufre colloïdal ou lait de soufre (par exemple en acidifiant une solution d'ion thiosulfate) ainsi que du soufre plastique et diverses formes amorphes de soufre en réalisant la trempe du soufre en fusion [6].

Le soufre utilisé dans notre étude est un soufre considéré comme agent de vulcanisation fourni par la société Wuxi Huasbeng, Chine.

III.2.4 L'argile réactive

La méthode qui permet l'obtention d'une argile réactive a été décrite dans le brevet de S.Bouhelal [7]. Au début les agents réactifs ont été dissous dans une solution d'acétone, les proportions doivent être respectées de telle sorte que le peroxyde et le soufre soient à parts égales est quatre fois plus que la quantité de l'accélérateur. Concernant le volume de l'acétone est trois fois plus que la matière sèche et la masse globale des agents représente le 1/10 de la masse de l'argile purifiée.

III.3 Préparation des matériaux

L'élaboration des matériaux consiste, d'abord, en la préparation des nanocomposites à base de matrices polymériques séparées en suite les mélanges soit vierges ou en présence d'argile. Cette élaboration a été mise en œuvre par extrusion réactive par voie fondue, en utilisant un plastographe du type Plasticorder de Brabender. Ce dernier est composé d'une unité dynamométrique qui permet d'entraîner deux rotors et les fait tourner en sens inverse, dans une chambre de capacité 50 cm³, ainsi que d'un système de régulation de la température, qui permet de fixer la température selon les conditions de travail qui sont les mêmes pour tous les mélanges:

température T = 280°C, vitesse de vis = 45 tours; temps de séjour = 10 min. Les matériaux PET et PEN ont été mélangés et mis en œuvre à l'état fondu suivant quatre catégories :

1. PET + argile réactive
2. PEN + argile réactive

Concernant ces deux catégories les formulations varient selon le taux d'argile réactive qui varie de 0 à 10 %. Les compositions contenant de l'argile autrement dit nanocomposites sont notées soit nPET soit nPEN et suivent du chiffre qui désigne le taux de nanocharge. Les compositions sont rassemblées dans le (**tableau.6**).

Tableau.6: Notation des différentes compositions de PET et PEN

Echantillon PET	Composition en poids d'argile (w%)	Echantillon PEN
PET	0	PEN
nPET2.5	2.5	nPEN2.5
nPET4	4	nPEN4
nPET5	5	nPEN5
nPET7.5	7.5	nPEN7.5
nPET10	10	nPEN10

3. Mélange vierge (sans argile), PET +PEN

Pour cette catégorie les formulations sont notées PET/PEN.

4. Mélange chargé (avec argile réactive), PET+PEN+argile réactive

Et enfin ces dernières formulations sont notés n(PET/PEN). Les compositions sont rassemblées dans le (**tableau.7**).

Tableau.7: Notation des différentes compositions des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN)

	PET/PEN 0/100	PET/PEN 20/80	PET/PEN 30/70	PET/PEN 50/50	PET/PEN 70/30	PET/PEN 80/20	PET/PEN 100/0
%PET	0	20	-	50	-	80	100
%PEN	100	80	-	50	-	20	0
%nPET	0	20	30	50	70	80	100
%nPEN	100	80	70	50	30	20	0
	n(PET/PEN) n(0/100)	n(PET/PEN) n(20/80)	n(PET/PEN) n(30/70)	n(PET/PEN) n(50/50)	n(PET/PEN) n(70/30)	n(PET/PEN) n(80/20)	n(PET/PEN) n(100/0)

III.4 Techniques expérimentales

Une presse hydraulique a été utilisée pour préparer des films pour différentes caractérisations.

Afin d'obtenir des échantillons appropriés, la trempe a été imposée pour omettre ou arrêter la cristallisation et favoriser la phase amorphe.

III.4.1 Analyse de la structure chimique

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

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse fournissant des informations sur la structure moléculaire du composé analysé. Cette technique 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 en utilisant un appareil de type «Perkin Elmer 1000 » avec une résolution de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4400 à 450 cm^{-1} avec une moyenne de 200 scans pour chaque spectre.

III.4.2. Caractérisation morphologique

III.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 ont été 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 .

III.4.2.2. Microscopie optique

Les observations par microscope optique à lumière transmise et la réfléchie ont été réalisées en utilisant un microscope Carl Zeiss AXIOSCOP 40 équipé d'une caméra numérique KAPPA utilisant un capteur CCD.

III.4.2.3. 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.3**). 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.

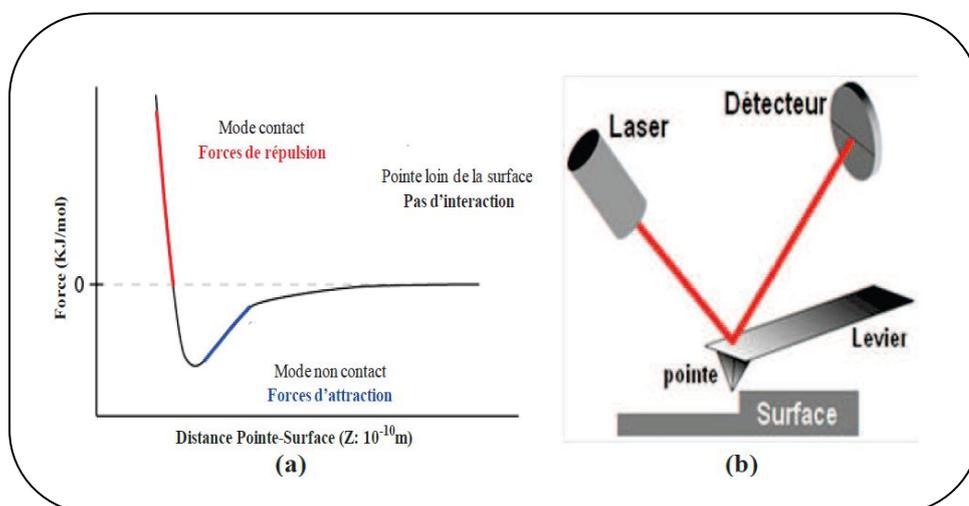


Figure .3 : Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique [8]:
(a) Courbe des forces intervenant sur la pointe de l'AFM. (b) Schéma du dispositif de mesure

Il existe trois méthodes de balayage AFM :

- Le mode contact. Dans ce cas, la pointe reste constamment en contact avec la surface. La déflexion du levier permet de suivre la topographie de la surface.

- Le mode non contact. Dans ce cas, la pointe est assez loin de la surface (10 à 100 nm). La force d'interaction de la pointe avec la surface va provoquer un décalage de la fréquence de résonance du levier. Inversement, pour une fréquence d'excitation donnée l'amplitude des oscillations est modifiée.

- Le mode de contact intermittent (tapping) consiste à mettre en oscillation le système pointe-levier à une fréquence égale ou proche de sa fréquence de résonance. 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.

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.

III.4.2.4. 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 :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots \dots \dots 1$$

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 (\AA).

III.4.2.4.1. 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.

$$D_{hkl} = K \lambda / (b \cos\theta) \dots\dots\dots 2$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en \AA .

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 \AA .

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

III.4.3. Analyse thermique

III.4.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer, en fonction de la température, les changements endothermiques et exothermiques provoqués par les modifications physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou chimiques (polymérisation, oxydation, dégradation) d'un matériau.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir le matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de

flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer la variation de chaleur spécifique qui lui est associé (ΔC_p).

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.

III.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, dans 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 Perkin Elmer(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.

III.4.3.3. Analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA)

L'analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA) permet de déterminer, l'évolution des propriétés mécaniques comme le 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.

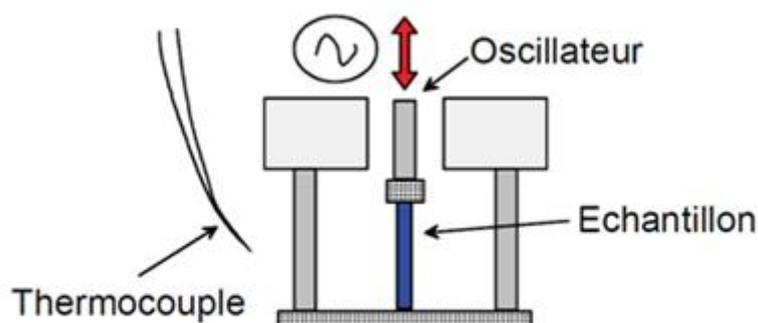


Figure.4: Dispositif expérimentale d'une analyse DMTA en traction sur films [9]

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 $\tan \delta = E''/E'$ [9].

Les variations de E^* et de $\tan \delta$ en fonction de la température correspondent à des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de liberté 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 $\tan \delta$.

Pour atteindre la température de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, les échantillons sont refroidis via une circulation d'azote liquide avec une vitesse de chauffe de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [9].

L'appareil utilisé est de marque NEZSCH (référence DMA 242C). Les fréquences d'oscillation choisies sont : 1, 5 Hz. La plage de température étudiée s'étend de -100 à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.4.4 Propriétés mécaniques

III.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 la Montmorillonite 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 des nanocomposites. Les essais de traction ont été effectués à température ambiante sur une machine d'essai universelle (ZwickRoell de la proline) 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 $5\text{ mm}/\text{min}$.

III.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 constitue à mesurer l'énergie nécessaire pour briser une éprouvette préalablement entaillée. On utilise en général un échantillon en forme de barreau de section carrée et de dimension standard ($10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 55\text{mm}$). L'entaille peut être soit en V (angle de 45° et de profondeur 2mm), soit en U de profondeur 5mm et de rayon en fond d'entaille de 1mm .

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

III.4.4.3 Essai de microdureté

L'essai de dureté Vickers consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136°, sous l'action d'une force connue (**Figure.5**). On mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur [10].

Généralement la gamme de forces utilisées est de 5 à 100 kgf [11].

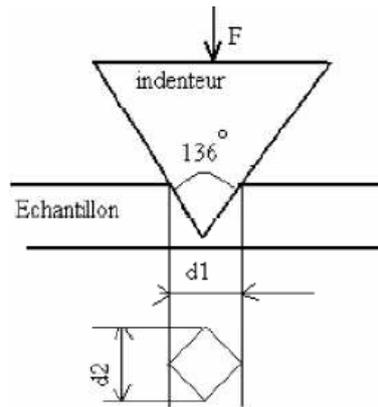


Figure.5: Principe de la dureté Vickers

La dureté Vickers HV est définie par [10] :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \dots\dots\dots 3$$

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]: H.J.Salavagione, D.Cazorla-Amorós, S.Tidjane, M.Belbachir, A.Bouyoucef, E.Morallón, *Eur. Polym. J.*, **44**,1275-1284, (2008).
- [2]: A.Melouki, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, (1998).
- [3] : D. K. Thomas. Crosslinking efficiency of dicumyl peroxide in natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, 613–616, (1962).
- [4] R.L.Zapp et F.P.Ford, Stability of the vulcanized crosslink in Rubbers, Theory and Application. *Journal of Applied Polymer Science*, **2** , 97-113,(2009).
- [5]:M.Gordon, Kinetics andMechanism of Accelerated Sulfur Vulcanisation, *Journal of Applied Polymer Science*, **5**, 485-498, (2007).
- [6]:K.Wimacker, L.Kuchler. *Technologie Minérale*. Edition EYROLLES, Traité de Chimie Appliquée, Deuxième partie (**1964**).
- [7]: S.Bouhelal, High impact clay-polymer blend formed by reversible cross-linking in presence of peroxide, *U.S.Pat*, **7**, 550, 526, (2009).
- [8]: A.L.Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Atomic force microscope,*Appl. Phys. Lett.* **54**, 2651, (1989).
- [9]: 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).
- [10]: P.KEMPE, Nanoindentation et microrayage en environnement contrôlé Colloque, SF2MSection-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers, 16 et17mars 2005.
- [11]: 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).

Chapitre IV

Résultats Et Discussion

IV.1 Analyse de la structure chimique

IV1.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)

Dans le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphthalate (PEN), l'existence des groupements moléculaires, contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, font que ces polymères soient très actifs en infrarouge.

IV.1.1.1 Le PET

Les spectres FTIR sont représentés sur la figure 1 sont ceux des films de PET vierge et des nanocomposites nPET2.5, nPET4, nPET5, nPET7.5 et nPET10.

Les bandes attribuées à l'argile et aux différentes formes de PET ont été identifiées et rassemblées dans le tableau 1. Les bandes caractéristiques du PET sont représentées par une large bande à forte intensité entre $1700-1741\text{ cm}^{-1}$ attribuée au groupement carbonyle et une bande à 3432 cm^{-1} des groupements terminaux hydroxyle du groupement éthylène [1]. Les absorptions à 1370 et 1340 cm^{-1} proviennent respectivement des déformations, hors du plan du groupement éthylène glycol dans les conformations gauche et trans [2,3]. Ces bandes ne montrent pas de changement significatif, ni dans l'intensité ni dans la position de pointe, suite à l'incorporation de l'argile. La figure 2 montre les spectres FTIR d'argile vierge brute, PET et nPET. A partir des résultats représentés sur la figure 2 et dans le tableau 2, il a été observé que les bandes associées à la structure tétraédrique [4] de l'argile restent dans la structure finale des échantillons nPET tandis que celles associées à la structure octaédrique disparaissent. Ainsi, la réaction entre les agents réactifs utilisés et l'argile est du genre d'oxydo-réduction au niveau de la portion cristalline octaédrique. Les composants organo-métalliques de la structure octaédrique de l'argile réagissent en présence des cations, fournis par la décomposition du peroxyde et de l'accélérateur, favorisent ce type de réactions. Il est, plus ou moins difficile de confirmer ce type de réaction, mais la destruction de la structure octaédrique peut en témoigner. Le mécanisme de la réaction est complexe, mais les résultats suggèrent que d'autres groupements actifs, dans le système peuvent être impliqués dans la destruction de la structure octaédrique de l'argile.

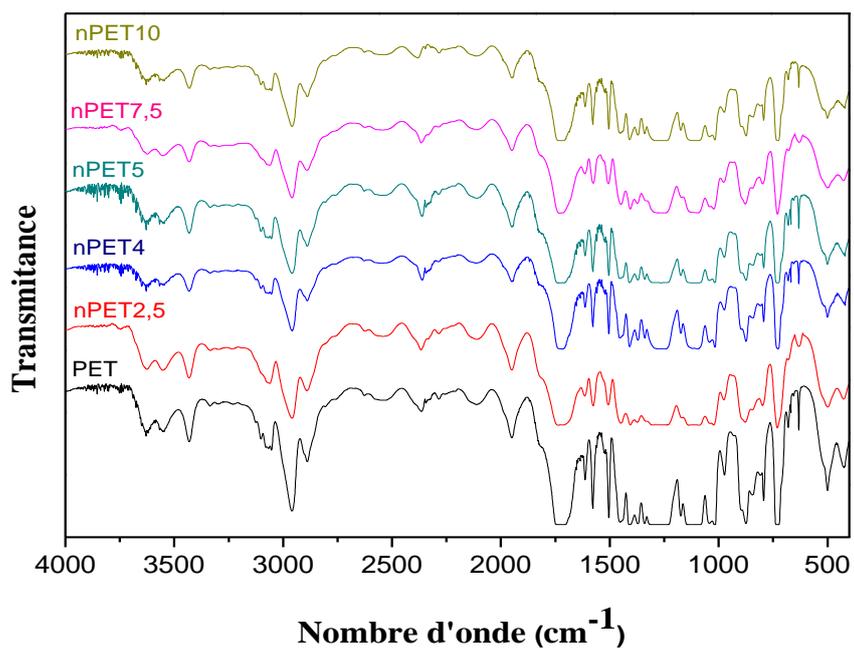


Figure 1: Spectre FTIR du PET et des différentes compositions du n PET

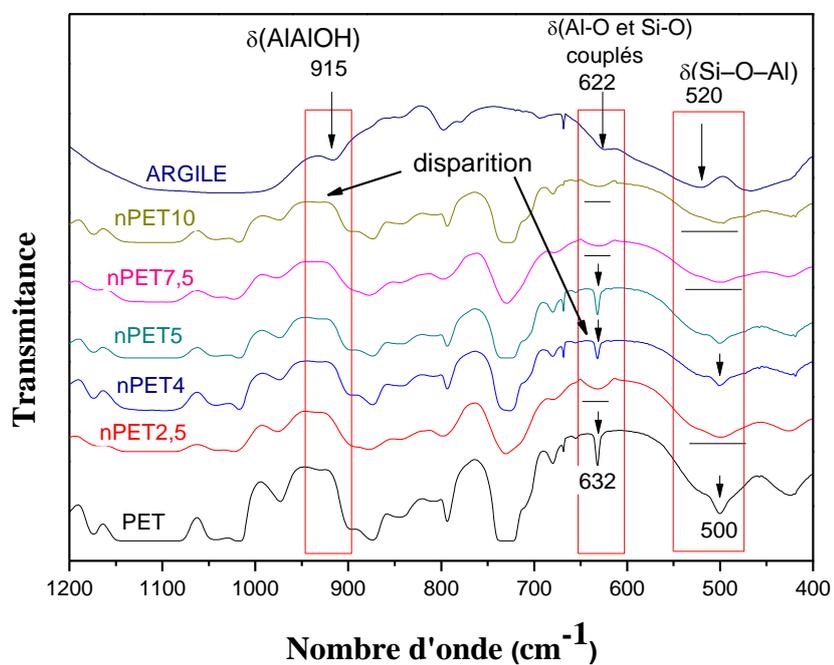


Figure 2: Spectre FTIR de l'argile, du PET et des différentes compositions du n PET (δ= vibration de deformation)

Tableau 1 : Principales bandes FTIR du PET et PEN [1-3]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
δ 728	Déformation hors du plan du benzène (ArC-H)
δ 765	Déformation hors du plan du naphthalene C-H
ν 845	Rotation plane des CH ₂ du glycol du PET
ν 880	Rotation plane des CH ₂ du glycol du PEN
ν 1050-1100	Elongation des O-CH ₂
ν 1150-1200	Elongation des CO-O
ν 1270	Elongation des groupes C-O-C de l'ester
ν 1340	Balancement de la trans conformation (CH ₂ glycol)
ν 1370	Balancement de la gauche conformation (CH ₂ glycol)
δ 1401	Déformation des C-H dans C-C alcanes
ν 1700 -1741	Elongation des carbonyles (conjugué avec le noyau aromatique)
ν 2880 et 2960	Elongation des C-H aliphatique
ν 3060	Elongation des C-H aromatique et C-H naphthalène
ν 3432	Elongation des OH terminal du groupe éthylène.
Avec : δ = vibration de déformation et ν = vibration d'élongation	

Tableau 2 : Principales bandes FTIR de l'argile [4]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
δ 466	Si-O-Si deformation
δ 522	Al-O-Si deformation
δ 622	Déformation hors du plan des Al-O et Si-O Couplé
δ 667	Déformation des Si-O-Si
ν 798	Elongation des Si-O
δ 843	Deformation des AlMgOH
δ 915	Deformation des Al-Al-OH
Avec : δ = vibration de déformation et ν = vibration d'élongation	

IV.1.1.2 Le PEN

Les spectres FTIR représentés sur la figure 3 sont ceux de l'argile, des films de PEN vierge et des nanocomposites nPEN2.5, nPEN4, nPEN5, nPEN7.5 et nPEN10.

Les bandes attribuées à l'argile et aux différentes formes de PEN ont été identifiées et rassemblées dans le tableau 1. Les bandes caractéristiques du PEN sont représentées par une large bande à forte intensité entre 1700-1745 cm⁻¹ attribuée au groupement carbonyle et un pic à 3423 cm⁻¹ des groupements terminaux hydroxyle du groupement éthylène [1]. La bande d'absorption entre 2880 et 2960 cm⁻¹ est due aux vibrations d'élongation des C-H aliphatiques [3]. Ces bandes n'ont pas montré pas de

changement significatif, ni dans l'intensité ni dans la position de pointe, suite à l'incorporation de l'argile, sauf pour la composition nPEN7.5 qui a présenté un spectre complètement différent de ceux des autres compositions (figure 4) ou les spectres FTIR du PEN et nPEN ont été confrontés à ceux de l'argile. Ces résultats signifient qu'il y a une modification chimique des groupements fonctionnels que, ce soit ceux liés au PEN ou ceux liés à l'argile. L'analyse FTIR a montré d'une part que les groupements fonctionnels du PEN ont réagit avec l'argile inorganique, et d'autre part les pics attribués aux structures tétraédriques et octaédriques ont montré qu'il y a eu une modification dans la structure de l'argile.

Ces résultats confirment la destruction de la structure octaédrique. Une réaction chimique de greffage est soupçonnée dû fait que des pics attribués à la phase organique/inorganique sont soit en convolution tel que le pic à 635 cm^{-1} soit par la disparition d'un pic à 667 cm^{-1} caractéristique du PEN et de l'argile en même temps.

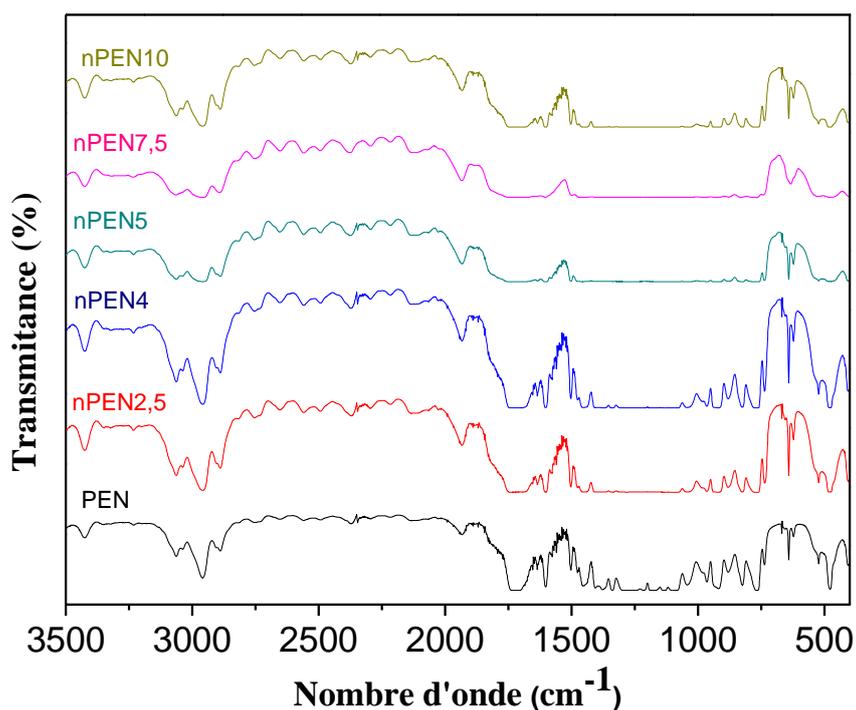


Figure 1: Spectre FTIR du PEN et des différentes compositions du nPEN

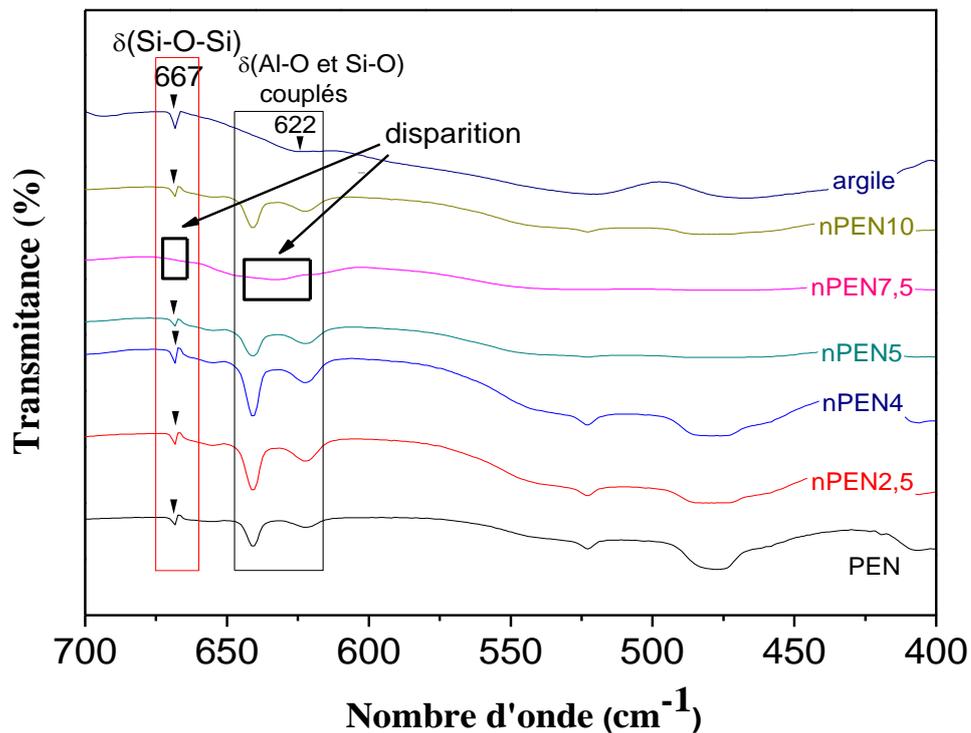


Figure 4: Spectre FTIR de l'argile, du PEN et des différentes compositions du n PEN

IV.1.1.3 Les mélanges PET/PEN

Les mélanges PET/PEN vierges ont été préparés à partir des deux polymères vierges à savoir le PET et le PEN, pour bien aborder les résultats de ces mélanges les spectres des deux polymères ont été affrontés et représentés sur la figure 5, qui a montré que les deux polymères PET et PEN présentent les mêmes spectres FTIR, la différence entre les deux se situe au niveau des vibrations des C-H en dehors du plan du benzène qui représente le PET (728 cm^{-1}), et les vibrations des C-H en dehors du plan du naphthalène qui représente le PEN (765 cm^{-1}), ainsi que le balancement (rocking) des CH_2 du glycol pour les deux, le PET à 845 cm^{-1} et pour le PEN à 880 cm^{-1} (tableau 1). Les bandes caractéristiques de ces deux mouvements interviennent différemment dans les mélanges que se soit dans les vierges (figure 6) ou bien dans les mélanges nanocomposites (figure 7).

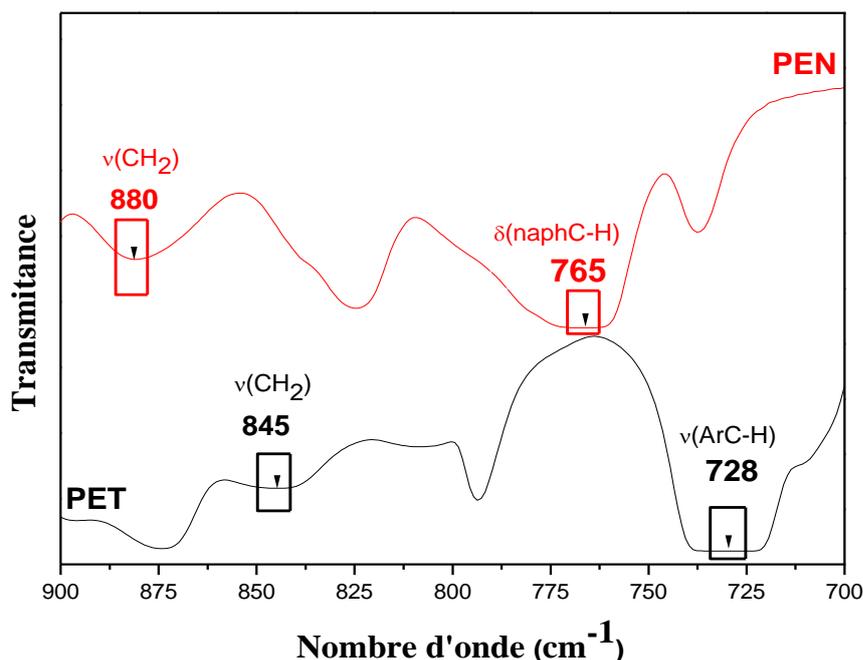


Figure 5: Spectre FTIR du PET et du PEN
 (δ = vibration de déformation et ν = vibration d'élongation)

Les bandes caractéristiques des C-H aromatiques (benzène), dans le cas du PET, et les C-H naphthaliques, dans le cas du PEN, n'ont pas réagi de la même manière. Celles du PET ont gardé la même position avec une légère diminution dans l'intensité, par contre celles du PEN ont disparu avec l'incorporation du PET, même tout en étant majoritaires, une bande a apparue vers les 813 cm^{-1} , et cette apparition ne concerne qu'un seul mélange (50/50). Les deux bandes caractéristiques de la rotation plane des CH_2 du glycol ont disparu avec l'apparition d'une nouvelle bande vers les 838 cm^{-1} toujours dans le mélange 50/50.

En ce qui concerne les mélanges nanocomposites, c'est le même phénomène qui c'est passé, la seule différence c'est que l'apparition des nouvelles bandes ne concerne plus le mélange 50/50. Cette fois ci deux mélanges sont concernés, il s'agit du 30/70 et du 70/30. D'autres hypothèses peuvent être posées avec les autres techniques de caractérisation.

En outre, il y a aussi des variations dans les intensités des pics liés aux matrices PET et PEN, pour les mélanges vierges (figure 6) et nanocomposites (figure 7).

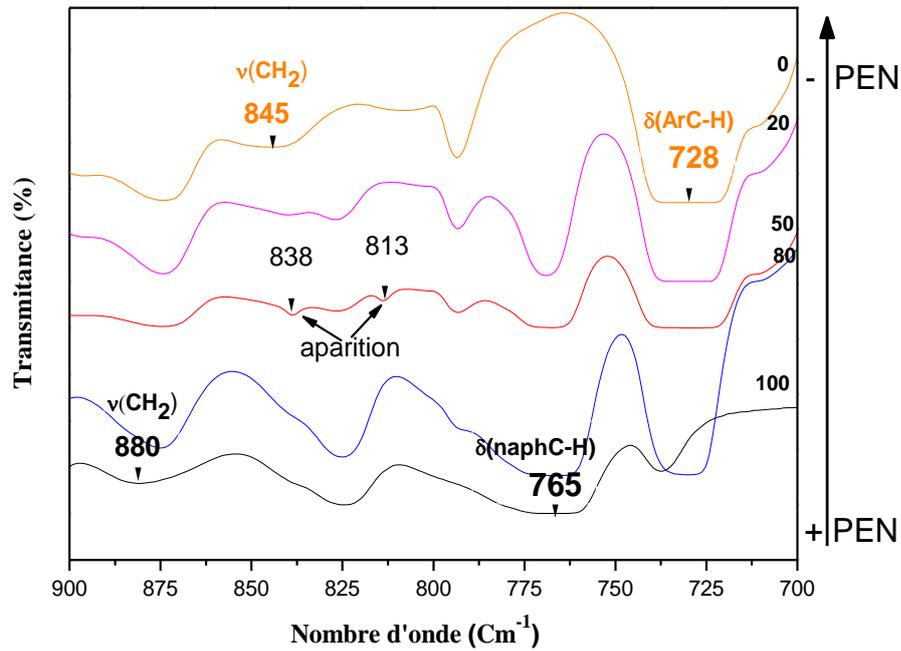


Figure 6: Spectre FTIR des PET/PEN

(δ = vibration de déformation et ν = vibration d'élongation)

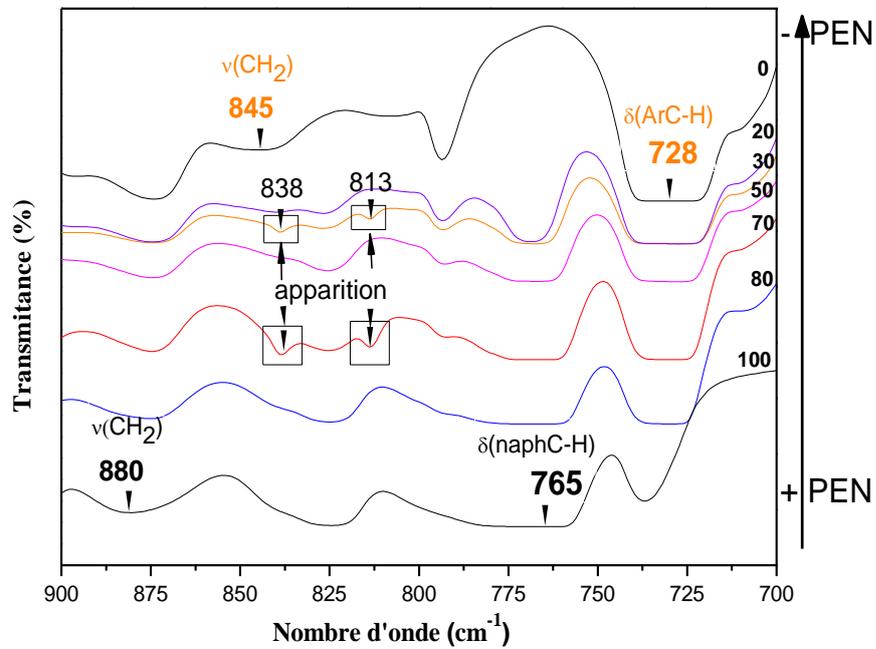


Figure 7: Spectre FTIR des n(PET/PEN)

(δ = vibration de déformation et ν = vibration d'élongation)

Ces variations sont principalement attribuées aux facteurs suivants:

1. Les conditions de travail notamment la température et la pression pourraient affecter la structure principale. Par exemple, les groupements actifs du PET et du PEN peuvent réagir avec les groupements –OH, présents dans le système, et initier une réaction de transestérification [5], donnant lieu à la formation des copolymères aléatoires. En outre, certaines réactions d'hydrolyse et de dégradation sont possibles et qui peuvent affecter la structure des matrices.

2. Dans le cas des mélanges nanocomposites, en plus de l'influence des paramètres expérimentaux, l'argile réactive fournit un effet supplémentaire en l'occurrence la réaction chimique des groupements agressifs capables de réagir avec des groupements aliphatiques -CH₂-CH₂- du PET et du PEN.

En parlant de la réaction de transesterification, F .Calderas et al. [5], ont signalé que la préparation des mélanges PET/PEN exige une attention particulière puisque le procédé lui-même induit une réaction de transestérification (NET) entre les deux polymères, et cette réaction peut être affectée par la température et le temps de séjour dans l'extrudeuse. Toutefois la présence des particules d'argile peut également affecter cette réaction. En ce qui concerne les propriétés thermiques, l'enthalpie de cristallisation peut diminuer en présence d'argile. La réaction de transesterification qui se passe entre le PET et le PEN peut être représentée par l'équation suivante :



où :

TET= téréphtalate – éthylène – téréphtalate

NEN= naphthalate – éthylène – naphthalate

TEN= téréphtalate – éthylène – naphthalate

La constante d'équilibre de la réaction peut être exprimée comme suit :

$$K'' = \frac{K}{K'} = \frac{[\text{TEN}_{eq}]^2}{[\text{TET}_{eq}][\text{NEN}_{eq}]} \quad \dots\dots\dots 2$$

Où l'indice "eq" se réfère à l'équilibre des conditions de la réaction.

Plusieurs auteurs [6, 7, 8] ont accordé une attention à la cinétique de la réaction de transestérification en la décrivant comme une réaction réversible du second ordre. Toutefois, la constante d'équilibre a été considérée, dans ces travaux, comme égale à un, en supposant que la réaction conduit à des concentrations égales à des fractions molaires, lorsque la réaction de transestérification atteint l'équilibre.

IV.2 Caractérisation morphologique

IV.2.1 Microscopie électronique (MEB)

La dispersion de l'argile dans les différentes matrices polymériques PET, PEN et PET/PEN a été observée par microscopie électronique à balayage. Les observations menées sur les différentes compositions nanocomposite (Figure 8 et 9), ont révélé un ensemble de feuillets isolés répartis d'une façon homogène dans les nanocomposites nPET4 et nPEN7.5 avec néanmoins l'existence de petits empilements pour les autres compositions. Les feuillets semblent être alignés dans une direction privilégiée.



Figure 8: Image MEB : a) du nPET4, b) du nPET10



Figure 9: Image MEB : a) du nPEN7.5, b) du nPEN10

IV.2.2 Microscopie Optique

Dans les (Figures 10 et 11) représentant respectivement les micrographes optiques des compositions du PET et du PEN, on observe la présence d'agglomérats de grande taille allant jusqu'à 250 μ m dans les PET et PEN contenant 4% de montmorillonite non réactive (brute) indiquant ainsi une faible interaction entre l'argile et le polymère.

D'autre part, les compositions nPET4 et PEN7.5 n'ont présenté aucune charge micrométrique. Par contre les compositions, dont les taux de charge dépassent largement les 4% pour le PET et 7.5% pour le PEN, ont présenté des stacks ou des tactoïdes d'environ 6 μ m d'épaisseur et de 130 μ m de longueur pour le nPET7.5.

Le nPET10 a présenté des particules d'argile de 25 μ m de diamètre. Pour le nPEN10, on remarque des particules d'argile de 70 μ m de diamètre. L'absence de microcharges dans les compositions nPET4 et nPEN7.5 prouve que toute l'argile est passée à l'échelle nanométrique confirmant ainsi une exfoliation totale. Dans tout les cas, la microscopie optique a montré une meilleure dispersion avec une diminution de la taille des grosses particules et a confirmé, les résultats des autres analyses tels que les propriétés mécaniques, DRX, DSC et ATG.

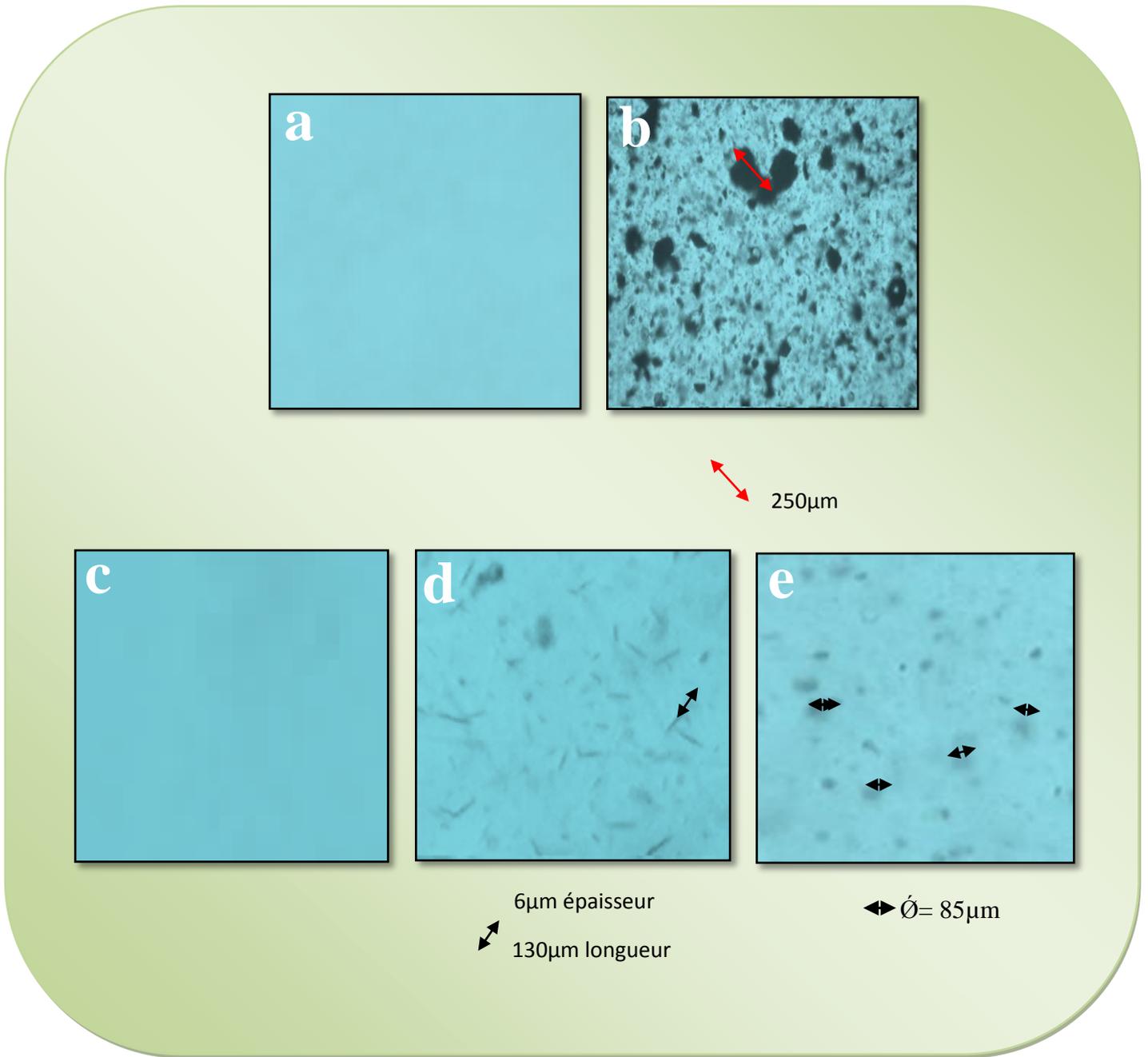


Figure 10: Micrographes optiques des compositions :
a) PET vierge, **b)** PET(4% argile brute), **c)** nPET2.5, nPET4, nPET5,
d) nPET7.5 **e)** nPET10 (Agrandissement x160)

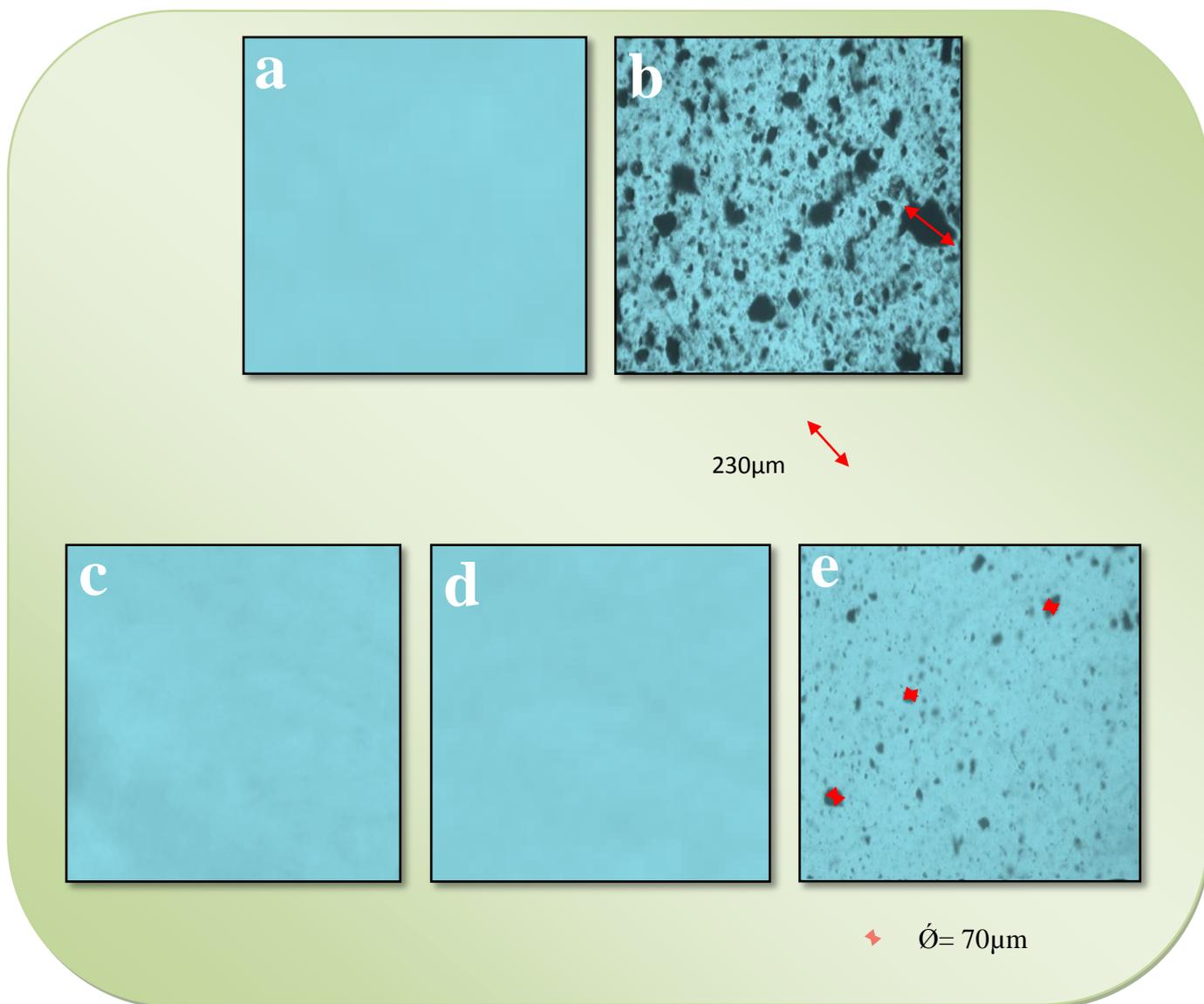


Figure 11: Micrographes optiques des compositions :
a) PEN vierge, **b)** PEN(4% argile brute), **c)** nPEN2.5, nPEN4, nPEN5,
d) nPEN7.5 **e)** nPEN10 (Agrandissement x160)

IV.2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

IV.2.3.1 La morphologie de surface et la rugosité des nanocomposites

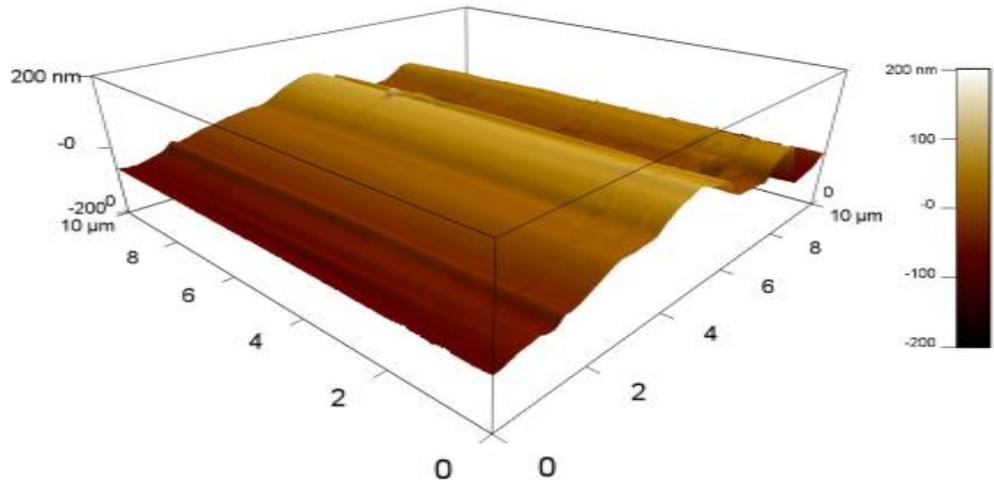
La microscopie à force atomique (AFM) fait partie des microscopies à sonde locale dont le principe consiste à déplacer une sonde ultrafine à proximité de la surface à étudier, et à mesurer les interactions locales entre les atomes de la surface et la sonde en fonction du déplacement de cette dernière[9].

Ainsi, cette analyse s'est révélée un outil indispensable, ces dernières années, pour étudier la topographie de surface à l'échelle mésoscopique, avec une résolution verticale inférieure à 0,1 nm. Dans notre travail le but est d'évaluer l'état de surface du PET et du PEN et leurs nanocomposites à l'échelle atomique.

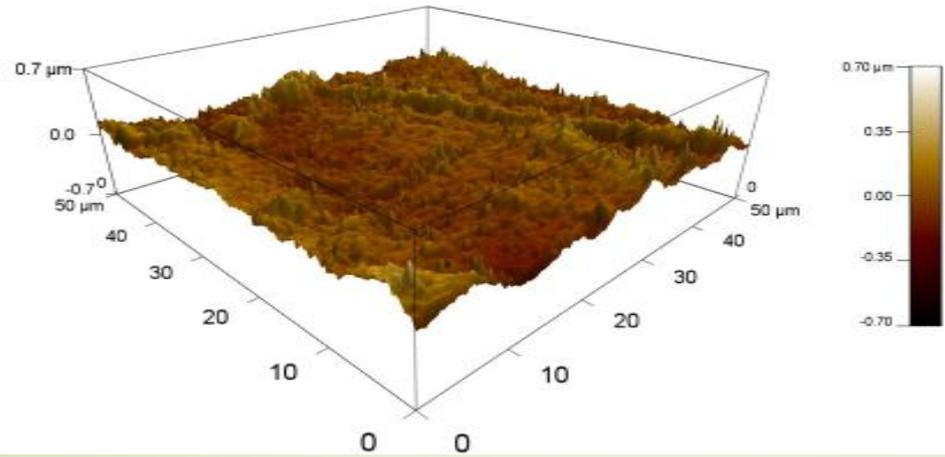
Le degré d'exfoliation dans les nanocomposites nPET et nPEN peut également, être caractérisé par AFM, du moment qu'elle est la méthode la plus directe. Les films des différentes compositions ont été caractérisés en utilisant le mode contact. Il a été observé que l'argile a un effet significatif sur la surface morphologique des films.

L'image en contraste de phase dans les Figure 13 et 15 représentant respectivement le PET et le PEN ont reflété des structures présentant des RMS (rugosité moyenne quadratique) très homogènes pour les nanocomposites à des degrés d'exfoliation élevées. Les figures 12 et 14 représentant les images topographiques du PET et du PEN ont confirmé la structure exfoliée pour le nPET4 et nPEN7.5 ou l'homogénéité des RMS est nettement claire.

a



b



c

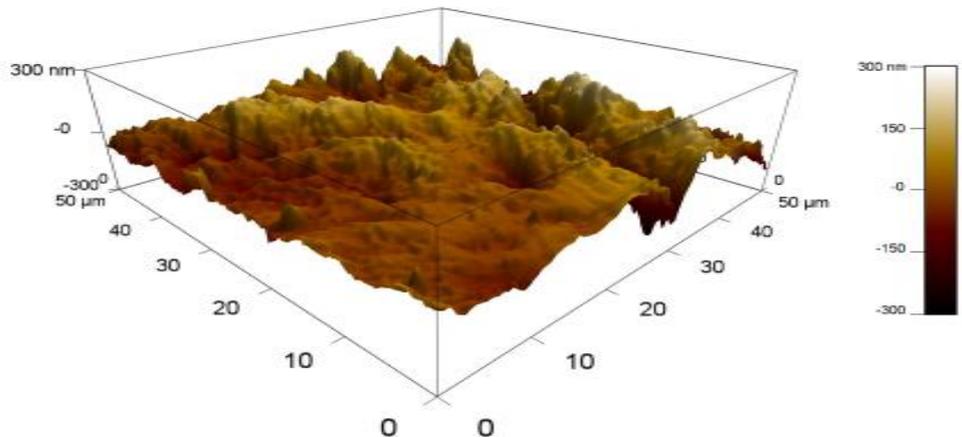


Figure 12: Images topographiques obtenues par AFM en mode contact d'un :
(a) PET vierge, (b) nPET4, (c) nPET7.5

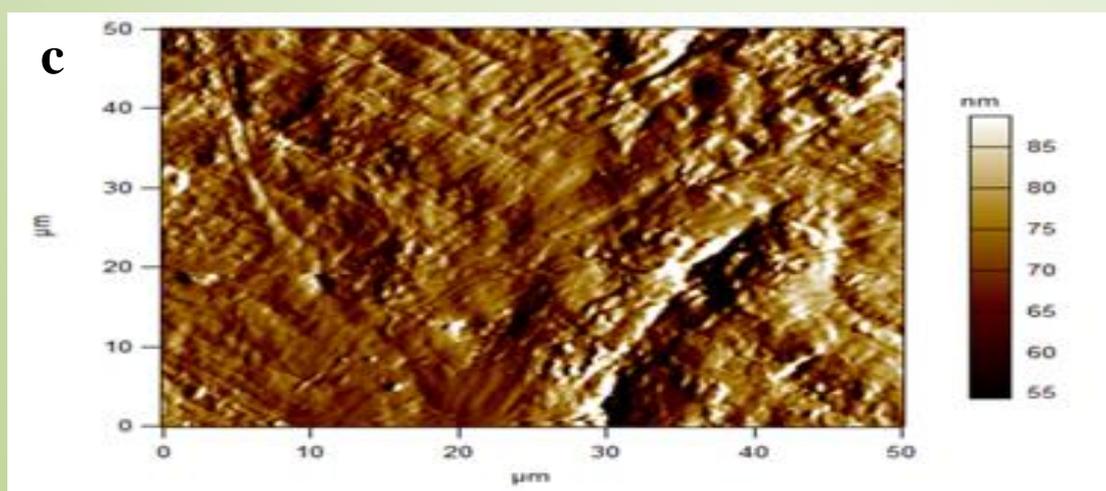
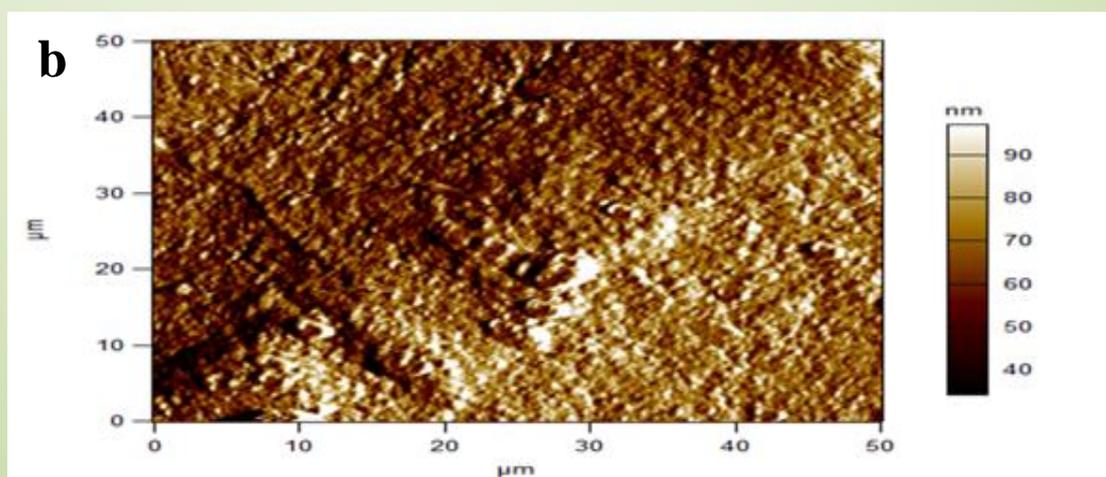
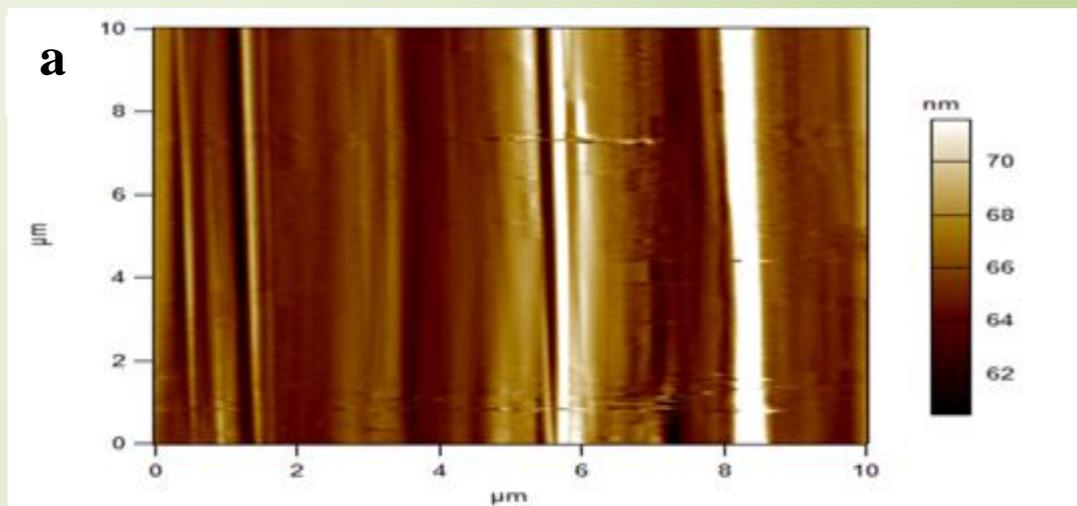


Figure 13: Images AFM en mode contact 50x50 μm d'un :
 (a) PET vierge, (b) nPET4, (c) nPET7.5

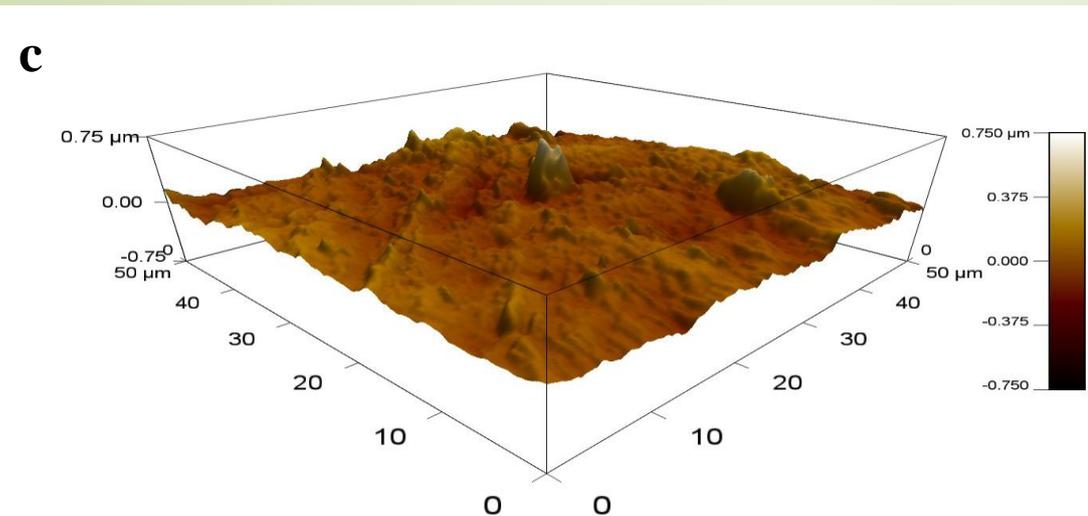
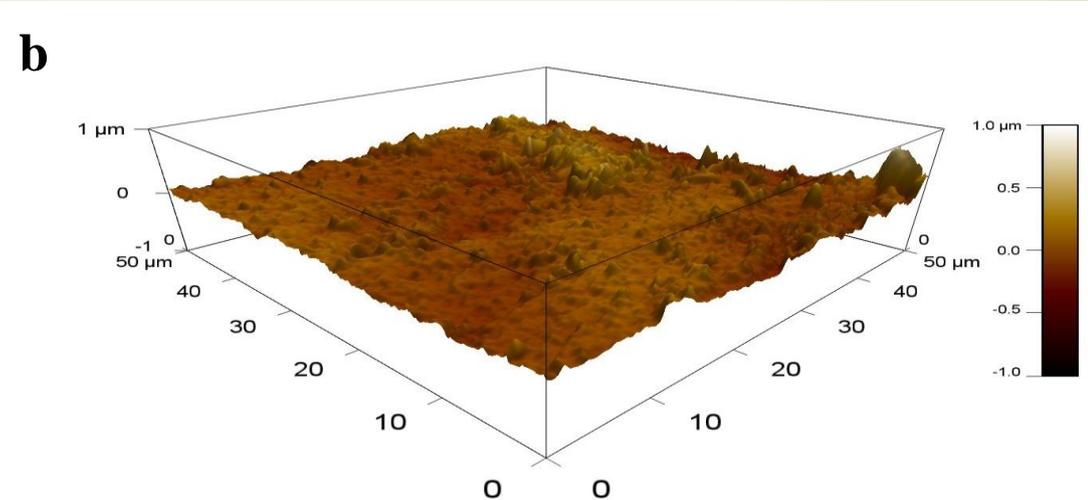
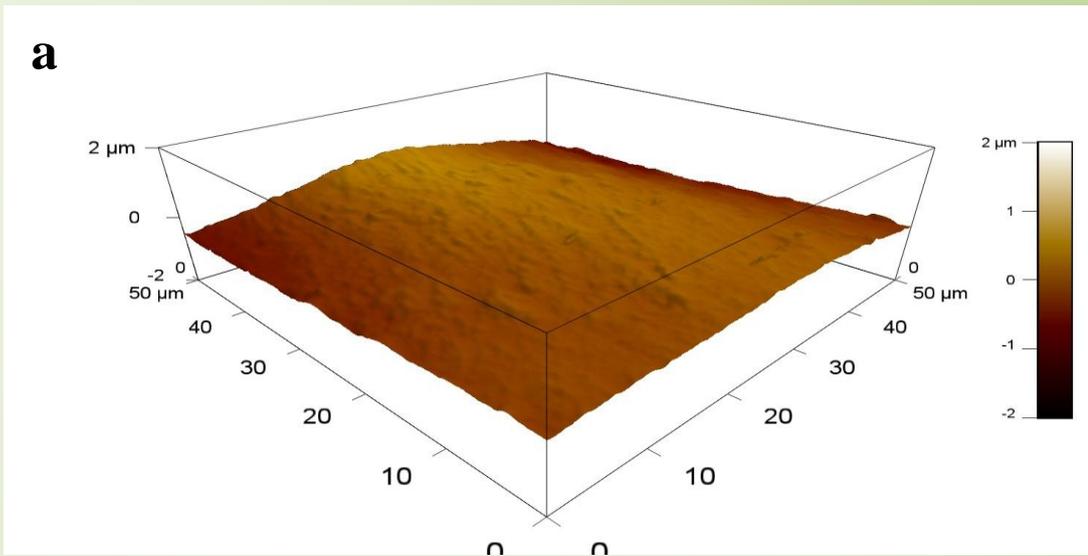


Figure 14: Images topographiques obtenues par AFM en mode contact d'un :
 (a) PEN vierge, (b) nPEN7.5, (c) nPEN10

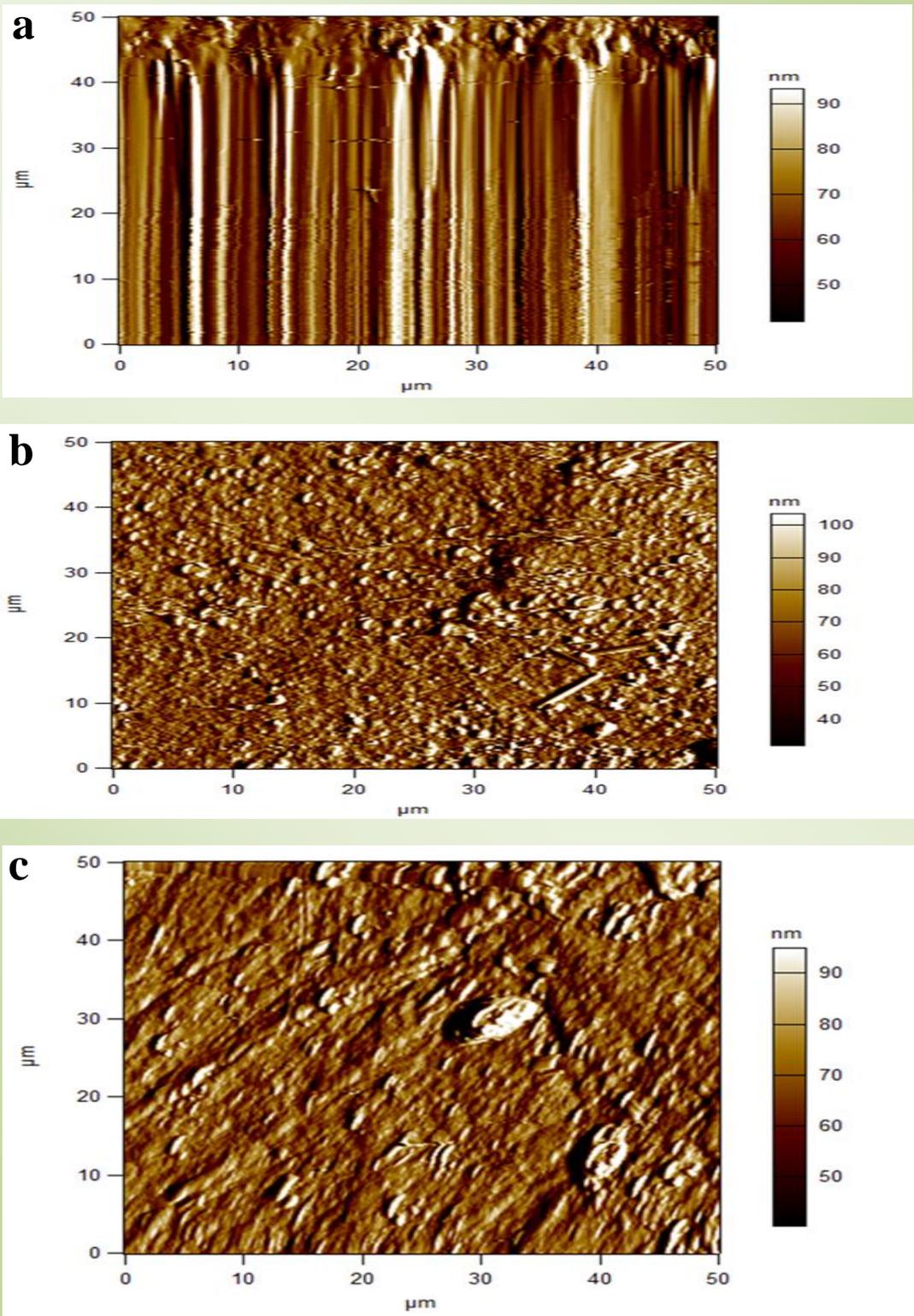


Figure 15: Images AFM en mode contact 50x50 μm d'un :
 (a) PEN vierge, (b) nPEN7.5, (c) nPEN10.

IV.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX)

IV.2.4.1 Le PET

A partir des diffractogrammes (figure 16), on observe que le pic caractéristique de l'argile, indiqué par deux flèches, a disparu complètement dans le cas du nPET2.5 et nPET4 (caractéristique d'un système exfolié).

Pour les autres compositions (nPET5, nPET7.5 et nPET10) où le pic de l'argile a persisté, une légère bosse est apparue. Celle-ci est caractéristique de petits empilements intercalés, la distance associée étant plus grande que celle de l'argile de départ. Ce pic correspond à l'intensité diffusée de l'argile, dans ce cas l'angle 2θ est compris entre $6.0-6.6^\circ$ appartenant à la distance entre les nanocouches adjacentes de l'argile (d001).

Les diffractogrammes représentés sur les figures 16(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) et (h) indiquent, clairement, que tous les mélanges sont amorphes. Il est à noter que les mêmes conditions de travail ont été appliquées pour préparer les échantillons à base de PET.

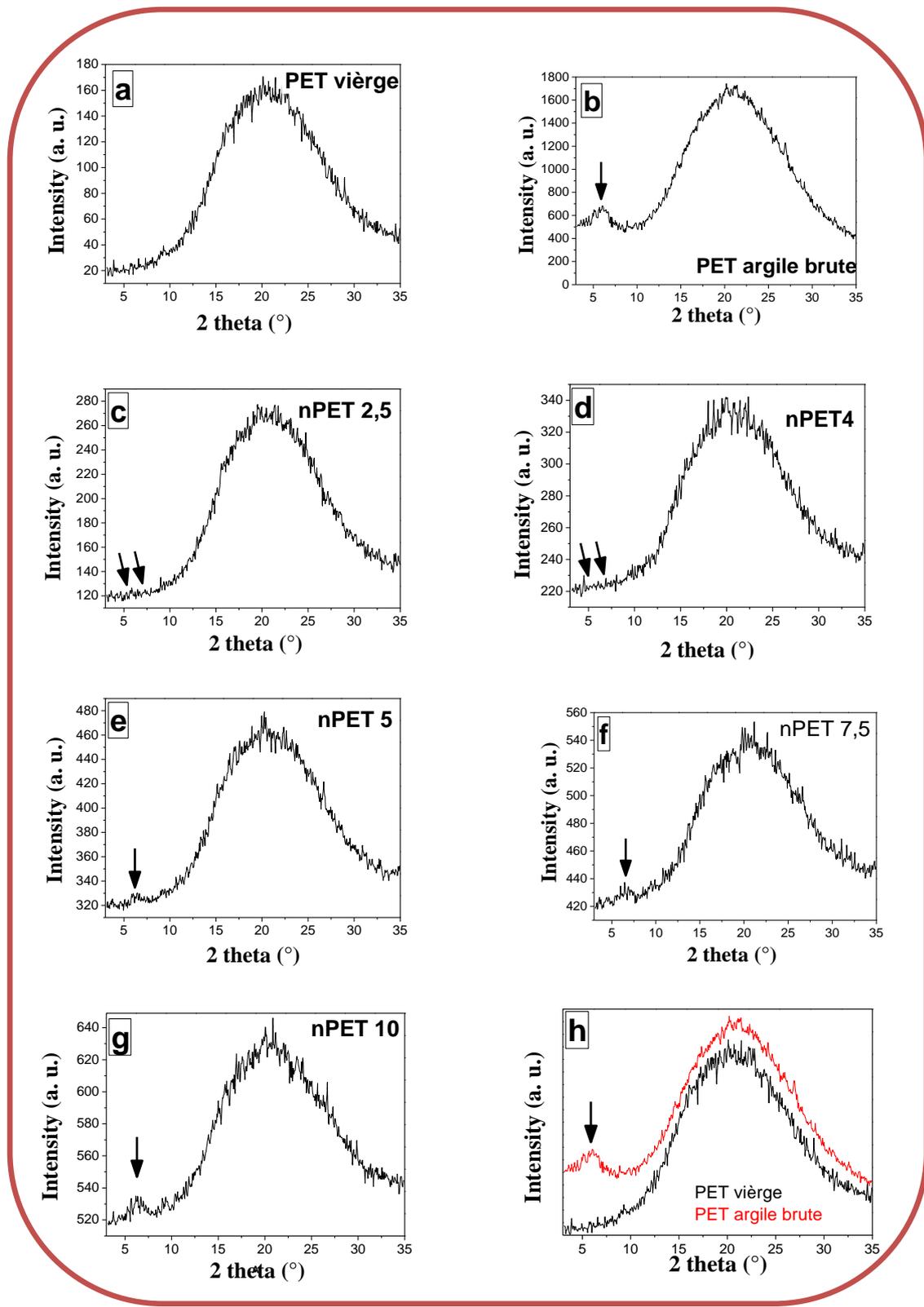


Figure 16: Spectres de diffraction des rayons X du PET (a), PETargile brute (b) et des différentes comositions de nPET (c),(d),(e),(f),(g)

IV.2.4.2 Le PEN

Pour le PEN, on assiste au même phénomène que celui du PET mais l'exfoliation a eu lieu uniquement pour le nPEN7.5. A partir des diffractogrammes, on observe que le pic caractéristique de l'argile, indiqué par deux flèches, a disparu complètement dans le cas du nPEN7.5 représenté sur la figure 17(f).

Pour les autres compositions (nPEN2.5, nPEN4, nPEN5 et nPEN10) ou le pic de l'argile a persisté avec une intensité négligeable (indiqué par une flèche) par rapport à celui de l'argile brute, une légère bosse est apparue, dans ce cas le pic est caractéristique de petits empilements intercalés, la distance associée étant plus grande que celle de l'argile de départ. Ce pic correspond à l'intensité diffusée de l'argile dans ce cas l'angle 2θ est compris entre $6.0-6.6^\circ$ appartenant à la distance entre les nanocouches adjacentes de l'argile (d001).

Tous les diffractogrammes représentés sur les figures 17 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) et (h) indiquent clairement que tous les mélanges sont amorphes. Il est à noter que les mêmes conditions de travail ont été appliquées pour préparer tous les échantillons à base de PEN.

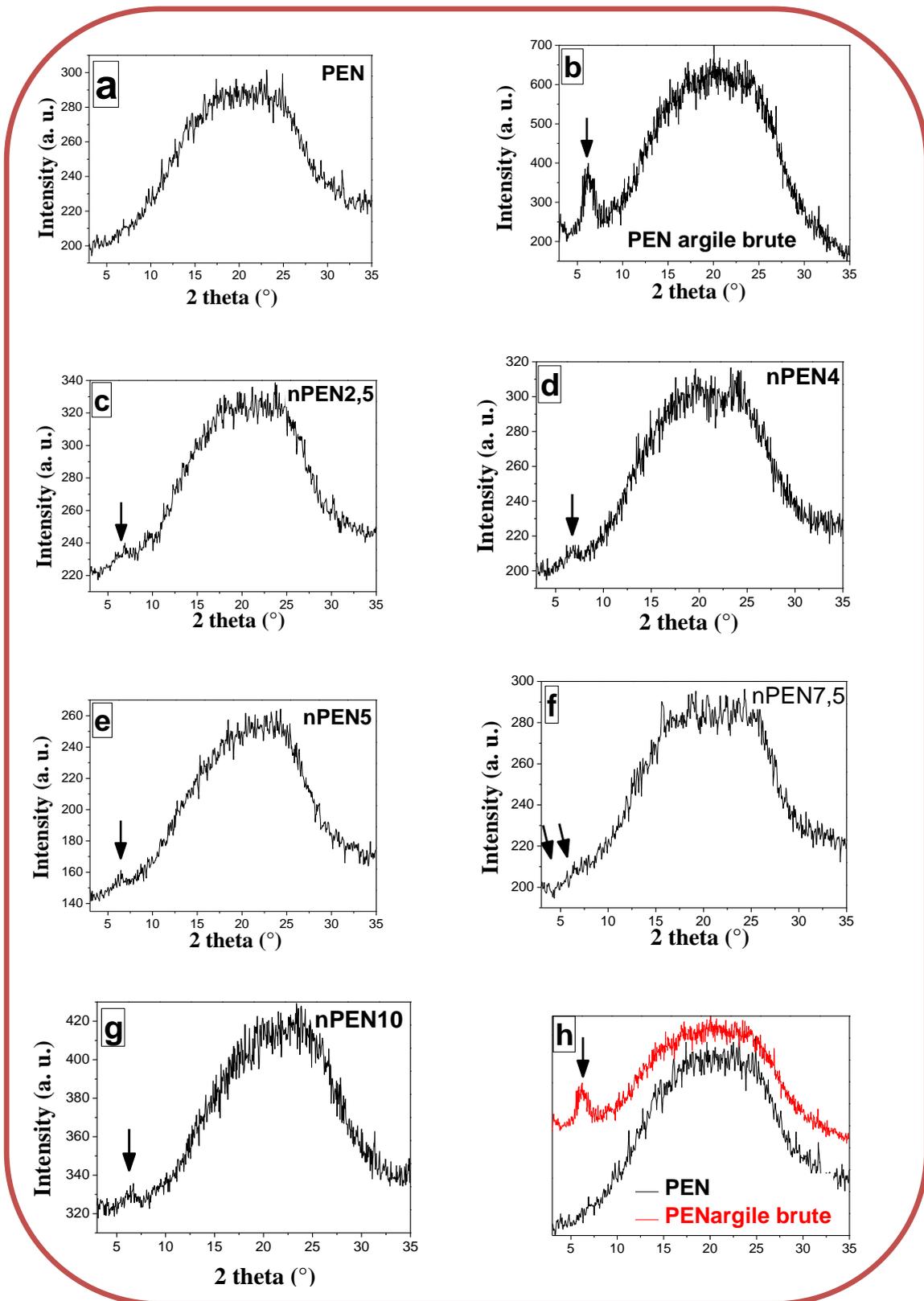


Figure 17: Spectres de diffraction des rayons X du PEN (a), PENargile brute (b) et des différentes compositions de nPEN (c),(d),(e),(f),(g)

IV.2.4.3 Les mélanges PET/PEN

Sur les figure 16(d) et 17(f) représentant les diffractogrammes WAXS des nPET4 et nPEN7.5, il a été observé que le pic caractéristique de l'argile a disparu (système exfolié). C'est à la lumière de ces résultats, que nous avons choisi les compositions nanocomposites utilisées ultérieurement (nPET4 et nPEN7.5) dans la préparation des mélanges n(PET/PEN).

Les deux dernières compositions nanocomposites ont été mélangées, selon des proportions choisies, dans un plastographe, sous les conditions de travail précédemment indiqué. Ces mêmes conditions de travail ont été appliquées pour préparer les mélanges vierges PET/PEN. Les diffractogrammes des deux types de mélanges, représentés sur les figures 18 (a) et (b), ont clairement indiqué que tous les mélanges sont amorphes.

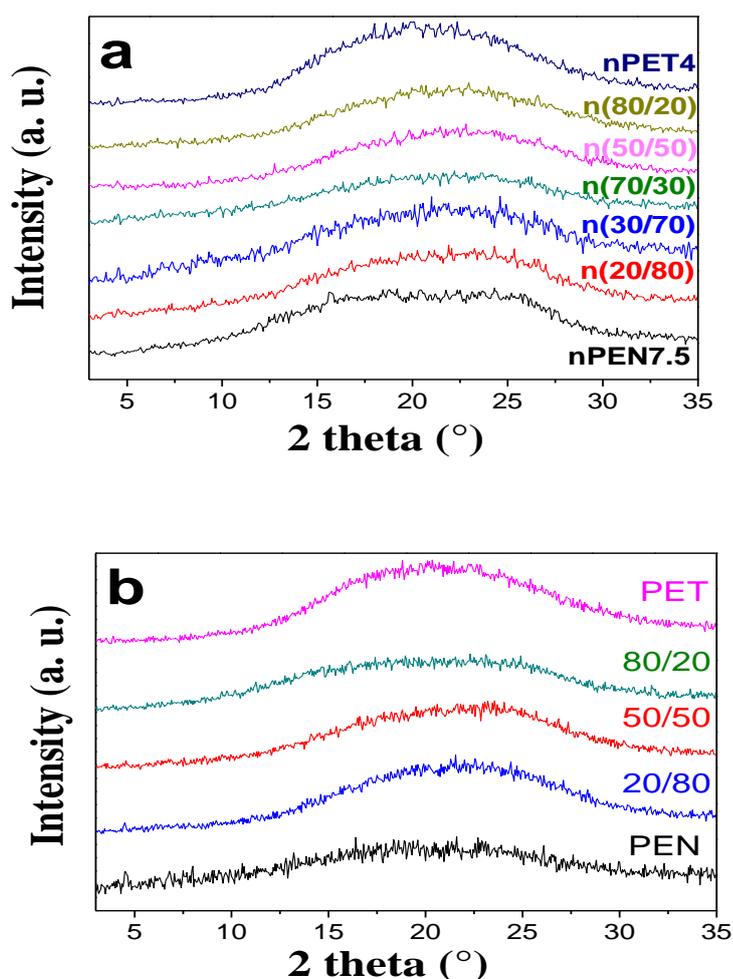


Figure 18 : Diffractogrammes des différents mélanges:
(a) n(PET/PEN) et (b) PET/PEN

IV.3 Analyse thermique

IV.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Concernant le PET, les courbes DSC représentant respectivement les thermogrammes de chauffage et de refroidissement du PET vierge et des différents nanocomposites (nPET2.5, nPET4, nPET5, nPET7.5, nPET10). Sont représentées sur les figures 19 et 20.

A partir des thermogrammes de chauffages (figure 19), on peut dire que toutes les formulations considérées étaient initialement amorphes. A fur et à mesure que le processus de chauffage évolu, les échantillons cristallisent (processus de cristallisation à basse température) puis passent à l'état fondu. Dans ce palier, la cristallisation a été induite à environ $T_c=124^{\circ}\text{C}$ pour la plupart des compositions nanocomposites nPET contrairement au PET vierge qui présente une cristallisation complète à $T_c=147^{\circ}\text{C}$ (qui compte un retard d'environ 20°C). Ceci nous permet de dire que la méthode de dispersion des nanocharges de l'argile que nous avons effectué a permis aux nanoparticules d'agir comme des agents de nucléation de la cristallisation.

La composition nPET4 a fait une exception dans le gain de la température de cristallisation induite, estimé à 10°C par rapport au autres nanocomposites et de 30°C par rapport au PET vierge. Cette exception peut être expliquée par l'exfoliation totale du nanocomposite nPET4 et cette interprétation est en accord avec les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). Ceci peut être traduit par la présence, non seulement, d'agent de nucléation mais aussi des feuillets qui ont servi de substrats de cristallisation. Concernant l'étape de fusion, on a obtenu presque des températures de fusion identiques d'environ 247°C , y compris celle du PET vierge.

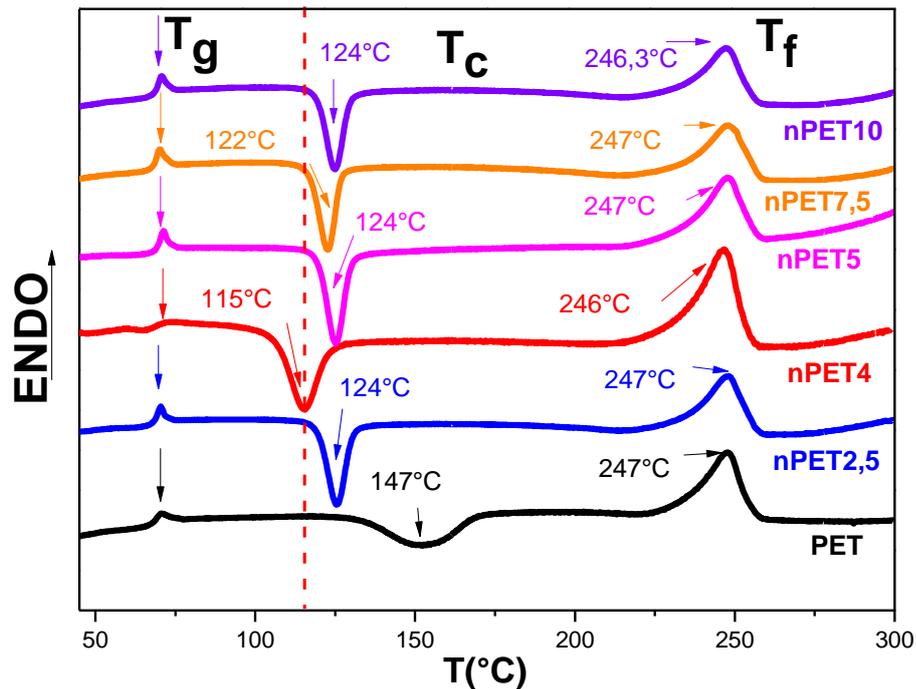


Figure 19: Thermogrammes DSC (chauffage) du PET et des PET nanocomposites

En ce qui concerne l'étape de refroidissement, presque toutes les compositions nanocomposites du PET ont présenté des températures de cristallisation (T_c) d'environ 200 °C. L'exception concerne, cette fois ci, la composition nPET10, ceci est peut être dû à l'exfoliation au moment ou tout le reste est sous forme de « stack » non exfolié. Ces dernières jouent le rôle d'agent de nucléation de cristallisation à température élevée. On peut dire, dans ce cas, que le rôle des nanofeuillets et les « stack » est complémentaire, puisque les autres compositions nanocomposites ont des températures de cristallisation supérieures d'environ 15°C, à celle du PET vierge $T_c=183^\circ\text{C}$ (figure 20).

La variation de la température de cristallisation (T_c) en fonction de la teneur en MMT sur la (figure 21) a montré que la température (T_c) est maximale pendant le refroidissement, et elle est minimale pendant le chauffage et ceci pour les compositions nanocomposites les plus exfoliées.

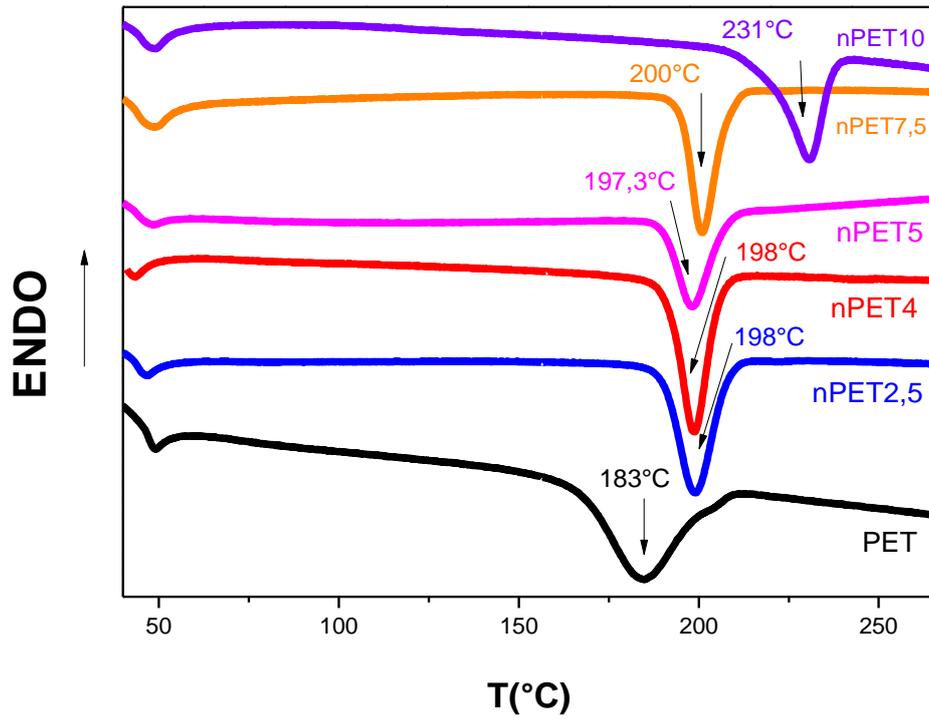


Figure 20: Thermogrammes DSC (refroidissement) du PET et des PET nanocomposites

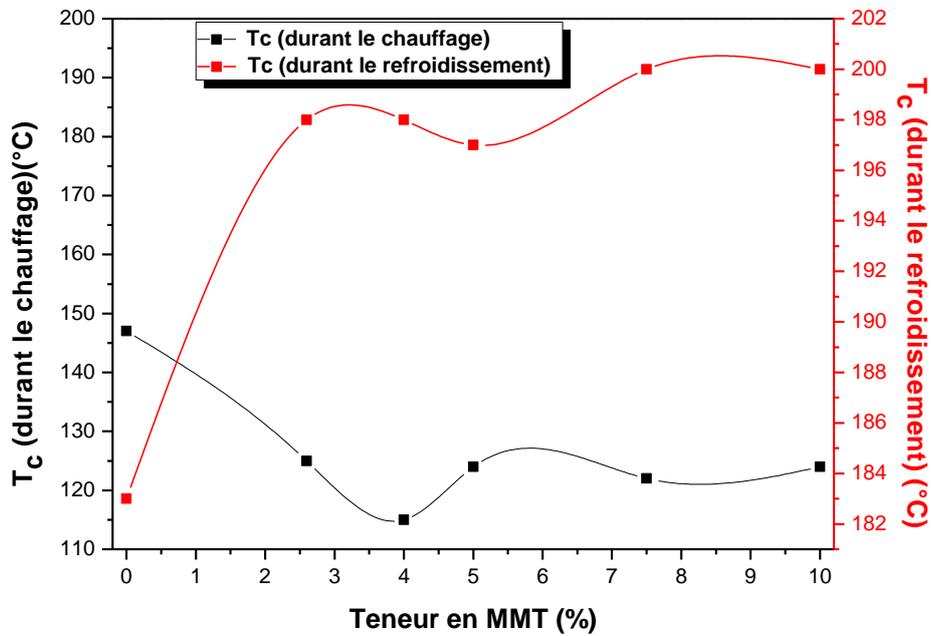


Figure 21: Variation de la température de cristallisation du PET en fonction de la teneur en MMT

A partir des thermogrammes DSC, on a pu tirer des données thermiques, autres que les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c), et qui sont illustrés dans le Tableau 3.

Tableau 3: Données thermiques issues des thermogrammes DSC du PET et des différents nanocomposites nPET

Chauffage						Refroidissement	
Echantillon	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PET	147	-32.8	247	41.8	66	183	-42.8
nPET2.5	125	-28.0	247	42.3	66	198	-46.8
nPET4	115	-23.9	246	40.6	68	198	-46.6
nPET5	124	-27.4	247	41.7	67	197	-53.1
nPET7.5	122	-29.1	247	42.4	66	200	-47.1
nPET10	124	-26.2	246	41.2	67	200	-47.0

Dans le cas du PEN, on assiste au même phénomène que celui du PET, seulement dans ce cas la cristallisation a été induite à environ $T_c=180^\circ\text{C}$, pour la plupart des compositions nPEN contrairement au PEN vierge qui a présenté une cristallisation complète à $T_c=193^\circ\text{C}$ (différence d'environ 13°C). L'exception, cette fois ci, a été remarquée pour la composition nPEN7.5, ou le gain de température de cristallisation induite est estimé à 7°C par rapport au autres nanocomposites et de 20°C par rapport au PEN vierge. Cette exception peut être expliquée par l'exfoliation totale du nanocomposite nPEN7.5 et cette interprétation est en accord avec les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) (la confirmation concerne les deux matériaux le PET et le PEN). Concernant l'étape de fusion, on a obtenu presque des températures de fusion identiques ($T_f \approx 268^\circ\text{C}$), y compris celle du PEN vierge (figure22).

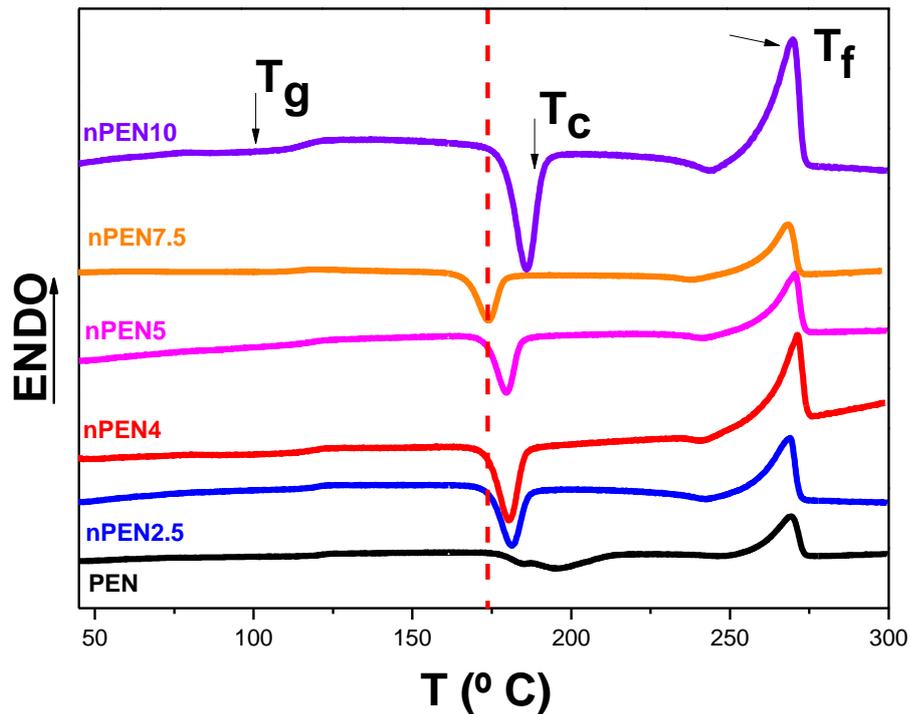


Figure 22 : Thermogrammes DSC (chauffage) du PEN et des PEN nanocomposites

En ce qui concerne l'étape de refroidissement, presque toutes les compositions PEN nanocomposites ont présenté des températures de cristallisation (T_c) d'environ 230°C. L'exception concerne, la composition nPET2.5, ceci est peut être dû au fait que cette composition présente un taux de charge faible par rapport aux autre compositions nanocomposites, donc moins d'agent de nucléation de cristallisation. Dans ce cas, la température de cristallisation est presque égale à celle du PEN vierge $T_c=220^\circ\text{C}$ (figure 23).

La variation de la température de cristallisation (T_c) en fonction de la teneur en MMT (figure 24) a montré que la température (T_c) est maximale pendant le refroidissement, et elle est minimale pendant le chauffage et ceci pour les compositions nanocomposites les plus exfoliées.

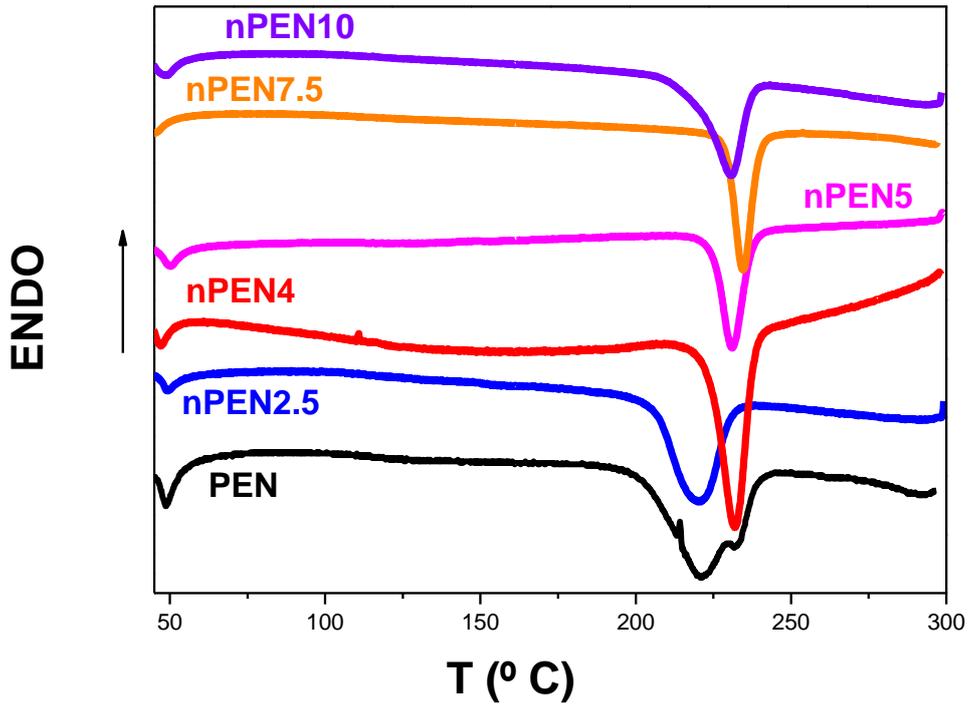


Figure 23 : Thermogrammes DSC (refroidissement) du PEN et des PEN nanocomposites

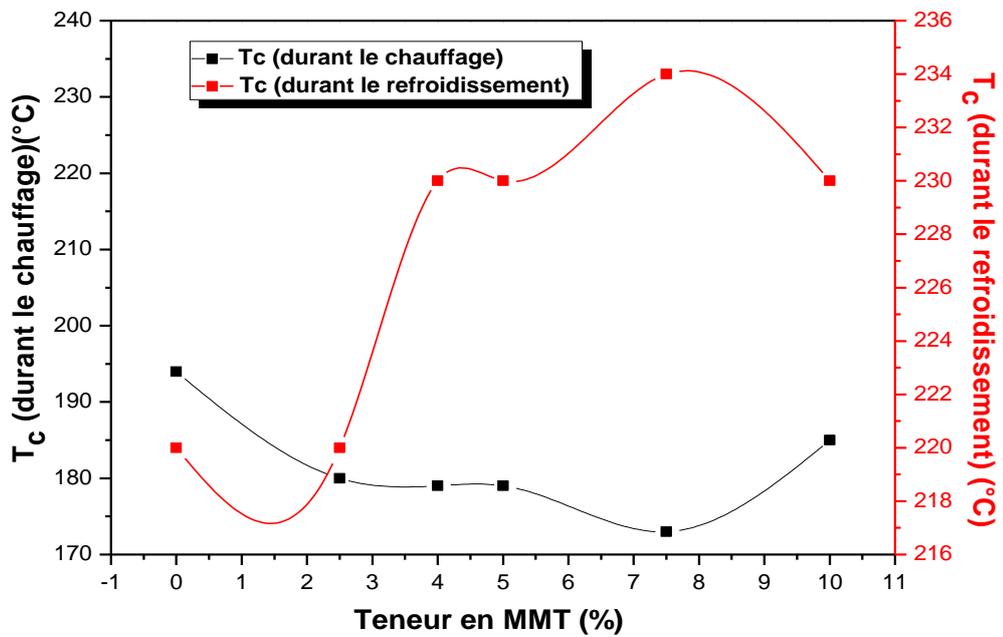


Figure 24: Variation de la température de cristallisation du PEN en fonction de la teneur en MMT

A partir des thermogrammes DSC, on a pu tirer des données thermiques autres que les températures de fusion (T_m) et de cristallisation (T_c) et qui sont illustrés dans le Tableau 4.

Tableau 4: Données thermiques issues des thermogrammes DSC du PEN et des différents nanocomposites nPEN

Echantillon	Chauffage					Refroidissement	
	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PEN	194	-39.1	268	44.5	120	220	-38.9
nPEN2.5	180	-33.4	268	45.0	120	220	-36.3
nPEN4	179	-40.4	269	47.2	116	230	-41.1
nPEN5	179	-35.9	270	47.7	118.0	230	-40.9
nPEN7.5	173	-36.7	268	47.0	114	234	-41.4
nPEN10	185	-36.8	267	46.7	115	230	-36.7

Concernant les mélanges PET/PEN vierges et les mélanges nanocomposites n(PET/PEN), toutes les compositions des mélanges purs, ainsi que toutes les compositions des mélanges nanocomposites (figure 25 et 26), ont présenté une seule température de transition vitreuse (T_g), une seule température de cristallisation (T_c) et une seule température de fusion (T_f). C'est une indication claire de la bonne compatibilité entre les composants du mélange.

D'une autre part, ces mêmes températures de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f), ont été influencées par la composition des mélanges. Les valeurs de T_g sont intermédiaires par rapport aux composants purs.

En comparant les thermogrammes de chauffage (heating) des mélanges purs avec ceux des mélanges nanocomposites, on peut constater que pour la même composition les valeurs de (T_g) et (T_c) ont été faibles et celles de (T_f) ont été plus élevés pour les mélanges nanocomposites par rapport à ceux des mélanges purs. En plus, l'intervalle

entre (T_f) et (T_c) dépend de la composition, et en étant plus large pour une teneur élevée en PET, ceci peut être un avantage sur le industriel.

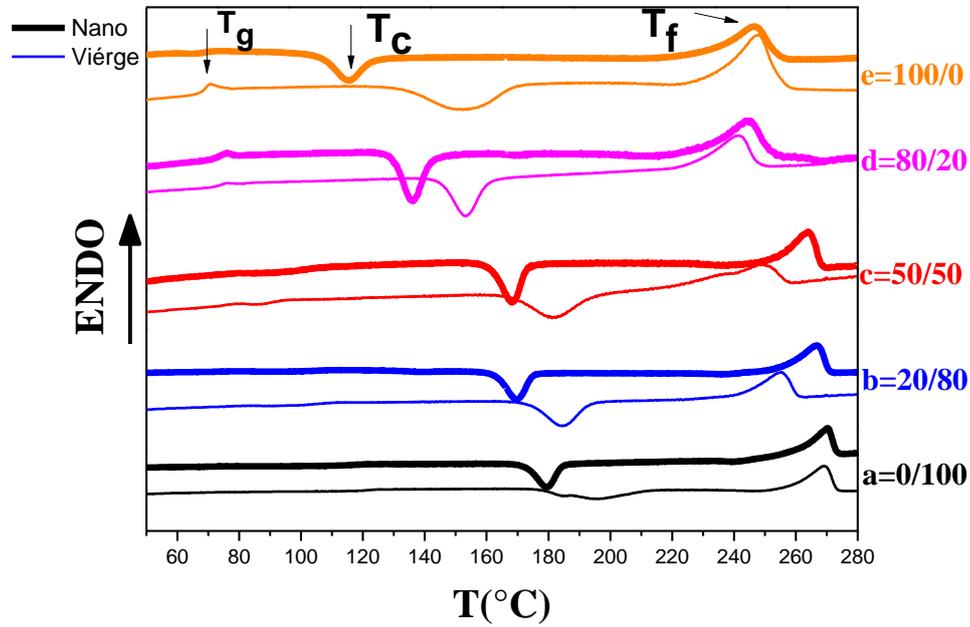


Figure 25: Thermogrammes DSC (chauffage) des melanges PET/PEN vierges et nanocomposites n(PET/PEN)

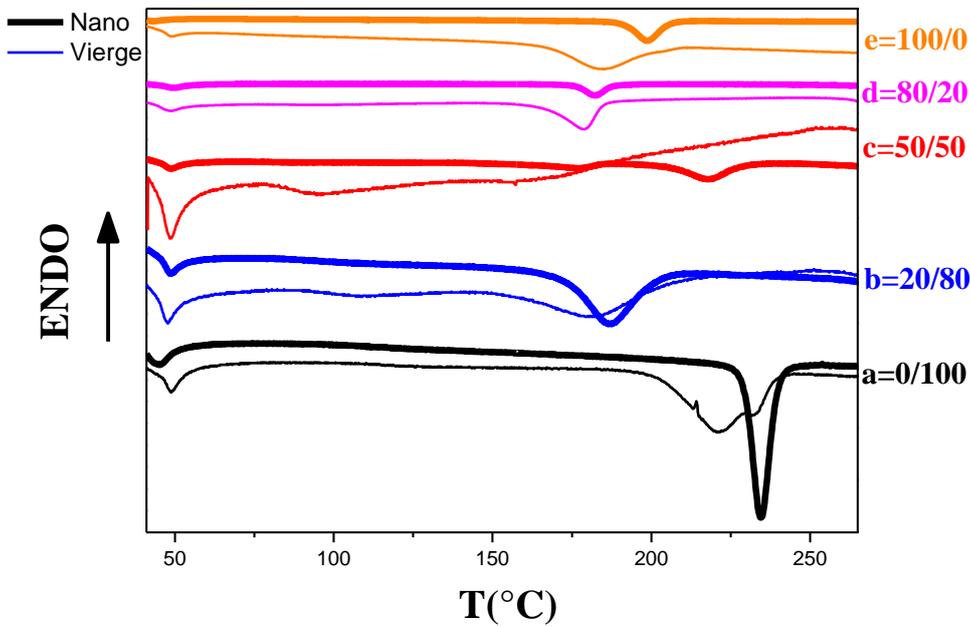


Figure 26 : Thermogrammes DSC (refroidissement) des melanges PET/PEN vierges et nanocomposites n(PET/PEN)

La variation de la température de cristallisation (T_c) en fonction de la teneur en PEN (figure 27) a montré clairement que la température (T_c) est minimale pendant le chauffage et ceci pour les mélanges équimolaires. Pour les mélanges nanocomposites, cette variation a présenté une température (T_c) minimale pour une teneur en PEN de 20% et une température (T_c) maximale pour une teneur de 80% et ceci pendant le refroidissement (figure 28). Par contre la variation de la température de cristallisation (T_c) a pris une allure presque linéaire, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la teneur en PEN pendant le chauffage.

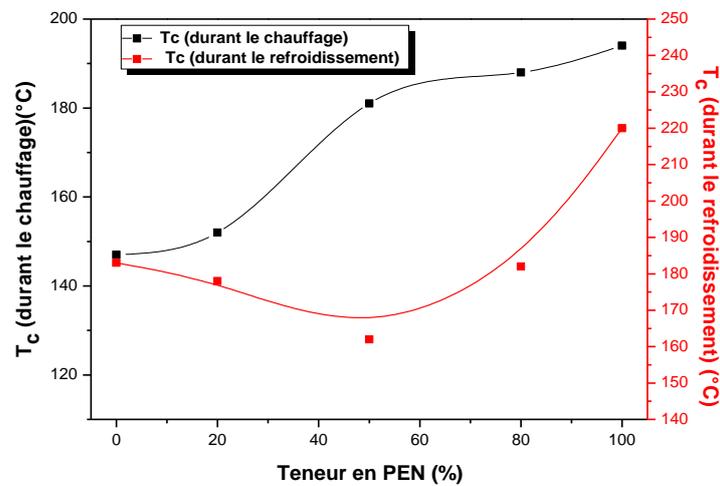


Figure 27: Variation de la température de cristallisation du mélange PET/PEN en fonction de la teneur en PEN

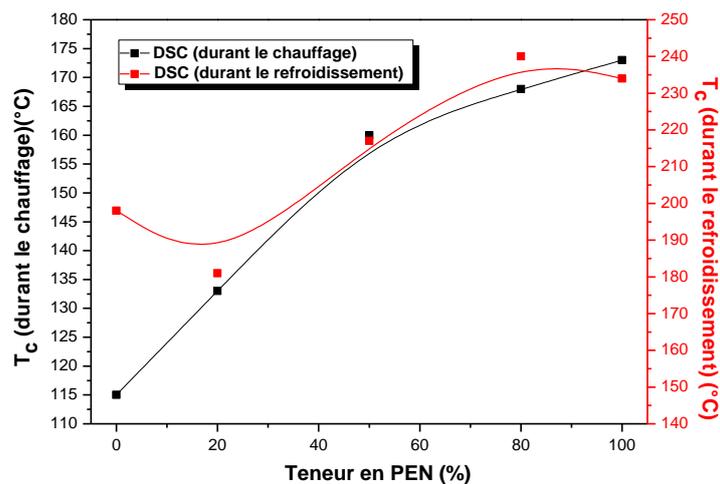


Figure 28: Variation de la température de cristallisation du mélange n(PET/PEN) en fonction de la teneur en PEN

Toutes les données thermiques tirées à partir des thermogrammes DSC, sont illustrés dans les Tableaux 5 et 6.

Tableau 5: Données thermiques issues des thermogrammes DSC des mélanges PET/PEN

Chauffage						Refroidissement	
Echantillon	T _C (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PET/PEN 20/80	188	-30.6	258	36.9	105	182	-33.6
PET/PEN 50/50	181	-25.6	252	29.5	90	162	-25.4
PET/PEN 80/20	152	-28.6	239	32.8	74	178	-34.6

Tableau 6: Données thermiques issues des thermogrammes DSC des mélanges nanocomposites n(PET/PEN)

Chauffage						Refroidissement	
Echantillon	T _C (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
n(PET/PEN) 20/80	168	-30.8	266	34.3	101	240	-29.6
n(PET/PEN) 50/50	160	-29.4	261	35.0	88	217	-30.1
n(PET/PEN) 80/20	133	-26.0	245	35.7	70	181	-31.6

Kim et Lee [9] ont caractérisé les propriétés thermiques des nanofibres des polymères PET, PEN et PET/PEN mélanges obtenus à partir de l'état fondu. Ils ont constaté que l'électrofilage (electrospinning) des polymères a entraîné une augmentation de la cristallinité et une diminution de T_g et T_c du PET et du PEN. Les températures de fusion (T_f) du PET et du PEN ont été presque les mêmes avant et après l'électrofilage (electrospinning).

Le changement dans les propriétés thermiques des polyesters vierges électrofilés est attribué à une diminution du poids moléculaire (après l'électrofilage) par dégradations thermique et mécanique. Cependant, le changement de ceux des mélanges PET/PEN a été attribuée à des réactions d'échange de PET et de PEN dans les mélanges fondus [10, 11].

La figure 29 illustre la variation de (T_g) en fonction de la teneur en PET pour les mélanges vierges et nanocomposites. La diminution linéaire de T_g obéit pratiquement à la loi d'additivité.

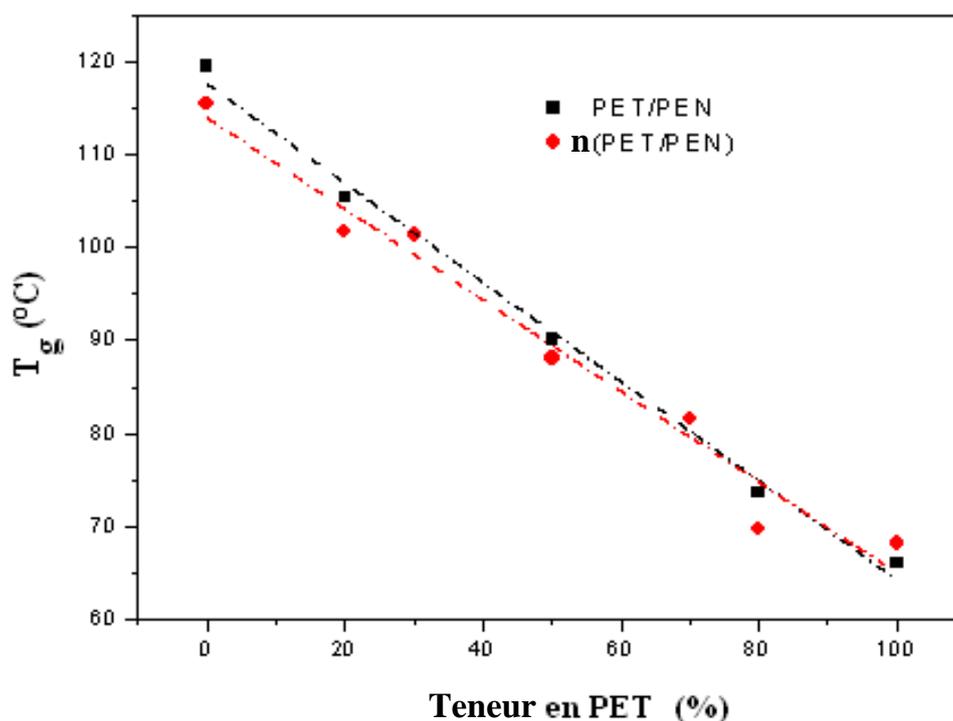


Figure 29: Variation de la température de transition T_g en fonction de la teneur de PET dans les mélanges purs PET/PEN et nanocomposites n(PET/PEN).

En revanche, les mélanges des nanocomposites ont présenté une légère diminution de Tg (de 2 à 4 degrés) par rapport aux mélanges vierges. A partir de cette petite déviation de (Tg), il peut être déduit que l'effet des nanocouches est marginal, en comparaison avec l'effet des paramètres expérimentaux. La mesure de la Tg est l'une des paramètres les plus faciles pour la détermination de la miscibilité dans les mélanges polymériques. Une valeur unique de (Tg) pour deux polymères individuels apparaît pour des mélanges miscibles, tandis que deux valeurs de Tg sont observées pour les mélanges non miscibles.

La valeur de Tg est souvent exprimée par l'équation bien connue de Fox:

$$\frac{1}{T} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \dots\dots\dots 3$$

Où :

W_1 et W_2 sont les fractions en poids des composants 1 et 2 avec des valeurs Tg_1 et Tg_2 , respectivement.

Cette équation est également utilisée pour prédire la valeur de Tg des copolymères. Pour certains mélanges de polymères miscibles, à fortes interactions avec des forces intermoléculaires et intramoléculaires spécifiques, il a été rapporté que la dépendance compositionnelle de la Tg montre une valeur maximale, présentant un écart positif par rapport à la linéarité avec la composition du mélange. Ce comportement inhabituel a été attribué à des interactions significatives de la liaison hydrogène entre deux polymères. La (Tg) de ces mélanges polymériques est d'un intérêt particulier du point de vue pratique [12].

En voulons assurer la compatibilité, les changements de Tg représentent une mesure du succès de cette opération. Les conditions de travail peuvent être optimisées par les agents réactifs et les nanocouches, on effectuant un greffage organique sur les nanocouches inorganiques, changeant ainsi les valeurs de Tg [13,14].

IV.3.2 Analyse thermogravimétrie (ATG)

Les échantillons des deux polymères vierges (PET et PEN) ainsi que ceux des nanocomposites et des différents mélanges vierges ou nanocomposites ont été soumis à une montée en température de 20°C/min sous atmosphère d'azote (N₂) avec un balayage de température allant de 30°C à 700 °C. Les thermogrammes obtenus ont donné les résultats suivants :

IV.3.2.1 Effet de la montmorillonite sur la stabilité thermique du PET

La figure 30 représente les thermogrammes ATG du PET vierge et des différents nanocomposites nPET (nPET2.5, nPET4, nPET5, nPET7.5 et nPET10). Les différents nanocomposites considérés n'ont pas montré une différence remarquable dans la stabilité thermique par rapport au PET vierge.

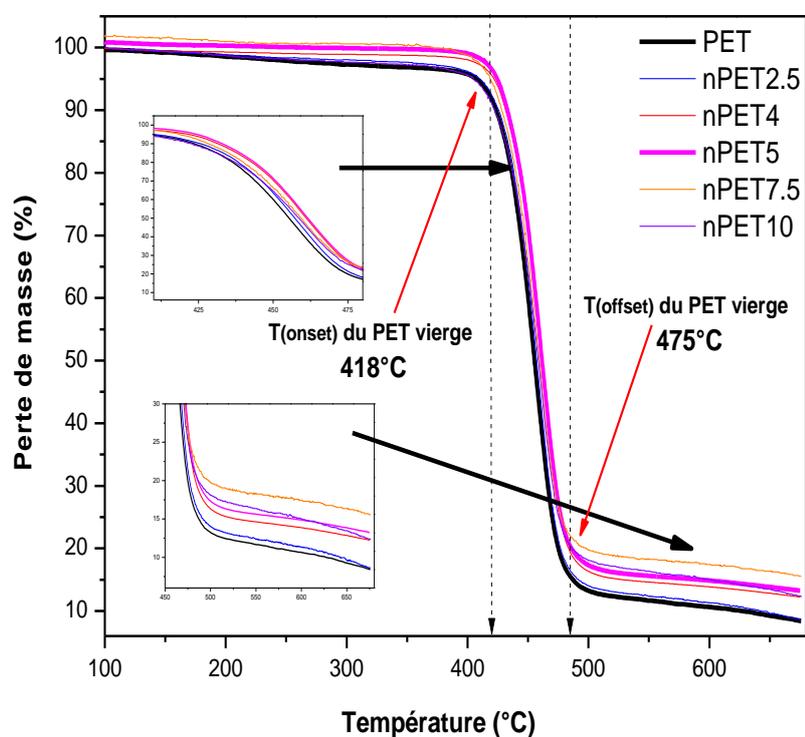


Figure 30: Thermogrammes ATG du PET et des différents nanocomposites nPET

Ces résultats sont en accord avec ceux de **C.Marius et al. [15]**, qui ont étudié la stabilité thermique du nanocomposite PET/argile préparé par extrusion en utilisant une montmorillonite modifiée. Pour améliorer la stabilité thermique du matériau composite, les auteurs, ont utilisé des agents tensioactifs stables thermiquement. Dans notre cas la variation de la température du début de dégradation $T(\text{onset})$ n'a pas dépassé les 5°C par rapport au PET vierge. Pour étudier la stabilité thermique des nanocomposites élaborés, nous avons affronté, dans chaque cas, le thermogramme du PET vierge avec le thermogramme du nanocomposite correspondant et ceci pour palier à l'inconvénient de l'encombrement des courbes superposées (figure 29).

L'étude est basée sur les températures du début et de la fin de dégradation du PET vierge nommées, dans la suite du manuscrit respectivement, $T(\text{onset})$ et $T(\text{offset})$.

A partir des ces température, nous avons déterminé, à chaque fois, les pertes de masse à $T(\text{onset})$ et à $T(\text{offset})$ du PET vierge. **C.Marius et al. [15]**, ont suivi le même raisonnement mais, dans leur cas, ils ont fait le contraire, c'est-à-dire qu'ils ont déterminé les $T(\text{onset})$ à des pertes de masse fixes. Les valeurs des différentes pertes de masse sont rassemblées dans le tableau 7.

Tableau 7 : La perte de masse à $T(\text{onset})$ et $T(\text{offset})$ du PET et des nPET

Echantillon	Perte de masse à $T(\text{onset})$ (418°C) (%)	Perte de masse à $T(\text{offset})$ (475°C) (%)
PET	8	82
nPET2.5	7	80
nPET4	4	75
nPET5	4	76
nPET7.5	6	75
nPET10	8	74

Il est à noter que les températures $T(\text{onset})$ et $T(\text{offset})$ et les différentes pertes de masse ont été déterminées à partir des thermogrammes du PET vierge et des nPET (figures 31).

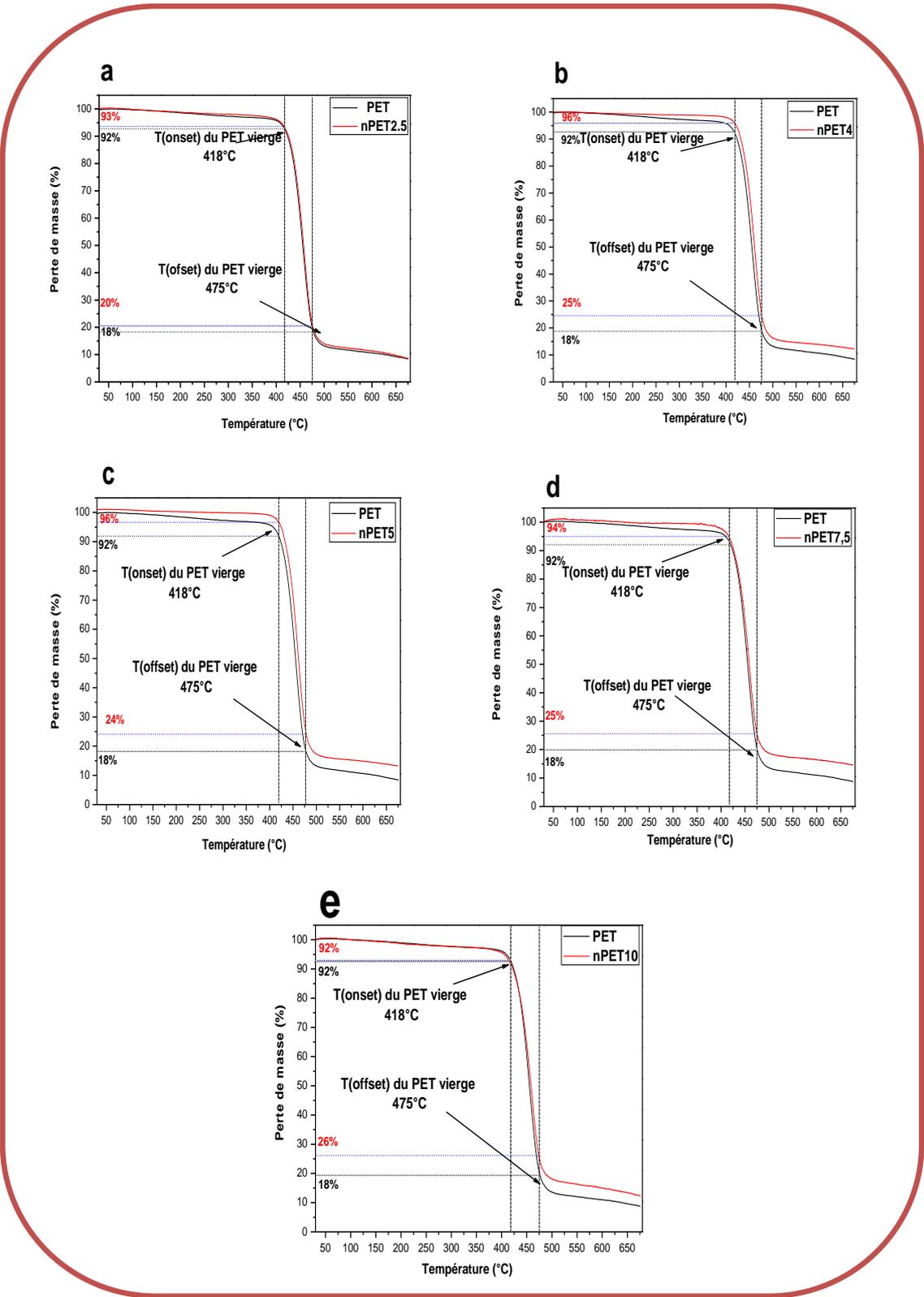


Figure 31: Thermogrammes ATG du PET comparés aux thermogrammes des nanocomposites: (a) nPET2.5, (b) nPET4, (c) nPET5, (d) nPET7.5, (e) nPET10

Les résultats obtenus ont donné un minimum de perte de masse pour les nanocomposites nPET4 et nPET5, que ce soit pour T(onset) ou T(offset).

Cette amélioration, surtout pour le nanocomposite nPET4, signifie une présence d'un système d'exfoliation totale, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX et DSC.

La figure 32 qui représente la variation des pertes de masse en fonction de la teneur en MMT, a montré un minimum de perte de masse au alentour des compositions nanocomposites nPET4 c'est-à-dire à des teneurs de 4% en poids de la MMT.

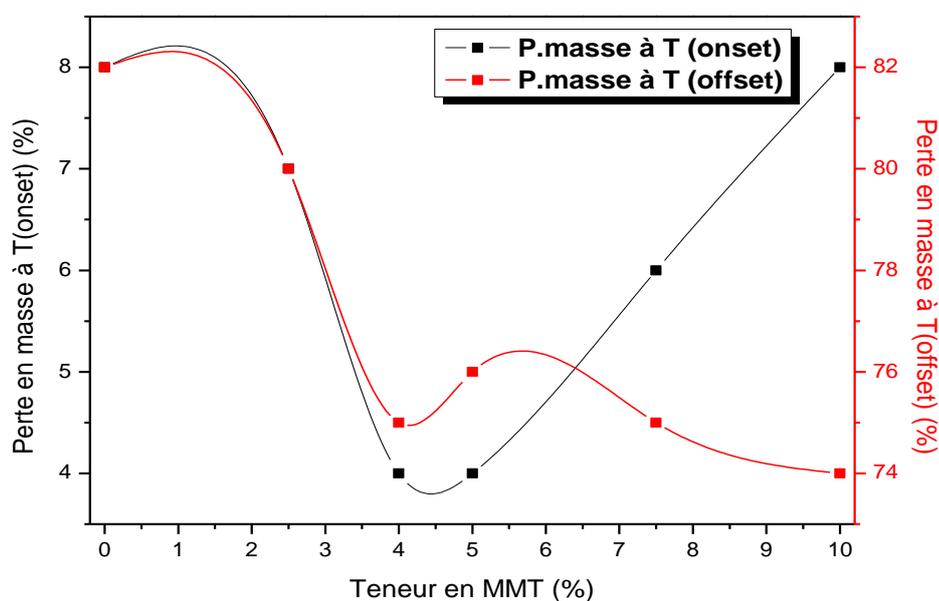


Figure 32: Variation des pertes en masse du PET en fonction de la teneur en MMT à T(onset) et T(offset)

IV.3.2.2 Effet de la montmorillonite sur la stabilité thermique du PEN

La figure 33 représente les thermogrammes ATG du PEN vierge et des différents nanocomposites nPEN (nPEN2.5, nPEN4, nPEN5, nPEN7.5 et nPEN10).

Les différents nanocomposites considérés n'ont pas montré une différence remarquable dans la stabilité thermique par rapport au PEN vierge.

Pour étudier l'effet de la montmorillonite sur la stabilité thermique du PEN, on a suivi la même stratégie que celle adaptée pour le PET. La différence c'est que pour le cas du PEN, l'amélioration dans la stabilité thermique, a été remarquable vers des teneurs plus élevées en l'occurrence le nPEN7.5. Les résultats obtenus ont donné un minimum de perte de masse pour le nanocomposite nPEN7.5, que ce soit pour T(onset) ou T(offset). Cette amélioration, signifie une présence d'un système d'exfoliation totale, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX et DSC.

La figure 34 qui représente la variation de la perte de masse en fonction de la teneur en MMT, a montré un minimum de perte de masse au alentour de la composition nanocomposite nPEN7.5 c'est-à-dire à une teneur de 7.5% en poids de la MMT.

Les valeurs des différentes pertes de masse sont rassemblées dans le tableau 8.

Tableau 8 : La perte de masse à T(onset) et T(offset) du PEN et des nPEN

Echantillon	Perte de masse à T(onset) (434°C) (%)	Perte de masse à T(offset) (481°C) (%)
PEN	7	60
nPEN2.5	7	57
nPEN4	6	57
nPEN5	6	58
nPEN7.5	5	55
nPEN10	7	57

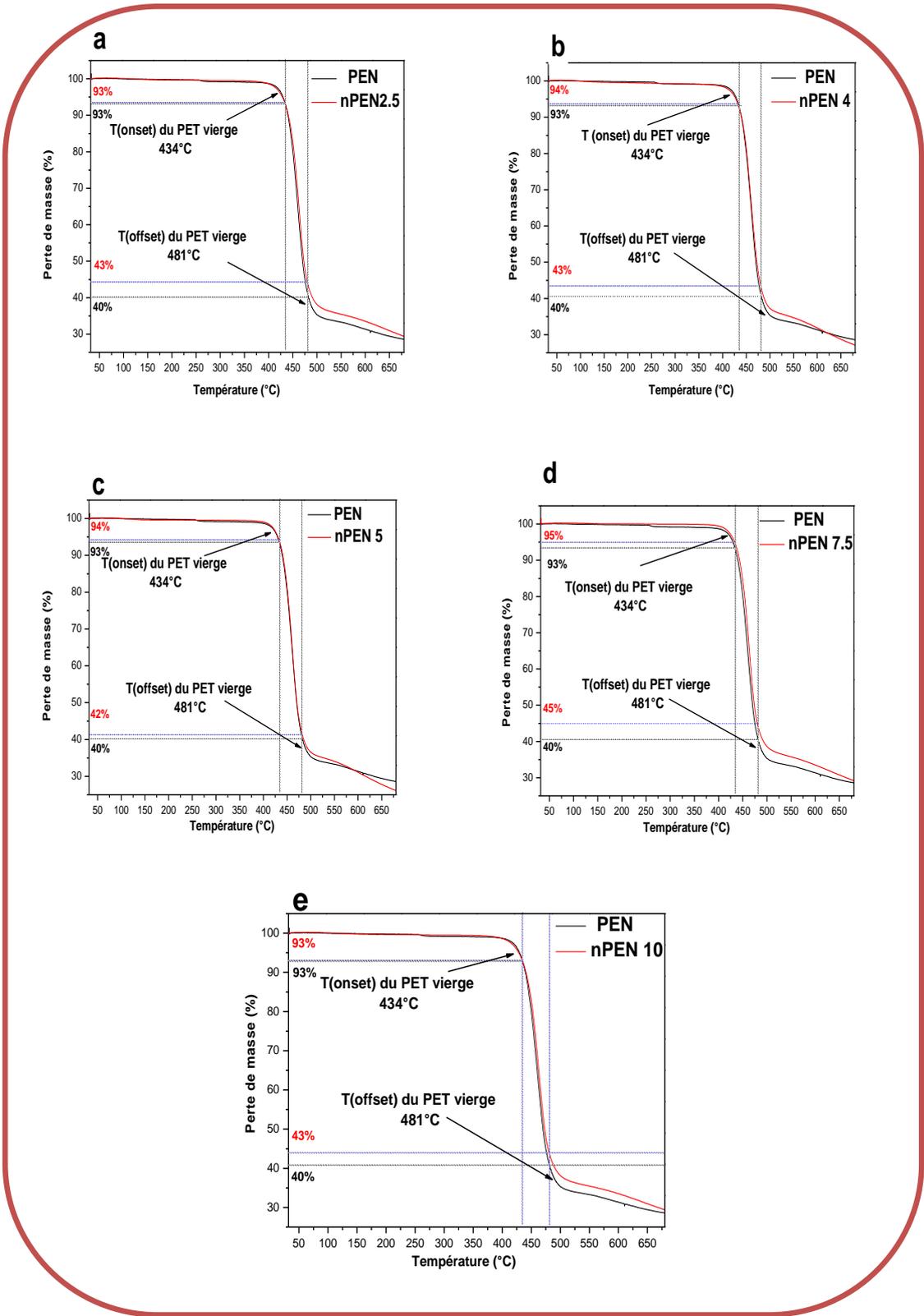


Figure 33: Thermogrammes ATG du PEN comparés aux thermogrammes des nanocomposites:

(a) nPEN2.5, (b) nPEN4, (c) nPEN5, (d) nPEN7.5, (e) nPEN10

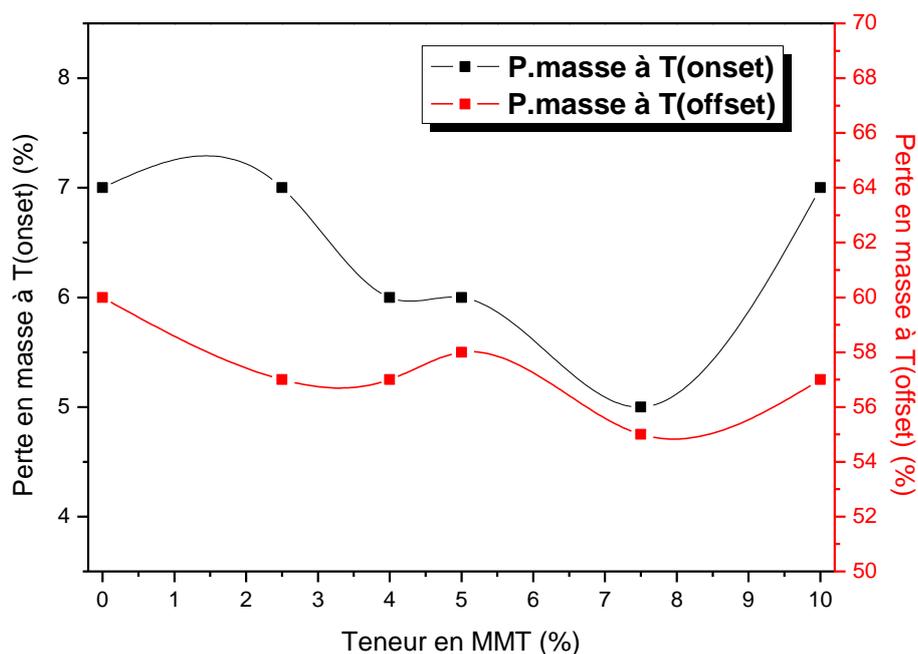


Figure 34 : Variation de la perte en masse du PEN en fonction de la teneur en MMT à T(onset) et T(offset)

IV.3.2.3 Effet de la montmorillonite sur la stabilité thermique des mélanges PET/PEN

Concernant les mélanges PET/PEN, l'effet de l'incorporation de la montmorillonite est significatif contrairement aux deux polymères PET et PEN séparés. Les données thermiques rassemblées dans le tableau 9 ont indiqué une différence de température T(onset) de 18°C pour la composition 80/20 et de 11°C pour la composition 20/80, par contre la composition 50/50 a présenté une différence de 6°C, qui est faible par rapport aux deux autres compositions, mais elle reste supérieure par rapport à celle des deux polymères séparés. Cette différence dans la variation de la température T(onset), est cette fois ci, remarquable sur les thermogrammes (figure 35).

Tableau 9: La perte de masse, T(onset) et T(offset) du PET/PEN et des nPET/PEN

PET/PEN	20/80	n(20/80)	50/50	n(50/50)	80/20	n(80/20)
T(onset) (°C)	420	431	419	425	414	432
Perte de masse à T(onset) (%)	13	9	5	4	14	11
T(offset) (°C)	477	482	484	486	476	482
Perte de masse à T(offset) (%)	72	66	71	67	79	72

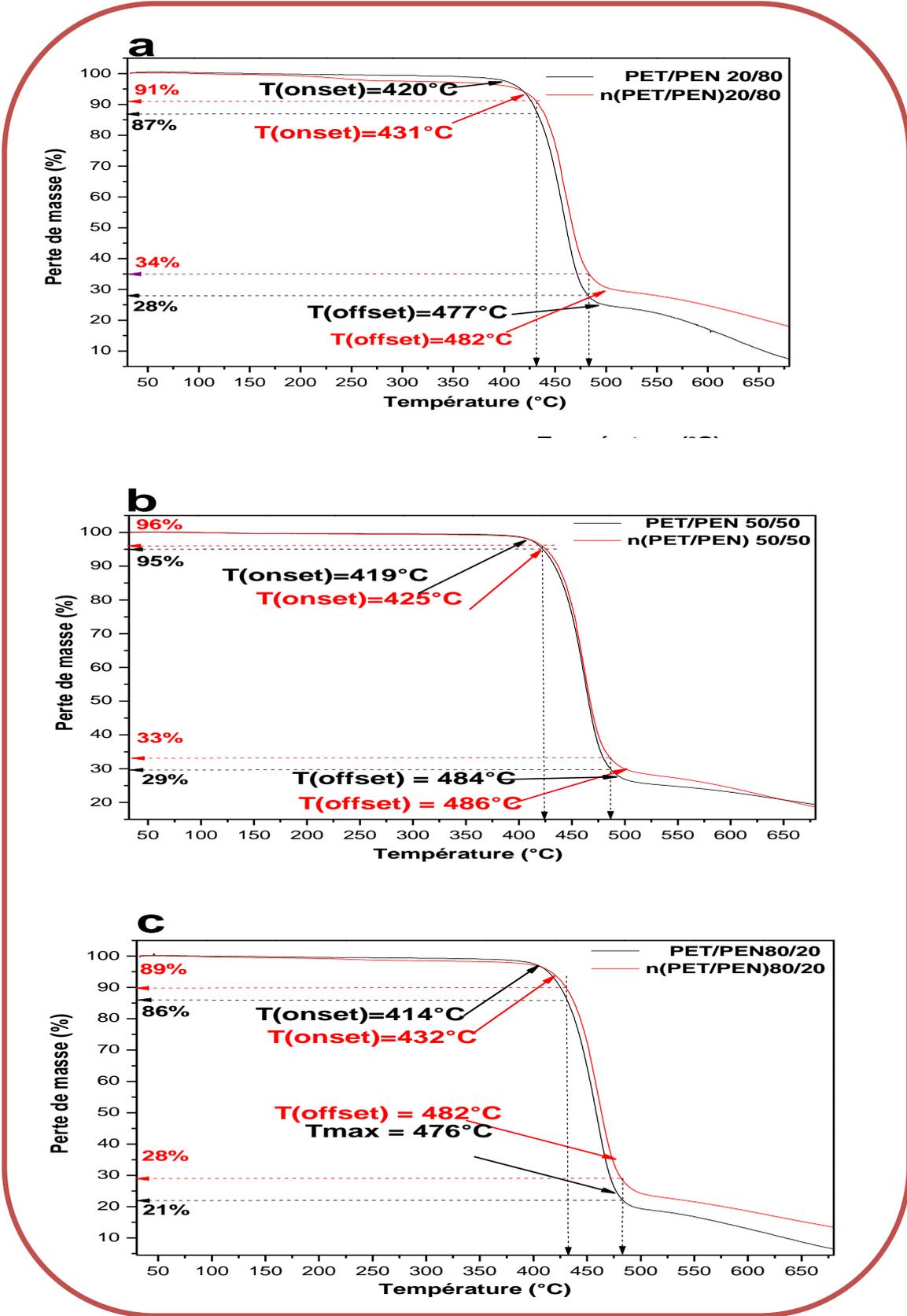


Figure 35: Thermogrammes ATG des mélanges PET/PEN comparés aux thermogrammes des mélanges nanocomposites n(PET/PEN: (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20

IV.3.2.2 Effet de la montmorillonite et du PEN sur la stabilité thermique du PET

Parmi les objectifs de notre travail est l'amélioration des propriétés thermiques du PET. Précédemment nous avons étudié l'effet de l'incorporation de la montmorillonite sur la stabilité thermique des mélanges PET/PEN en affrontant les thermogrammes des mélanges PET/PEN contre ceux des mélanges nanocomposites n(PET/PEN). On peut, évidemment, étudier l'effet de l'incorporation du PEN et de la montmorillonite en même temps de la même manière.

La figure 36 qui représente les thermogrammes ATG du PET affrontés aux thermogrammes des mélanges nanocomposites n(PET/PEN), a montré une augmentation de la température $T(\text{onset})$ de 14, 7 et 13 °C dans les nanocomposites après incorporation, respectivement de 20, 50 et 80% en poids de PEN, il est à signaler que la perte de masse à $T(\text{onset})$ est minimale pour la composition 50/50. Concernant la température maximale de dégradation c'est la composition 50/50 qui l'emporte avec une variation de 13°C et un minimum de perte de masse minimale évaluée à 3%. Les différents résultats thermiques sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10: La perte de masse, $T(\text{onset})$ et $T(\text{max})$ du PET et des nPET/PEN

Echantillon	$T(\text{onset})$ (°C)	$T(\text{offset})$ (°C)	Perte de masse à $T(\text{onset})$ (%)	Perte de masse à $T(\text{offset})$ (%)
PET	418	475	8	82
nPET/PEN 80/20	432	482	5	67
nPET/PEN 50/50	425	486	3	60
nPET/PEN 20/80	431	482	6	60

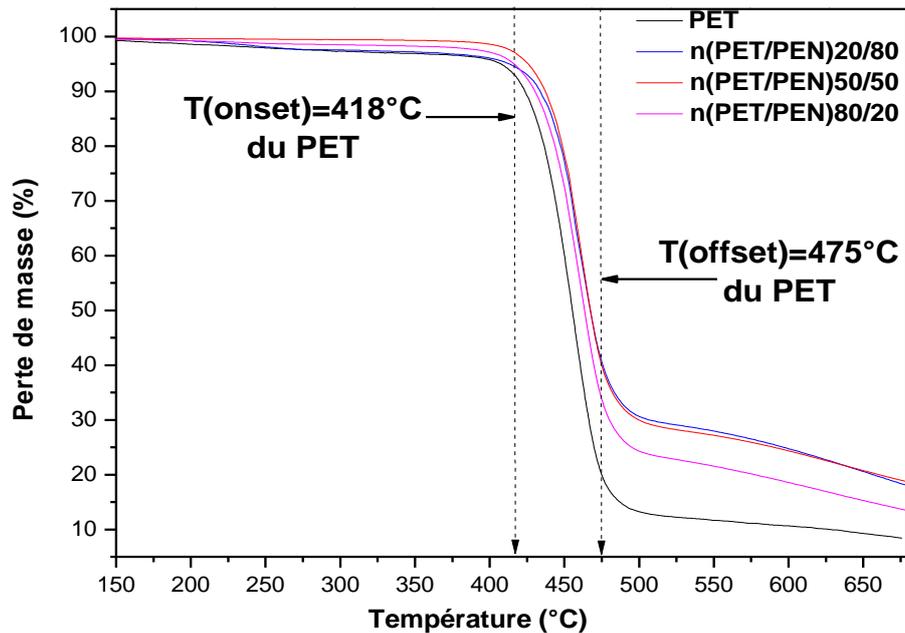


Figure 36: Thermogrammes ATG du PET comparés aux thermogrammes des mélanges nanocomposites n(PET/PEN): 20/80, 50/50, 80/20

IV.3.3 Analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA)

IV.3.3.1 Propriétés viscoélastiques :

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

Des tendances similaires à celles des propriétés de traction peuvent être observées dans les propriétés thermomécaniques de ces nanocomposites.

Dans les figures 37 et 38 nous avons comparé la réponse mécanique dynamique des deux polymères (PET et PEN) avec celle de leurs nanocomposites à respectivement 4 et 7.5% en poids en MMT.

Il est clair que le module de stockage du nanocomposite nPET est plus élevé que celui de la matrice du PET non chargée (15,75 GPa à 30 °C), en comparaison à (13.2 GPa pour le PET non chargé). Contrairement au PET, le module de stockage du nanocomposite nPEN est plus faible que celui de la matrice du PEN non chargée (14,5 GPa à 30 °C), en comparaison à (26.90 GPa pour le PEN non chargé).

Les résultats obtenus pour le nPET, concernant le module de stockage E' , sont en accord avec ceux mentionnés par **M.Evangelos et al. [16]**. Cette amélioration du module persiste jusqu'aux alentours de la température de ramollissement de la matrice (32GPa à 80°C), en comparaison à (29 GPa pour le nPET). Ceux du PEN, sont en accord avec les résultats des propriétés de traction que nous avons déjà obtenu (figures 38).

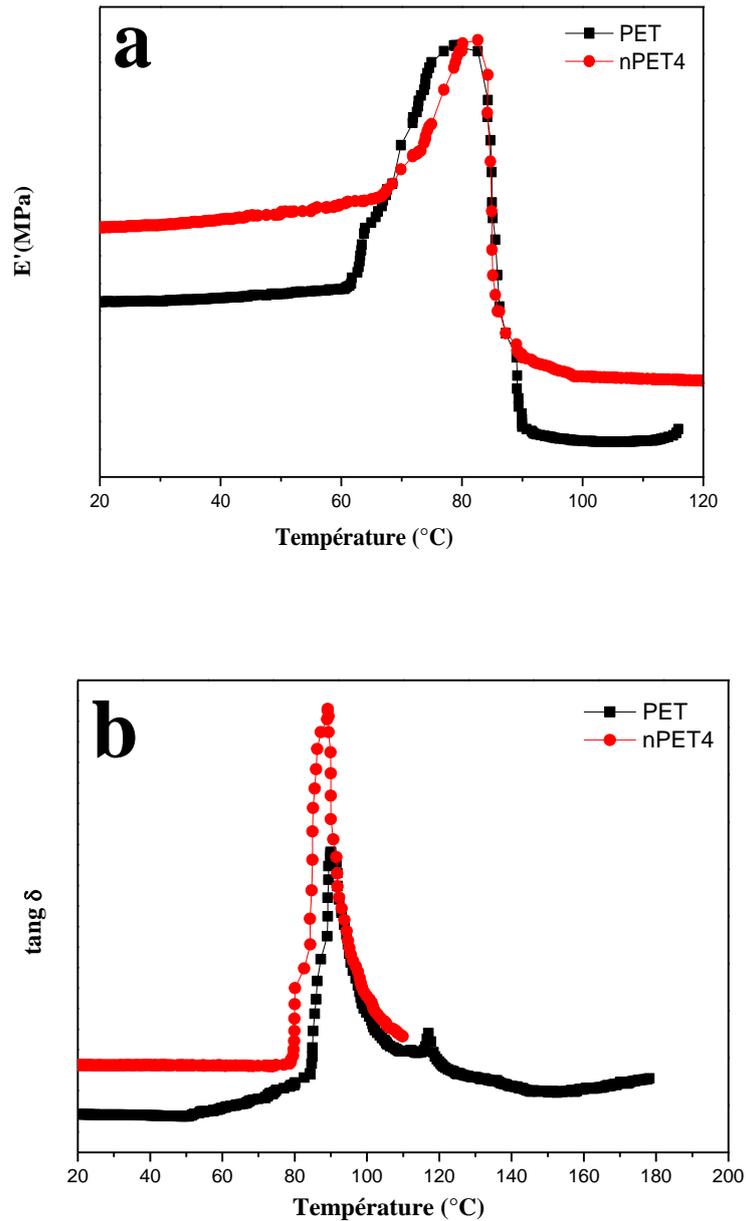


Figure 37: Analyse DMA comparant le PET vierge et le PET nanocomposite nPET (a) module de conservation E' , (b) tangente de perte ($\tan \delta$)

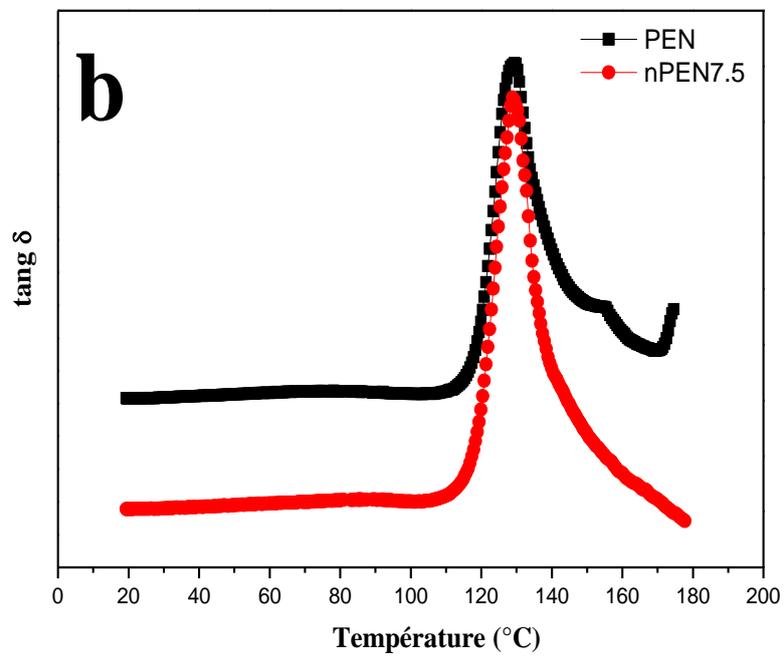
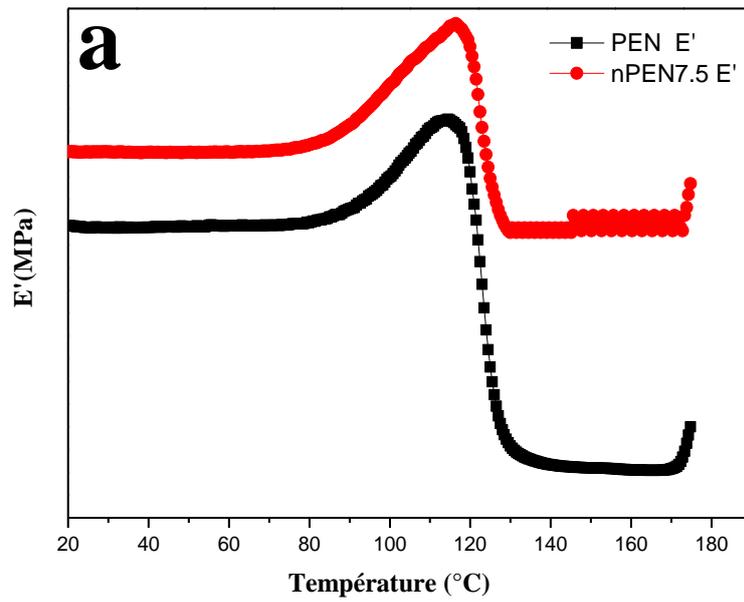


Figure 38: Analyse DMA comparant le PEN vierge et le PEN nanocomposite nPEN
(a) module de conservation E' , **(b)** tangente de perte ($\text{tan}\delta$)

IV.4 Caractérisation des propriétés macro et micromécaniques

IV.4.1 Essai de traction

Les résultats de la résistance à la traction du PET vierge et des différents nanocomposites nPET (nPET2.5, nPET4, nPET5, nPET7.5 et nPET10), obtenus sont reportés dans le tableau 11.

A partir de ces résultats, on peut déduire que l'incorporation de l'argile dans la matrice du PET, a favorisé la diminution du module de Young par rapport au PET vierge en atteignant une valeur minimale pour la composition la plus exfoliée à savoir le nPET. Ceci peut être expliqué par le sens d'orientation des nanofeuillets qui défavorise l'augmentation du module du moment que le phénomène est remarqué surtout pour les compositions les plus exfoliées. Cette diminution est accompagnée par une faible déformation à la rupture (figure 39).

Tableau 11 : Les Propriétés mécaniques en traction du PET et des nPET

Echantillon	Résistance à la traction (N)	Contrainte maximale (MPa)	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PET	222	46	2710	2
nPET2.5	199	42	2650	2
nPET4	185	36	2580	2
nPET5	125	38	2800	2
nPET7.5	41,4	19	2900	1
nPET10	222	18	3050	0,5

Contrairement aux travaux de recherche de **H.Ghasemi [17]**, qui a incorporé 3% en poids d'argile (Cloisite30B) à une matrice PET préparée par extrusion, ont conduit à 20% d'amélioration du module de traction.

Nos résultats sont en accord avec ceux de **D.W. Litchfield [18]**, où le module a diminué pour tout les différents PET nanocomposites (cloisite 20A, cloisites 30B et la cloisite Na⁺) à des teneurs allant de 0.5 à 3 % en poids, par rapport au PET vierge.

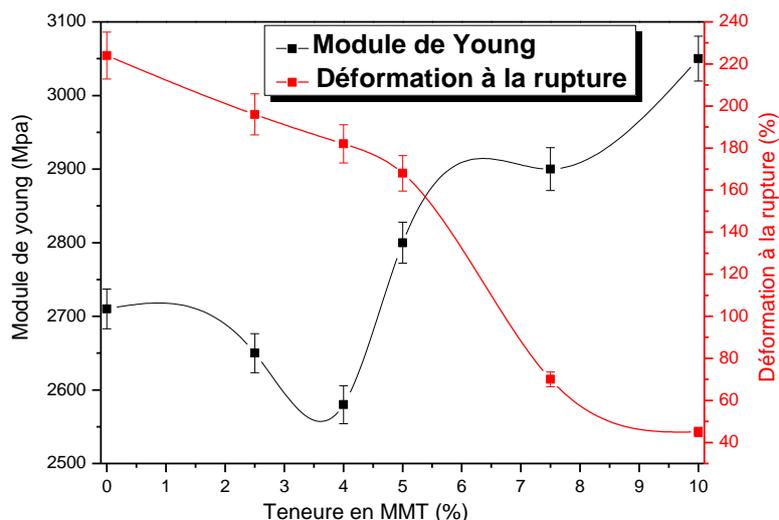


Figure 39: Variation des propriétés mécaniques en traction du PET en fonction de la teneur en MMT

Concernant le PEN, on assiste au même phénomène que celui du PET que ce soit pour le polymère vierge ou les nanocomposites, seulement la seule différence réside dans le nanocomposite qui représente la proportion la plus exfoliée. Dans ce cas ce n'est plus le 4% mais c'est le nPEN7.5. Selon les résultats du PEN vierge et des différents nanocomposites, reportés dans le tableau12 on remarque que le nanocomposite nPEN7.5, a présenté une valeur minimale que ce soit pour le module ou l'allongement à la rupture (figure 40).

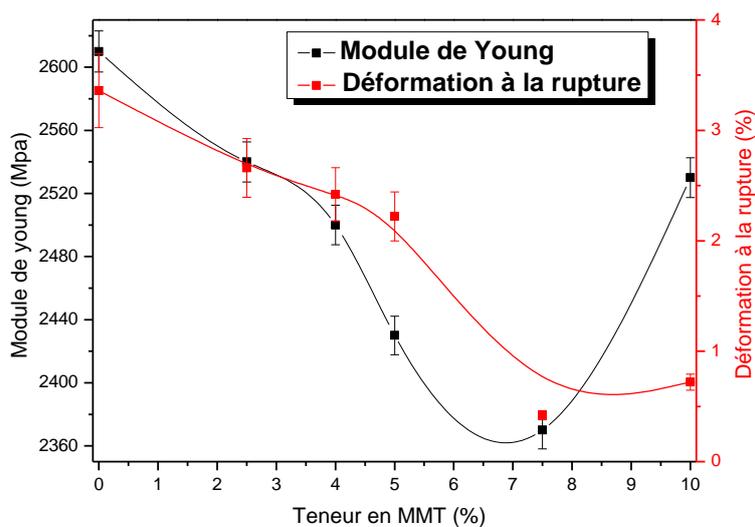


Figure 40 : Variation des propriétés mécaniques en traction du PEN en fonction de la teneur en MMT

Les résultats des propriétés mécaniques en traction du PET et du PEN sont en accord avec ceux obtenus par DRX, DSC et ATG.

Tableau 12 : Les Propriétés mécaniques en traction du PENet des nPEN

Echantillon	Résistance à la traction (N)	Contrainte maximale (MPa)	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PEN	194	53	2610	3
nPEN2.5	154	47	2540	3
nPEN4	154	37	2500	2
nPEN5	152	9	2430	2
nPEN7.5	31	7	2370	0.5
nPEN10	33	10	2530	1

Les résultats des de la résistance à la traction obtenus et qui concerne les mélanges PET/PEN et les mélanges nanocomposites nPET/PEN sont représentés dans le tableau13.

Le module de traction dans le cas des mélanges n(PET/PEN) a montré un effet synergique élevé pour la composition n(PET/PEN) 30/70 (figure 41), alors qu'elle a montré une faible déformation à la rupture ϵ_r , qui n'est pas proportionnelle au module de traction.

Tableau 13 : Les Propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PEN et des mélanges nanocomposites n(PET/PEN)

Echantillon	Module de Young E (MPa)	Déformation à la rupture ϵ_r (%)
PET/PEN 0/100	2610	3
PET/PEN 20/80	2690	2
PET/PEN 50/50	2580	3
PET/PEN 80/20	2340	2
PET/PEN 100/0	2710	2
n(PET/PEN) 0/100	2370	0.5
n(PET/PEN) 20/80	2430	3
n(PET/PEN) 30/70	2520	2
n(PET/PEN) 50/50	2550	2
n(PET/PEN) 70/30	3330	3
n(PET/PEN) 80/20	2750	2
n(PET/PEN) 100/0	2580	2

Ces résultats montrent que les mélanges ont présenté une bonne compatibilité dans les deux cas parce que la loi d'additivité est vérifiée.

Dans le cas des mélanges purs, on assiste à la formation d'un copolymère statistique (random copolymer). En revanche, dans le cas des mélanges nanocomposites en plus de la formation du copolymère statistique, on assiste à la présence des nanocouches à l'état complètement exfoliée qui a favorisé la neutralisation des forces de répulsion et a amélioré la compatibilité.

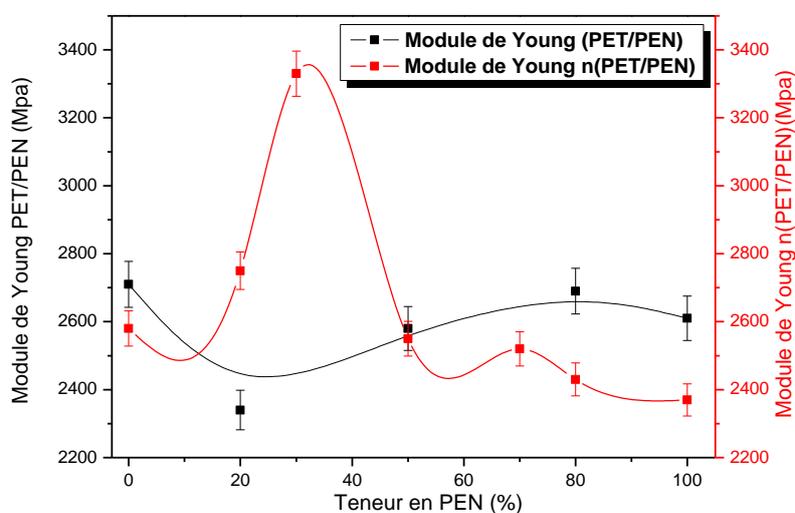


Figure 41 : Variation des propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN) en fonction de la composition en PEN

La présence des ces nanocouches peut être aussi confirmée, en comparant la variation du module de traction et l'allongement à la rupture dans les mélanges vierges d'une part et les mélanges nanocomposites d'autre part. Les figures 42 et 43 ont montré une variation proportionnelle entre le module de traction et l'allongement à la rupture dans les mélanges vierges à un taux de PEN inférieurs à 50% et qui devient inversement proportionnelle à des taux supérieurs.

Par contre cette variation est proportionnelle pour tous les mélanges nanocomposites n(PET/PEN), cette différence est due à la présence des nanocharges exfoliées.

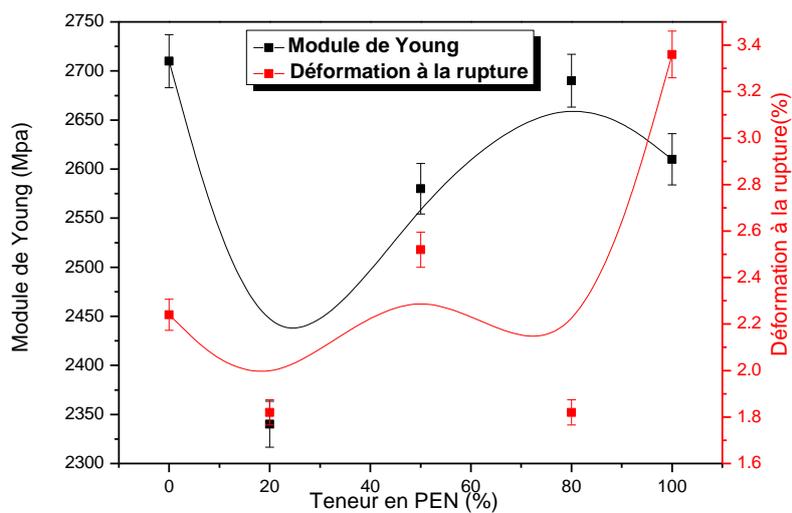


Figure 42 : Variation des propriétés mécaniques en traction des mélanges PET/PEN en fonction de la composition en PEN

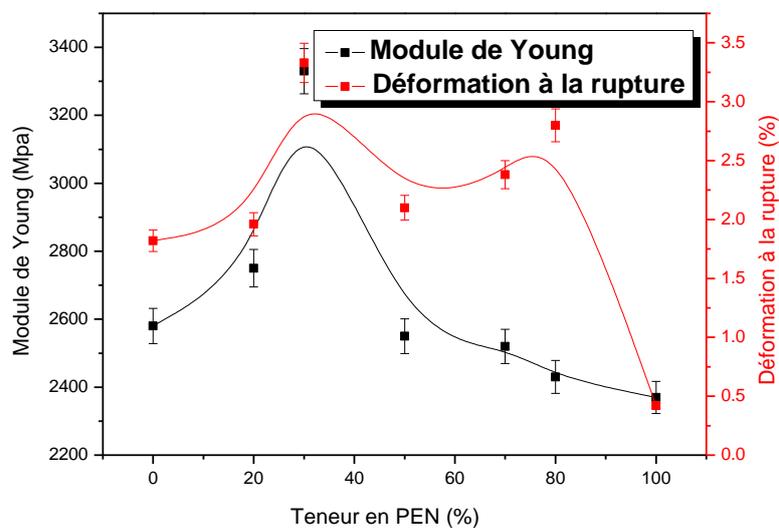


Figure 43 : Variation des propriétés mécaniques en traction des mélanges nanocomposites n(PET/PEN) en fonction de la composition en PEN

IV.4.2 Essai de résilience

A partir des résultats rassemblés dans le tableau 14, il peut être remarqué que la composition nPET4 a présenté la valeur de résistance au choc la plus élevée (30 KJ/m²) pour l'éprouvette non entaillée, et elle est de (29 KJ/m²) pour l'éprouvette avec entaille. Ainsi, une teneur en argile de 4% en poids semble induire la ténacité et la rigidité au matériau selon les résultats obtenus.

Ce résultat peut confirmer l'exfoliation de l'argile pour la composition nPET4.

La figure 44, a montré un maximum de résilience à nPET4 et un minimum de résilience pour les compositions qui ont présenté un minimum d'exfoliation avec une importante sensibilité à l'entaille.

Tableau 14 : Valeurs La résilience et la sensibilité à l'entaille du PET et des nanocomposites nPET

Echantillon	a_k (KJ/m ²)	a_n (KJ/m ²)	Sensibilité (K) (a_k / a_n) x 100 (%)	Observation
PET	16	16	100	ductile
nPET2.5	16	17	94	ductile
nPET4	29	30	96	ductile
nPET5	25	25	100	ductile
nPET7.5	8	10	8	fragile
nPET10	9	11	8	fragile

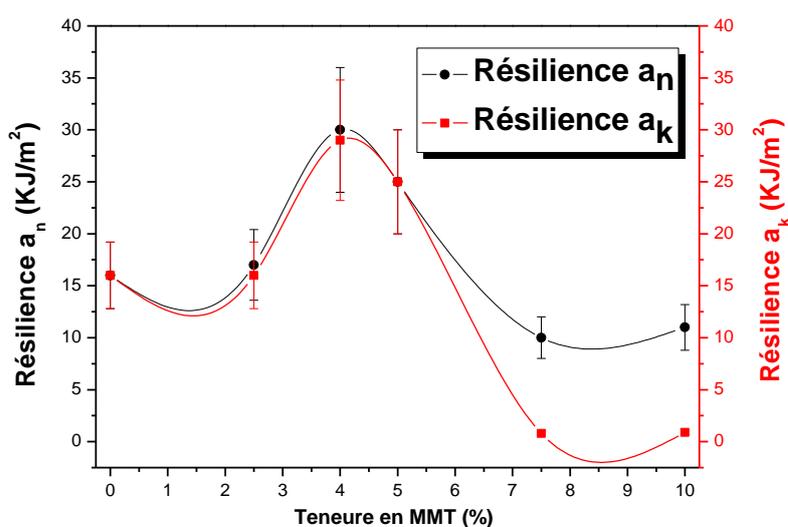


Figure 44: Variation de la résilience du PET en fonction de la teneur en Montmorillonite

Concernant les résultats du PEN, ils sont rassemblés dans le tableau 15 on assiste au même phénomène que celui du PET mais seulement la valeur maximale est observée pour la composition nPEN7.5 (exfoliation). La différence se situe au niveau de la sensibilité qui est plus importante dans ce cas (figure 45), donc on peut dire que le nPET4 est moins sensible à l'entaille que le nPEN7.5.

A partir de ces résultats, il est clair que les deux dernières compositions à savoir le nPET4 et nPEN7.5 sont les nanocomposites les plus exfoliés.

Il est à noter que les résultats de l'essai de résilience du PET et du PEN sont en accord avec ceux obtenus pour les propriétés mécaniques en traction, DRX, DSC et ATG.

Tableau 15: Valeurs de la résilience et la sensibilité à l'entaille du PEN et des nanocomposites nPEN

Echantillon	a_k (KJ/m ²)	a_n (KJ/m ²)	Sensibilité (K) (a_k / a_n) x 100 (%)	Observation
PEN	18	20	90	ductile
nPEN2.5	17,4	20	87	ductile
nPEN4	17,5	20	88	ductile
nPEN5	17,5	25	70	ductile
nPEN7.5	19	30	63	ductile
nPEN10	9	11	81	ductile

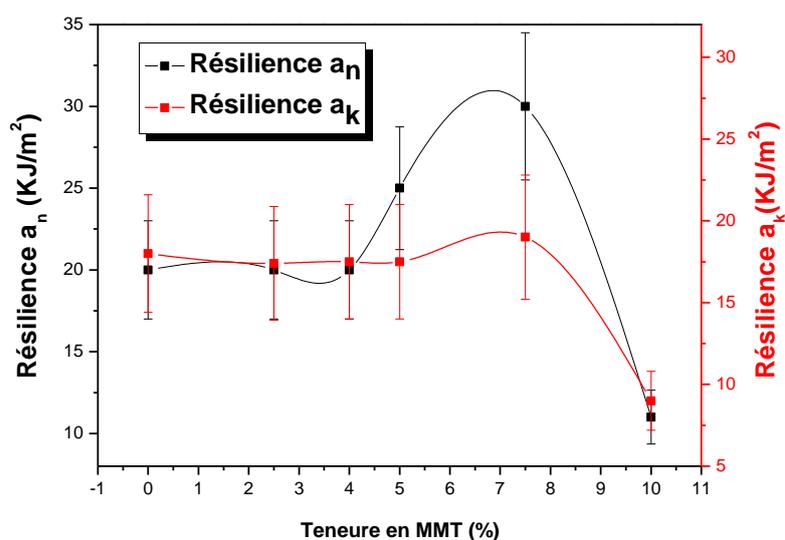


Figure 45 : Variation de la résilience du PEN en fonction de la teneur en Montmorillonite

Selon les résultats de la résistance au choc (tableau 16), on observe quelques fenêtres de compatibilité accompagnées d'un effet de synergisme à faible teneurs en PET (environ 30%) pour les mélanges nanocomposites. En outre, l'effet synergique est observé pour les PET /PEN, mais à une plus forte teneur en PET (environ 50%) (figure 46 et 47).

Tableau 16: Valeurs de la résilience et la sensibilité à l'entaille des mélanges PET/PEN et des mélanges nanocomposites n(PET/PEN)

Echantillon	a_k (KJ/m ²)	a_n (KJ/m ²)	Sensibilité (K) (a_k / a_n) x 100 (%)	Observation
PET/PEN 0/100	18	20	90	ductile
PET/PEN 20/80	13	14	93	ductile
PET/PEN 50/50	30	31	97	ductile
PET/PEN 80/20	27	29	93	ductile
PET/PEN 100/0	16	16	100	ductile
n(PET/PEN) 0/100	18	22	82	ductile
n(PET/PEN) 20/80	6	6	100	ductile
n(PET/PEN) 30/70	34	36	94	ductile
n(PET/PEN) 50/50	28	30	93	ductile
n(PET/PEN) 70/30	18	19	95	ductile
n(PET/PEN) 80/20	18	28	64	ductile
n(PET/PEN) 100/0	29	30	97	ductile

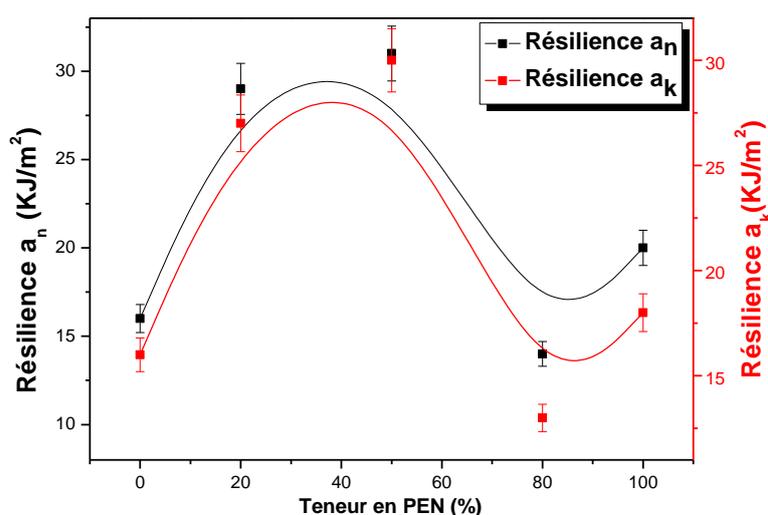


Figure 46 : Variation de la résilience des mélanges PET/PEN en fonction de la composition en PEN

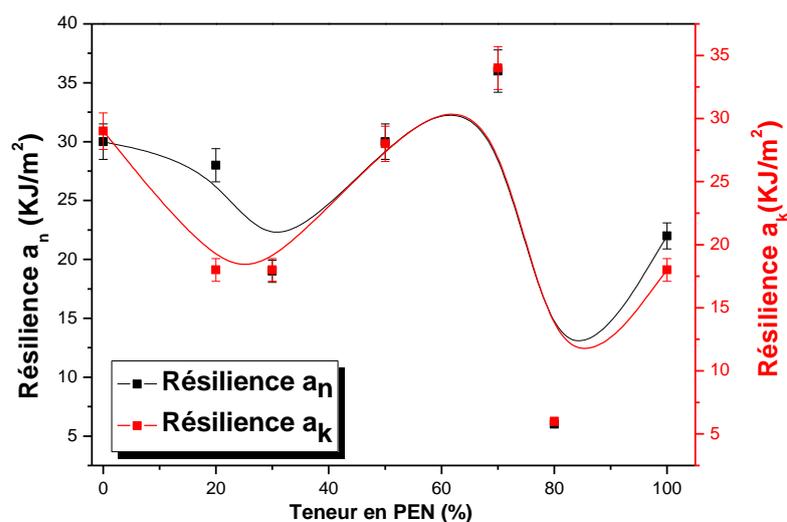


Figure 47: Variation de la résilience des mélanges nanocomposites n(PET/PEN) en fonction de la composition en PEN

IV.4.3 Essai de la microdureté

Les résultats obtenus, pour toutes les compositions PET et PEN vierge et nanocomposites ainsi que tous les mélanges, sont présentés respectivement dans les tableaux 17 et 18.

Tableau 17: Résultats la microdureté H du PET, PEN et des nanocomposites nPET et nPEN

Echantillon	H (MPa)	Echantillon	H (MPa)
PET	111 (\pm) 8	PEN	139 (\pm) 7
nPET2.5	107 (\pm) 4	nPEN2.5	147 (\pm) 9
nPET4	100 (\pm) 5	nPEN4	145 (\pm) 6
nPET5	109 (\pm) 6	nPEN5	135 (\pm) 15
nPET7.5	112 (\pm) 4	nPEN7.5	147 (\pm) 5
nPET10	112 (\pm) 7	nPEN10	144 (\pm) 8

Tableau 18: Résultats de la microdureté H des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN)

Echantillon	H(MPa)
PET/PEN 0/100	146(±) 11
PET/PEN 20/80	130(±) 8
PET/PEN 50/50	111(±) 6
PET/PEN 80/20	103(±) 10
PET/PEN 100/0	106(±) 6
n(PET/PEN) 0/100	147(±) 5
n(PET/PEN) 20/80	129(±) 7
n(PET/PEN) 30/70	117(±) 8
n(PET/PEN) 50/50	112(±) 7
n(PET/PEN) 70/30	106(±) 5
n(PET/PEN) 80/20	107(±) 5
n(PET/PEN) 100/0	100(±) 5

Les résultats ont montré que les valeurs H sont très semblables donc la présence de la nanoargile ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur les valeurs de la microdureté que ce soit pour les nanocomposites nPET (figure 48) et nPEN (figure 49) ou des mélanges (figure 50). Concernant ces derniers les valeurs de H sont inférieures à celles prévues selon la loi d'additivité ; cependant l'effet de la géométrie, et en particulier l'épaisseur, a une influence, significative sur les valeurs de H. On peut dire que dans le cas des mélanges, la variation de la microdureté ne dépend que de la composition. Cela signifie que, pour une surface mince, la réponse à la charge appliquée sera différente de celle d'une surface épaisse.

Les conditions de préparation des échantillons, dans le cas d'échantillons minces et épais, sont plus ou moins différentes. Ce qui explique le synergisme dans les propriétés mécaniques pour certaines compositions.

En outre, les systèmes étudiés sont très complexes dans leur composition chimique, et quelques réactions secondaires pourraient être impliquées, principalement la transestérification, qui pourrait agir dans un sens positif ou dans un sens négatif, comme il a été indiqué dans les travaux de **Calderas et Guadalupe [5]**. Ces derniers ont mentionné qu'à une température opératoire élevée, certaines réactions pourraient avoir lieu en conduisant à la formation de copolymères aléatoires.

Ainsi, il n'est pas exclu que la transestérification, et les réactions d'hydrolyse et de dégradation, sont présentes [19].

Dans tous les cas, les valeurs de la microdureté sont modérés et très similaires à ceux des polymères vierges PET et PEN et de mélanges PET/PEN.

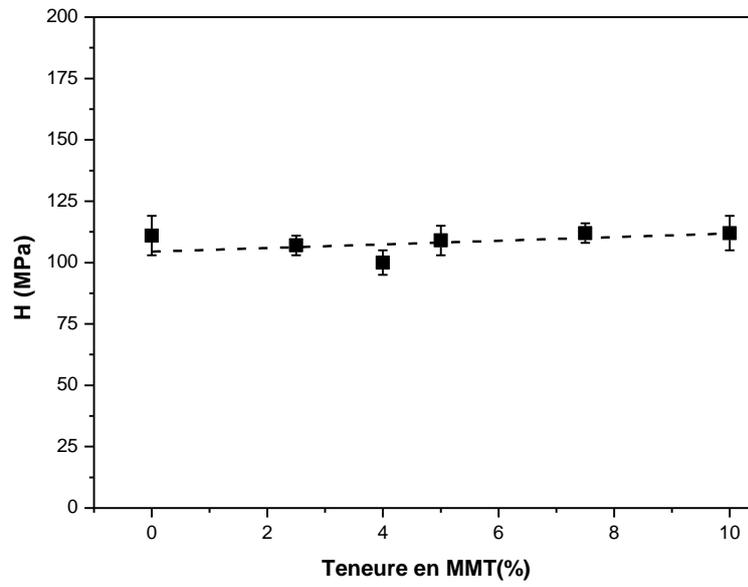


Figure 48 : Variation de la microdureté du PET en fonction de la teneur en Montmorillonite

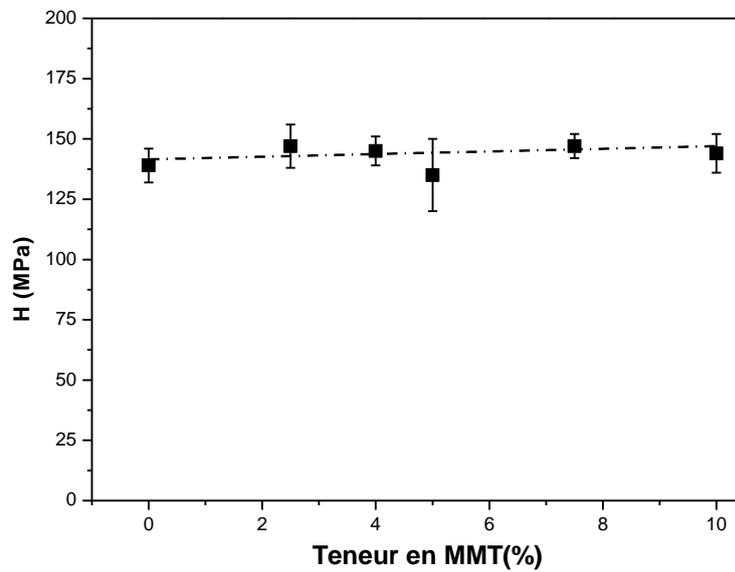


Figure 49 : Variation de la microdureté du PEN en fonction de la teneur en Montmorillonite

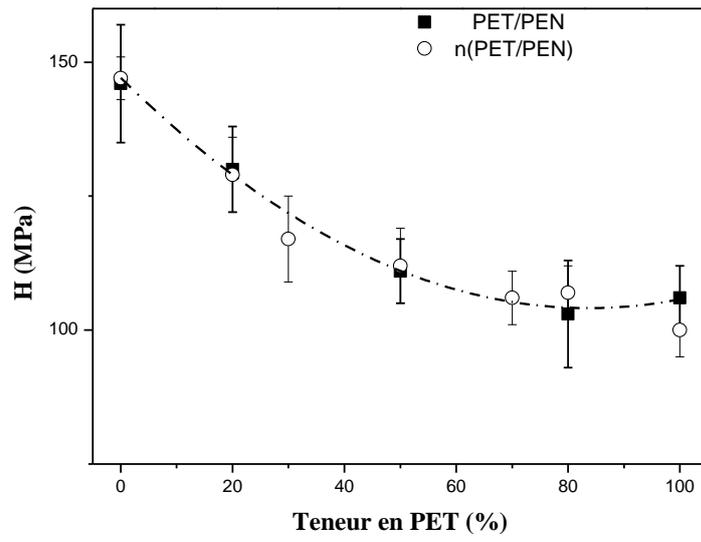


Figure 50: Variation de la microdureté des mélanges PET/PEN et n(PET/PEN) en fonction de la teneur en Montmorillonite

Références Bibliographiques

- [1]: Z.Zhu, M. J.Kelley, IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films, *Polymer*, **46**, 88-83, (2005).
- [2]: C.Sammon, J.Yarwood, N.Everall, An FTIR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polym Degrad Stab*, **67**, 149, (2000).
- [3]: B. J.Holland, J. N.Hay, Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate),*Polymer*, 43, 18-35, (2002).
- [4]: M.Tarameshlou, S.H.Jafari, H.A. Khonakdar, A.Fakhravar et M.F.Farahani,PET-based Nanocomposites Made by Reactive and Remodified Clays, *Iranian Polymer Journal*, **19**, 521-529, (2010).
- [5]: F.Calderas, SO. Guadalupe, E.H.Valencia, A.S.Solís et O.Manero, *Advances in Nanocomposites-synthesis, characterization and industrial applications*, **ch6**,101-120, (2011).
- [6]: P.Chen, K.Music et G.McNeely, Transesterified PET/PEN via melt extrusion. *WO Patent*, WO 96/35571, (1996).
- [7]: H.M.Lee, D.J.Suh, S.B.Kil, O.O.Park, K.H.Yoon, Rheological anomalies of the poly(ethylene 2, 6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blends depending on the compositions, *Korea–Australia Rheol J*, **11**, 219-223, (1999).
- [8]: L.Alexandrova, A.Cabrera, M.A.Hernández, M.J.Cruz, M.J.M.Abadie, O.Manero, D.Likhatchev, Mechanism and kinetics of transesterification in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) and poly (ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) polymer blends, *Polymer*, **43**, 5397-5403, (2000).
- [9]: D.Bordel, Developpement de nouveaux substrats compliants pour l'heteroepitaxie de semiconducteurs, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 145, 2007.
- [10]: J-S.Kim, D-S.Lee. *Polym. J*, **32**, 616–618, (2000).
- [11]: Z-M.Huang, YZ.Zhang, M.Kotaki S.Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Sci.Technol*, **63**, 2223–2253, (2003).
- [12]: JH.Kim, BR.Min, YS.Kang, *Macromolecules*, **39**,1297–1299, (2006).
- [13]: W.Brostow, R.Chiu, IM.Kalogeras, A.Vassilikou-Dova, *Mater.Lett*, **62**, 3152–3155, 2008,.
- [14]: TM.Hendrick, Structure-Miscibility Relationships in Weakly Interacting Polymer Blends, Thesis of Master, New York: College of Science Department of Chemistry, Rochester Institute of Technology, (2012).

[15]: M.C.Costache, M.J.Heidecker, E.Manias et C.A. Wilkie, Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants, *Polym. Adv. Technol*, **17**, 764–771, (2006).

[16]: M.Evangelos, J.H.Matthew, N.Hiroyoshi marius c. costache,b,e and charles a. wilkieb

[17]:H. Ghasemi, Improvement of barrier properties of poly(ethylene terephthalate) with nanoclay, These de doctorat, Université de Montréal, (2010).

[18] : D.W. Litchfield , The Manufacture and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fibers filled with Organically Modified Montmorillonite, These de doctorat, Blacksburg, Virginia, USA, (2010).

[19]: M.Fermeglia, P.Cosoli, M.Ferrone, S.Piaccarlo, G.Mensitieri, S.Pricl, *Polym. J.* **47**, 5979–5989, (2006).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'obtention des mélanges nanocomposites PET/PEN compatibles a été réalisée avec succès par voie fondue en utilisant une argile brute non modifiée assurant ainsi une exfoliation totale en une seule étape. Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. La disparition du pic caractéristique de l'argile dans l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) pour les compositions nPET2.5, nPET4 et nPEN7.5, signifie qu'ils présentent une exfoliation totale.
2. Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR), ont montré que les pics associés à la structure octaédrique disparaissent suite à la destruction de la structure correspondante, les composants organométalliques de la structure octaédrique de l'argile, sont responsable de ce phénomène. Les compositions les plus concernées sont le nPET4 et nPEN7.5.
3. La microscopie à force atomique (AFM) a montré une exfoliation totale pour les compositions nPET4 et PEN7.5 d'où l'homogénéité de la rugosité est nettement claire. Ceci à été confirmé par la microscopie optique (absence de charge micrométrique) pour ces deux compositions.
4. L'analyse thermique par DSC a confirmé les résultats des analyses de la structure et de la morphologie où la composition nPET4 a fait une exception dans l'augmentation de la température de cristallisation induite (estimé à 10°C) par rapport au autres nanocomposites et de 30°C par rapport au PET vierge. Le même phénomène a été observé pour le nPEN7.5, où l'augmentation de la température de cristallisation induite est estimé à 7°C par rapport au autres nanocomposites et de 20°C par rapport au PEN vierge. Concernant les mélanges, toutes les compositions vierges, ainsi celles des nanocomposites, ont présenté une seule température de transition vitreuse T_g , une seule température de cristallisation T_c et une seule température de fusion T_f . C'est une indication claire de la bonne compatibilité entre les composants du mélange.

5. Dans l'analyse thermogravimétrie (ATG), on peut remarquer un minimum de perte de masse pour les nanocomposites nPET4 et nPET5 ainsi que pour la composition nanocomposite nPEN7.5, que ce soit pour T_{onset} ou T_{offset} . Cette amélioration, signifie une présence d'un système d'exfoliation totale.
6. Pour l'Analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA), le module de stockage (E') du nanocomposite nPET est plus élevé que celui de la matrice du PET non chargée, contrairement au PEN où le module de stockage est plus faible pour le nanocomposite nPEN.
7. Et enfin, concernant, les propriétés macro et micro mécaniques, l'incorporation de l'argile dans les matrices PET et PEN, a favorisé une diminution du module de Young par rapport aux PET et PEN vierges. Le module de traction, a montré un effet synergique élevé pour la composition n(PET/PEN) 30/70.
8. Concernant la résilience, les compositions nPET4 et nPEN7.5 ont présenté les valeurs les plus élevées, ainsi une teneur en argile de 4% en poids pour le PET et 7.5% en poids pour le PEN semble induire la ténacité et la rigidité au matériau selon les résultats des propriétés mécaniques. En outre, l'effet synergique a été observé pour les mélanges (PET/PEN), mais à plus forte teneur en PET (environ 50%). L'augmentation de la résilience montre l'effet de la présence des nanofeuillets dans le système exfolié. Pour la microdureté, les résultats ont montré que les valeurs de H sont très semblables, donc la présence des nanofeuillets ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur les valeurs de la microdureté que ce soit pour les nanocomposites nPET, nPEN ou pour les mélanges.

En résumé, on peut conclure que:

1. L'obtention d'une seule T_g , T_c et T_f pour chaque composition des mélanges (PET/PEN), vierges ou nanocomposites confirme la compatibilité du système.
2. Le procédé d'extrusion réactive, choisie pour la préparation des deux types de mélanges, a amélioré la compatibilité, donnant naissance à des mélanges stables avec des propriétés mécaniques améliorées. Certaines compositions ont montré un synergisme des propriétés mécaniques.

Recommandations et Perspectives

RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES

A la lumière des résultats obtenus et dans le but d'avoir une meilleure vision de la nanostructure des nanocomposites élaborés ainsi que les nouvelles propriétés qu'ils peuvent en acquérir, on recommande d'effectuer:

- Une analyse thermogravimétrique plus approfondie telle que la variation de la vitesse de chauffe donnant ainsi plus de détails sur la stabilité thermique.
- L'étude de l'effet de la concentration des agents réactifs sur la stabilité des deux polymères.
- Pour mieux évaluer l'exfoliation de l'argile, d'autres tests sont nécessaires comme l'analyse de la diffusion des rayons x aux petits angles (SAXS) et la microscopie électronique en transmission (MET).

En perspectives à ce travail, maintenant que nous sommes convaincus de l'effet des réactifs sur l'exfoliation de l'argile, il serait important de l'appliquer pour d'autres renforts tels que le kaolin.