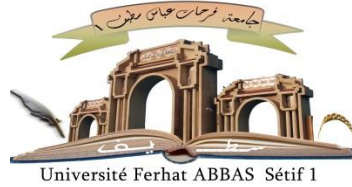


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Matériaux polymères

Par

BOUAZIZ Imene

THÈME

**Composites hybrides organiques/inorganiques : stratégie
d'élaboration et de modification chimique-impact sur les
performances des matériaux**

Soutenue le/...../..... devant le Jury:

RIAHI Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira-Bejaia	Examineur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira-Bejaia	Examineur
BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

DEDICACES

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, Le respect, la
reconnaissance...*

C'est tout simplement que Je dédie cette Thèse

A MES CHERS PARENTS avec tout mon amour

Pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être

*Pour leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long
de mes études.*

*Pour leurs dévouements et leurs présences à mes côtés, pour leur soutien moral et
matériel.*

*Pourriez vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous vos
efforts.*

En ce jour, j'espère réaliser l'un de vos rêves.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

*Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et
bonheur.*

Merci d'être toujours là pour moi

REMERCIEMENTS

*Mes remerciements s'adressent dans un premier temps à Madame **DOUFNOUNE RACHIDA**, Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif), qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'elle m'a prodigués.*

J'ai eu la chance et le privilège de travailler sous sa direction, de profiter de sa culture scientifique, ses compétences professionnelles incontestables ainsi que ses qualités humaines qu'elle vaut l'admiration et le respect. Veuillez, Cher Professeur trouver dans ce modeste travail l'expression de ma haute considération et mon profond respect pour avoir guidé les premiers pas de ma carrière.

*Mes remerciements vont aussi à mon co-encadreur Monsieur **HADDAOUI NACERDDINE**, Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif), pour la confiance qu'il m'a témoigné et pour ses grandes qualités scientifiques et humaines. Je lui suis vraiment très reconnaissante pour m'avoir initié aux polymères et pour m'avoir appris à être plus autonome.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **BENACHOUR DJAFER** et Monsieur **BALTA CALLEJA FRANCISCO JOSE** Professeurs à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif) et à l'Institut de la Structure de la Matière, Madrid (Espagne) pour leur aide très précieuse et pour leurs énormes qualités scientifiques et humaines.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse. J'adresse ensuite ma gratitude à monsieur **RAHI FARID**, Professeur à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif), d'avoir accepté de présider ce jury. Je suis très reconnaissante envers **ROUABAH FARID**, Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif), d'avoir accepté d'être l'examineur de ce travail thèse.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur **DJIDJELLI HOCINE** et Monsieur **BOUKERROU AMAR**, Professeurs à l'Université Abderrahmane MIRA (Bejaia), pour leur attention consacrée à l'égard de cette thèse. Leurs critiques, commentaires et questions me permettront d'améliorer cette thèse.*

*Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance à Monsieur **HAMIDOUCHE MOHAMED**, Directeur de l'URMES, de m'avoir si bien accueilli dans son unité de recherche et d'avoir mis à ma disposition tout ce que j'avais besoin.*

Il me tient tout particulièrement à cœur de remercier les personnes qui, même étant extérieures à ce travail et qui ont beaucoup contribué à son bon déroulement. Je souhaiterais finir en remerciant tout le corps enseignant et toutes les personnes qui m'ont donné goût aux sciences.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

DÉDICACES.....	i
REMERCIEMENTS.....	ii
SOMMAIRE GÉNÉRAL.....	iii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	x
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I. LES NANOCHARGES (MONTMORILLONTE ET OXYDE DE GRAPHÈNE)	
I.1 Introduction.....	08
I.2 Les silicates de structure lamellaires.....	08
I.3 Le graphite.....	23
II. LES MÉLANGES PVC/EVA	
II.1 Introduction	40
II.2 Morphologie des mélanges.....	40
II.3 La compatibilisation des mélanges de polymères.....	41
II.4 Illustrations de l'effet de la compatibilisation	43
II.5 Utilisation d'un agent compatibilisant et principe de fonctionnalisation des polyoléfines.....	44
II.6 Rôle des compatibilisants dans les processus de mélange	46
II.7 Le polychlorure de vinyle (PVC).....	47
II.8 Le copolymère éthylène- acétate de vinyle (EVA)	52
II.9 Les mélanges PVC/EVA	54
III. LES MÉLANGES NANOCOMPOSITES À MATRICE PVC/EVA ET NANOPARTICULES DE MONTMORILLONTE ET D'OXYDE DE GRAPHÈNE	
III.1 Introduction.....	68
III.2 Les matériaux composites.....	68
III.3 Les nanocomposites	69
III.4 Les nanocomposites PVC/EVA/MMT.....	76
III.5 Les nanocomposites à base d'oxyde de graphène	82
III.6 Les applications des nanocomposites polyoléfines/oxyde de graphène.....	83
III.7 Les propriétés des nanocomposites polyoléfines/oxyde de graphène.....	83
IV. MATÉRIAUX, MÉTHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
IV.1 Introduction.....	95
IV.2 Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques	95
IV.3 Méthodologie d'élaboration des matériaux.....	104

SOMMAIRE GÉNÉRAL

IV.4	Techniques d'analyses.....	107
V. RÉSULTATS ET DISCUSSION		
V.1	Introduction.....	116
V.2	La Maghnite et l'oxyde de graphène	116
V.3	Caractérisation de la Maghnite.....	121
V.4	Oxydation du graphite en oxyde de graphène.....	127
V.5	Caractérisation de l'oxyde de graphène.....	130
V.6	L'agent compatibilisants : EVA-g-OH	132
V.7	Caractérisation des mélanges et des nanocomposites à base l'MGT.....	141
V.8	Caractérisation des mélanges et des nanocomposites à base de GO.....	158
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		175

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1	Structure de la montmorillonite Na-MMT (Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales d'une montmorillonite).....	10
Figure I.2	Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	11
Figure I.3	Présentation des principaux états d'hydratation des smectites. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau des sphères d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'espace interfoliaire et état déshydraté (oW).....	13
Figure I.4	Représentation du principe de la modification de l'argile.....	15
Figure I.5	Processus d'échange cationique entre les ions d'alkylammonium et les cations intercalés entre les lamelles (feuillets) de l'argile	17
Figure I.6	Structures chimiques des aminosilanes considérés et la structure cristallographique du MMT. Le code de couleur de l'atome est le suivant: gris, C; gris clair, Si; bleu, N; rouge, O, blanc, H; violet, Na; vert, Al; rose, Mg.....	18
Figure I.7	L'intercalation de l'aminosilane dans l'argile	19
Figure I.8	Hydrolyse de l'alkoxysilane et les interactions avec la surface inorganique.....	22
Figure I.9	La structure du graphite, a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.....	23
Figure I.10	La structure de l'oxyde de graphène.....	25
Figure I.11	Synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite naturel	26
Figure I.12	Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite à l'aide du graphite, d'acides et des produits chimiques oxydants.....	27

Chapitre II

Figure II.1	Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles: (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire.....	41
Figure II.2	Représentation schématique de l'effet d'un compatibilisant à l'interface.....	42
Figure II.3	Différentes procédures de compatibilisation par l'ajout de produits chimiques de bas poids moléculaire.....	43
Figure II.4	Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence.....	44
Figure II.5	Mécanisme réactionnel du greffage radicalaire de cycles anhydride maléique sur une polyoléfine.....	46
Figure II.6	Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface.....	47
Figure II.7	La structure moléculaire de polychlorure de vinyle PVC.....	48
Figure II.8	Structure chimique du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA).....	53
Figure II.9	Les endothermes de fusion des échantillons de : (1) PVC, (2) EVA/PVC et (3) EVA	58
Figure II.10	Thermogramme ATG du mélange PVC/EVA.....	58

Figure II.11	Courbes contrainte-déformation des mélanges PA11/PVC. Les courbes représentent différentes teneurs en EVA-g-MAH : (A) 0 % en poids; (B) 5 % en poids; (C) 10 % en poids; (D) 15 % en poids et (E) 20% en poids	59
Figure II.12	Courbes de traction contrainte-déformation du PVC, EVA et PVC/EVA.....	59
Figure II.13	La variation de la résistance au choc (échantillon entaillé) et du point de ramollissement Vicat avec la quantité d'EVA dans les mélanges.....	60
Figure II.14	Micrographies électroniques à balayage de fracture de la surface à un grossissement de 15 000 pour les mélanges de PVC/EVA avec différents rapports de masse: (a) 100/0; (b) 100/3; (c) 100/7; (d) 100/9	61

Chapitre III

Figure III.1	Formation d'un réseau tridimensionnel par les nanocharges. La formation de ce réseau sera d'autant plus facile que la taille de la charge diminue et que son facteur de forme augmente.....	69
Figure III.2	Schéma de principe de la polymérisation in situ	70
Figure III.3	Schéma de principe de la voie solvant	71
Figure III.4	Schéma de principe de l'intercalation par mélange à l'état fondu	72
Figure III.5	Schéma des microstructures de référence des matériaux hybrides polymère/charge lamellaire.....	73
Figure III.6	Propriétés de traction des composites PVC/EVA/OMMT (N1 : l'OMMT traité au triméthyl-octadécylammonium et N2 : l'OMMT traité au diméthyl-bis- (suif hydrogéné) ammonium)	77
Figure III.7	Résistance au choc Izod de nanocomposites PVC/EVA/OMMT	78
Figure III.8	Les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la montmorillonite organophile (OMMT) modifiée par le chlorure de triméthyl-octadécylammonium et PVC/EVA/OMMT nanocomposites.....	79
Figure III.9	Les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la montmorillonite organophile (OMMT) et PVC/EVA/OMMT nanocomposites.....	79
Figure III.10	Micrographies électroniques à balayage de (a) PVC, (b) EVA, (c) mélange 100 PVC/2.5 EVA, (d) mélange 100 PVC/5 EVA, (e) mélange 100 PVC/7.5 EVA, et (f) 100 PVC/10 EVA	80
Figure III.11	Micrographies électroniques à balayage de fracture de la surface de : (a) 100 PVC/5 EVA, (b) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT nanocomposite, (c) 100 PVC/5 EVA/4 OMMT nanocomposite, et (d) 100 PVC/5 EVA/6 OMMT.....	81
Figure III.12	Thermogramme DSC de : (a) 100 PVC/5 EVA, (b) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT (c) 100 PVC/5 EVA, et (d) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT	82
Figure III.13	Thermogramme ATG du mélange (a) 100 PVC/5 EVA, et (b) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT nanocomposites.....	82
Figure III.14	Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO en fonction du taux de GO.....	85
Figure III.15	Thermogrammes ATG du PVC vierge et du nanocomposite PVC/GO.....	86

Figure III.16	Courbe contrainte-déformation du PVC et du PVC contenant 0.1 % en poids de GO.....	87
Figure III.17	Images de microscopie optique des composites PVC/GO (a, b) PVC pur (c, d) 0.5 (e, f), 1 (g, h), 1.5 (i, j), 2 % en poids (k, l) de GO avec une résolution X100 et 200 μm	88
Figure III.18	Images MET d'un film composite PVC/GO avec 2,5 % en poids de GO.....	89
Figure III.19	Micrographies MEB d'un film de PVC (a) PVC pure (b) PVC/0,5% GO (c) PVC/1% GO (d) PVC/ 1,5% GO.....	89

Chapitre IV

Figure IV.1	Structure chimique du polychlorure de vinyle (PVC)	95
Figure IV.2	Structure chimique de l'éthylène vinyle acétate (EVA).....	97
Figure IV.3	Structure chimique du peroxyde de dicumyle (DCP)	99
Figure IV.4	Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle.....	100
Figure IV.5	Structure chimique de l'anhydride maléique (MAH)	101
Figure IV.6	Structure chimique du dodécane-1,12-diol	101
Figure IV.7	Structure de l'éthylène acétate de vinyle greffé hydroxyle (EVA-g- OH).....	102
Figure IV.8	Structure du chlorure de l'octadécyltriméthylammonium	103
Figure IV.9	Structure du 3-aminopropyltriéthoxysilane	104
Figure IV.10	Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction	111
Figure IV.11	Indentation de dureté Vickers	112

Chapitre V

Figure V.1	Homoionisation sodique de la Maghnite (MGT- Na^+).....	118
Figure V.2	Représentation schématique de l'intercalation d'un ion alkylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.....	119
Figure V.3	Mécanisme d'hydrolyse de 3-aminopropyltriéthoxysilane	120
Figure V.4	Spectres IRTF de (a) MGT- Na^+ , (b) MGT-ODTMA $^+$ et (c) MGT-APTES.....	122
Figure V.5	Spectres DRX de (a) Na^+ - MGT, (b) MGT-ODTMA $^+$ et (c) MGT-APTES.....	123
Figure V.6	Schéma du greffage de l'APTES sur les surfaces externes des feuillets de la Maghnite intercalée ODMTA $^+$ et la possibilité de condensation des molécules greffées.....	124
Figure V.7	Thermogrammes ATG/ATD de (a) MGT- Na^+ , (b) MGT-ODTMA $^+$ et (c) MGT-APTES.....	126
Figure V.8	Synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummers	127
Figure V.9	Structure de l'oxyde de graphène la plus probable	129
Figure V.10	Spectres IRTF de (a) graphite brute et (b) oxyde de graphène	130
Figure V.11	Spectres DRX de (a) graphite brute et (b) oxyde de graphène	131
Figure V.12	Thermogrammes ATG de (a) graphite brute et (b) oxyde de graphène	132
Figure V.13	Ordre en termes d'énergie de pelage contre une surface d'aluminium de plusieurs polymères fonctionnalisés	134
Figure V. 14	Les principales réactions du greffage de l'anhydride maléique sur l'EVA.....	136

Figure V.15	Spectres IRTF de (a) EVA et(b) EVA-g-MAH	139
Figure V.16	Spectres IRTF de (a) EVA-g-MAH et (b) EVA-g-COOH	139
Figure V.17	Spectres IRTF de (a) EVA-g-COOH et (b) EVA-g-OH	140
Figure V.18	Comportement rhéologique de : (a) PVC, EVA et du mélange PVC/EVA et (b) nanocomposites non compatibilisés et compatibilisés	142
Figure V.19	Spectres DRX du PVC (Eo), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na ⁺ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), et PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na ⁺ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7).....	144
Figure V.20	Courbes ATG et ATD de (a) PVC, (b) EVA, (c) PVC/EVA, (d) PVC/EVA/EVA-g-OH, (e) PVC/EVA/MGT-Na ⁺ , (f) PVC/EVA/MGT-APTES, (g) PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT-Na ⁺ et (h) PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT-APTES.....	148
Figure V. 21	Courbes contrainte-déformation du PVC (Eo), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na ⁺ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na ⁺ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7).....	150
Figure V.22	Evolution des propriétés mécaniques en traction du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na ⁺ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na ⁺ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7).....	152
Figure V.23	Variation de la microdureté H du PVC (Eo), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na ⁺ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na ⁺ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g OH /APTES-MGT (E7).....	154
Figure V.24	Variation de la microdureté H en fonction de la cristallinité du PVC (Eo), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na ⁺ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na ⁺ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7).....	154
Figure V.25	Variation de la microdureté H en fonction du module du PVC (Eo), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na ⁺ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na ⁺ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)...	155
Figure V.26	Images MEB de (a) PVC/EVA, (b) PVC/EVA/EVA-g-OH, (c) PVC/EVA/MGT-APTES et (d) PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT-APTES	158
Figure V.27	Comportement rhéologique de PVC/EVA, PVC/EVA/GO et PVC/EVA/EVA-g-OH/GG....	159
Figure V.28	Spectres DRX de PVC (Eo), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9).....	160
Figure V. 29	Thermogrammes ATG du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9).....	161
Figure V.30	Courbes contrainte-déformation de PVC/EVA (E2), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9).....	163
Figure V.31	Evolution des propriétés mécaniques en traction du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9).....	165
Figure V.32	Variation de la microdureté H en fonction du module de PVC/EVA (E2), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9).....	166
Figure V.33	Images MEB de (a) PVC/EVA, (b) PVC/EVA/GO et (c) PVC/EVA/EVA-g-OH/GO.....	167

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1	Comparaison de la composition de différentes argile.....	09
Tableau I.2	Différentes méthodes d'oxydation du graphite.....	29

Chapitre II

Tableau II.1	Principales propriétés physiques du PVC rigide.....	51
Tableau II.2	Viscosité des mélanges PVC/EVA en solution à différentes vitesses de cisaillement.....	57

Chapitre VI

Tableau IV.1	Caractéristiques du polychlorure de vinyle	95
Tableau IV.2	Caractéristiques de l'éthylène acétate de vinyle	97
Tableau IV.3	Caractéristiques physico-chimiques de la Maghnite	98
Tableau IV.4	Caractéristiques physiques du graphite.....	99
Tableau IV.5	Caractéristiques du peroxyde de dicumyle	100
Tableau IV.6	Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique	101
Tableau IV.7	Les caractéristiques physiques de dodécane-1,12-diol	102
Tableau IV.8	Propriétés du chlorure de l'octadécyltriméthylammonium	103
Tableau IV.9	Les caractéristiques physiques de 3-aminopropyltriéthoxysilane.....	104
Tableau IV.10	Codes et compositions des matériaux élaborés	108

LISTE DES ABREVIATIONS

A.

ATG	Analyse thermogravimétrique
AEAPTMS	N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane
AFM	Microscope à force atomique
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane

B.

BTPPC	Chlorure de 1-butyl (triphényl)phosphonium
-------	--

C.

CEC	Capacité d'échange cationique
-----	-------------------------------

D.

DRX	Diffraction des rayons X
DCP	peroxyde de dicumyle

E.

EVA	Ethylène-Acétate de vinyle
EVA-g-OH	EVA greffé hydroxyle

G.

GPTMS	3-glycidoxypropyltriméthoxysilane
GO	Oxyde de graphène

I.

ICI	Imperial Chemical Industries
IF-TR	Infrarouge transformé de fourrier

M.

MMT	Montmorillonite
MGT	Maghnite
MPTMS	3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
MAH	Anhydride maléique

N.

NEXAFS	Spectroscopie par absorption des rayons X
Na ⁺ -MGT	Maghnite sodique

O.

OMMT	Montmorillonite un caractère organophile
------	--

ODTMA	Octadécyltriméthylammonium
ODTMACl	Chlorure de l'octadécyltriméthylammonium
ODTCS	Octadécyltrichlorosilane
ODTMS	Octadécyltriméthoxysilane

P.

PLSN	Polymer-Layered Silicates Nanocomposites
PE	Polyéthylène
pH	Potentiel hydrogène
PVC	Polychlorure de vinyle
pcr	Partie pour cent

R.

RMN	Résonance magnétique nucléaire
rGO	Oxyde de graphène réduit

T.

TMSCl	Triméthylchlorosilane
Tg	La température de transition vitreuse

U.

UV	Ultraviolet
----	-------------

V.

VPO	Oxyde mixte de vanadium et de phosphore
-----	---

X.

XPS	Spectrométrie photoélectronique-X
-----	-----------------------------------

INTRODUCTION GENERALE

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours et la demande croissante d'applications nécessite de nouvelles combinaisons de propriétés, lesquelles ne peuvent être satisfaites par des polymères seuls. Ces propriétés conduisent à une large gamme d'applications dans divers domaines. Il y a ainsi, un intérêt considérable scientifique et industriel à modifier ces polymères afin de les transformer en polymères de spécialité, par différentes stratégies de mélange, de copolymérisation et d'ajout de charges et d'additifs (Badel, 2007, Champion & Fecht, 2004).

Par contraste avec les microcomposites conventionnels, les nanocomposites polymères sont considérés comme une classe importante de matériaux avancés dans le domaine des polymères. Ils ont attiré l'attention considérable des chercheurs du monde entier. Les charges traditionnelles, y compris le carbonate de calcium, la silice, l'alumine, le talc nécessitent des quantités plus élevées pour atteindre des performances significativement améliorées. Cependant, l'augmentation de poids du produit final n'est pas souhaitable, en particulier par rapport au poids léger des polymères. Pour surmonter cet inconvénient, une nouvelle classe de thermoplastiques renforcés de minéraux a été étudiée en profondeur en utilisant des charges dans la gamme de taille du nanomètre, de préférence inférieure à 100 nm. Ces matériaux possèdent un fort potentiel d'amélioration des propriétés en ajoutant juste une petite quantité de nanocharges à une matrice polymère (Park & Kim, 2016).

En raison de leur disponibilité naturelle et de la capacité des modifications chimiques et physiques, les argiles sont utilisées dans de nombreuses applications scientifiques. La capacité d'échange cationique élevé, la capacité de gonflement et le rapport d'aspect plaquettaire élevé sont des caractéristiques qui rendent les argiles très souhaitables dans les applications industrielles et scientifiques. La montmorillonite est une charge largement utilisée et incorporée dans une grande variété des polymères et des mélanges, elle a attiré une attention considérable dans le domaine de la science des matériaux et de la technologie. Il est très connu que l'incorporation de 3-5% en poids de la montmorillonite donne une dispersion homogène et un rapport d'aspect élevé. L'incorporation de la montmorillonite dans les polymères offre des applications diversifiées en raison de l'amélioration de différentes propriétés du polymère renforcé (Tcherbi-Narteh, 2016 ; Pagacz, 2009).

La montmorillonite est généralement hydrophile et naturellement incompatible avec la plupart des polymères hydrophobes. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification

des feuillets de la montmorillonite pour la rendre compatible avec les polymères organiques. Cette étape préalable consiste à remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques, les modificateurs les plus souvent utilisés pour l'organophilisation des argiles sont des ammoniums quaternaires porteurs de groupements de type alkyle ou benzyle (Tcherbi et al., 2016). Dans le cadre de ce travail de thèse, deux différentes molécules ont été choisies pour la modification de la surface de la Maghnite et la réalisation des réactions d'intercalation et de silanisation à savoir : le chlorure de l'octadécyltriméthylammonium (ODTMACl) et le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Un nouveau développement de nanocomposites polymères intégrant des nanoparticules de l'oxyde de graphène a été un sujet de recherche ardent au cours des dernières années. Les nanocomposites polymères/oxyde de graphène montrent des applications plus pratiques aujourd'hui, en raison des propriétés extraordinaires et la facilité de fabrication de ces derniers. En effet, une dispersion ou une exfoliation efficace de l'oxyde de graphène est pratiquement impossible avec le traitement par fusion. La plupart des hybrides polymères/oxyde de graphène sont fabriqués à partir d'un prétraitement chimique ou thermique du graphite naturel (Li & Zhong, 2011).

Les voies d'exfoliation du graphite dans différents solvants et avec plusieurs composés d'intercalation pour l'obtention de l'oxyde de graphène sont à l'étude. L'exfoliation directe du graphite en solution mène généralement à l'obtention de feuillets d'assez faibles dimensions. Le domaine de l'exfoliation directe du graphite nécessite d'être davantage exploré afin d'obtenir de grands feuillets de graphène en suspension. La voie d'exfoliation repose sur une étape d'oxydation du graphite qui entraîne une fonctionnalisation des plans de graphène par des groupements oxygénés. La fonctionnalisation du graphène se traduit par une augmentation de la distance entre les plans et confère au matériau un caractère hydrophile particulièrement utile. La combinaison de ces propriétés facilite grandement l'exfoliation du graphite oxydé en milieu aqueux permettant d'obtenir des feuillets monocouches de graphène oxydé en suspension dont la surface est bien plus grande que lors de l'exfoliation directe du graphite (Azevedo, 2013).

Bien que le polychlorure de vinyle (PVC) soit l'un des plastiques commerciaux les plus utilisés, il présente deux inconvénients dans les applications commerciales, une faible capacité de traitement et une faible résistance aux chocs (Liu et al., 2007). Ainsi que la migration des plastifiants communs tels que le di (2-ethylhexyl) phthalate (DOP), utilisés dans les composés

de PVC pour permettre une bonne performance, est un sujet très important. D'autre part, le problème de migration des plastifiants utilisé dans le PVC par exemple dans l'emballage a évidemment des conséquences sur la santé et il peut rendre le produit final inapproprié pour divers application ([Hernandez et al., 2000](#), [Boussoum et al., 2014](#)).

Les modifiants polymériques utilisés à la place des plastifiants de bas poids moléculaire, présentent une option raisonnable car ils peuvent agir comme des auxiliaires de traitement et ne concernent pas les problèmes de migration. Afin de remédier ces problèmes, il a trouvé que l'incorporation des élastomères qui remplacent des plastifiants est un moyens efficace ([Liu, 2007](#)). Ces derniers confèrent au PVC une stabilité thermique plus élevée et une mise en œuvre plus aisée.

En particulier, les mélanges de polychlorure de vinyle (PVC) avec les copolymères d'éthylène acétate de vinyle (EVA) constituent un sujet d'étude intéressant. D'un point de vue théorique, ces mélanges méritent une attention particulière en raison de leur schéma de miscibilité complexe. Les mélanges PVC/EVA ont une importance pratique, car certains copolymères EVA sont utilisés comme plastifiants dans le PVC (à certaines teneurs en acétate de vinyle), par exemple à des fins d'emballage ([Boussoum, 2014](#)).

Le mélange PVC/EVA qui domine actuellement le marché des élastomères thermoplastiques ne permet pas de satisfaire toutes les applications et les attentes des utilisateurs potentiels. L'incorporation des nanoparticules argileuses telle que la montmorillonite dans ce mélange conduit à des matériaux qui permettent de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Tandis que, l'incompatibilité des systèmes pose malheureusement des difficultés expérimentales ([Ren et al., 2005](#)).

D'une manière générale, la miscibilité est un facteur clé qui détermine les propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges polymères. Etant donné que dans le cas des composés de PVC, des modifiants polymériques selon leur nature peuvent être soit miscibles ou immiscibles, l'analyse des propriétés des mélanges visés à leur miscibilité est un sujet à la fois d'intérêt académique et technologique ([Hernandez et al., 2000](#)). Cependant, l'obtention des mélanges compatibles de PVC avec d'autres polymères ou copolymères donne lieu non seulement à une variation des propriétés rhéologiques, mais ils peuvent aussi produire un changement crucial dans certaines propriétés finales comme l'allongement et la contrainte à la rupture.

Une autre façon de surmonter la compatibilité est le développement d'interactions spécifiques telles que la liaison hydrogène, les interactions dipôle-dipôle, la complexation ion-dipôle, le transfert de charge et le métal de transition en introduisant des groupes fonctionnels spécifiques dans les polymères, impliquent l'ajout d'un tiers-corps qui assure le contrôle et la stabilité de la morphologie par réaction ou co-interaction entre les sites sur chacune des phases en présence.

Parmi les techniques de réalisation des nanocomposites, nous nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation de nanocomposites par mélange à l'état fondu, en utilisant comme matrice, deux polymères thermoplastiques usuels tels que le polychlorure de vinyle (PVC) et l'éthylène vinyle acétate (EVA). Les charges choisies dans ce travail sont une argile de type montmorillonite (Maghnite) et de l'oxyde de graphène.

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres. Afin de faciliter la lecture, la bibliographie liée à la problématique de chacun des chapitres est présentée en introduction de celui-ci.

Le **premier chapitre** est consacré à une synthèse bibliographique générale sur les deux types de nanocharges utilisés dans ce travail, en décrivant leurs structures, leurs origines, leurs caractéristiques, et leurs applications. Une bonne partie est dédiée à la modification chimique de la montmorillonite suivi d'un bilan des travaux portant sur la fonctionnalisation de la montmorillonite est également présenté.

Le **deuxième chapitre** consiste à une étude bibliographique sur les mélanges de polymères, allant de l'élaboration aux méthodes de compatibilisation de ces derniers et expose plus particulièrement les mélanges PVC/EVA et décrit leurs propriétés.

Le **troisième chapitre** consiste à une synthèse bibliographique sur les nanocomposites, il décrit l'intérêt de l'incorporation des charges inorganiques sur les propriétés des polymères, les diverses méthodes d'élaboration des nanocomposites et leurs propriétés.

Le **quatrième chapitre** présente les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les techniques expérimentales employées pour leur caractérisation physico-chimique. Cette partie comporte également les protocoles de modification des nanocharges et d'élaboration des mélanges et des nanocomposites. Nous évoquerons les différentes méthodes en vue de décrire les propriétés rhéologiques, structurales, thermiques, mécaniques et morphologiques des matériaux élaborés.

Le **cinquième chapitre** est consacré à l'étude et à la synthèse des principaux résultats des différents nanocomposites élaborés. Nous nous attacherons à préciser l'influence de la modification de surface des nanocharges utilisées dans ce travail ainsi que la présence de l'agent compatibilisant sur le processus de dispersion et les interactions à l'interface, et surtout sur les propriétés structurales, thermiques, mécaniques et morphologiques des différents matériaux élaborés.

A l'issue de ces cinq chapitres nous exposerons une conclusion générale et nous évoquerons les principaux résultats de cette étude expérimentale et des recommandations ouvertes pour une poursuite future de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Azevedo J. Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque. Thèse de doctorat en physique. Université Paris Sud (Paris), 2013. Disponible sur le site <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00846430/document>

Badel T. Synthèse de copolymères par greffage radicalaire de méthacrylate de méthyle sur polyoléfine par extrusion réactive, en vue de la nanostructuration. Thèse de doctorat en Matériaux. Université Claude Bernard – Lyon (France), 2007. Disponible sur le site <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00149291/document>

Boussoum MO, Belhaneche-Bensemra N. Reduction of the additives migration from poly vinyl chloride films by the use of permanent plasticizers. J Geosci Environ Protect. 2014; **2**: 49-56.

Hernandez R, Pena JJ, Irusta L. The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC. Eur Polym J. 2000; **36(5)**: 1011-1025.

Li B, Zhong WH. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. J Mater Sci. 2011; **46(17)**: 5595-5614.

Liu Y, Xie BH, Yang W, Zhang W, Feng J, Yang MB. Morphology and fracture behaviour of poly(vinyl chloride)/ ethylene-vinyl acetate copolymer blends. Polym Test. 2007; **26(3)**: 388-395.

Pagacz J, Pielichowski K. Preparation and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposites -a review. J Vinyl Addit Techn. 2009; **15(2)**: 61-76.

Park SM, Kim DS. Preparation and physical properties of polypropylene nanocomposites with dodecylated graphene nanoplatelets. Compos Interfaces. 2016; **24(4)**: 335-345.

Ren J, Huang Y, Liu Y, Tang X. Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride)/compatibilizer/organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation. Polym Test. 2005; **24(3)**: 316-323.

Tcherbi-Narteh A, Hosur M, Jeelani S. Effects of different montmorillonite nanoclay loading on cure behavior and properties of diglycidyl ether of bisphenol an epoxy. J Nanomater. 2016; **2016**:1-12.

Chapitre I

Les nanocharges (Montmorillonite et Oxyde de graphène)

I.1	INTRODUCTION.....	08
I.2	LES SILICATES DE STRUCTURE LAMELLAIRES	08
I.2.1	La montmorillonite.....	08
I.2.2	Caractéristiques de la montmorillonite	10
I.2.3	Interactions entre les feuillets en milieu aqueux	14
I.2.4	Modification de la montmorillonite	14
I.2.5	Méthodes de modification de la montmorillonite.....	16
I.2.5.1	L'échange cationique.....	16
I.2.5.2	Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères.....	17
I.2.5.3	Fonctionnalisation des minéraux argileux par des organosilanes.....	17
I.2.6	Le lien silane/substrat inorganique.....	21
I.3	LE GRAPHITE.....	23
I.3.1	Le graphène	23
I.3.2	L'oxyde de graphène	24
I.3.3	Structure de l'oxyde de graphène.....	24
I.3.4	Propriétés de l'oxyde de graphène	25
I.3.5	Synthèse de l'oxyde de graphène.....	26
I.3.6	Les différentes méthodes d'oxydation du graphène.....	27
I.3.6.1	Méthode d'oxydation de Brodie.....	27
I.3.6.2	Méthode de Staudenmaier.....	28
I.3.6.3	Méthode de Hofmann	28
I.3.6.4	Méthode de Hummers	28
I.3.6.5	Méthode de Hummers modifiée.....	29
I.3.7	Les principales méthodes de caractérisation de l'oxyde de graphène.....	29
I.3.8	Les applications de l'oxyde de graphène	30
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	31

CHAPITRE I

LES NANOCHARGES

(MONTMORILLONITE ET OXYDE DE GRAPHÈNE)

I.1 INTRODUCTION

Généralement, la présence des nanorenforts dans les matrices polymères leur donne des propriétés spécifiques telles que l'amélioration de propriétés mécaniques et thermiques, la décroissance du coefficient d'expansion thermique, la réduction de la perméabilité aux gaz et aux solvants ainsi que l'amélioration de la conductivité thermique et électrique.

L'échelle nanométrique signifie au moins une dimension de la charge qui est de l'ordre du milliardième de mètre. Les nanoparticules peuvent avoir plusieurs natures chimiques (organiques, inorganiques ou encore hybrides) et aussi plusieurs tailles et formes. Plusieurs types de charges ont été utilisés comme l'argile, les nanotubes de carbone, le graphène, les oxydes métalliques et les nanocelluloses cristallines (Alexandre & Dubois, 2000).

I.2 LES SILICATES DE STRUCTURE LAMELLAIRES

De nombreux types de charges sont introduits dans les polymères afin de fournir une synergie de propriétés : aptitude au traitement du produit final, des propriétés telles que la résistance à la traction, la conductivité thermique et électrique et de meilleures propriétés barrière aux gaz (Gharehbash & Shakeri, 2013).

Au cours de ces deux dernières décennies, l'addition de silicates en couche nanométriques dans les polymères a été trouvé offrir des améliorations aux propriétés mentionnés ci-dessus avec seulement une petite quantité. Ces matériaux appelés **Polymer-Layered Silicates Nanocomposites (PLSN)**, ont suscité énormément l'intérêt dans les deux domaines académique et industriel en raison de leur structure unique ainsi que leur propriétés (Rahul & Bhattacharya, 2010). Les silicates plaquettaires sont révélés être utiles dans la conception de nanocomposites en raison de leurs éléments lamellaires qui ont une grande résistance et une rigidité dans le plan et un rapport d'aspect très élevé (>50).

I.2.1 La montmorillonite

La montmorillonite (MMT) a pris de l'importance sur les autres nanocharges en raison de son abondance, de sa convivialité environnementale et de sa chimie bien étudiée. Elle est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère nanocomposites et ce, surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de Toyota sur l'amélioration des propriétés

mécaniques et thermiques du nylon-6 après l'ajout de 5 % en poids seulement d'argile (Shahid et al., 2016).

La MMT est une argile qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique, peut apparaître dans une variété de couleurs (par exemple jaune-vert, jaune-blanc, gris et blanc) en raison des traces d'autres éléments métalliques ; il forme généralement des cristaux micacés microscopiques ou au moins très petits (Kaur & Kishore, 2012).

La Maghnite (MGT) est une argile extraite de la région de Maghnia (petite ville à 560 Km vers l'ouest d'Alger). Son exploitation avait commencé dès le début des années 1930. Les propriétés de la MGT ont été largement étudiées et ont fait l'objet de dépôts de plusieurs brevets et publications internationales notamment par l'équipe de chimie des polymères de l'université d'Oran. Les travaux ont démontré l'originalité de l'argile de Maghnia par rapport à celles du Wyoming et de Montmorillon. C'est ce qu'il lui a valu son nom de Maghnite.

Tableau I.1: Comparaison de la composition de différentes argiles (Belbachir, 2001)

Composition	Wyoming (USA)	Vienne (France)	Maghnite brute (Algérie)	H-Maghnite (Algerie)
SiO ₂	50.04	57.49	69.39	71.70
Al ₂ O ₃	20.16	20.27	14.67	14.03
Fe ₂ O ₃	0.68	2.92	1.16	0.71
FeO	-	0.19	-	-
CaO	1.46	0.23	0.30	0.28
MgO	0.23	3.13	1.07	0.80
K ₂ O	1.27	0.28	0.79	0.77
Na ₂ O	traces	1.32	0.50	0.21
TiO ₂	-	0.12	0.16	0.15
SO ₃	-	-	0.91	0.34
As	-	-	0.05	0.01

La MGT contient une grande proportion de SiO₂ par rapport à celle de Wyoming (+11.9 %) et de Vienne (+19.35 %), quand elle est traitée par l'acide sulfurique, cette différence devient encore plus importante : 14.21 % pour la bentonite de Wyoming et 21.66 %, pour celle de Vienne. Cependant, la concentration en Al₂O₃ est plus faible dans la Maghnite (5.60 %) par rapport à celle de Wyoming et de 5.49 % à celle de Vienne. Quand elle est traitée, cette différence augmente de 6.24 % et de 6.13 %, respectivement (Tableau I.1) (Belbachir, 2001 et Belbachir & Bensaoula, 2003).

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1, dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Les feuillets sont liés l'un à l'autre de telle sorte que le tétraèdre d'oxyde de silicium (SiO_4) partage ces 3 atomes d'oxygène sur 4 avec les feuillets octaédriques centraux.

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

Les couches tétraédriques et octaédriques sont arrangées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant donc une couche commune. Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent de ce fait des oxygènes au lieu des hydroxyles (Figure I.1) (Ray & Okamoto, 2003 ; Shahid et al., 2016 ; Ghayaza, 2012).

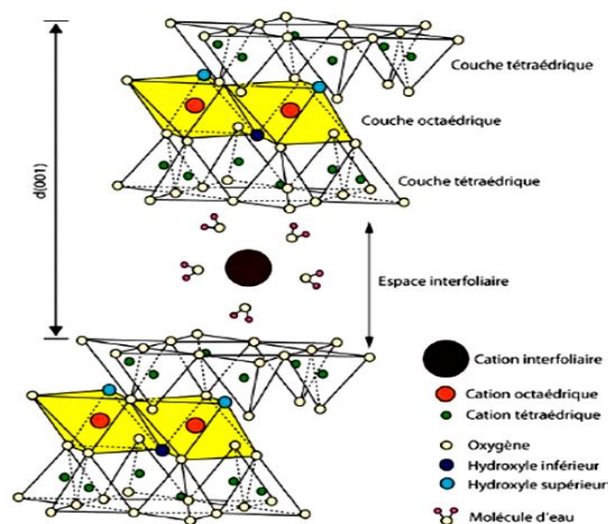


Figure I.1: Structure de la montmorillonite (Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales d'une montmorillonite) (Ray & Okamoto, 2003)

I.2.2 Caractéristiques de la montmorillonite

- Données géométriques

La montmorillonite comporte des substitutions isomorphes ordonnées, situées principalement dans la maille octaédrique de formule : $[(\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+}x(\text{OH})_2)]$. Sa formule théorique sans considérer les substitutions est $(\text{HO})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}.n\text{H}_2\text{O}$ (Reinholdt, 2001). Comme toutes les smectites, la montmorillonite diffère généralement de la formule théorique à cause des substitutions Mg^{2+} pour Al^{3+} , Al^{3+} pour Si^{4+} , etc... (Ghayaza, 2012).

- Structure multi-échelle de la montmorillonite

La structure cristallographique de la montmorillonite 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 dans la [Figure I.2 \(Attayebi, 2011, Lepluart, 2002\)](#).

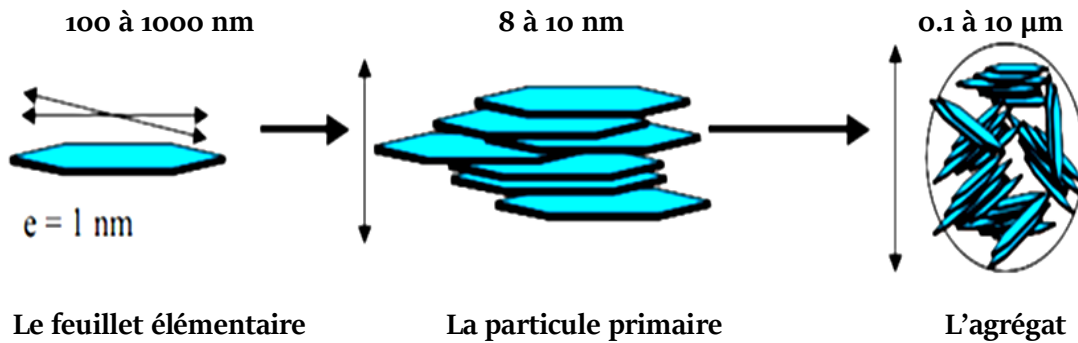


Figure I.2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite ([Akelah et al., 1994](#))

a) 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, sa dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Il est caractérisé par des dimensions anisotropes. Ces derniers confèrent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m²/gramme. La combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rendent ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites ([Sylvain, 2004](#)).

b) La particule primaire (feuillet primaire)

La particule primaire ou le feuillet primaire est le résultat de l'association de cinq à dix feuillets par des forces électrostatiques attractives interlamellaires entre les ions compensateurs et les feuillets. Sa taille 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.

c) L'agrégat ou le tactoïde

Un nombre de particules primaires se rassemble d'une façon non orientée pour donner naissance à une particule de taille importante par rapport à celle du feuillet. L'agrégation des

particules primaires forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variant entre 1 μm et 30 μm . [Figure I.2 \(Attayebi, 2011, Sylvain, 2004\)](#).

- La distance interfoliaire

La distance séparant deux feuillets successifs est appelée la distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. La distance interfoliaire de la montmorillonite n'est pas fixée mais peut varier de 9,6 Å, quand il n'y a pas de molécules polaires entre les feuillets jusqu'à l'infini, quand il y a une séparation complète des feuillets (exfoliation) [\(Attayebi, 2011\)](#).

- La densité et le module de la montmorillonite

La densité est une caractéristique très importante dans le domaine du renforcement des polymères, elle est généralement de 2,6 g/cm^3 . Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement 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 [\(Sylvain, 2004\)](#).

- Le gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux

Le gonflement en milieux aqueux et aussi l'absorption d'eau en quantités importantes sont parmi les caractéristiques qui permettent de considérer la MMT comme une charge minérale excellente pour préparer des nanocomposites performants. Il facilite énormément sa modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères [\(Lepluart, 2002\)](#).

Les cations interfoliaires compensateurs existant dans la MMT étant hydratables. Le type de cation va influencer sur cette capacité et Sposito [\(Sposito & Grasso, 1999\)](#) a établi l'échelle d'hydratation décroissante suivante : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$.

La capacité à absorber une grande quantité d'eau est due à deux facteurs :

- La surface spécifique importante qui comporte un grand nombre de cations compensateurs hydrophiles d'une part ;
- La flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats d'autre part. Nous pouvons donc distinguer l'eau liée aux feuillets

par hydratation des cations. La présence de ces molécules d'eau va avoir pour effet d'augmenter l'espace interfoliaire.

En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interfoliaire. Chaque palier représente un état d'hydratation de l'espace interfoliaire : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau (Figure I.3). Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux en présence de l'eau (Tamura et al., 2000).

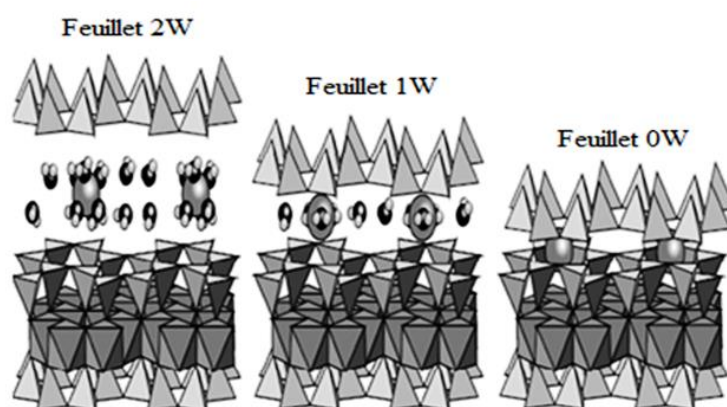


Figure I.3: Présentation des principaux états d'hydratation des smectites. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau des sphères d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'espace interfoliaire et état déshydraté (0W) (Tamura et al., 2000)

- Gonflement des montmorillonites organophiles en milieu organique

La nature du milieu d'échange joue encore un rôle important sur le gonflement de l'argile. Plusieurs travaux montrent que le gonflement des montmorillonites en milieu organique est fortement dépendant des interactions entre le solvant et les chaînes organiques des tensioactifs (ions alkylammonium).

Slabaugh et Hiltner (Slabaugh & Hiltner, 1968) ont effectué les premiers travaux sur le gonflement des montmorillonites organophiles en milieu organique. Ils ont démontré en utilisant des solvants de polarité différente que le gonflement est maximal lorsqu'un mélange de solvants polaire et apolaire est utilisé. Ils démontrent également que la montmorillonite organophile ne gonfle pas en utilisant de l'eau et de l'heptane.

Jones et al. (Jones, 1983) indiquent que pour qu'une argile organophile soit gonflée par un solvant, ce dernier doit présenter à la fois un caractère polaire et apolaire (par exemple par la

combinaison d'un groupe hydroxyle et d'une longue chaîne carbonée). L'utilisation d'un « activateur polaire » comme le méthanol ou l'éthanol est nécessaire pour obtenir un bon gonflement dans le cas des solvants apolaires

- Capacité d'échange cationique (CEC)

Chaque phyllosilicate est caractérisé par sa capacité d'échange cationique (CEC). Celle-ci est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g). La CEC correspond au produit de la densité de charge en surface σ par la surface spécifique S_p (Eslinger & Peaver, 1988).

$$CEC = \sigma S_p \quad [I.1]$$

La CEC de la montmorillonite est aux alentours de 90 à 110 meq/100g (Ray, 2006), ce qui permet de substituer des cations compensateurs existants dans l'espace interfoliaire, par des contre-anions organiques de façon à rendre la surface de la MMT compatible avec la matrice polymère.

I.2.3 Interactions entre les feuillets en milieu aqueux

La structure cristalline de la demi-maille des feuillets de montmorillonite présente des substitutions créant un déficit électronique compensé par des cations hydratés qui maintiennent l'électroneutralité. La population de ces derniers peut être séparée en deux couches d'après Israelachvili (Israelachvili, 1991): une couche de cations immobiles liés à la surface, et une couche mobile proche de la surface, moins dense, la limite entre ces deux couches étant appelée plan de cisaillement.

I.2.4 Modification de la montmorillonite

Les charges négatives sur la surface des couches d'argile sont contrebalancées par la présence de cations du premier groupe tels que le sodium ou le potassium, qui se situent à proximité des plaquettes d'argile dans l'espace interfoliaire (Zhang et al., 2006). La présence de ces charges nettes donne alors à la structure de la MMT sodique (Na-MMT) une nature fortement polaire, ce qui rend ce silicate tout à fait incompatible avec la grande majorité des polymères organiques (Shi & Pinnavaia 1996, Yariv et al., 2002).

En conséquence, une simple dispersion de l'argile Na-MMT dans une matrice polymère ne produira pas un composite ayant des propriétés améliorées par rapport à la macromolécule pure, en raison des mauvaises interactions interfaciales entre les Na-MMT hydrophiles, les

sites de réaction et les chaînes polymères hautement hydrophobes. Pour résoudre ce problème, l'énergie de surface des couches d'argile est abaissée par leur modification de surface (Shahid et al., 2016).

L'augmentation de l'espace interlamellaire réduit les interactions entre les particules d'argile et favorise l'insertion et la diffusion des chaînes de polymères au sein des galeries d'argile (Figure I.4). Donc, pour éviter toutes causes de dégradation de la matrice polymère, une première étape à franchir est l'étape de modification organique de la surface d'argile (Attayebi, 2011).

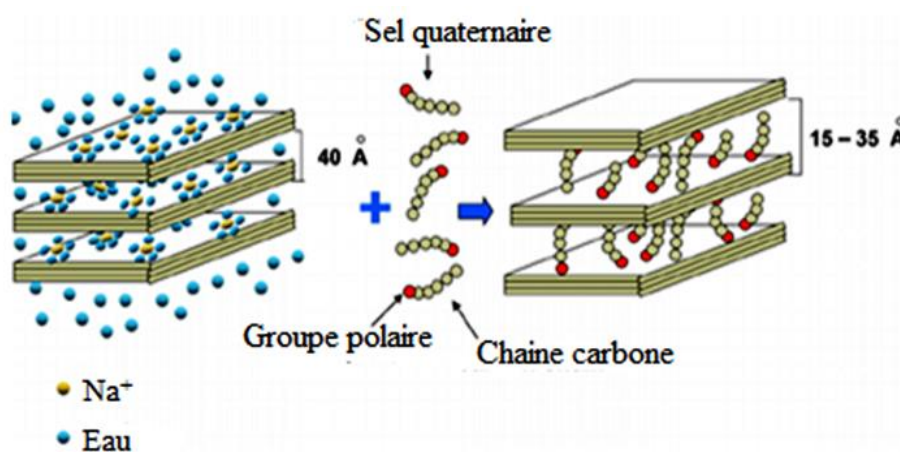


Figure I.4 : Représentation du principe de la modification de l'argile (Attayebi, 2011)

Plusieurs efforts ont été faits afin de réduire l'hydrophilie des plaquettes internes de Na-MMT; en particulier la réaction d'échange de cations avec un sel d'ammonium quaternaire représente la méthode la plus couramment utilisée pour modifier la surface de l'argile. Cette modification augmente l'espacement entre couches et crée un environnement organophile plus favorable (Xie et al., 2001, Cervantes et al., 2007, Xie, 2002, Patel et al., 2007). Il est important de dire que pendant l'opération de modification, des tensioactifs organiques, réagissant favorablement avec les matrices polymères, sont greffés sur les surfaces des lamelles argileuses (Piscitelli et al., 2005, Attayebi, 2011).

✓ Rôle de la modification organophile

D'après Moraru (Moraru, 2001), le gonflement est moins favorisé lorsque les ions alkylammonium ont des chaînes carbonées courtes. L'utilisation d'ions alkylammonium possédant deux longues chaînes carbonées, donc conduisant à une densité de matière dans la galerie plus importante, permet un gonflement maximal de la montmorillonite dans le toluène.

Les travaux de Gherardi (Gherardi, 1998), ont confirmé cette observation qui compare les gonflements de plusieurs montmorillonites organophiles dans l'acétate de butyle et l'alcool benzylique. Le gonflement est favorisé lorsque la distance interfoliaire de la montmorillonite est supérieure à 30 angströms. Gherardi introduit également le rôle joué par les interactions entre le solvant et l'ion alkylammonium.

Jones et al. (Jones, 1983) confirment la validité du processus de gonflement présenté en montrant que l'argile organophile doit présenter à la fois un caractère polaire et apolaire (par la combinaison d'un groupe hydroxyle et d'une longue chaîne carbonée par exemple) pour qu'elle soit gonflée par un solvant.

D'après Moraru (Moraru, 2001), le taux de recouvrement obtenu favorise le gonflement de la montmorillonite dans le toluène lorsque la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique est supérieure à la CEC de la montmorillonite.

Pour Gherardi (Gherardi, 1998), lorsque la concentration en ion alkylammonium est supérieure à 1,5 CEC, la densité de matière dans les galeries interfoliaires permet d'obtenir le gonflement de la montmorillonite même pour un solvant développant peu d'interactions avec les alkylammonium, comme l'acétate de butyle.

La structure de l'organo-modificateur joue également un rôle essentiel dans la délamination et la dispersion des monocouches dans une matrice particulière. Ainsi, le critère de sélection de l'argile organophile dépend principalement du type de matrice polymère utilisée.

Cui et Paul (Cui & Paul, 2011) ont étudié l'effet de la structure de l'agent modificateur sur la dispersion de la MMT dans une matrice d'Éthylène-Acétate de vinyle (EVA) et ont rapporté que l'argile modifiée avec des tensioactifs ayant deux queues d'alkyle était plus dispersée que celle ayant une queue d'alkyle.

I.2.5 Méthodes de modification de la montmorillonite

Parmi les méthodes de modification organophile présenté ci-dessous, l'échange cationique est celui qui est le plus généralement mise en œuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs et le greffage d'organosilanes.

I.2.5.1 L'échange cationique

Cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyles. Les cations les plus

fréquemment utilisés comme précisé précédemment sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants en raison de leur stabilité thermique plus élevée (Blumstein, 1965, Wilkie et al., 2001). La substitution est réalisée en milieux aqueux car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires (Figure I.5).

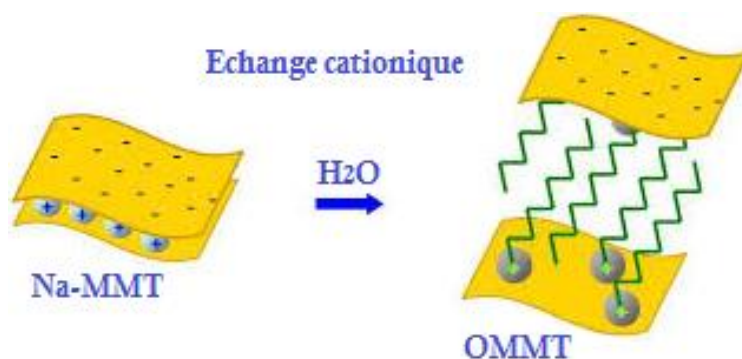


Figure I.5: Processus d'échange cationique entre les ions d'alkylammonium et les cations intercalés entre les lamelles (feuillet) de l'argile (Livi, 2007)

Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile (OMMT). De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets (Bumside & Giannelis, 1995).

I.2.5.2 Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères

Le principe de l'utilisation de polymères polaires (Lagaly, 1999, Breen, 1999, Luckham & Rossi, 1999, Shen et al., 2002) ou d'ionomères (Biasci et al., 1994) pour la modification des silicates conduit au même résultat. Il consiste en l'utilisation des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans l'ajout d'ions modifiants. Ces méthodes ont été essentiellement développées dans la littérature avec des polymères porteurs de groupements polaires (anhydride maléique par exemple). L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de l'argile peut ainsi faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il est miscible. Cependant cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste très peu utilisée et relativement onéreuse (Lepluart, 2002).

I.2.5.3 Fonctionnalisation des minéraux argileux par des organosilanes

Le greffage des silanes est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. La voie solvant est adaptée à la modification de ces silicates car le solvant aqueux

ou organique (méthanol, toluène, CCl_4 ...), choisi en fonction de l'organosilane utilisé et de la charge à modifier, permet de rendre accessibles les sites de greffage (essentiellement les groupements hydroxyles).

Toutefois, ce greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques telles que la MMT. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, des organosilanes peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane. Les groupements hydroxyle (silanols) les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Lorsque l'organosilane ne possède qu'une chaîne carbonée sans groupement réactif, il formera une liaison covalente avec les groupements hydroxyle du silicate et une liaison de type van der Waals avec la matrice polymère, favorisant ainsi l'interdiffusion de la chaîne alkyle du silane avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. En revanche, lorsque l'organosilane présente un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec la matrice (ou avec ses monomères), il assure un couplage covalent entre le silicate et le polymère (Duchet et al., 2000, Lepluart, 2002).

En utilisant un organosilane, il est alors possible de lier par covalence les groupes fonctionnels organiques sur la surface de la couche. Il est important de noter que la fonctionnalisation des minéraux argileux avec des organosilanes peut se faire sur trois sites différents: dans l'espace intercouche, sur la surface externe et sur les bordures (Figure I.6, Figure I.7) (Piscitelli et al. 2010).

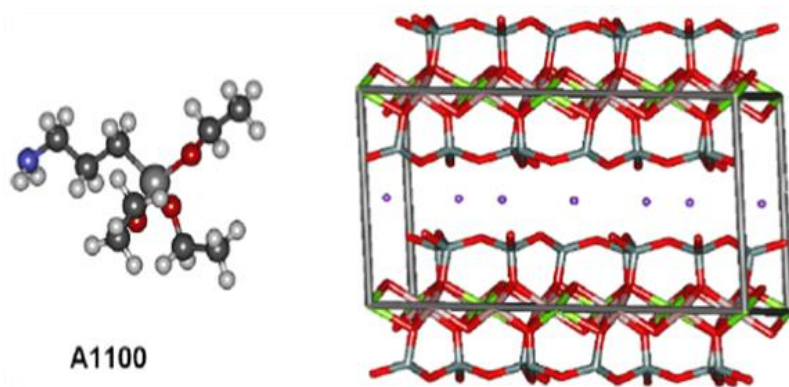


Figure I.6 : Structures chimiques de l'aminosilane considérés et la structure cristallographique du MMT. Le code de couleur de l'atome est le suivant: gris, C; gris clair, Si; bleu, N; rouge, O; blanc, H; violet, Na; vert, Al; rose, Mg (Piscitelli et al. 2010)

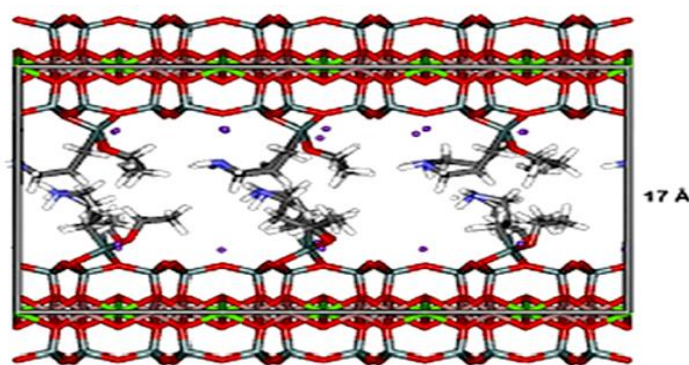


Figure I.7 : L'intercalation de l'aminosilane dans l'argile (Piscitelli et al. 2010)

Zhao et al. (Zhao et al., 2004) ont trouvé que l'utilisation de l'argile modifiée par un chlorosilane permettait d'améliorer le comportement mécanique et thermique des nanocomposites à base de polyéthylène (PE). En particulier, après la modification du triméthylchlorosilane (TMSCl), les groupes OH se trouvant sur les bordures des plaquettes d'argile ont réagi et la capacité de mouillage entre le PE et l'argile organique a ensuite été améliorée. De plus, la réduction des groupes hydroxyles a entraîné une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC), ce qui a provoqué une réduction de la force d'interaction entre les plaquettes. Ces deux effets concordent favorablement pour améliorer l'intercalation de PE dans l'espace interfoliaire.

Wang et al. (Wang et al., 2005), ont montré que lorsque l'argile Na-MMT est modifiée par une faible quantité d'aminopropyltriéthoxysilane (γ -APTES) est capable de favoriser une importante exfoliation des nanocomposites résine époxy/argile. Cependant, les effets d'autres aminosilanes sur l'espacement basal final de l'argile n'ont pas encore été évalués.

Song et al. (Son et al., 2001) ont utilisé la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), les mesures de surface et la spectroscopie par absorption des rayons X (NEXAFS) pour examiner les propriétés de surface des argiles de types smectites modifiées par des organosilane. Les argiles organiquement modifiées par l'octadécyltrichlorosilane (ODTCS) et l'octadécyltriméthoxysilane (ODTMS) sont hautement hydrophobes. Les espèces organiques sont probablement adsorbées sur les surfaces externes et liées aux bordures de l'argile par condensation avec des groupes OH. Le solvant utilisé peut affecter la quantité des silanes déposée sur les particules d'argile, alors que la nature des silanes n'a pratiquement pas d'effet.

Shanmugharaj et al. (Shanmugharaj et al., 2006) ont modifié l'argile par greffage de γ -APTES en utilisant différents solvants de différentes tensions de surfaces tels que de l'eau,

du toluène, de l'éthylène glycol et du tétrahydrofurane. Ils ont trouvé que les taux de silane greffé augmentent en fonction de l'énergie de surface du solvant, et la distance interfoliaire est influencée par les composants polaire et dispersive de l'énergie de surface.

Shen et al. (Shen et al., 2007) ont modifié l'argile par 2 types de silanes en solution (éthanol/eau) ou par voie vapeur montrent que, d'une part, la configuration des silanes utilisés a un effet important sur la structure interfoliaire et par conséquent sur la distance interlamellaire; et d'autre part, les produits obtenus par voie vapeur ont de plus large espace interfoliaire que ceux produits en solution, en raison de la présence des espèces hydrolysées de différentes tailles.

He et al. (He et al., 2005) ont étudié la réaction de greffage entre un agent de silylation trifonctionnel et deux types de silicates de type 2:1. Les diagrammes DRX indiquent clairement l'introduction du γ -APTES dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite naturelle, γ -APTES adopte un agencement à deux couches parallèles, alors qu'il adopte un arrangement de monocouche parallèle dans la fluorohectorite synthétique. Ces différents arrangements de silane ont un effet important sur le mécanisme de la réaction de condensation dans les galeries d'argile.

Alvi et al. (Alvi et al., 2013) ont utilisé le 1,4-phénylènediamine pour l'intercalation de la montmorillonite et le γ -APTES pour le greffage des groupes hydroxyles se trouvant sur les bordures des feuillets afin de synthétiser des nanocomposites à base de polyamide aromatique. Les extrémités des chaînes ont été converties en chlorure de carbonyle pour assurer l'interaction avec les groupes amines libres de l'aminosilane greffés et de diamine. Les résultats décrivent une bonne dispersion de l'argile dans les nanocomposites avec une amélioration à la fois des propriétés mécaniques et thermiques.

Dans l'étude de Ha et al. (Ha et al., 2008), l'argile a été modifiée en surface avec le γ -APTES pour améliorer sa dispersion dans les nanocomposites argile/époxy et améliorer la résistance interfaciale entre l'argile et la matrice époxy. Des tests d'usure ont été effectués sur des nanocomposites époxy/argile. Les résultats ont montré que le coefficient de frottement et le taux d'usure des nanocomposites à base d'argile modifiée étaient inférieurs à ceux des nanocomposites formulés à partir de l'argile brute.

Salehi et al. (Salehi et al., 2012) dans leur étude le γ -APTES a été utilisé pour la modification chimique de l'argile montmorillonite. Le greffage du silane a eu lieu dans des conditions sèches et humides. Les argiles greffées ont participé au processus de polycondensation

interfaciale pour améliorer l'interface avec le nylon 66. Les résultats des analyses IRTF, ATG et DRX ont confirmé la coexistence d'une intercalation et d'une exfoliation totale de l'argile. La stabilité thermique et les propriétés mécaniques sont grandement améliorées lors de l'incorporation de l'argile organophile dans la matrice polymère.

Doufnoune et al. (Doufnoune, 2019) ont fonctionnalisé une argile de type Maghnite sodique (Na-Mag) par la combinaison de deux traitements consécutifs. Le premier traitement a été l'intercalation de l'argile au moyen d'un tensioactif cationique à savoir: le chlorure de 1-butyl (triphényl)phosphonium (BTPPC). Dans la deuxième étape, l'argile modifiée a été fonctionnalisée avec trois types d'organosilanes : à savoir: Le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS), le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) et le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) afin d'introduire des groupes fonctionnels sur les feuillets d'argile. Les résultats IR-TF ont confirmé la présence du sel phosphonium et le greffage des organosilanes sur la surface de l'argile. L'analyse DRX a montré une augmentation de la valeur d_{001} avec l'introduction des cations alkylphosphonium. Les analyses RMN ont confirmé aussi le succès du greffage des organosilanes sur la surface de l'argile Na-Mag.

I.2.6 Le lien silane/substrat inorganique

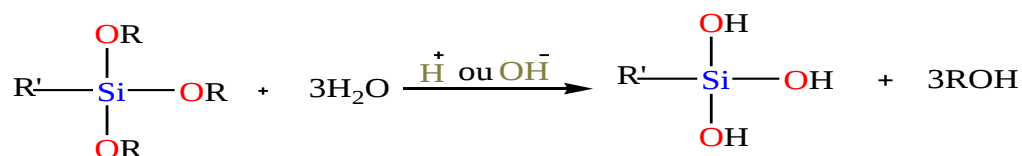
Les groupes alcoxy sur le silicate s'hydrolysent en silanols, soit par addition d'eau, soit à partir d'eau résiduelle sur la surface inorganique. Ensuite, les silanols se coordonnent avec les groupes hydroxyles métalliques sur la surface inorganique pour former une liaison oxane et éliminer l'eau (Figures I.8).

La vitesse d'hydrolyse et la condensation des composés silanes vont dépendre de différents paramètres et notamment du pH. En effet selon Weissenbach et Mack (Weissenbach & Mack 2007), à un pH faible (acide) les silanes s'hydrolysent très facilement et les fonctions formées sont relativement stables. A un pH neutre, les silanes s'hydrolysent très lentement et les fonctions formées sont instables. A un pH élevé (basique), les silanes s'hydrolysent plus facilement, les fonctions silanols formées sont instables et condensent rapidement pour former des liaisons Si-O-Si.

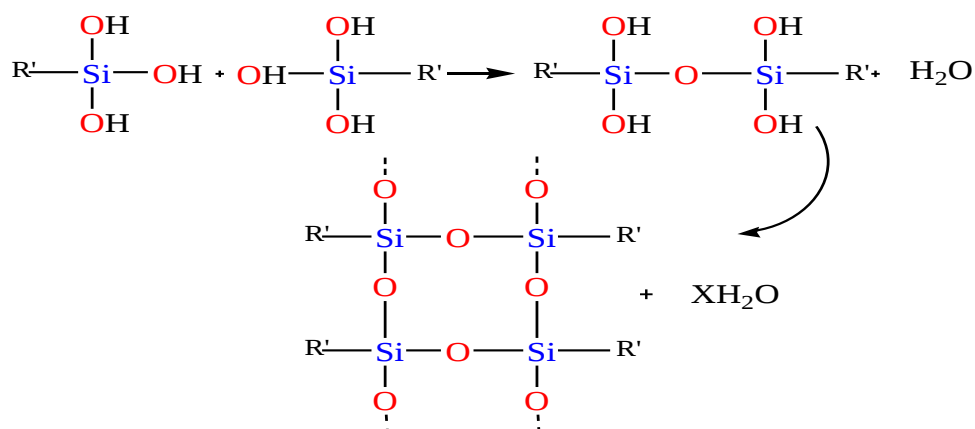
Les molécules de silane réagissent aussi les unes avec les autres pour donner une structure multimoléculaire de l'agent de couplage silane lié sur la surface. Plus d'une couche, ou des équivalentes monocouches, de silane est habituellement appliquée à la surface. Ceci résulte en

un réseau de siloxane serré près de la surface inorganique qui devient plus diffuse en s'éloignant de la surface (Batistella 2013).

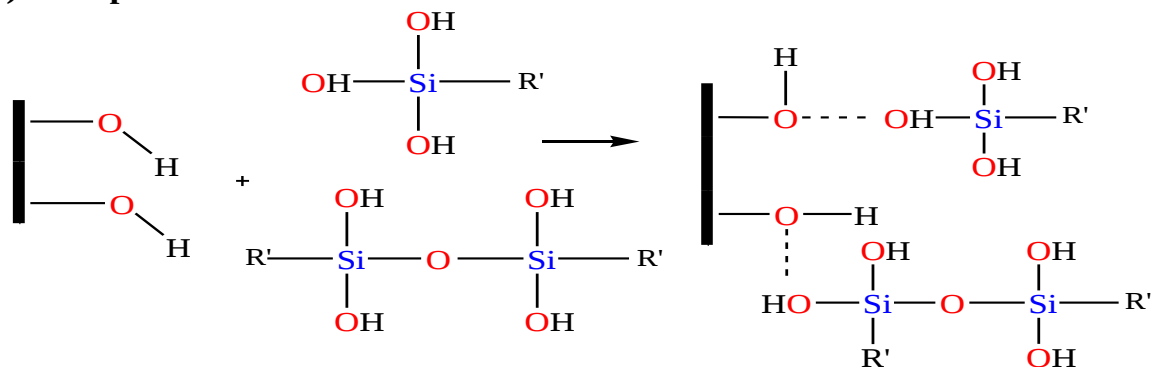
(a)Hydrolyse



(b)Auto-condensation



(c)Adsorption



(d)Greffage chimique

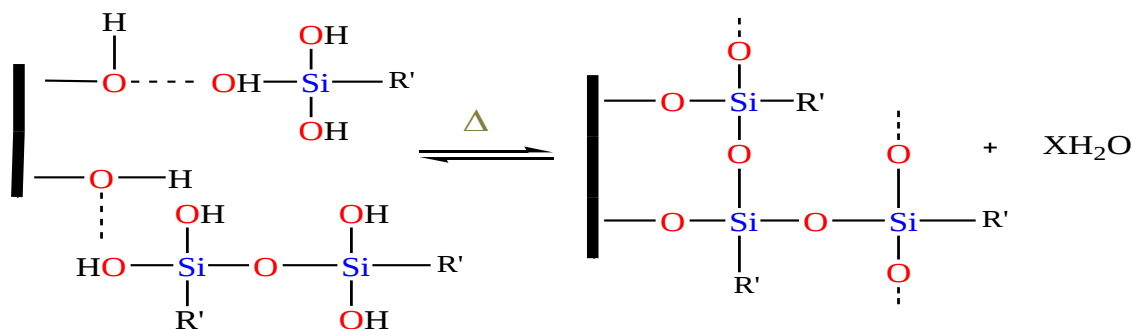


Figure I.8: Hydrolyse de l'alkoxysilane et les interactions avec la surface inorganique (Batistella 2013)

I.3 LE GRAPHITE

Le graphite est l'un des deux minéraux naturels composés uniquement de l'élément carbone. Il a une structure hexagonale compacte entièrement basée sur le carbone, est composé de feuillets de graphène empilés espacés de 3,4 Å faiblement liés qui en fait l'un des matériaux les plus doux connus (Figure I.9) (Tripathi, 2017).

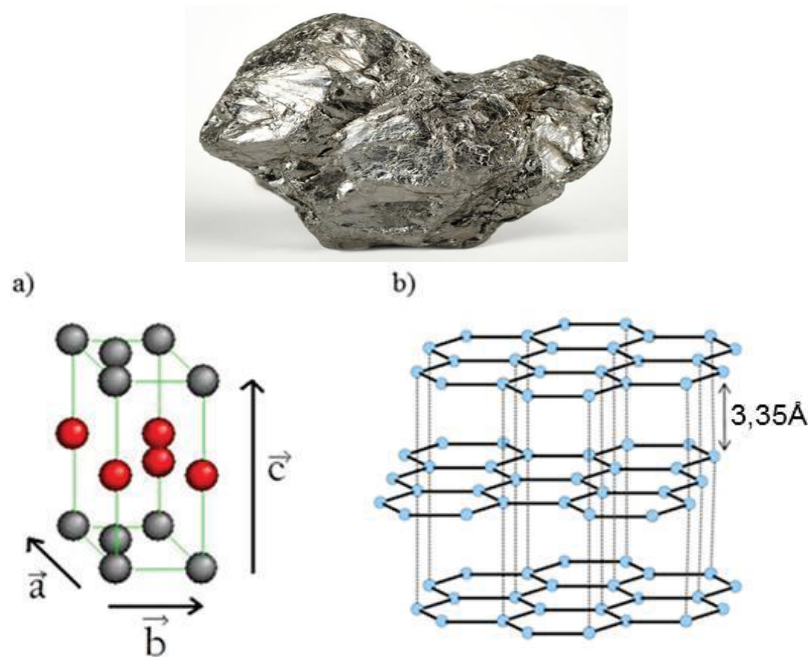


Figure I.9: La structure du graphite, a) maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite (Dhahri, 2017)

I.3.1 Le graphène

Comme son nom l'indique, le graphène s'obtient à partir du graphite et il s'agit d'un simple feuillet en deux dimensions. Avec leur épaisseur d'un seul atome de carbone, on pensait que de tels feuillets, qui forment par leur empilement le graphite de nos mines de crayon, étaient physiquement impossibles. Un tel matériau contredisait en apparence un résultat mathématique en physique du solide connu sous le nom de théorème de Mermin-Wagner. Ce dernier était une formulation précise d'un argument (étroitement lié aux notions de symétries brisées) donné par un autre prix Nobel de physique, Lev Landau, « démontrant » l'impossibilité d'un réseau cristallin à deux dimensions. Pourtant, l'obstination de Geim et Novoselov (Fuchs, 2011), deux physiciens qui auront le prix Nobel 2010 pour leur découverte, a fini par porter ses fruits lorsque les deux chercheurs ont isolé des feuillets de graphène en 2004.

Le graphène présente toutefois un inconvénient majeur: sa faible dispersibilité dans l'eau, qui entraîne une diminution de sa surface et, par conséquent, une limitation de son application. Ceci est dû à l'agrégation provoquée par les interactions fortes de van der Waals et l'empilement $\pi - \pi$ des feuilles de graphène.

Par conséquent, l'intérêt s'est concentré sur l'assimilation de GO avec d'autres matériaux en l'hybridant avec de bons matériaux dispersive dans l'eau. En introduisant des groupes fonctionnels sur les feuilles de graphène par oxydation chimique, l'agrégation peut être réduite ou supprimée, ce qui conduit à la fabrication d'oxyde de graphène. La dispersibilité de GO augmente uniquement dans le solvant polaire en raison des groupes fonctionnels hydrophiles (Hashim, 2016).

I.3.2 L'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (GO) est un dérivé hautement oxydé du graphène possédant divers groupes fonctionnels réactifs contenant de l'oxygène, ce qui en fait un candidat puissant pour une utilisation dans de nombreuses applications via la fonctionnalisation chimique. GO est construit à partir d'oxyde de graphite et constitue un passage favorable pour la production de graphène à grande échelle.

Il peut être considéré comme un précurseur de la synthèse du graphène par des procédés de réduction chimique ou thermique. GO est constitué d'une couche unique d'oxyde de graphite et est généralement obtenu par traitement chimique du graphite par oxydation, avec dispersion et exfoliation dans de l'eau ou des solvants organiques appropriés (Chen, 2012; Hashim, 2016; Tripathi, 2017).

Les groupes fonctionnels oxygénés, situés à la fois sur le bord et sur le plan basal des nanofeuillets, convertissent le réseau de graphène lié à sp^2 en une combinaison de carbone hybridé sp^2 et sp^3 . Ces sites de défauts sp^3 introduits déforment le système π intrinsèque conjugué et abaissent la résistance et la conductivité globales. Néanmoins, ces groupes rendent l'oxyde de graphène très attrayant en tant que matériau multifonctionnel pour une large gamme d'applications, car il peut être facilement modifié avec plusieurs groupes fonctionnels (Galpaya, 2015).

I.3.3 Structure de l'oxyde de graphène

En ce qui concerne la structure de GO, plusieurs modèles structurels ont été proposés au cours des années précédentes. Malheureusement, jusqu'à présent, la structure de GO n'est toujours

pas claire à cause de son caractère partiellement amorphe. Ceux-ci supposent la présence de divers groupes fonctionnels oxygénés dans le GO. Les groupes fonctionnels oxygénés ont été identifiés principalement sous la forme de groupes hydroxyle et époxy, avec de plus petites quantités de carboxy, carbonyle, phénol, lactone et quinone. Les groupes carbonyles sont décorés dans le plan de la feuille GO tandis que les acides carboxyliques sont situés au bord de la feuille (Figure I.10).

En réalité, GO incarne diverses inhomogénéités à l'échelle nanométrique dans sa structure. Les groupes oxygénés dans GO peuvent affecter fortement ses propriétés électroniques, mécaniques et électrochimiques. Par conséquent, ils expliquent les différences entre le graphène GO et le graphène vierge (Chen, 2012; Liu, 2014; Singh, 2016).

Récemment, Gao et al. (Gao, 2009) ont étudié la structure du GO en utilisant la technique de RMN ^{13}C et ils ont montré que la surface du GO contient des fonctions cétone, lactol (équivalent d'un hémiacétal à six chaînons) et d'alcool tertiaire en plus des fonctions époxydes et hydroxyles.

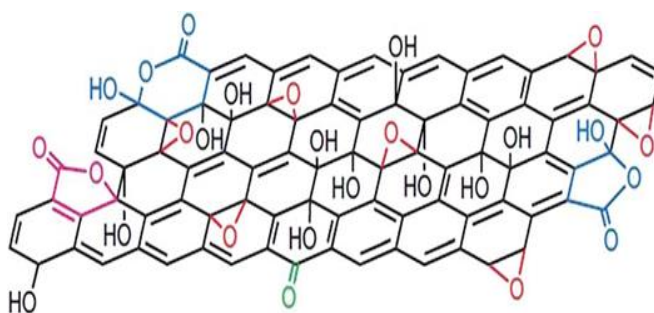


Figure I.10 : La structure de l'oxyde de graphène (Tripathi, 2017)

I.3.4 Propriétés de l'oxyde de graphène

Comparés au graphène vierge, le GO est moins bon conducteur que le graphène en raison de la présence de fonctions oxygénées. Les groupes fonctionnels oxygénés covalents dans GO peuvent en effet donner lieu à des défauts de structure remarquables. Ceci est concomitant avec une certaine perte de conductivité électrique, ce qui limite probablement l'application directe de GO dans les matériaux et dispositifs électriquement actifs.

D'autre part, la présence de ces groupes fonctionnels peut également offrir des avantages potentiels pour l'utilisation de GO dans de nombreuses autres applications. Les raisons sont les suivantes: premièrement, les fonctions oxygénées polaires de GO le rendent fortement hydrophile. Cela donne à GO une bonne dispersibilité dans de nombreux solvants, en particulier dans l'eau (Chen, 2012).

L'oxyde de graphène a une résistance élevée en couche, ce qui le rend principalement isolant. Les propriétés mécaniques du GO sont inférieures au graphène vierge. Une monocouche d'oxyde de graphène possède un module de Young de ($\sim 207,6$ GPa) et une résistance à la rupture de $76,8 \pm 19,9$ MPa. Cette différence pourrait être due notamment à la présence de liaisons carbone-carbone sp^3 dans le plan en raison des liaisons carbone-oxygène des sites époxyde et hydroxyle.

En raison d'un module de Young très élevé et de sa facilité de mélange avec de nombreux polymères, le GO est un excellent choix pour améliorer les propriétés mécaniques et électriques de ces matériaux (Sokolov, 2013).

I.3.5 Synthèse de l'oxyde de graphène

Comme il est bien connu, la synthèse de GO se fait principalement par oxydation chimique du graphite naturel. La synthèse de l'oxyde de graphène est d'un intérêt primordial depuis cinq ans. Il existe essentiellement deux méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène, à savoir la méthode top down et la méthode bottom up. La méthode top down comprend la méthode Hummers et la méthode Hummers modifiée, qui est la méthode de synthèse de l'oxyde de graphène la plus courante (Blake, 2013). La synthèse de l'oxyde de graphène est illustrée dans la Figure I.11.

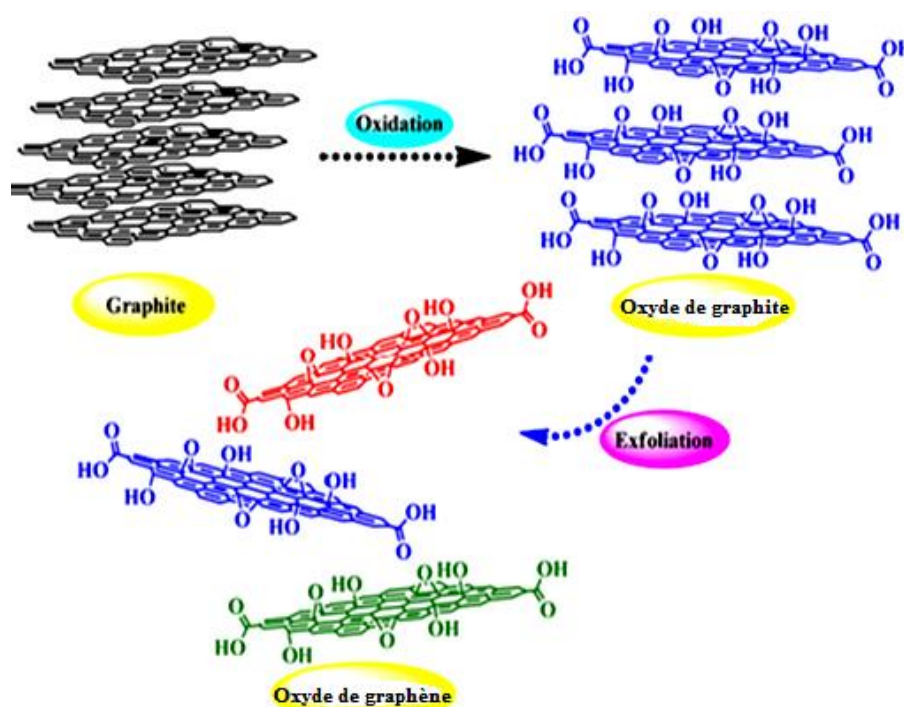


Figure I.11 : Synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite naturel (Blake, 2013)

I.3.6 Les différentes méthodes d'oxydation du graphène

Comme il est bien connu, la synthèse de GO se fait principalement par oxydation chimique du graphite naturel. Dans le procédé de l'oxydation, des agents oxydants forts sont utilisés pour oxyder le graphite afin d'obtenir un oxyde de graphite qui est un matériau hautement non conducteur et hydrophile (Saini, 2016).

Toutes les méthodes de synthèse bien connues pour l'oxydation du graphite à l'aide de voies chimiques ont été résumées à la Figure I.12 (Rezania, 2014).

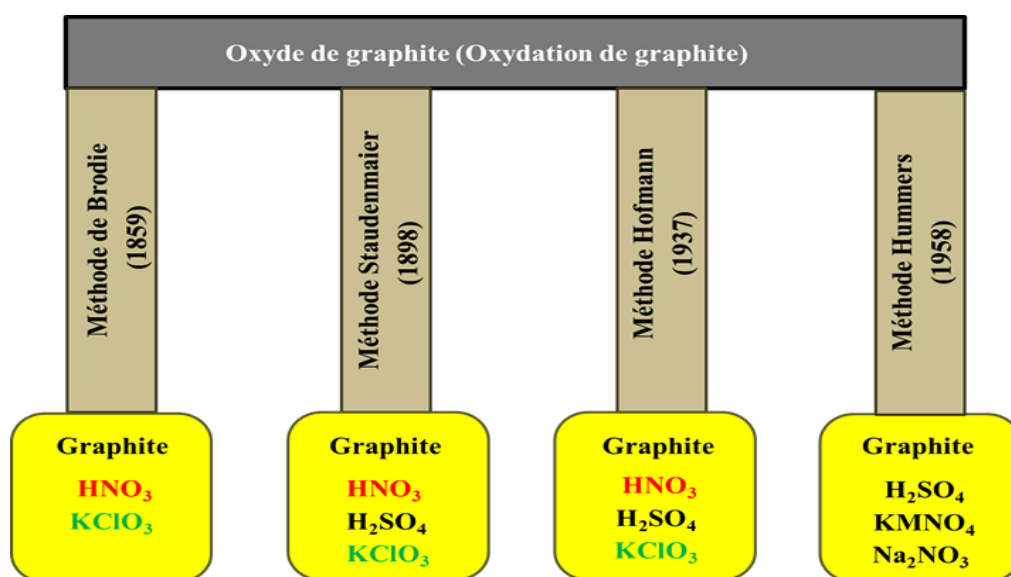
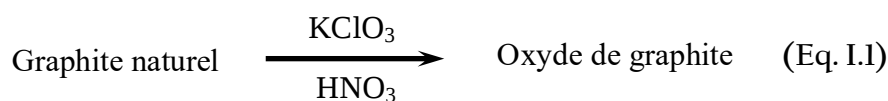


Figure I.12: Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite à partir du graphite naturel, d'acides et des produits chimiques oxydants (Singh, 2016)

I.3.6.1 Méthode d'oxydation de Brodie

L'oxyde de graphite a été préparé pour la première fois par Brodie en 1859. Le graphite a été oxydé par addition du chlorate de potassium (KClO₃) à une suspension de graphite dans le l'acide nitrique fumant (HNO₃).

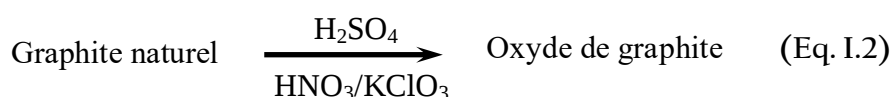
Le matériau obtenu à une masse plus grande et il est composé de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). L'oxydation du matériau par cette voie atteint un seuil après 4 étapes et la composition en C : H : O est alors environ de 61:2:37 (Brodie & Philos, 1859).



I.3.6.2 Méthode de Staudenmaier

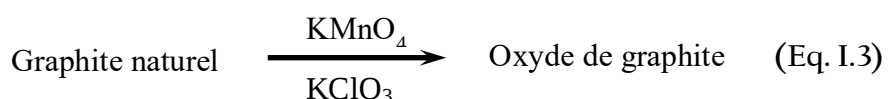
La procédure n'est pas fondamentalement différente de celle de Brodie. Staudenmaier a amélioré la procédure de Brodie en modifiant la façon d'ajouter les réactifs pour rendre le processus moins dangereux. Contrairement à la procédure de Brodie, Staudenmaier a ajouté le chlorate de potassium (KClO_3) par petites doses tout au long de la réaction pour éviter les dangers liés à l'exothermicité de la réaction (Staudenmaier, 1898).

Aussi, il a additionné l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour garder le milieu très acide. Cette modification lui a permis d'obtenir un GO avec des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de Brodie. Le matériau résultant n'est pas différent de celui préparé par Brodie avec un ratio C/ O proche de 2.



I.3.6.3 Méthode de Hofmann

En 1937, Hofmann et ses collaborateurs utilisaient de l'acide sulfurique concentré en association avec de l'acide nitrique concentré et du KClO_3 pour l'oxydation du graphite pour la préparation du GO. Le KClO_3 est un agent oxydant très puissant qui oxyde la poudre de graphite en solution acide. Plusieurs groupes de recherche ont synthétisé GO pour différentes applications en utilisant la méthode de Hofmann (Hofmann, 1937).

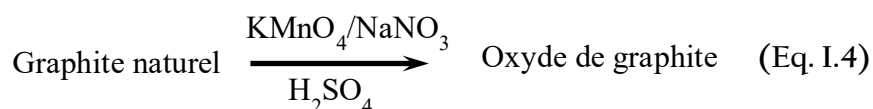


I.3.6.4 Méthode de Hummers

En 1958, Hummers montre une méthode alternative pour l'oxydation du graphite en faisant réagir une poudre de graphite avec un mélange de H_2SO_4 , NaNO_3 et KMnO_4 concentrés (Singh; 2016). Le GO synthétisé en utilisant la méthode de Hummers a beaucoup plus de groupes époxy que de groupes hydroxyle, un niveau d'oxydation du carbone plus élevé et un plus nombre de trous visibles dans les feuilles de graphène.

Grâce à la facilité et au court délai d'exécution, la méthode de Hummers a été largement adoptée pour obtenir le GO, mais elle souffre toujours de plusieurs défauts, notamment la génération de gaz toxique (NO_2 , N_2O_4), les nitrates résiduels et une faible concentration en

azote, etc. Pour remédier à ces problèmes, diverses modifications ont été apportées à la méthode de Hummers au cours des 20 dernières années (Yu; 2016).



I.3.6.5 Méthode de Hummers modifiée

Une des méthodes de Hummers modifiée a été rapportée par Marcano et al. en 2010 (Marcano, 2010). Ils ont ajouté de l'acide phosphorique à la place du nitrate de sodium et augmenté la quantité de permanganate de potassium. Dans cette méthode, le graphite a réagi avec six équivalents de permanganate de potassium (KMnO_4) dans un mélange 9:1 de H_2SO_4 /acide phosphorique (H_3PO_4). Cette méthode réduit le risque toxique dû à l'absence de nitrate de sodium (NaNO_3) dans le processus en évitant les émissions de NO_2 , N_2O_4 ou de dioxyde de chlore (ClO_2). Actuellement, plusieurs groupes de recherche ont utilisé la méthode améliorée de Hummers pour la synthèse de l'oxyde de graphite (Yu, 2016).

Tableau I.2 : Différentes méthodes d'oxydation du graphite (Compton & Nguyen, 2010)

Méthode	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers modifiée
Année	1859	1898	1958	2004
Réactifs	KClO_3 et HNO_3	KClO_3 , HNO_3 et H_2SO_4	NaNO_3 , KMnO_4 et H_2SO_4	NaNO_3 , KMnO_4 et H_2SO_4
Temps de réaction	3-4 jours	1-2 jours	≈ 2 h	
	10 h	10 jours	9-10 h	≈ 5 jours
Distance inter-plans	5.9 Å	6.2 Å	6.7 Å	8.3 Å

1.3.7 Les principales méthodes de caractérisation de l'oxyde de graphène

Pendant les étapes d'oxydation et d'exfoliation du graphite, plusieurs techniques peuvent être couplées pour étudier la nature de la structure dans chaque étape.

- *Les analyses spectroscopiques*

La **spectroscopie infrarouge (IR)** est utilisée pour déterminer la nature chimique des différentes liaisons en présence et pour savoir les groupes fonctionnels dans le graphite avant et après oxydation.

La diffraction des rayons-X (DRX) est utilisée pour confirmer l'intercalation de groupes chimiques entre les feuillets de graphite et/ou de GO et aussi pour la confirmation de l'exfoliation totale des nanofeuillets de graphène.

La spectroscopie Raman est souvent utilisée pour évaluer le changement d'hybridation sp^3 en sp^2 dans le cas de la réduction du GO et de dénombrer le nombre de feuillets impliqués dans les agrégations.

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est utilisée pour quantifier la quantité d'oxygène et de carbone sur la surface du GO et aussi pour mettre en évidence les types de liaisons présentes sur la structure du GO.

La spectroscopie UV-visible est une technique utilisée pour vérifier la réduction chimique du GO. Elle peut être également utilisée pour vérifier la dispersion des nanocomposites à base de graphène dans les solvants.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut donner des informations sur la quantité de matière organique greffée, la réduction du GO et le taux de pyrolyse des groupes oxygénés dans la structure finale du GO et la stabilité thermique des nanocomposites à base de graphène.

- *Les Analyses microscopiques*

Le microscope à force atomique (AFM) est utilisé pour l'évaluation des dimensions latérales, l'épaisseur, les défauts structuraux la topographie du substrat étudié.

Le microscope électronique à balayage (MEB) donne un aperçu qualitatif sur la morphologie et la structure tridimensionnelle des feuillets de graphène.

Le microscope électronique à transmission (TEM) est utilisé pour déterminer la taille des nanofeuillets de graphène et permet encore de différencier les feuillets individuels et les feuillets multiples (Dhahri, 2017).

I.3.8 Les applications de l'oxyde de graphène

Les domaines dans lesquels l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphite sont utiles peuvent être classés en grandes catégories: films conducteurs transparents, composites, récupération/stockage d'énergie, applications médicales et environnementales.

Des travaux récents indiquent une application prometteuse de l'oxyde de graphène en tant qu'agent antibactérien efficace, perturbant l'activité bactérienne en provoquant un stress sur la

membrane et l'oxydation (Patel, 2016). Les applications environnementales de GO sont également très prometteuses. Un rapport récemment publié indique la forte affinité de sorption de l'oxyde de graphène vis-à-vis des radionucléides hautement toxiques, ce qui permet leur élimination rapide de l'eau contaminée (Sheng, 2012). L'imagerie cellulaire et l'administration de médicaments avec l'utilisation d'oxyde de graphène sont d'autres applications à développement rapide. L'imagerie cellulaire avec l'oxyde de graphène est possible en raison de sa photoluminescence inhérente dans les régions visible et infrarouge. La délivrance du médicament est réalisée par une fonctionnalisation supplémentaire des feuilles pour les rendre biocompatibles (Sokolov, 2013).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alexandre M**, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng*. 2000; **28(1-2)**: 1-63.
- Alvi MU**, Zulfiqar S, Yavuz CT. Influence of aminosilane coupling agent on aromatic polyamide/intercalated clay nanocomposites. *Ind Eng Chem*. 2013; **52(21)**: 6908-6915.
- Akelah A**, Salahuddin N, Hiltner A, Baer E, Moet A. Morphological hierarchy of butadiene acrylonitrile/montmorillonite nanocomposite. *Nanostruct Mater*. 1994; **4(8)**: 965-978.
- Attayebi H**. Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéospectroscopie. Thèse de doctorat en Génie Chimique, Université de Laval (Canada), 2011.
- Azeez A**, Rhee KY, Park SJ, Hui D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. *Composites Part B*. 2012; **45(1)**: 308-320.
- Bailly M**, Kontopoulou M. Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix. *Polymer*. 2009; **50(11)**: 2472-2480.
- Batistella M**. Modification de kaolinites submicroniques en vue de leur incorporation dans des matrices polymères. Thèse de doctorat en Chimie et Physico-Chimie des Matériaux, Université de Montpellier II (France), 2013.
- Belbachir M**, Bensaoula A. Composition and method for catalysis using bentonites. US Patent. 2003; 2003/0069446A1.
- Biasci L**, Aglietto M, Ruggeri G, Ciardelli F. Functionalization of montmorillonite by methylmethacrylate polymers containing side-chain ammonium cations. *Polymer*. 1994; **35(15)**: 3296-3304.

- Blake AJ.** Synthesis and characterization of graphene oxide/sulfur nanocomposite for Lithium-ion batteries. Thèse de doctorat en science de l'ingénieur, Université d'état de Wright (USA), 2013.
- Blumstein A.** Polymerization of adsorbed monolayers I: I. Thermal degradation of the inserted polymers. *J Polym Sci A*. 1965; **3**: 2665-2673.
- Breen C.** The characterization and use of polycation-exchanged bentonites. *Appl Clay Sci*. 1999; **15**: 187-219.
- Brodie BC.** On the atomic weight of graphite. *Philos Trans R Soc*. 1859; **149**: 249-259.
- Bumside SD, Giannelis EP.** Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem Mater*. 1995; **7(9)**: 1597-1600.
- Caillere S, Henin S, Rautureau M.** Minéralogie des argiles, Tome 2 : Classification et nomenclature, Masson, 1982.
- Cervantes-Uc JM, Cauich-Rodríguez JV, Vázquez-Torres H, Garfias-Mesías LF, Paul DR.** Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. *Thermochim Acta*. 2007; **457(1-2)**: 92-102.
- Chen D, Feng H, Li J.** Graphene oxide: preparation, functionalization and electrochemical applications. *Chem Rev*. 2012; **112(11)**: 6027-6053.
- Chen W, Xu Q, Yuan RZ.** The influence of polymer state on the electrical properties of polymer/layered-silicate nanocomposites. *Compos Sci Technol*. 2001; **61(7)**: 935-939.
- Compton OC, Nguyen ST.** Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*. 2010; **6(6)**: 711-723.
- Cui L, Paul D.** Polymer nanocomposites from organoclays: structure and properties. *Macromol Symp*. 2011; **301(1)**: 9-15.
- Dhahri A.** Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de graphène et de polysaccharides. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux, Université Claude Bernard - Lyon 1 (France), 2017.
- Domenech T.** Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu. Thèse de doctorat en Sciences Physiques, Institut des sciences et technologies. Paris (France), 2012.

- Doufnoune R**, Riahi F, Bouchareb S, Ourari A. Silanization of natural Na⁺-Maghnite algerian clay pre-intercalated with a cationic alkylphosphonium salt. *J Adhes Sci Technol*. 2019; **33(6)**:1-19.
- Duchet J**, Gerard JF, Chapel JP, et al. Grafting alkylchlorosilanes onto silica from solution for adhesion enhancement. *Adhes Sci Technol*. 2000; **14(5)**: 691-718.
- Eslinger E**, Peaver D. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa (United State of America), 1988.
- Fuchs JN**, Goerbig MO, Plaçais B. Le graphène quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon. *Reflets phys*. 2011; **25(25)**: 4-9. DOI: [10.1051/refdp/2011254](https://doi.org/10.1051/refdp/2011254)
- Galpaya D**. Synthesis, characterization and applications of graphene oxide-polymer nanocomposites. Thèse de doctorat en Génie des polymères, Université de technologie du Queensland (Australie), 2015.
- Gao W**, Alemany LB, Ci L. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chem*. 2009; **1(5)**: 403-408.
- Ghayaza M**. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat en Sciences de la Terre, Université d'Orléans (France), 2012.
- Gharehbash N**, Shakeri A. Modification of the surface of silica nanoparticles; studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing nanocomposites. *J Amer Sci*. 2013; **9(4)**: 602-606.
- Gherardi B**. Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat en Chimie-Physique, Université d'Orléans (France), 1998.
- Ha SR**, Rhee KY. Effect of surface-modification of clay using 3-aminopropyltriethoxysilane on the wear behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*. 2008; **322(1)**: 1-5.
- Hummers WS**, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Soc*. 1958; **80(6)**:1339-1339.
- Hashim N**, Muda Z, Hussein MZ, Isa IM, Mohamed A, Kamari A, Abu Bakar S, Mamat M , Jaafar A. A brief review on recent graphene oxide-based material nanocomposites: Synthesis and applications. *J Mater Environ Sci*. 2016; **7(9)**: 3225-3243.
- He H**, Duchet J, Galy J, Gerard JF. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *J Colloid Interface Sci*. 2005; **288(1)**: 171-176.

- Hofmann U**, König E, Anorg Z. Graphene oxide: Fundamentals and applications. *Allg Chem.* 1937, **234**: 311-336.
- Hotta S**, Paul D. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer.* 2004; **45(23)**: 7639-7645
- Israelachvili J**. Intermolecular and surface forces; London: Academic press, Third edition, 1991.
- Jones TR**. The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Miner.* 1983; **18(4)**: 199-410.
- Jozja N**. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Thèse de doctorat en Chimie-Physique, université d'Orléans (France), 2003.
- Kaur N**, Kishore D. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis. *J Chem Pharm Res.* 2012; **4(2)**:991-1015.
- Kim H**, Macosko CW. Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites. *Macromolecules.* 2008; **41(9)**: 3317-3327.
- Kim H**, Miura Y, Macosko CW. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem Mater.* 2010; **22(11)**: 3441-3450.
- Lagaly G**. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral polymer nanocomposites. *Appl Clay Sci.*1999; **15**:1-9.
- Langmuir D**, Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall. New Jersey (USA), 1997.
- Lepluart L**. Nanocomposites époxyde/amine/montmorillonite : rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat en Matériaux, école doctorale de Lyon (France), 2002.
- Liu H**. Modified thermal reduction of graphene oxide. Thèse de doctorat en Philosophie, université de Nottingham (UK), 2014.
- Livi S**. Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques. Thèse de doctorat en sciences des matériaux, université de Caen-France, 2007.
- Lu H**, Hu Y, Li M, Chen Z. Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion. *Compos Sci Technol.* 2006; **66**: 3035-3039.

- Luckham PF**, Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv Colloid Interface Sci.* 1999; **82(1-3)**:43-92.
- Reinholdt MX**. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'absorption des rayons x et de résonance magnétique nucléaire. Thèse de doctorat en Matériaux, Université de Haute Alsace – Mulhouse (France), 2001.
- Marcano DC**, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano.* 2010; **4(8)**: 4806-4814.
- McLachlan AD**. Three-body dispersion forces. *Mol Phys.* 1963; **6(4)**: 423-427. DOI: [10.1080/00268976300100471](https://doi.org/10.1080/00268976300100471)
- Mellah A**, Chegroune S, Setti L, Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes Algériennes. *Int J Mine Process.* 1994; **41(3-4)**: 295-303
- Mittal V**. Functional polymer nanocomposites with graphene: A review. *Macromol Mater Eng.* 2014; **299(8)**: 1-26.
- Moraru VN**. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. *Appl Clay Sci.* 2001; **195(1)**: 11-26.
- Nachtigall SMB**, Stedile FC, Felix AHO, Mauler RS. Polypropylene functionalization with vinyltriethoxysilane. *J Appl Polym Sci.* 1999; **72(10)**: 1313-1319.
- Patel A, Somani S, Bajaj C, Jasra RV. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Appl Clay Sci.* 2007; **35(3-4)**: 194-200.
- Patel KA**, Jain N, Patel P, Bajapi R. Synthesis and application of graphene oxide (GO): A review. *IJSRD.* 2016; **4(01)**: 2321-0613.
- Piscitelli F**, Posocco P, Toth R, Fermeglia M, Pricl S, Mensitieri G, Lavorgna M. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. *J Colloid Interface Sci.* 2010; **351(1)**: 108-115.
- Pospisil M**, Caekova P, Weiss Z, Malac Z, Simonik J. Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulations and XRD analysis. *J Colloid Interface Sci.* 2001; **245(1)**: 126-132.
- Rahul KG**, Bhattacharya S N. Effect of mixing on shear rheology of EVA nanocomposites. *Korea Aust Rheol J.* 2010; **22(3)**: 197-203.

- Rezania B**, Severin N, Talyzin AV, Rabe JP. Hydration of bilayered graphene oxide. *Nano Lett.* 2014; **14(7)**: 3993-3998.
- Ray SS**, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci.* 2003; **28(11)**: 1539-1641.
- Ray SS**. Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. *Ind Eng Chem.* 2006; **12(6)**:811-842.
- Salehi-Mobarakeh H**, Yadegari A, Khakzad-Esfahlan F. Modifying montmorillonite clay via silane grafting and interfacial polycondensation for melt compounding of nylon-66 nanocomposite. *J Appl Polym Sci.* 2012; **124(2)**: 1501-1510.
- Salvatore JM**. Titanate and zirconate coupling agents, additives making nanotechnology work. Kenrich Petrochemicals Incorporation, Bayonne (USA), 2007.
- Saini A**, Kumar A, Anand VK, et al. Synthesis of graphene oxide using modified Hummer's method and its reduction using hydrazine hydrate. *Int J Eng Technol.* 2016; **40(2)**: 67-71.
- Shahid Nazir M**, Mohamad Kassim MH, Mohapatra L, Gilani MA, Raza MR, Majee K. Characteristic properties of nanoclays and characterization of nanoparticulates and nanocomposites. In: Jawaid M, Qaiss AK, Bouhfid R, editors. *Nanoclay reinforced polymer composites*. Chapter 2, pages 35-55. Springer, 2016.
- Shen Z**, Simon GP, Cheng YB. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. *Polymer.* 2002; **43(15)**: 4251-4260.
- Shen W**, He H, Zhu J, Yuan P, Frost RL. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. *J Colloid Interface Sci.* 2007; **313(1)**: 268-273.
- Sheng G**, Li Y, Yang X, Ren X, Yang S, Hu J. Efficient removal of arsenate by versatile magnetic graphene oxide composites. *RSC Advances.* 2012; **2(32)**:12400-12407.
- Shi H**, Lan T, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. *Chem Mater.*1996; **8**: 1584-1587.
- Singh RK**, Rajesh Kumar R, Singh DP. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Advances.* 2016; **6(69)**: 64993-65011.
- Slabaugh WH**, Hiltner PA. The swelling of alkylammonium montmorillonites. *J Phys Chem.* 1968; **72(12)**: 4295-4298.

- Sokolov DA.** Investigation of graphene formation from graphite oxide and silicon carbide. Thèse de doctorat en Philosophie, Institut de technologie de la Géorgie (USA), 2013.
- Song K, Sandi G.** Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. *Clays Clay Miner.* 2001; **49(2)**:119-125.
- Song P, Cao Z, Cai Y, Zhao L, Zhao L, Fang Z, Fu S.** Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer.* 2011; **52(18)**: 4001-4010.
- Sposito G, Grasso D.** Electrical double layer structure, forces and fields at the clays-water interface. *Surfactant Sci Series.* 1999; **85**: 207-249.
- Staudenmaier L, Ber. Dtsch.** Procédé de préparation d'acide graphitique. *Chem Ges.* 1898; **31**: 1481-1487.
- Sylvain B.** Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse de doctorat, École doctorale matériaux de Lyon (France), 2004.
- Tamura K, Yamada H, Nakazawa H.** Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays Clay Miner.* 2000; **48(3)**: 400-404. **In** : Ghayaza M. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat en Géosciences, Université d'Orléans (USA), 2012.
- Tripathi SN, Rao GSS, Mathurb AB, Jasra R.** Polyolefin/graphene nanocomposites: A review. *RSC Adv.* 2017; **38(7)**: 23615-23632.
- Wang K, Wang L, Wu J, Chen L, He C.** Preparation of highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites by "slurry compounding": process and mechanisms. *Langmuir* 2005; **21(8)**: 3613.
- Weissenbach K, Mack M.** Silane Coupling Agents. In Xantos M, editor. *Functional Fillers for Plastics.* Chapter 4, pages 59-84. Wiley-VCH, 2007.
- Wilkie CA, Zhu J, Uhl F.** How do nanocomposites enhance the thermal stability of polymers. *Polym Prepr.* 2001; **42**: 392.
- Xie W, Gao Z, Pan W, Hunter D, Singh A, Vaia R.** Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chem Mater.* 2001; **13(9)**: 2979-2990

- Xie W.** Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites. *Chem Mater.* 2002; **14(11)**: 4837-2845.
- Xi Y,** Martens W, He H, et al. J. Introduction to recent advances, techniques and applications. In Patrick K and Gallagher K, editors. *The hand book of thermal analysis and calorimetry.* 1st Edition, volume 5, chapter 1, pages 1-12. Elsevier, 2011.
- Yariv S,** Cross H, Dekker M. Inorganic nanosheets and nanosheet-based materials: fundamentals and application of two dimensional systems. In Nakato T, Kawamata J, Takagi S, editors. *Clay minerals as natural nanosheets.* Chapter 2, pages 33-53. 2002.
- Yu H,** Zhang B, Bulin C, Li R, Xing R. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved Hummers method. *Sci Rep.* 2016; **6(36143)**: 1-7.
- Zerda AS,** Lesser AJ. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior. *J Polym Sci.* 2001; **39(11)**: 1137-1146.
- Zhang J,** Gupta RK, Wilkie CA. Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites. *Polymer.* 2006; **47(13)**: 4537-4543.
- Zhao C,** Feng M, Gong F, Qin H, Yang M. Preparation and characterization of polyethylene-clay nanocomposites by using chlorosilane modified clay. *J Appl Polym Sci.* 2004; **93(2)**: 676-680.
- Zidelkheir B,** Abdelgoad M. Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite. *J Therm Anal Cal.* 2008; **94(1)**: 181-187.

Chapitre II

Les mélanges PVC/EVA

II.1	INTRODUCTION	40
II.2	MORPHOLOGIE DES MÉLANGES.....	40
II.3	LA COMPATIBILISATION DES MÉLANGES DE POLYMÈRES.....	41
II.4	ILLUSTRATIONS DE L'EFFET DE LA COMPATIBILISATION	43
II.4.1	Diminution de la tension interfaciale.....	43
II.4.2	Stabilisation de la morphologie.....	43
II.4.3	Diminution de la taille de la phase dispersée.....	44
II.4.1	Diminution de la tension interfaciale.....	44
II.5	UTILISATION D'UN AGENT COMPATIBILISANT ET PRINCIPE DE FONCTIONNALISATION DES POLYOLÉFINES	44
II.6	RÔLE DES COMPATIBILISANTS DANS LES PROCÉSSUS DE MÉLANGE	46
II.7	LE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC)	47
II.7.1	Formulation du PVC rigide.....	48
II.7.2	Dégradation thermique du PVC.....	50
II.7.3	Les propriétés du PVC rigide.....	50
II.7.4	Les avantages et les inconvénients du PVC	50
II.7.4.1	Avantages du PVC.....	50
II.7.4.2	Inconvénients du PVC.....	52
II.8	LE COPOLYMÈRE ÉTHYLÈNE- ACÉTATE DE VINYLE (EVA)	52
II.8.1	Les propriétés de l'EVA	53
II.8.2	Les applications de l'EVA	54
II.9	LES MÉLANGES PVC/EVA	54
II.9.1	La compatibilité des mélanges PVC/EVA.....	55
II.9.2	Les types d'interactions intermoléculaires pour les mélanges PVC/EVA.....	56
II.9.3	Les propriétés des mélanges PVC/EVA	56
II.9.3.1	Propriétés rhéologiques.....	56
II.9.3.2	Propriétés thermiques.....	57
II.9.3.3	Propriétés mécaniques.....	57
II.9.3.4	Propriétés morphologiques.....	60
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61

CHAPITRE II

LES MÉLANGES PVC/EVA

II.1 INTRODUCTION

Les mélanges de polymères sont les résultats d'une combinaison des propriétés des composants individuels, ils ont de l'importance en fournissant de nombreuses propriétés utiles. Les mélanges de polymères sont principalement classés comme des mélanges homogènes, dans laquelle les composants sont miscibles, et des mélanges hétérogènes, dans lequel les composants ne sont pas miscibles (Imren, 2008).

Globalement, les mélanges sont thermodynamiquement immiscibles, le manque d'adhésion à l'interface cause l'apparition de différents types de microstructures. Il est nécessaire de pouvoir prédire et contrôler les variations de la morphologie au cours de la mise en œuvre parce que les propriétés d'écoulement et les propriétés mécaniques et barrière y sont directement liées. Généralement, la morphologie des mélanges peut être stabilisé par compatibilisation, soit en induisant des réactions chimiques à l'interface ou encore par la réticulation de la phase dispersée (Marguerat, 2002).

D'un point de vue thermodynamique, l'immiscibilité des mélanges de polymère résulte de leur faible entropie de mélange. En pratique, il s'agit de diminuer la tension interfaciale existant entre les polymères. Au-delà, pour stabiliser la morphologie d'un mélange, et garantir ses propriétés spécifiques, il faut agir à l'interface et créer des interactions pour augmenter l'adhésion entre les phases.

II.2. MORPHOLOGIE DES MÉLANGES

Il existe plusieurs types de morphologies pour les mélanges de polymères ; leur connaissance consiste à définir la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur), de la composition des phases et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélange entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau. Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont de structures nodulaires, co-continues, fibrillaires ou lamellaires comme illustré sur la Figure II.1.

La morphologie des mélanges dépend de nombreux paramètres, tels que les conditions de mises en œuvre, la composition de chacune des phases (fraction volumique), la tension

interfaciale et le rapport de viscosité des phases. Cependant, les propriétés des mélanges sont souvent peu intéressantes. Des méthodes de compatibilisation ont été alors développées pour essayer de contrôler la morphologie et les propriétés (Pötschke, 2003).

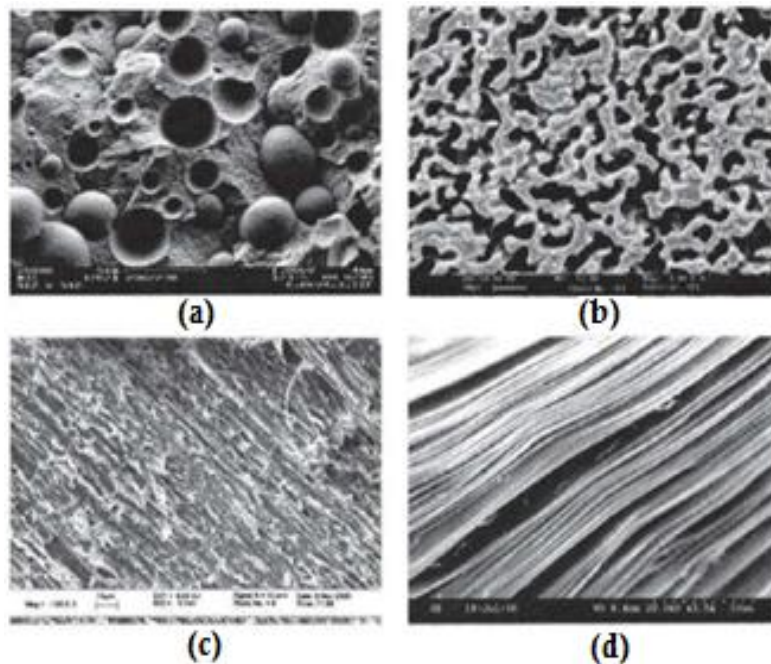


Figure II.1: Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles:

(a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (Pötschke, 2003)

II.3 LA COMPATIBILISATION DES MÉLANGES DE POLYMÈRES

La compatibilisation est un processus qui est employé pour modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles. Elle provoque une réduction du coefficient de tension interfaciale et une stabilisation de la morphologie du mélange souhaité (Utracki, 2000). La plupart des mélanges de polymères s'avèrent incompatibles, caractérisés par une morphologie à deux phases, une interface étroite, de faibles interactions physiques à travers les limites de phase et de mauvaises propriétés mécaniques (George, 1995). Ces problèmes d'incompatibilité peuvent être réduits par l'ajout d'un troisième composant afin d'améliorer le degré de compatibilité entre les composants dans les mélanges de polymères incompatibles (Bonner & Hope, 1993). Le troisième composant est appelé un agent de compatibilité qui est une espèce macromoléculaire présentant des activités interfaciales dans des mélanges de polymères hétérogènes.

La compatibilisation d'un mélange binaire peut se faire par l'ajout d'un composant à l'interface. Ce composant qui est généralement un copolymère, par des affinités chimiques ou physiques avec les deux phases, augmentera l'adhésion entre ces deux derniers (Figure II.2).

Certains composés peuvent également être ajoutés dans le but de favoriser la formation d'un copolymère in situ ou encore de faire réticuler une des phases. Cela peut se faire par extrusion réactive ou encore en induisant des réactions de trans-estérification entre les polymères (Marguerat, 2002, Utracki, 2000).

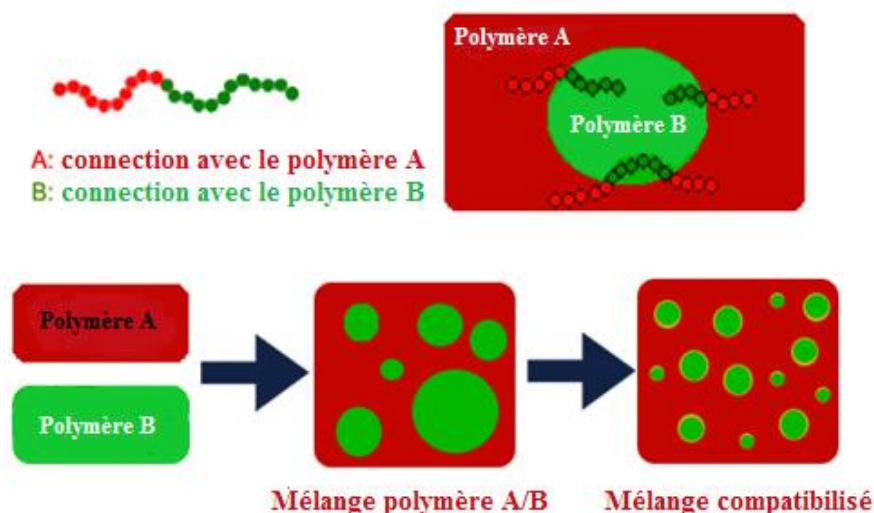


Figure II.2: Représentation schématique de l'effet d'un compatibilisant à l'interface (Dobrowszky, 2019)

Une autre façon pour surmonter la compatibilisation est le développement des interactions spécifiques, telles que des liaisons hydrogène, dipôle-dipôle, dipôle-ion, le transfert de charge et en introduisant des groupes fonctionnels spécifiques aux polymères (Jiang et al, 1999, Liu et al., 2000).

Une autre stratégie complètement différente pour la compatibilité des mélanges de polymères repose sur l'addition d'un mélange de produit chimique de bas poids moléculaire. Le compatibilisant proprement dit, un copolymère ramifié, séquencé ou greffé, est formé au cours d'un processus de mélange réactif. Différentes procédures peuvent être distinguées, en fonction des produits chimiques ajoutés:

- Un peroxyde, qui active les polyoléfines inertes et conduit à la formation de copolymères ramifiés (Figure II.3a);
- Une substance chimique bifonctionnelle formant des copolymères séquencés (Figure II.3b);
- Un mélange d'un peroxyde et d'un produit chimique bifonctionnel, qui conduit à la formation de copolymères ramifiés/greffés (Figure II.3c et Figure 3d) (Koning, 1998).

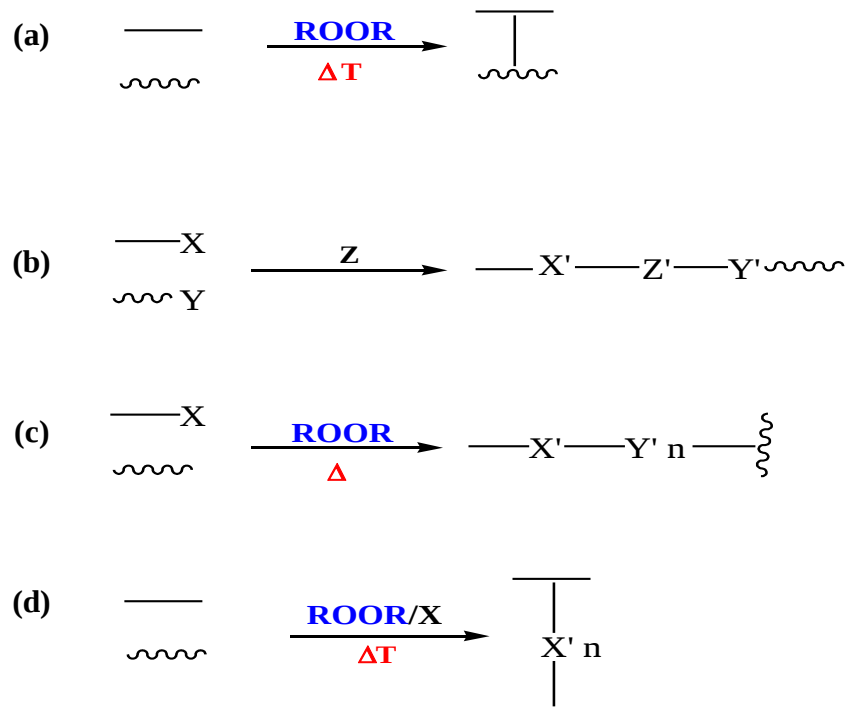


Figure II.3 : Différentes procédures de compatibilisation par l'ajout de produits chimiques de bas poids moléculaire (Koning, 1998)

II.4 ILLUSTRATIONS DE L'EFFET DE LA COMPATIBILISATION

II.4.1 Diminution de la tension interfaciale

En se positionnant à l'interface, le copolymère compatibilisant joue le rôle de surfactant et de se fait provoquer une diminution de la tension interfaciale. Ceci a été examiné expérimentalement par des mesures de tension interfaciale entre le polymère constituant la phase dispersée et un mélange matrice/compatibilisant (Lepers, 1999). La diminution de la tension interfaciale mesurée dépend de la nature et de la structure du copolymère compatibilisant.

II.4.2 Stabilisation de la morphologie

La suppression de la coalescence est illustrée dans la Figure II.4 (Sundararaj & Macosko, 1995, Milner & Xi, 1996):

1. La diminution de la mobilité interfaciale,
2. La gêne stérique provoquée par la présence des chaînes de copolymère compatibilisant à l'interface.

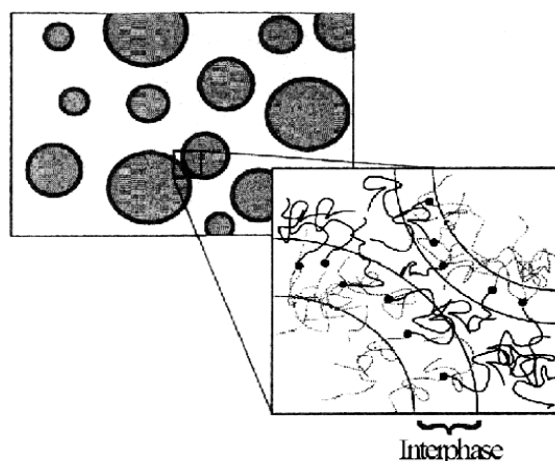


Figure II.4: Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence (Milner & Xi, 1996)

II.4.3 Diminution de la taille de la phase dispersée

La diminution de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée en présence du compatibilisant ne résulte pas seulement de la diminution de la tension interfaciale entre les phases, son effet est superposé à la suppression de la coalescence. Certains auteurs ont cherché à séparer l'effet de la diminution de la tension interfaciale et l'effet de la suppression de la coalescence (Lepers, 1999). Il a été établi que la suppression de la coalescence est au moins égal à celui lié à la diminution de la tension interfaciale.

II.5 UTILISATION D'UN AGENT COMPATIBILISANT ET PRINCIPE DE FONCTIONNALISATION DES POLYOLÉFINES

Une grande variété de groupements polaires tels que l'anhydride maléique, le méthacrylate de glycidyle, l'acide acrylique, le maléate de diéthyle, l'acrylate de butyle et les polyallyles ont été employés pour renforcer les interactions entre polymère et charge et avoir par la suite une compatibilisation et une bonne dispersion de la charge en greffant ces molécules sur les chaînes des polymères, particulièrement des polyoléfines (Lertwimolnun & Vergnes, 2005, López, 2006). Mais, il se trouve que c'est l'anhydride maléique qui est le plus utilisé comme agent compatibilisant notamment pour la compatibilisation des polyoléfines (Bikiaris et al, 2005).

Les études faites dans cet axe de recherche à l'état fondu ont dévoilé la présence de plusieurs réactions secondaires compétitives à la réaction de greffage. Bettini et Agnelli (Bettini, 2002) ont préparé le PP-g-MAH par extrusion réactive, ils ont remarqué que les radicaux issus de la rupture homolytique du peroxyde, peuvent être combinés avec les monomères de l'anhydride

maléique. Scalvons et al. (Scalvons, 2005) ont proposé un mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur le PP enrichi en doubles liaisons par traitement à sec avec le peroxyde, ce mécanisme se fait par éne-réaction afin d'éviter au maximum les réactions secondaires, la présence d'un catalyseur était pour améliorer le greffage pour un temps relativement court de la réaction. D'autres mécanismes du greffage ont été proposés par Machado et al. (Machado, 2000) et Shi et al. (Shi, 2001).

Russel (Russell, 2002, Parent et al, 2003) a étudié le mécanisme de greffage des monomères vinyliques tels que les silanes vinyliques, l'anhydride maléique et les méthacrylates sur les chaînes polyoléfiniques en présence des initiateurs de types peroxydes tertiaires tels que les peroxydes de di-tert-butyl. Les étapes du greffage comprennent l'initiation, la propagation, la réaction de terminaison et d'autres réactions secondaires. Un mécanisme généralisé représenté sur la Figure II.5, du greffage radicalaire à l'état fondu, qui récapitule toutes les réactions possibles signalés dans la littérature, a été proposé par De Roover et al. (De Roover, 1995). Le mécanisme débute par une rupture homolytique du peroxyde organique donnant naissance à des radicaux alcoxyles, ces derniers arrachent des atomes d'hydrogène après une attaque sur les carbones tertiaires des chaînes macromoléculaires du PP. La fixation de l'anhydride maléique sur le macro-radical primaire suivie par une réaction de β -scission comme montré sur la Figure II.5 sont favorisées lorsque le greffage est effectué en solution. Au cours de la première étape le macro-radical subit une réaction de β -scission pour donner une chaîne macromoléculaire achevée par une double liaison et un macro-radical en bout de la chaîne, cette étape est primordiale à l'état fondu. Une concentration élevée des chaînes macromoléculaires achevées par une double liaison favorise un greffage par éne-réaction, dans le cas contraire des réactions secondaires peuvent surgir, comme la dépolymérisation favorisée à haute température et la réaction de recombinaison pendant laquelle soit le radical alcoxyle se fixe sur le macro-radical en bout de chaîne, ou bien une réaction de couplage des macro-radicaux peut aussi apparaître. Dans l'étape qui représente la réaction de transfert, le macro-radical formé dans la première étape crée d'autres macro-radicaux à partir des chaînes macromoléculaires du polymère. Le greffage de l'anhydride maléique sur l'extrémité du macro-radical, est la réaction la plus suggérée à parvenir juste après l'étape de β -scission. Au cours de l'étape de terminaison des réactions comme la recombinaison et l'homopolymérisation sont envisageables, néanmoins cette dernière a présenté un point de discord. Bien Gaylord et Miti (Gaylord, 1973) ainsi que Trivedi et Culbertson (Trivedi, 1982) ont montré que sa structure symétrique fait que ce monomère polymérisé pas ou peu.

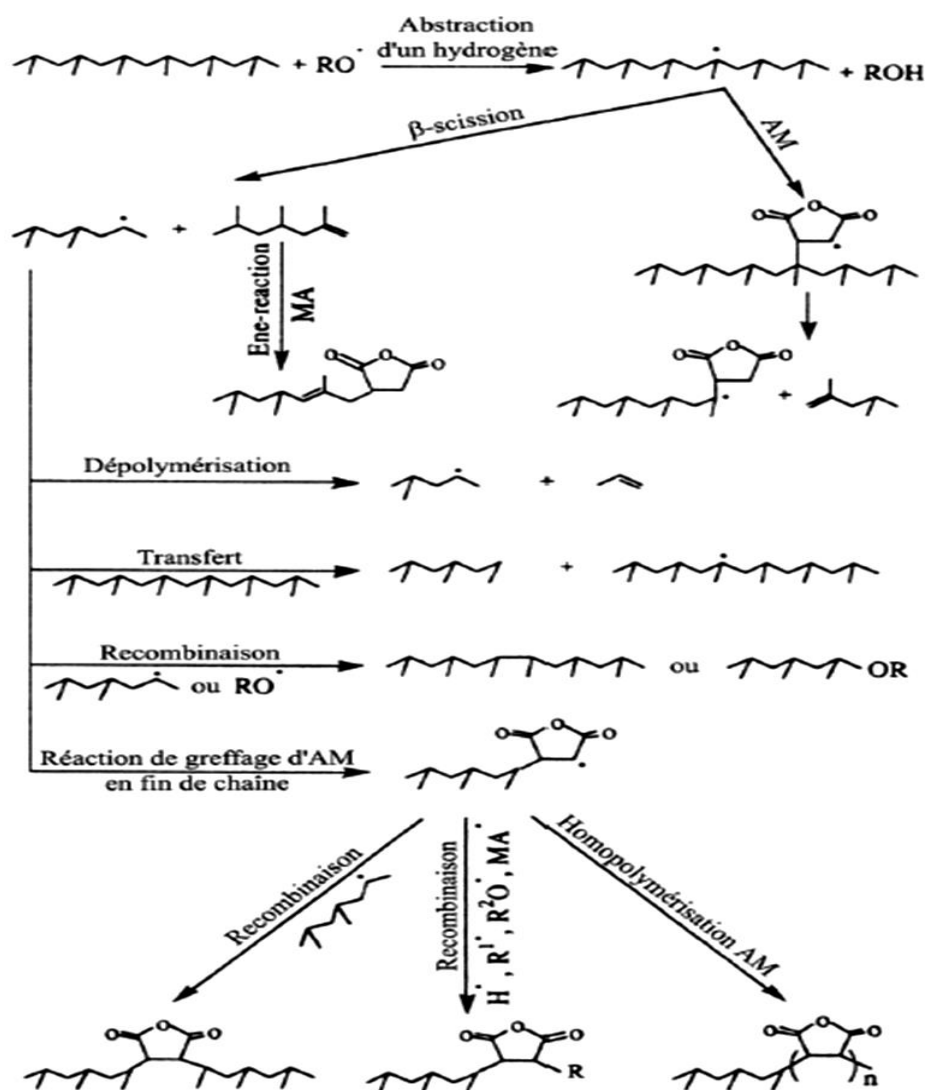


Figure II.5 : Mécanisme réactionnel du greffage radicalaire de cycles anhydride maléique sur une polyoléfine (De Roover, 1995)

II.6 ROLE DES COMPATIBILISANTS DANS LES PROCESSUS DE MELANGE

Les agents de compatibilité sont des espèces macromoléculaires présentant des activités interfaciales dans des mélanges de polymères hétérogènes. Habituellement, les chaînes d'un compatibilisant ont une structure en blocs, avec un bloc constitutif miscible avec un composant de mélange et un second bloc miscible avec l'autre composant de mélange. Ces structures en blocs peuvent être préfabriquées et ajoutées au mélange de polymères non miscibles, mais elles peuvent également être générées in situ au cours du processus de mélange (Figure II.6). Cette dernière procédure est appelée compatibilisation réactive et une réactivité mutuelle des deux composants du mélange est requise.

Le rôle des agents compatibilisants dans le processus de mélange consiste d'abord à retarder la formation des perturbations de Rayleigh sur les fils générés du polymère 1, à la suite d'une diminution de la tension interfaciale. Plus la tension interfaciale est basse, plus la tension de déformation dépasse la tension interfaciale, plus l'étirement du fil durera longtemps, plus le diamètre du fil obtenu sera petit et, par conséquent, plus la taille des gouttelettes générées du polymère 1 sera petite. Habituellement, une taille de particule moyenne dans la gamme inférieure au micron peut être obtenue. De plus, la présence de molécules d'agent de compatibilité à la surface des petites particules générées empêche la coalescence de se produire lors du traitement suivant. Les agents de compatibilité sont ainsi capables de générer et de stabiliser une morphologie plus fine (Koning, 1998).

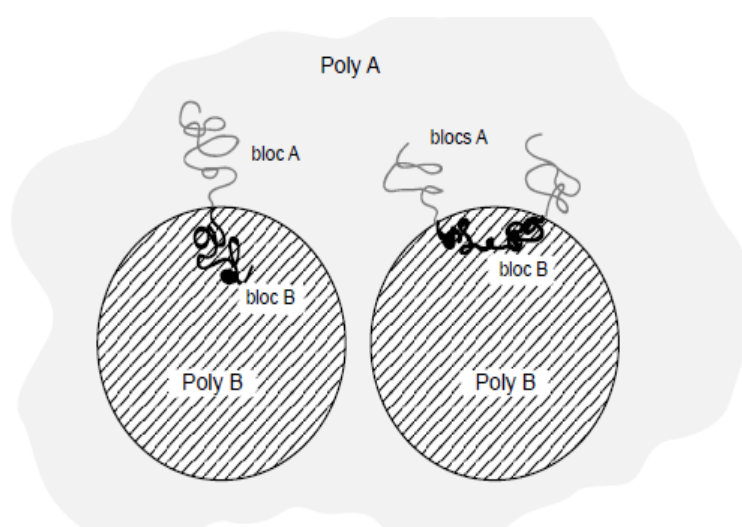


Figure II.6: Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface (Colbeaux, 2001)

II.7 LE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC)

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère largement utilisé dans l'industrie des matières plastiques en raison de ses excellentes propriétés (sa résistance exceptionnelle à la corrosion, l'autoextinguibilité, résistance chimique et sa grande rigidité) (Chuayjuljit, 2008, Wang, 2007); il est considéré comme l'un des plastiques les plus polyvalents parmi les autres. Considérant que cette résine est non toxique et inerte, le choix des additifs avec ces caractéristiques permet la production de films pour l'emballage des aliments, des médicaments et des produits à usage hospitalier (Resende et al, 2009).

L'unité de répétition fondamentale de la chaîne de PVC est représentée dans la Figure II.7. En général, plus le poids moléculaire est élevé, plus la difficulté de traitement est grande et plus

les propriétés physiques sont élevées. Dans les résines commerciales, le poids moléculaire moyen en nombre se situe dans la plage de 50.000 à 100.000⁶ (Bin Hashim, 2006).

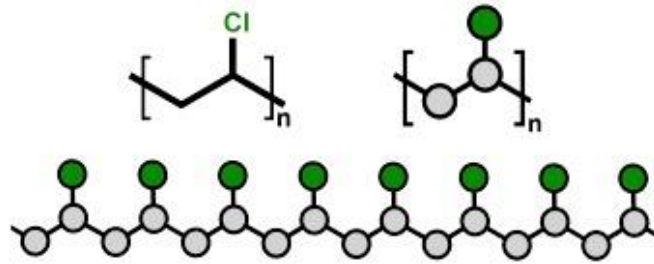


Figure II. 7 : La structure moléculaire de polychlorure de vinyle PVC (Polyvinyl chloride, 2019)

II.7.1 Formulation du PVC rigide

A la suite de la polymérisation, la poudre de PVC doit subir une pré-gélification afin de la rendre utilisable, quel que soit le procédé utilisé. En fonction du processus de mise en forme ultérieure et de l'application visée, lors de la pré-gélification, des stabilisants, des lubrifiants, des plastifiants et autres additifs sont ajoutés (Gobstein, 1990). Une poudre homogène est obtenue en mélangeant à très haute vitesse les différents composants de la formulation qui, par friction avec les éléments du mélangeur, vont se ramollir et s'agglomérer. Différents compounds de PVC peuvent être obtenus selon la teneur et la nature des additifs et la masse moléculaire du PVC. On distingue souvent le PVC souple (plastifié) et le PVC rigide. Les formulations sont très diverses au sein même de chaque grade.

Le PVC est majoritaire dans la formulation du PVC rigide. En fonction des propriétés et donc des applications visées, il est possible de choisir plusieurs valeurs de K-wert pour le PVC. La masse moléculaire moyenne du PVC est généralement donnée par le (K-wert) ou (valeur K). Lorsque le K-wert augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile (Trotignon, 1996).

Les additifs qui sont ajoutés au PVC permettent également de satisfaire aux propriétés souhaitées.

- **Les stabilisants thermiques** : permettent de protéger le PVC vis-à-vis des effets de la dégradation chimique due à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets. Il en existe plusieurs types :

- ✚ les sels de plomb sont fréquemment employés comme stabilisants : même à faible quantité, ils ont une action sur le système nerveux et peuvent provoquer des troubles digestifs, rénaux et conduire à des altérations hématologiques ;
- ✚ les sels de cadmium, ayant également un effet cumulatif, peuvent provoquer des troubles intestinaux, respiratoires, rénaux et métaboliques ;
- ✚ les dérivés de dibutyl et de dioctyl-étain sont respectivement moyennement et peu nocifs mais ils peuvent renfermer des impuretés éventuellement toxiques (Laurent, 2007).
- **Les lubrifiants** : Un lubrifiant est une substance qui ajoutée en petites quantités, fournit une diminution disproportionnée de la résistance au mouvement de chaînes ou de segments de polymère de structure au moins partiellement amorphe, sans déséquilibre dans la modification des propriétés. On distingue deux types de lubrifiants (Bin Hashim, 2006):
 - ✚ Les lubrifiants internes, il s'agit principalement d'esters d'acide gras, de stéarate de calcium ou d'alcools gras, qui ont le rôle de diminuer le frottement interne de la masse plastifiée en abaissant la viscosité à l'état fondu.
 - ✚ Les lubrifiants externes, tel que les cires de lignite, les cires amide, les paraffines, les cires de polyéthylène oxydé ou encore les acides gras en sont quelques exemples, qui évitent au PVC de coller aux parois métalliques chaudes des machines de mise en forme.
- **Les modifiants chocs** : ce sont des copolymères dont la température de transition vitreuse est basse, sont ajoutés à la formulation afin d'augmenter la résistance à l'impact du matériau. Ils sont dispersés au sein du PVC en fines particules. Les modifiants chocs les plus utilisés sont : le copolymère méthylméthacrylate-butadiène-styrène, des copolymères acryliques ou le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (Schiller, 2015).
- **Les pigments et colorants** : l'emploi de pigments assure la protection aux UV (rôle écran), d'antioxydants et/ou de stabilisants (inhibition de la réaction de dégradation). Ils jouent également un rôle esthétique. Par exemple, le dioxyde de titane, sous sa forme cristalline rutile, donne une couleur blanche au matériau et représente également un écran efficace aux rayonnements ultraviolets (Schiller, 2015).
- **Les charges** : il s'agit très majoritairement des carbonates de calcium, ils sont ajoutés au PVC rigide. L'ajout de charges permet de diminuer le coût du matériau, d'augmenter la rigidité et d'améliorer l'état de surface (Schiller, 2015).

II.7.2 Dégradation thermique du PVC

Le PVC peut commencer à se décomposer à partir de 175-200 °C et libère principalement des vapeurs d'acide chlorhydrique qui augmentent avec la température, elles sont très irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. De plus, si le polymère contient le monomère chlorure de vinyle (CVM à l'état de traces, il peut être libéré lors de la transformation.

D'autre part, certains adjuvants, spécifiquement les plastifiants peuvent se volatiliser, notamment les phtalates et surtout se décomposer dès 150 °C en libérant des produits irritants (aldéhydes, anhydride phtalique...) (Boutamine & Rahal, 2013).

II.7.3 Les propriétés du PVC rigide

Le PVC rigide se caractérise par une contrainte à la rupture et un module élastique élevés et une résistance thermique sous contrainte jusqu'à 60-75 °C (Tableau II.1). Il possède généralement, une bonne résistance à l'abrasion. Cependant, il devient fragile aux chocs à des températures relativement basses (-10 °C). De plus, il conserve toutes ces caractéristiques, jusqu'à 60 °C, en présence d'acides, de bases, d'huiles, d'alcools ou d'hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il gonfle au contact des hydrocarbures aromatiques ou chlorés, d'esters et de cétones. Il est également sensible à la lumière solaire qui, en l'absence de stabilisant contre les rayons UV ou de composant écran, déclenche une série de réactions de dégradation qui le fragilise et le fait jaunir (Trotignon, 1996).

Le PVC est un polymère atactique, donc essentiellement amorphe et relativement perméable à la vapeur d'eau. Mais il arrive, sur de courts segments de chaîne, qu'il soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline. Néanmoins, le taux de cristallinité se limite généralement à 10-15 %, ce qui lui confère une bonne stabilité dimensionnelle (Trotignon, 1996). Il présente également de bonnes propriétés isolantes ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité dû à sa structure amorphe.

II.7.4 Les avantages et les inconvénients du PVC

II.7.4.1 Avantages du PVC

Fondamentalement, le PVC peut être composé pour posséder n'importe quel degré de rigidité ou de flexibilité entre ces deux extrêmes, en fonction des propriétés requises du produit final. Comme indiqué, 56,7 % de la molécule est le chlore. Cela signifie que la disponibilité et les prix du polymère ne sont pas entièrement liés à la charge d'alimentation en pétrole ou en gaz.

Les autres avantages du PVC sont énumérés ci-dessous:

- 1- Relativement bon marché et polyvalent ;
- 2- Excellentes propriétés physiques, chimiques, électriques et climatiques ;
- 3- La transformabilité par une variété de techniques ;
- 4- Non-brûlant ;
- 5- Faible absorption d'eau ;
- 6- Bon aspect de surface (Bin Hashim, 2006).

Tableau II.1 : Principales propriétés physiques du PVC rigide (Trotignon, 1996)

Propriétés	PVC rigide	Unité
Volumétries		
Densité	1,38 à 1,40	-
Le taux de cristallinité	10 à 15	%
Mécaniques		
Contrainte rupture - traction	45 à 60	MPa
Allongement rupture - traction	20 à 70	%
Module élastique - traction	2,2 à 3,0	GPa
Module élastique - flexion	2,0	GPa
Izod sans entaille	240 à pas de rupture	J.cm ⁻¹
Izod avec entaille	4 à 6	J.cm ⁻¹
Thermiques		
Température de transition vitreuse	75 à 85	°C
Température de fléchissement sous charge (1,8 MPa)	60 à 75	°C
Conductivité thermique	0,2	W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Pouvoir calorifique	17	kJ/kg
Coefficient de dilatation linéique	5 10 ⁻⁵ à 8 10 ⁻⁵	K ⁻¹
Température de ramollissement Vicat	65- 85	°C
Electriques		
Résistivité	10 ¹⁶	Ω.cm
Permittivité relative	3,4	

II.7.4.2 Inconvénients du PVC

Une caractéristique qui limite la transformation du PVC est son instabilité par rapport à d'autres matières plastiques, il se dégrade lorsqu'il est exposé à la chaleur, l'oxygène, la lumière et l'énergie mécanique (Resende, 2009). Néanmoins, la faible stabilité thermique est l'un des principaux inconvénients. Il subit une forte dégradation par zip élimination de HCl à des températures relativement basses (Boussoum & Belhaneche, 2014). Cependant, les inconvénients de PVC rigide tel que la faible résistance aux chocs et la faible résistance à la chaleur, aussi ont limité ses applications (Chuayjuljit, 2008).

Pour atteindre les propriétés désirées, il devient nécessaire d'utiliser des plastifiants dans la fabrication de PVC pour lui donner une certaine l'élasticité. Mais, en dépit de leur grande compatibilité avec le PVC, ces additifs à bas poids moléculaire possèdent une mobilité élevée. Par contraste avec les macromolécules, ces additifs peuvent migrer du matériau d'emballage dans le produit emballé; ce problème de migration a évidemment des conséquences sur la santé. En sachant que ces composés sont dangereux pour la santé, le développement de nouveaux matériaux à base de PVC est d'une importance primordiale (Boussoum & Belhaneche, 2014, Resende, 2009).

En plus de problème de migration cité ci-dessus, il a deux défauts dans des applications commerciales, une mauvaise aptitude à la transformation et de la faible résistance aux chocs. Afin de surmonté ces défauts, l'incorporation d'élastomères dans la matrices de PVC est un moyen efficace qui permet d'éviter la fuite des plastifiants de faibles poids moléculaires depuis la matrice vers l'extérieur et de manière concomitante, de prolonger la durée de vie du PVC (Liu, 2007).

II.8 LE COPOLYMERE ETHYLENE-ACETATE DE VINYLE (EVA)

L'éthylène-acétate de vinyle (EVA) est un polymère qui présente un caractère élastomère plus important que le polyéthylène (Suh, 2004). Il est issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle (Figure II.8). Il a été commercialisé en 1950 par Imperial Chemical Industries (ICI). L'EVA est largement utilisé en tant que plastifiant pour convertir les plastiques dur ou rigide à des plastiques souple ou flexible. Les propriétés adhésives des copolymères EVA sont en étroite relation avec la polarité de ce dernier (Bureau, 2005).

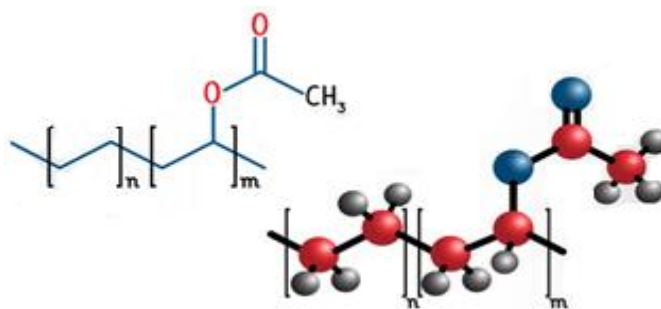


Figure II.8 : Structure chimique du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) (L'éthylène-acétate de vinyle, 2019)

II.8.1 Les propriétés de l'EVA

Les propriétés de l'EVA qui en font un bon choix d'encapsulation sont une résistivité électrique élevée, une faible température de polymérisation, un faible taux d'absorption d'eau et une bonne transmission optique.

En tant que copolymère aléatoire semi-cristallin représentatif, l'EVA est un polymère amphotère typique composé de segments hydrophobes et hydrophiles, et on s'attend à ce que ses propriétés physiques et mécaniques varient largement avec la composition du copolymère. Par exemple, les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA) deviennent complètement amorphes lorsque la teneur en acétate de vinyle (VAc) dépasse 50 % en poids. Pour un EVA à faible teneur en (VAc), l'incorporation de VAc dans le squelette de polyéthylène augmente la polarité et la clarté des films polymères tout en réduisant la cristallinité et la rigidité (Xu, 2009).

La teneur en acétate de vinyle (VAc) a un effet important sur les propriétés et la structure de l'EVA. Il est rapporté que plus la quantité de VAc est faible, plus le copolymère s'apparente à des polyéthylènes, avec une cristallisation plus élevée, mais une teneur en VAc croissante empêche la cristallisation des chaînes de polyéthylène adjacentes et la structure de l'EVA est amorphe et caoutchouteuse. Les auteurs reportent qu'avec un taux dépassant 43 % en poids de VAc, la structure générée est plutôt amorphe (Xu, 2009).

Les copolymères EVA présentent plusieurs avantages tels que de bonnes propriétés mécaniques, faible densité, faible coût, haute résistance aux chocs, une meilleure élasticité, la transparence et la compatibilité avec des polymères polaires. En plus de ces caractéristiques uniques, le polymère est capable d'accepter des quantités importantes de charge pour donner des matériaux avec un large spectre de propriétés mécaniques (Rajan, 2013).

II.8.2 Les applications de l'EVA

Il est largement utilisé dans les applications thermoplastiques et comme adhésifs thermofusibles, films et gants chirurgicaux, etc. Les copolymères contenant 2 à 18 % de VAc sont des matériaux bien connus dans l'industrie cinématographique.

Les copolymères contenant des teneurs moyennes en VAc peuvent être utilisés pour des applications bien spécifiques, telles que celles liées à la libération de médicaments en raison de leur bonne stabilité chimique et de leur biocompatibilité. Pour des teneurs élevées en VAc, les copolymères EVA trouvent des applications dans le secteur des peintures, des adhésifs et des revêtements (Xu, 2009).

II.9 LES MÉLANGES PVC/EVA

Les mélanges PVC/EVA sont un sujet d'étude intéressant. D'un point de vue théorique, ces mélanges méritent une attention particulière en raison de leur mode de miscibilité complexe (Liu, 2007).

Young et Ranby (Young & Ranby, 1975) dans leur étude pour une série de mélanges physiques de PVC/EVA ayant différentes teneurs en acétate de vinyle (VAc) (45 à 65 % en poids) et différentes températures (160 et 185 °C). Les résultats sont interprétés comme étant dus à un compactage plus dense des molécules de polymère et à une interaction PVC/EVA accrue à une teneur en VAc et à une température élevée, indiquant une meilleure compatibilité entre les constituants du mélange. Les mesures mécaniques dynamiques montrent qu'à une température de 160 °C les mélanges PVC/EVA-65 se comportent largement comme des systèmes semi-compatibles avec une interaction maximale entre les deux polymères à des compositions d'environ 50/50 en poids.

Wang et al. (Wang, 2007) ont greffé le copolymère EVA avec de l'anhydride maléique (MAH) pour obtenir un EVA-g-MAH. Ce dernier a été utilisé comme un agent de compatibilité réactif pour développer des mélanges polyamide 11 (PA11)/PVC. Le PVC se disperse uniformément dans la phase PA11 en présence de l'EVA-g-MAH, et l'augmentation de la teneur en PA11 conduit à une diminution supplémentaire de la taille de la phase du PVC. Les mélanges PA11/PVC sont compatibilisés par une réaction in situ entre le PA11 et l'EVA-g-MAH, ainsi que par des interactions spécifiques intermoléculaires entre l'anhydride maléique et l'hydrogène- α (H- α) du PVC.

Corradini et al. (Corradini, 1997) ont étudié la miscibilité des mélanges PVC/EVA par des analyses viscosimétrique, microscopique et thermique. Le copolymère EVA contenant 20 et 40 % molaire en VAc a été soumis à une hydrolyse alcaline. Ils ont conclu que, lorsque le produit hydrolysé a un rapport molaire de 1/1 (acétate/hydroxyle), les mélanges PVC/EVA sont miscibles. La miscibilité, observée par les trois techniques utilisées et a été expliquée par un effet synergique, dû à la présence à la fois des groupes hydroxyle et acétate dans un rapport équimolaire.

Imren et al. (Imren, 2008) ont utilisé la méthode viscosimétrique pour étudier la compatibilité du système PVC/EVA par le terpolymère styrène-acétate de vinyle-anhydride maléique (MAStVA). Dans cette étude la composition du mélange PVC/EVA est fixée à 50/50 en poids, tandis que les taux d'incorporation de MAStVA dans la matrice varient entre 2 et 10 % en poids. Les valeurs des viscosités relatives de chaque solution de polymère et de leurs mélanges ont été mesurées. En termes de cette étude, il a été conclu une amélioration importante de la miscibilité du mélange PVC/EVA en présence de l'agent compatibilisant (MAStVA).

An et al. (An, 2003) ont préparé des mélanges binaires de PVC/EVA de faible poids moléculaire avec une teneur en VAc de 38 % en poids par mélange en solution. Ils ont étudié la compatibilité des mélanges par viscosimétrie et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les résultats montrent que le PVC devient compatible avec l'EVA lorsque la fraction massique de l'EVA est inférieure à 0,25 ou supérieure à 0,45.

II.9.1 La compatibilité des mélanges PVC/EVA

Il est connu que le PVC est miscible avec l'EVA seulement lorsque la teneur en groupe VAc est compris entre 45 et 75 % molaire. En effet, une étude a montré que pour un EVA contenant 20 % molaire de VAc complètement hydrolysé, son mélange avec le PVC devient presque totalement miscible (Young, 1975, Baek & Chung, 1981, Jakubowicz & Svanson, 1984).

Des études portant sur l'influence de l'ajout du polyacétate de vinyle (PVAc) et de polyalcool de vinyle (PVOH) sur la miscibilité des mélanges à base de PVC, il apparaît qu'une miscibilité possible du PVC avec le PVAc partiellement hydrolysé a pu être obtenue. Ce résultat est utilisé pour renforcer l'idée de l'effet synergique et d'expliquer la miscibilité des mélanges PVC/EVA hydrolysé (Corradini, 1997).

Les auteurs rapportent que les interactions répulsives des groupes hydroxyle et des groupes acétate sont stabilisés par les atomes de chlore du PVC. De même Robeson et al. (Robeson,

1978) ont mis en évidence, sur des mélanges PVC/polybutylène téréphtalate (PBT), une certaine compatibilité, qui est alors associée à des interactions entre les groupes esters du PBT et l'hydrogène du PVC.

La théorie de répulsion proposée par Paul et Barlow (Paul & Barlow, 1984) a été un appui pour expliquer la miscibilité dans plusieurs systèmes homopolymère/copolymère, présentant une fenêtre de miscibilité. A titre d'exemple, Olabisi et Robeson (Olabisi & Robeson, 1997) ont déduit que le motif acétate de vinyle est miscible avec le PVC, et ce en raison d'une interaction possible entre les groupes carbonyles (accepteur) du copolymère, et les atomes d'hydrogène (donneur) du PVC.

II.9.2 Les types d'interactions intermoléculaires pour les mélanges PVC/EVA

Dans certains mélanges miscibles à base de PVC, les atomes d'hydrogène de ce dernier interagissent avec les atomes électronégatifs d'un autre polymère comme l'oxygène, l'azote ou autres. Des interactions électrostatiques ont été considérées pour expliquer la miscibilité entre le PVC et un certain nombre de polymères.

Les interactions entre les deux polymères peuvent aussi avoir lieu entre les groupes carbonyles de l'EVA et les groupes CH-Cl du PVC. Lorsque la teneur en VAc dépasse 50 % molaire, l'excès des groupes carbonyles par rapport aux groupes CH-Cl conduit à l'amélioration de l'énergie de surface à l'interface du mélange PVC/EVA (Michalski, 1998).

II.9.3 Les propriétés des mélanges PVC/EVA

II.9.3.1 Propriétés rhéologiques

Lizymol et Thomas (Lizymol & Thomas, 1997) ont étudié le comportement rhéologie du mélange PVC/EVA en solution dans le cyclohexane en fonction du taux de cisaillement et de la composition. Les différents mélanges binaires PVC/EVA ont un comportement d'un fluide rhéoépaississant ou dilatant (Tableau II.2). Ce phénomène assez rare est l'augmentation de la viscosité avec une augmentation du taux de cisaillement.

A faible taux de cisaillement, les molécules peuvent glisser les unes sur les autres, cependant lorsque le cisaillement augmente, les chaînes s'associent en formant un réseau (réticulation physique). Cette réticulation entrave l'écoulement des chaînes et conduit plutôt à une augmentation de la viscosité.

Tableau II.2 : Viscosité des mélanges PVC/EVA en solution à différentes vitesses de cisaillement (Lizymol & Thomas, 1997)

Viscosité apparente (cPs) au taux de cisaillement (sec ⁻¹)					
PVC/EVA	0	2	4	10	20
70/30	12.5	13.75	14	17.5	19.4
50/50	12.8	13	13.5	16.5	19.5
30/70	11.8	12.5	13	16	19.6

II.9.3.2 Propriétés thermiques

La détermination de la transition vitreuse (changement de température et de capacité thermique) permet d'obtenir des indications sur la miscibilité des mélanges. Les mélanges non miscibles conserveront la température de transition vitreuse (T_g) des composants d'origine, tandis que les mélanges miscibles ne présenteront qu'une T_g à un niveau de hauteur reflétant les fractions pondérales des composants. Une seule T_g est observée pour le mélange EVA70/PVC. Ainsi, dans une première approche, ce système binaire présente le comportement attendu pour les mélanges miscibles (Bureau, 2005). La Figure II.9 montre les endothermes de fusion du PVC et de l'EVA ainsi que le mélange 100 PVC/5 EVA. Les courbes DSC montrent une seule étape endothermique caractéristique de T_g. Il est constaté que T_g du PVC dans le mélange diminue de 40 °C à 50 °C en ajoutant 5 phr d'EVA. Cette variation attendue est expliquée par le rôle de plastifiant joué par la présence des molécules d'EVA (Chuayjuljit, 2008).

L'étude de la dégradation thermique du mélange PVA/EVA (Figure II.10) montre deux pentes bien distinctes. La première est attribuée à la réaction de déshydrochloration du PVC ou à la réaction de désacétylation de l'EVA. La seconde montre la région de dégradation des deux polymères en formant des unités de polyène (Chuayjuljit, 2008).

II.9.3.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont utilisées comme indicateurs de la qualité et la durabilité du matériau. Parmi les propriétés testées citons la résistance à la traction et l'allongement, qui peuvent être obtenues à partir du diagramme contrainte /déformation. Le but de telles expériences est de donner une idée de la performance qu'un objet produit avec une telle formulation aura quand il est soumis aux contraintes de la vie courante (Ladjabi, 2011).

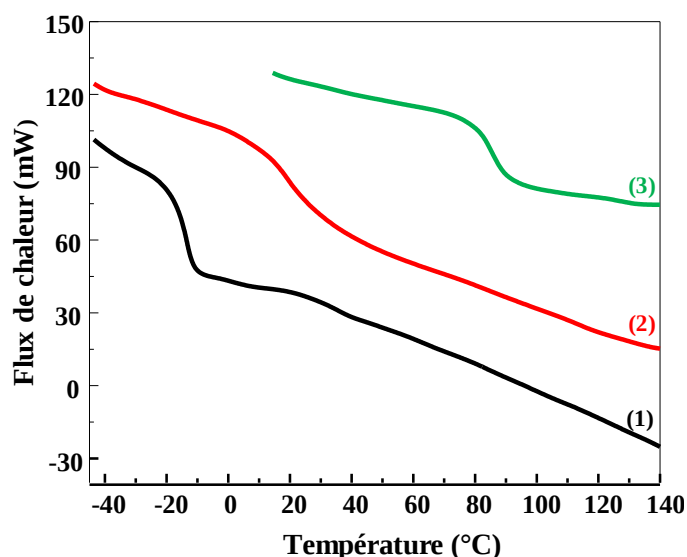


Figure II.9: Les endothermes de fusion des échantillons de : (1) PVC, (2) EVA/PVC et (3) EVA (Bureau, 2005)

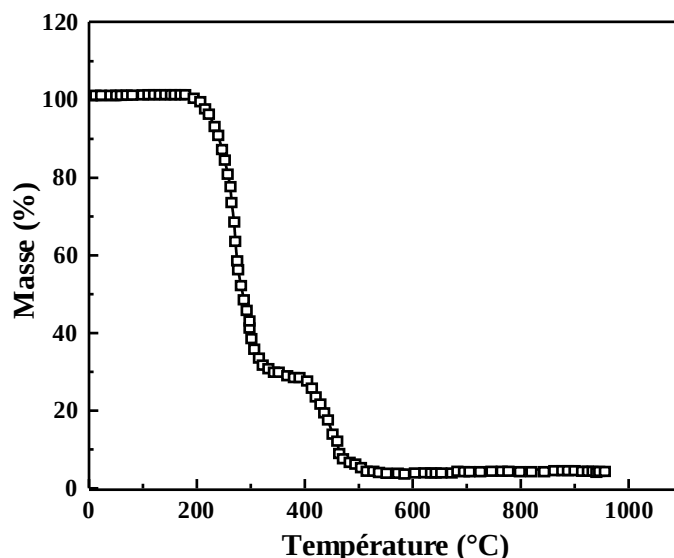


Figure II.10: Thermogramme ATG du mélange PVC/EVA (Chuayjuljit, 2008)

Dans l'optique d'améliorer la miscibilité du mélange PA11/PVC Wang et al. (Wang, 2007) ont introduit l'EVA-g-MAH en tant qu'agent compatibilisant. Le rôle de ce dernier a été démontré à travers l'étude des propriétés mécaniques. La Figure II.11 présente les variations des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en agent compatibilisant. La plus forte amélioration de la résistance à la traction, du module, de l'allongement et de la résistance aux chocs est observée pour les mélanges contenant 15 % en poids d'EVA-g-MAH.

Pour des teneurs en EVA-g-MAH supérieures à 15 % en poids, l'excès provoque plutôt une séparation de phase. Ceci entraîne une détérioration de toutes les propriétés mécaniques. En fait, la fonction anhydride du compatibilisant réagit avec l'extrémité amine du PA11 et

forme un copolymère in situ à l'interface. Ce copolymère réduit la tension interfaciale, favorise une meilleure dispersion du PVC et améliore l'adhérence entre les phases.

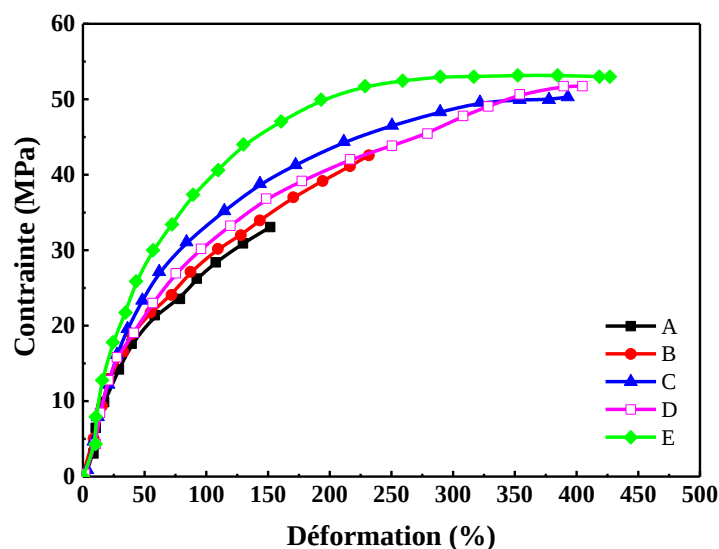


Figure II.11 : Courbes contrainte-déformation des mélanges PA11/PVC. Les courbes représentent différentes teneurs en EVA-g-MAH : (A) 0 % en poids; (B) 5 % en poids; (C) 10 % en poids; (D) 15 % en poids et (E) 20% en poids (Wang, 2007)

La Figure II.12 illustre les courbes de traction contrainte-déformation pour le PVC, l'EVA et leur mélange PVC/EVA. L'addition de 30 % en volume de l'EVA au PVC entraîne une diminution de la résistance finale, ainsi qu'une réduction de l'allongement à la rupture du mélange (Hernandez, 2000).

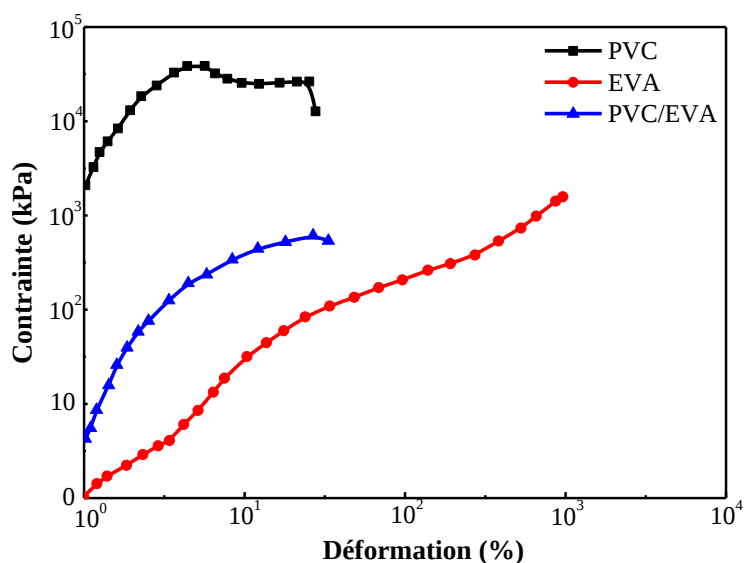


Figure II.12 : Courbes de traction contrainte-déformation du PVC, EVA et PVC/EVA (Hernandez, 2000)

Feldman et Rusu (Feldman & Rusu, 1974) ont montré que la résistance aux chocs et la température de ramollissement vicat est très affecté par le taux d'incorporation de l'EVA dans le PVC (Figure II.13). Il ressort de cette étude que l'EVA entraîne une augmentation importante de la résistance au choc du PVC aux basses températures. Le point de ramollissement vicat diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la quantité du copolymère dans le système, un autre fait qui indique que ces deux polymères sont compatibles.

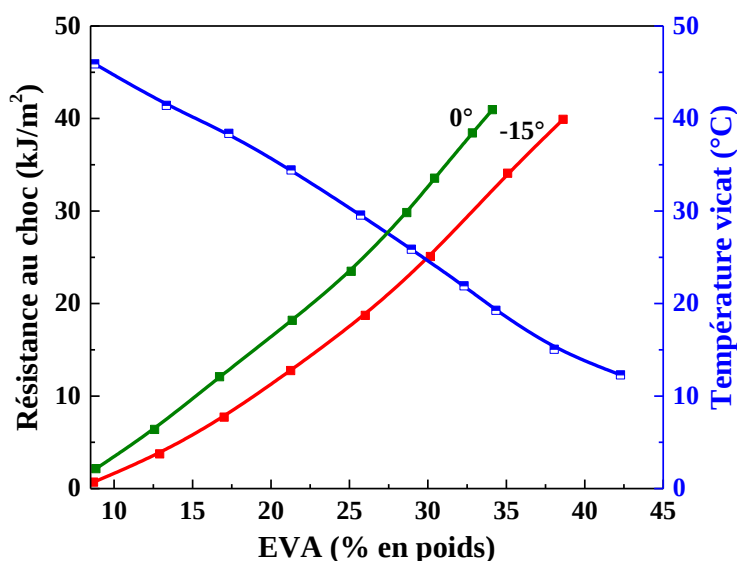


Figure II.13 : La variation de la résistance au choc (échantillon entaillé) et du point de ramollissement Vicat avec la quantité d'EVA dans les mélanges (Feldman & Rusu, 1974)

II.9.3.4 Propriétés morphologiques

La morphologie des mélanges PVC/EVA a été étudiée par Liu et al. (Liu, 2007). Des micrographies ont été prises au microscope électronique à balayage (MEB) sur les surfaces des échantillons après rupture dans l'azote liquide (Figure II.14). Dans le PVC pur, la surface de fracture est très lisse sans présence de particules, alors que dans le mélange PVC/EVA, les observations montrent clairement des particules et des cavités réparties uniformément sur la surface. En effet, les cavités sont formées suite à un arrachement des particules élastomériques (EVA) lors de la rupture cryogénique. L'augmentation de la teneur en copolymère EVA a contribué à former un système plus homogène avec des cavités de moins en moins nombreuses.

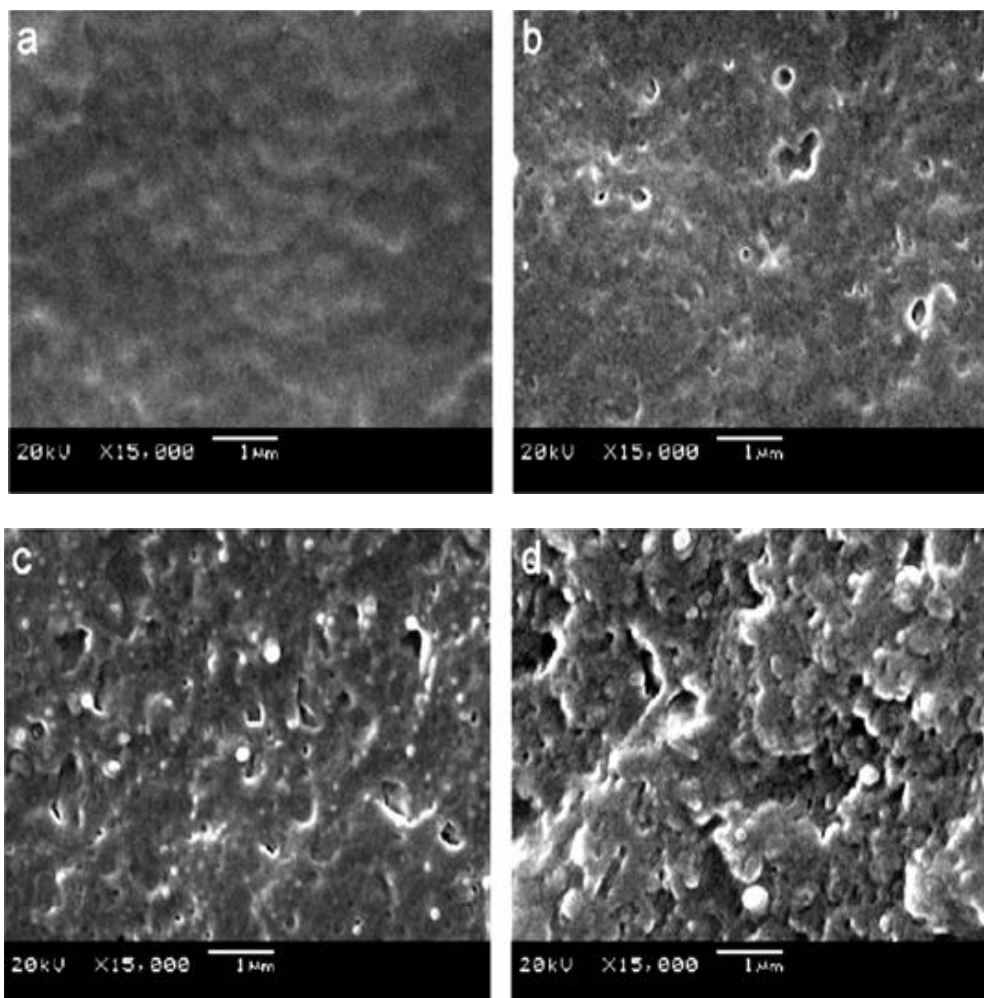


Figure II.14 : Micrographies électroniques à balayage de la surface à un grossissement de 15000 pour les mélanges de PVC/EVA avec différents rapports de masse: (a) 100/0; (b) 100/3; (c) 100/7; (d) 100/9 (Liu, 2007)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- An QF**, Qian JW, Suna HB, Wang L, Zhang L, Chen H. Compatibility of PVC/EVA blends and the pervaporation of their blend membranes for benzene/cyclohexane mixtures. *J Membr Sci.* 2003; **222(1)**: 113-122.
- Baek TM**, Chung KH. Rheology of poly (vinyl chloride) blends. *J Vinyl Technol.* 1981; **3(4)**: 208-214.
- Bettini SHP**, Agnelli JAM. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Appl poly.* 2002; **85(13)**: 2706-2717
- Bonner JG**, Folkes MJ, Hope PS. *Polymer blends and alloys.* Chapman & Hall Publisher, New York, 1993.

- Bikiaris DN**, Vassiliou A, Pavlidou E, Karayannidis GP. Compatibilisation effects of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *Eur Polym J.* 2005; **41(9)**:1965-1978.
- Bin Hashim S**. Mechanical, chemical and flammability properties of ABS/PVC blends. Thèse de doctorat en technique de Polymer, Université de technologie Malaysia, 2006.
- Boussoum MO**, Belhaneche-Bensemra N. Reduction of the additives migration from poly vinyl chloride films by the use of permanent plasticizers. *J Geosc Environ Prote.* 2014; **2(4)**: 49-56.
- Boutamine M**, Rahal A. Etude mécanique thermique et économique de quelque mélange à base de pvc proposé par l'ENICAB de Biskra. Thèse de doctorat en Génie de l'Environnement, Université Mohamed Khider – Biskra (algérie), 2013.
- Bureau E**, Cabot C, Marais S. Saiter JM. Study of the α -Relaxation of PVC, EVA and 50/50 EVA70/PVC Blend. *Eur Polym J.* 2005; **41(5)**: 1152-1158.
- Chuayjuljit S**, Thongraar R, Saravari O. Preparation and properties of PVC/EVA/organomodified montmorillonite nanocomposites. *J Reinf Plast Compos.* 2008; **27(4)**:1-12.
- Colbeaux A**, Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive, thèse de doctorat en matériaux polymères et composites, Université INSA Lyon (France), 56-89, 2001.
- Corradini E**, Fort Rubira A, Muniz EC. Miscibility of PVC/EVA hydrolysed blends by viscosimetric, microscopic and thermal analysis. *Eur Polym J.* 1997; **33(10)**: 1651-1658.
- De Roover B**, Sclavons M, Carlier V, Devaux J, Legars R, Momtaz A. Molecular characterization of maleic anhydride- functionalized polypropylene. *J Polym Sci Pol Chem.* 1995; **33(5)**: 829-842.
- Dobrovsky K**. Disponible sur le site web [http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2015 / Honlap/Dobrovsky_Karoly_en.htm](http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2015/Honlap/Dobrovsky_Karoly_en.htm), consulté le: 05 Avr 2019.
- Feldman D**, Rusu M. Studies on polyvinyl chloride compatibility with other polymers -polyvinyl chloride blends with ethylene vinyl acetate copolymers. *Eur Polym J.* 1974; **10(1)**: 41-44.
- Gaylord NG**, Maiti S. Participation of excited species in radical catalyzed homopolymerization of maleic anhydride. *J Poly Sci: Poly Lett.* 1973; **11**: 253-256.
- George J**, Joseph R, Varughese KT, Varughese KT. High density polyethylene/acrylonitrile butadiene rubber blends: Morphology, mechanical properties, and compatibilization. *J Appl Polym Sci.* 1995; **57(4)**: 449-465.

- Gobstein S.** Rigid Poly (Vinyl Chloride) (RPVC). In Rubin, I. I. Handbook of Plastic Materials and Technology. USA: John Wiley & Sons.1990; 525-566.
- Hadjichristidis N,** Pispas S, Floudas G. Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications. Wiley, New York, USA, 2003 **In:** Intharapat P. Thermoplastic Natural Rubbers based on Natural Rubber (NR) and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA) with Natural Rubber-graft Poly (dimethyl (methacryloyloxymethyl) phosphonate) (NR-g-PDMMMP) as Compatibilizer. Thèse de doctorat en Chimie et Physicochimie des Polymères, Université du Maine, Le Mans (France), 2009.
- Hernandez R,** Pena JJ, Irusta L, Santamaría A. The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC. Eur Polym J .2000; **36(5)**: 1011-1025
- Imren D,** Boztug A, Yilmaz E, BayramZengin H. Viscometric investigation of compatibilization of the poly (vinyl chloride)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends by terpolymer of maleic anhydride–styrene–vinyl acetate. J Mol Struct. 2008; **891(1)**: 329-332.
- Jakubowicz I,** Svanson SE. Broad line NMR investigation using powdered and milled and EVA, and the effects of compatibility samples of PVC heat-treatment. Eur Polym J. 1984; **20(12)**: 1209-1212.
- Jiang M,** Li M, Xiang ML, Zhou H. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding. Adv Polym Sci. 1999; **146**: 121-196
- Koning C,** Duin MV, Pagnoulle C, Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. Prog Polym Sci.1998; **23(4)**: 707-757.
- Ladjabi H.** Etude expérimentale du comportement mécanique des polymères. Mémoire de magister en Matériaux avancés, Université de Badji Mokhtar-Annaba (Algérie), 2011.
- Laurent Augier M.** Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité. Thèse de doctorat en sciences des agroressources, École doctorale : TYFEP de Toulouse (France), 2007.
- Lepers J,** Favis B, Lacroix C. The influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends. J Polym sci: part B: polymer physics. 1999; **37(9)**: 939-951.
- Lertwimolnun W,** Vergnes B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. Polymer. 2005; **46(10)**: 3462-3471.

L'éthylène-acétate de vinyle. Disponible sur le site web <https://www.alamyimages.fr/lethylene-acetate-de-vinyle-eva-illustration-image225909403.html>, consulté le 04 mai 2019.

Liu SY, Pan QM, Xie J, Jiang M. Intermacromolecular complexes due to specific interactions. 12. Graft-like hydrogen bonding complexes based on pyridyl-containing polymers and end-functionalized polystyrene oligomers. *Polymer*. 2000; **41(18)**: 6919- 6929

Liu Y, Xie BH, Yang W, Zhang W, Feng J, Yang MB. Morphology and fracture behaviour of poly (vinyl chloride)/ ethylene-vinyl acetate copolymer blends. *Polym Test*. 2007; **26(3)**: 388-395.

Lizymol PP, Thomas S. Rheological behaviour of binary and ternary blends of poly(vinyl chloride) (PVC), poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) and poly (styrene-co-acrylonitrile) (SAN). *Eur Polym J*. 1997 ; **33(8)**: 1397-1399.

López-Quintanilla ML, Sánchez-Valdés S, Ramos de Valle LF, Medellín Rodríguez FJ. Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2006; **100(6)**: 4748-4756.

Machado AV, Van Duin M, Covas JA. Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder.II. Maleic anhydride grafting. *J Polym Sci Pol Chem*. 2000; **38(21)**: 3919-3932.

Marguerat F, Carreau PJ, Michel A. Morphology and rheological properties of polypropylene/reactive elastomer blends. *Poly Eng Sci*. 2002; **42(10)**: 1941-1955.

Meier L, GaÈchter R, MuÈller H. *Plastics additives handbook*. Munich: Hanser/Gardner, 1993. Chapitre 3, pages 754.

Michalski MC, Hardy J, Saramago BJV. On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends: Comparison of Different Calculation Methods. *J Colloid Interface Sci*. 1998; **208(1)**: 319-328.

Milner S, Xi H. How copolymers promote mixing in immiscible homopolymers. *J Rheol*. 1996; **40(4)**: 663-687.

Olabisi O, Robeson LM, Shaw MT. *Polymer-polymer miscibility*. Shaw, Academic press. New York, 1979. Disponible sur le site web <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1980.130180815>

Parent JS, Tripp M, Dupont J. Selectivity of peroxide-initiated graft modification of ethylene copolymers. *Polym Eng Sci*. 2003; **43(1)**: 234-242.

- Paul DR**, Barlow JW. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer*.1984; **25(4)**: 487-494.
- Polyvinyl Chloride**. Disponible sur le site web <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetarysciences/polyvinyl-chloride>, consulté le 04 mai 2019.
- Pötschke P**, Paul DR. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *J Macromol Sci Part C Polym Rev*. 2003; **43**: 87-141.
- Rajan A**, Upadhyaya P, Chand N, Kumar V. Effect of nanoclay on the mechanical behavior of Compatibilized ethylene vinyl acetate copolymer/high density polyethylene blends. *Inter J Mech Ind Eng*. 2013; **3(2)**: 2231-6477.
- Resende D**, Dornelas C, Tavares MIB, Cabral L, Simeoni L, Gomes A. Preparation of modified montmorillonite with benzethonium and benzalkonium chloride for nanocomposites preparation. *Chem Chem Technol*. 2009; **3(4)**: 291-294.
- Robeson LM**. Miscible blends of poly(vinyl chloride) and poly(butylene terephthalate) *Polym Sci Polym Lett Ed*. 1978; **16**: 261. **In: Corradini E**, Fort Rubira A, Muniz EC. Miscibility of PVC/EVA hydrolysed blends by viscosimetric, microscopic and thermal analysis. *Eur Polym J*. 1997; **33(10)**: 1651-1658.
- Russell KE**. Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Prog Polym Sci*. 2002; **27(6)**: 1007-1038.
- Sclavons M**, Laurent M, Devaux J, Carlier V. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*. 2005; **46(19)**: 8062-8067.
- Schiller M**. PVC Additives performance, chemistry, developments, and sustainability. Carl Hanser Verlag, Munich (Germany), 2015.
- Shi D**, Yang J, Yaoa Z, Wanga Y, Huang H, Jing W, Yin J, Costa G. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: Mechanism of melt grafting. *Polymer*. 2001; **42**: 5549-5557.
- Suh IS**, Ryu SH, Bae JH, Chang, YW. Effects of compatibilizer on the layered silicate/ethylene vinyl acetate nanocomposite. *J Appl Pol Sci*. 2004; **94(3)**: 1057-1061.
- Sundararaj U**, Macosko CW. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules*.1995; **28(8)**: 2647-2657.

- Titow WV.** PVC plastics properties, processing and applications. Elsevier applied science, New York (United State of America), 1990.
- Trivedi B C,** Culbertson BM. Maleic anhydride. Plenum press, New York, 1982. DOI [10.1007/978-1-4757-0940-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0940-7)
- Trotignon JP,** Verdu J, Dobraczynski A. structures-propriétés mise en œuvre et normalisation, précis de matières plastiques. Afnor Nathan copyright, Paris, 1996.
- Utracki LA.** Polymer Blends, Rapra Review Reports. 2000; **11(3)**: 1-170.
- Wang T,** Dan Liu D, Xiong C. Synthesis of EVA-g-MAH and its compatibilization effect to PA11/PVC blends. J Mater Sci. 2007; **42(10)**: 3398-3407.
- Xu WZ,** Charpentier PA. Light-selective nanofilms of quantum dot-poly (ethylene-co-vinyl acetate) synthesized with supercritical CO₂. J Phys Chem C. 2009; **113(16)**: 6859-6870.
- Young J S,** Ranby B. Gas Permeation of Polymer Blends. I. PVC/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA). J Appl Polym Sci. 1975; **19(5)**: 1337-1346.

Chapitre III

Les mélanges nanocomposites à matrice PVC/EVA et nanoparticules de montmorillonite et d'oxyde de graphène

III.1	INTRODUCTION.....	68
III.2	LES MATERIAUX COMPOSITES.....	68
III.3	LES NANOCOMPOSITES	69
III.3.1	Les voies de réalisation des nanocomposites à nanocharges lamellaires.....	70
III.3.1.1	L'intercalation par la voie in-situ	70
III.3.1.2	L'intercalation en solution	71
III.3.1.3	L'intercalation à l'état fondu	71
III.3.2	Les principaux types de composites lamellaires	72
III.3.3	Les facteurs affectant les propriétés des nanocomposites.....	73
III.3.4	Propriétés attendues des nanocomposites.....	73
III.3.4.1	Propriétés rhéologiques des nanocomposites	74
III.3.4.2	Propriétés barrières des nanocomposites.....	74
III.3.4.3	Les propriétés thermiques des nanocomposites.....	74
III.3.4.4	Les Propriétés mécaniques des nanocomposites	75
III.3.5	Les applications des nanocomposites polymères	75
III.4	LES NANOCOMPOSITES PVC/EVA/MMT.....	76
III.4.1	Les propriétés des nanocomposites PVC/EVA/MMT.....	77
III.4.1.1	Les propriétés mécaniques	77
III.4.1.2	Les propriétés structurales et morphologiques	78
III.4.1.3	Les propriétés thermiques.....	81
III.5	LES NANOCOMPOSITES À BASE D'OXYDE DE GRAPHÈNE	82
III.6	LES APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES POLYOLÉFINES/OXYDE DE GRAPHÈNE.....	83
III.7	LES PROPRIETES DES NANOCOMPOSITES POLYOLEFINES/OXYDE DE GRAPHÈNE.....	83
III.7.1	Les propriétés barrières aux gaz des nanocomposites polyoléfines/oxyde de graphène.....	84
III 7.2	Les propriétés optiques des nanocomposites polyoléfines/oxyde de graphène.....	84
III.7.3	Les propriétés électriques des composites polyoléfines/oxyde de graphène.....	84
III.7.4	Les propriétés thermiques des composites polyoléfines/oxyde de graphène.....	85
III.7.5	Les propriétés mécaniques des composites polyoléfines/oxyde de graphène.....	86
III.7.6	Les propriétés morphologiques des composites polyoléfines/oxyde de graphène.....	87
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	90

CHAPITRE III

LES MÉLANGES NANOCOMPOSITES À MATRICE PVC/EVA ET NANOPARTICULES DE MONTMORILLONITE ET D'OXYDE DE GRAPHÈNE

III.1 INTRODUCTION

Le terme matériau décrit la combinaison de deux ou plusieurs phases dont la phase de renfort présente une dispersion soit de taille micro ou nanométriques. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. Parmi ces matériaux ceux à base de polymères ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables telles que la rigidité, la ténacité, la résistance à la corrosion, les propriétés barrière et la stabilité thermique. L'évolution la plus remarquable a permis aux industries un développement rapide, notamment dans les domaines de haute technologie comme l'automobile, l'aérospatiale, la médecine, l'informatique, l'électronique et les communications qui dépendent de ces matériaux. Dans ce chapitre nous nous focaliserons sur les travaux de la littérature reliés à notre thème de recherche en mettant en avant les intérêts de cette classe de matériau. Cette revue porte essentiellement sur les résultats obtenus au sujet des mélanges composites et nanocomposites à matrice PVC/EVA et charges lamellaires comme la montmorillonite et l'oxyde de graphène.

III.2 LES MATÉRIAUX COMPOSITES

Les matériaux composites sont constitués de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Par conséquent, ils peuvent répondre aux cahiers des charges d'une multitude d'applications et leur utilisation ne fait que croître aux cours de ces dernières années.

Les composites à base de polymères représentent la classe la plus importante de ces nouveaux types de matériaux de par les nombreux avantages que ces matrices organiques apportent, comme la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance chimique et, leur avantage majeur par rapport aux composés métalliques, leur faible poids. Citons, à titre d'exemple, des applications dans le domaine automobile, aéronautique, des câbles pour ponts et des tuyauteries anti-corrosions. La formation du composite se fait par ajout de charges, généralement inorganiques, afin d'améliorer les performances du matériau polymère en terme de rigidité, de résistance au feu et dans certains cas de conductivité électriques.

Cependant, l'efficacité des performances attendues par l'ajout de ces charges est à reliée à la quantité de surface des interfaces et, pour certains cas, de la capacité de la charge à former un

réseau tridimensionnel (Figure III.1) au sein de la matrice ce qui nécessite généralement, dans le cas de ces additifs microscopiques, une concentration importante en charge. Les propriétés de la matrice polymère en termes de processabilité s'en trouvent fortement affectées. Dès lors, depuis deux décennies, de nouvelles charges, aux dimensions nanoscopiques émergent afin d'atteindre les mêmes niveaux de performances à des taux de charges bien inférieurs. Leurs faibles dimensions permettent en effet d'augmenter les interfaces polymères-charges et de faciliter la création du réseau tridimensionnel (Thomassin, 2013).

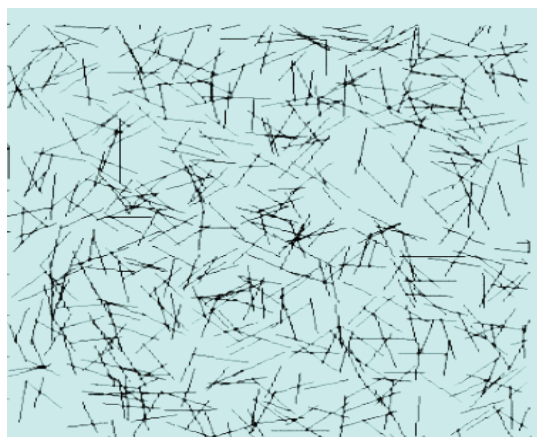


Figure III.1 : Formation d'un réseau tridimensionnel par les nanocharges. La formation de ce réseau sera d'autant plus facile que la taille de la charge diminue et que son facteur de forme augmente (Thomassin, 2013)

III.3 LES NANOCOMPOSITES

Un nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux (Shahid, 2016).

Les nanocomposites de polymères chargés par des minéraux argileux sont des systèmes très promoteurs en raison de leur potentiel d'afficher des améliorations remarquables dans les propriétés mécaniques, thermiques et barrières, même à faible taux de charge par rapport à leurs homologues à micro-échelle (Alexandre, 2000). Les premiers travaux réalisés par le laboratoire de recherche Toyota ont montré une augmentation surprenante d'un grand nombre de propriétés lors de la polymérisation de la matrice de polyamide 6 par l'introduction de seulement 5 % en poids de montmorillonite organophile. Ces résultats ont été confirmés par la suite par un nombre important d'études et élargis à une grande variété de matrices thermoplastiques (Okada, 1987).

III.3.1 Les voies de réalisation des nanocomposites à nanocharges lamellaires

Il existe différentes méthodes d'élaboration et de mise en œuvre des nanocomposites. « La voie indirecte » réalisée par intercalation du monomère entre les feuillets puis polymérisation in situ. Comme elle peut également être effectuée en solution ou en milieu fondu.

III.3.1.1 L'intercalation par la voie in-situ

Dans cette méthode, l'argile se gonfle avec le monomère en solution ou la montmorillonite est dispersée directement dans le monomère, de sorte que la formation de polymère peut se produire entre les feuilles intercalées, la polymérisation est donc réalisée dans l'espace interfoliaire. La réaction de polymérisation dans ce cas peut être initialisée par la chaleur ou par le rayonnement, par la diffusion d'un initiateur approprié ou par un initiateur organique ou un catalyseur fixé par échange de cations à l'intérieur de l'intercalaire et cela pendant l'échange cationique et avant l'étape de gonflement (Figure III.2) (Sinha, 2003). Une totale exfoliation a été observée dans les cas les plus favorables, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation (Kornmann, 2001).

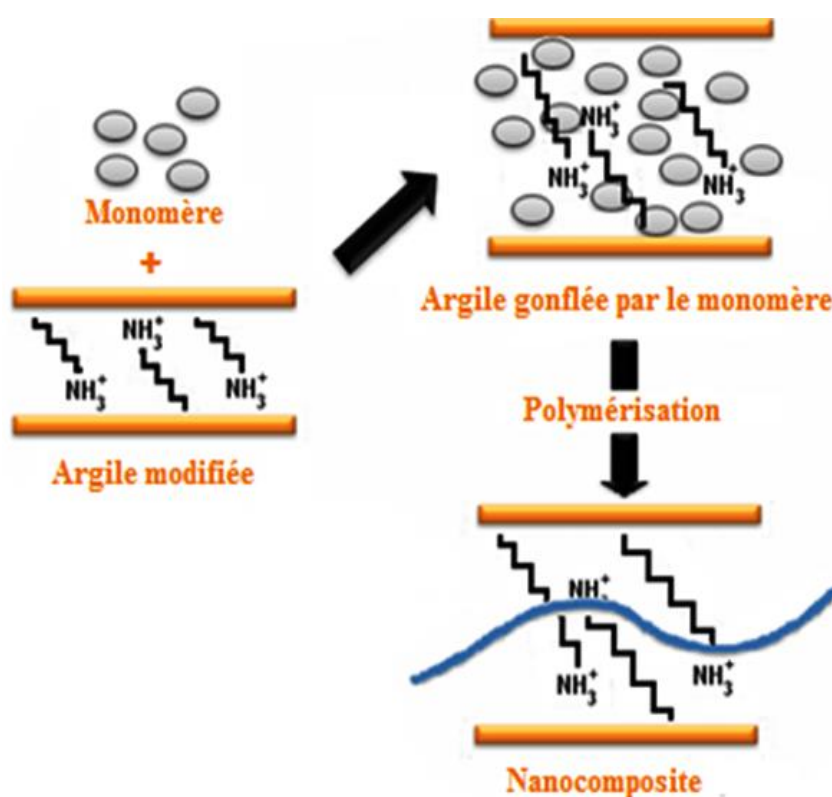


Figure III.2 : Schéma de principe de la polymérisation in situ (Waché, 2004)

III.3.1.2 L'intercalation en solution

Ceci est basé sur un système de solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicate sont gonflables. Le silicate en couche est d'abord gonflé dans un solvant, tel que l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque le polymère et les solutions de silicate en couches sont mélangés, les chaînes de polymère s'intercalent et déplacent le solvant dans la couche intermédiaire du silicate. Lors de l'élimination du solvant, la structure intercalée reste, ce qui donne un nanocomposite (Figure III.3) (Sinha, 2003).

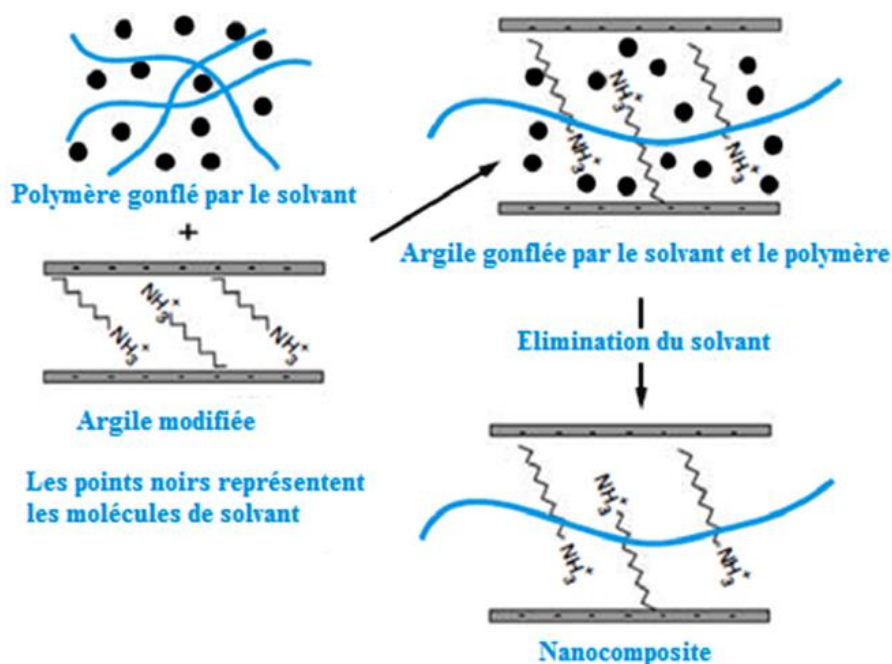


Figure III.3 : Schéma de principe de la voie solvant (Waché, 2004)

Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit à la fois un bon solvant du polymère.

Le principal inconvénient de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale contradiction avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles (Ogata, 1997).

III.3.1.3 L'intercalation à l'état fondu

C'est le procédé d'élaboration des nanocomposites le plus approprié où les nanocharges sont incorporé dans un outil de mélange type mélangeur à deux cylindres ou malaxeur interne ou encore extrudeuse monovis ou bisis soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque ces composants sont fondus (Sylvain, 2004) (Figure III.4).

Il s'agit d'une méthode bien adaptée pour les polymères thermoplastiques, où l'argile est mélangée avec la matrice polymère à l'état fondu dans laquelle les composants sont mixés par une action mécanique comme l'extrusion ou le moulage par injection à haute température (Hussain, 2006). Cette méthode a plusieurs avantages : l'absence d'utilisation de solvants organiques, la compatibilité avec les procédés industriels, et la possibilité de traiter des polymères inadaptés aux deux techniques précédentes (Zeng, 2002).

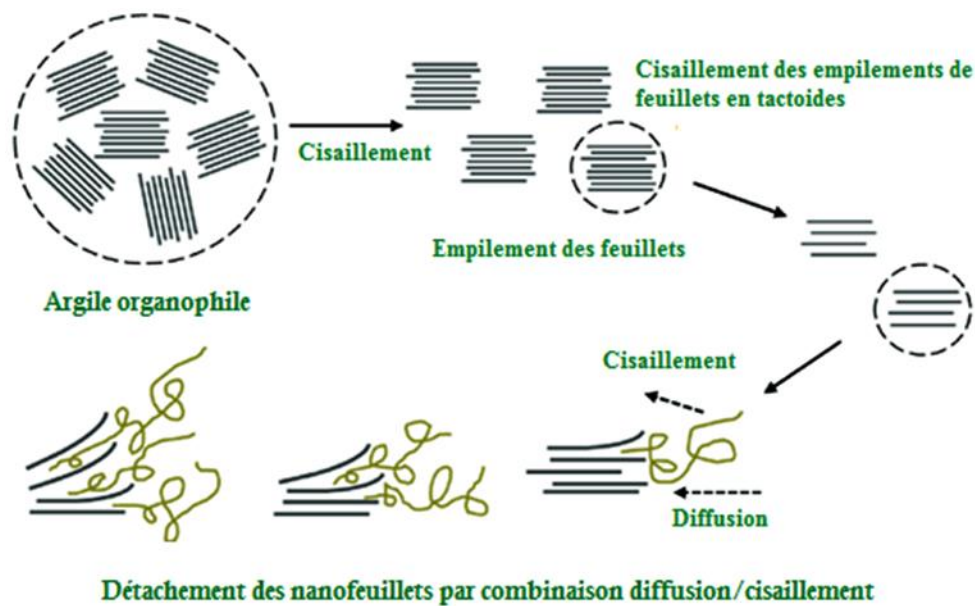


Figure III.4: Schéma de principe de l'intercalation par mélange à l'état fondu (Waché, 2004)

III.3.2 Les principaux types de composites lamellaires

Selon les interactions polymère-silicates et les conditions de traitement, la Figure III.5 clarifie de manière schématique les trois types de morphologie des composites pouvant être obtenu par combinaison d'une matrice polymère et une charge lamellaire.

a) Structure avec séparation de phase : cette morphologie est obtenue quand le polymère ne peut pas s'insérer entre les feuillets de la charge, ce dernier a les mêmes propriétés que celles des microcomposites ou des composites conventionnels. La morphologie de phase séparées se réfère à des composites qui maintiennent la non miscibilité entre le polymère et la charge inorganique.

b) Structure intercalée : cette morphologie est obtenue lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère sont insérées dans les couches de la charge avec un espacement fixe de couche intercalaire, résultant dans l'ordre, les couches d'hybride polymère-charge lamellaire en alternance avec une distance de répétition de quelques nanomètres.

c) **Structure exfoliée** : cette morphologie est obtenue quand les couches d'argile sont totalement dispersées dans une matrice de polymère et la distance entre eux devient dépendante de la concentration en charge. C'est pour cette raison que l'exfoliation pleine de cette dernière dans un polymère nécessite un traitement préalable par des tensioactifs (Gupta & Bhattacharya, 2010).

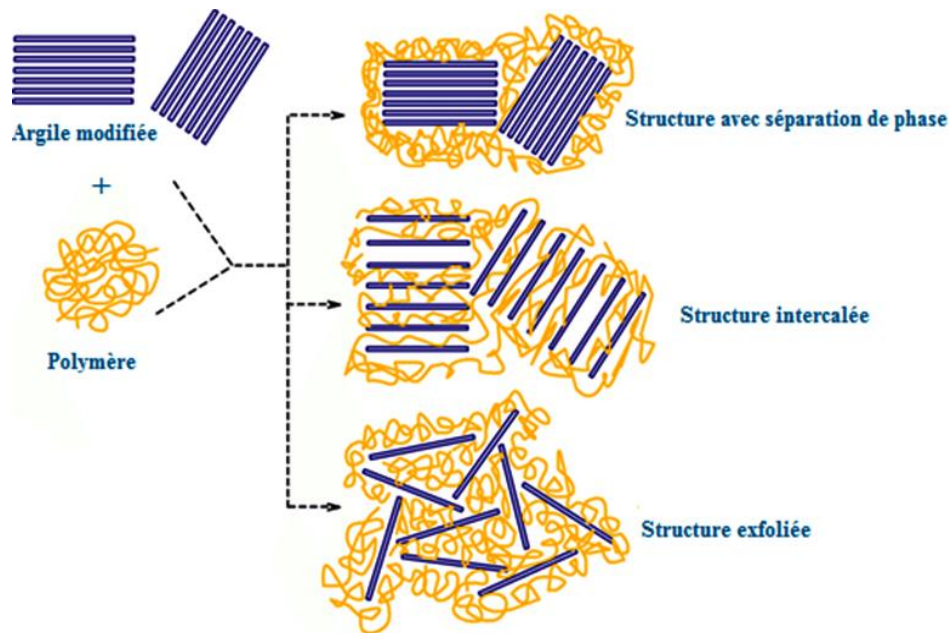


Figure III.5 : Schéma des microstructures de référence des matériaux hybrides polymère/charge lamellaire (Waché, 2004)

III.3.3 Les facteurs affectant les propriétés des nanocomposites

Il y a beaucoup de facteurs qui affectent les propriétés de nanocomposite de polymère (Koo, 2006):

- Méthodes d'élaboration des nanocomposites.
- Morphologie de nanocomposite de polymère.
- Types des nanoparticules et de leurs traitements extérieurs.
- Matrice de polymère telle que la cristallinité, le poids moléculaire, la chimie de polymère, et son type thermoplastique ou thermodurcissable.

III.3.4 Les propriétés attendues des nanocomposites

Par introduction de nanocharges lamellaires, les propriétés avantageuses d'un nanocomposite comparées à celles d'un polymère renforcé par des charges conventionnelles ont été

démontrées la première fois par des chercheurs au centre de recherches de Toyota au Japon (Kojima, 1993). L'insertion des argiles dans les matrices polymères induit (Alexandre, 2000):

- Un renforcement des propriétés mécaniques.
- Une meilleure résistance thermique.
- Une modification des propriétés optiques.
- L'augmentation des propriétés de barrière.
- Une diminution du prix du matériau.
- L'augmentation de la biodégradabilité ou du potentiel de recyclage du matériau
- Un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières.

III.3.4.1 Propriétés rhéologiques des nanocomposites

Des études rhéologiques ont été effectuées sur les nanocomposites polymère/silicate préparés par polymérisation in situ. Les mesures de viscoélasticité linéaire montrent que la dispersion s'améliore avec la diminution du poids moléculaire, ce qui est en accord avec les interactions faibles entre les polymères et le silicate. Par contre les mesures de viscoélasticité non-linéaire montrent qu'une grande fraction des chaînes libres de polymère donne lieu à une réponse en contrainte (Xu, 2005).

III.3.4.2 Propriétés barrières des nanocomposites

Yano et al. (Yano, 1993) ont traité des études en incorporant quelques pourcents en poids d'argile dans une matrice polymérique, afin d'augmenter les propriétés barrières à la migration de petites molécules. Ces chercheurs ont mesuré une nette diminution au niveau de la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

D'après ces auteurs, les morphologies correspondantes de ce nanocomposite polymère/MMT, sont exfoliées. La diminution de la perméabilité aux gaz due à la dispersion des nanocharges est expliquée par l'augmentation de la tortuosité (augmentation des chemins de diffusion).

III.3.4.3 Propriétés thermiques des nanocomposites

Suite à la dispersion de l'argile lamellaire dans des polymères la tenue au feu et la stabilité thermique sont parmi les propriétés les plus recherchées. L'addition de charges inorganiques en remplacement des additifs halogénés apporte également des propriétés ignifugeantes aux polymères. La caractérisation des propriétés d'inflammabilité au moyen du cône calorimètre a montré des améliorations de tenue au feu pour différents types de nanocomposites polymère/argile (Gilman, 1999).

D'après Zhu et al. (Zhu, 1999) ; Wang et al. (Wang, 1998), après exfoliation des silicates lamellaires à l'échelle nanométrique au sein des matrices polymères la température de dégradation des polymères est clairement améliorée. Cette amélioration des propriétés thermique, permet l'utilisation de ces polymères à de plus hautes températures.

Zanetti et al. (Zanetti, 2001) ont démontré que la MMT organophile va catalyser le premier mécanisme de dégradation du copolymère EVA par le biais des sites acides créés par la décomposition des ions modifiants. Cet effet catalytique est d'autant plus prononcé que la MMT soit bien dispersée à l'échelle du feuillet. L'effet de l'argile sur la dégradation du polymère insaturé résultant de la désacylation, est nul si elle n'est qu'intercalée par le polymère et reste faible même si elle est exfoliée.

III.3.4.4 Propriétés mécaniques des nanocomposites

L'expression « propriétés mécaniques » est souvent employée dans la littérature pour indiquer les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de la ténacité (résistance à la propagation de fissures) la rigidité des polymères à l'état solide s'avèrent parfois insuffisante pour certaines applications. L'ajout de charges rigides conventionnelles (fibre de verre, noir de carbone, talc ou de silice) dans un polymère permet l'obtention d'un matériau composite plus rigide mais également moins tenace. L'augmentation de la rigidité des matériaux est directement liée à une augmentation du module de Young (Kojima, 1993).

Mais l'augmentation de module de Young 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. Et de façon semblable à la rigidité, l'évolution de la tenue à la rupture des nanocomposites dépend de l'état de dispersion des nanocharges (Wang, 1998). Dans une étude approfondie menée par Müller et al. (Müller, 2017), il a été noté que des plaquettes d'argiles correctement dispersées et alignées sont plus efficaces pour améliorer la rigidité du matériau polymère.

III.3.5 Les applications des nanocomposites polymères

Les matériaux nanocomposites polymères présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrières, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme. Ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques.

Les caractéristiques attrayantes des nanocomposites polymère-silicate leur ouvre d'ors et déjà une variété d'applications industrielles (Benbayer, 2014).

. A titre d'exemple :

- ✓ L'automobile (réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs),
- ✓ Construction (sections de construction et panneaux structurels),
- ✓ Aérospatiale (panneaux ignifuges et composants hauts performants),
- ✓ Les emballages alimentaires,
- ✓ Textiles, etc.

III.4 LES NANOCOMPOSITES PVC/EVA/MMT

Wan et al. (Wan, 2004) ont préparé des nanocomposites PVC/EVA/MMT par voie fondue en utilisant deux montmorillonites organophiles : Une montmorillonite organiquement modifiée par le chlorure de triméthyl-octadécylammonium et une montmorillonite obtenue en traitant l'MMT avec du chlorure de bis(alkyl de sulfure hydrogéné) diméthylammonium. La morphologie et les propriétés mécaniques en traction des composites élaborés ont été analysées et les résultats ont montré la formation d'une structure intercalée ; et cela indépendamment de la polarité des agents modificateurs, néanmoins les essais de traction montrent une forte dépendance du type de modificateur. L'incorporation de la montmorillonite traitée par l'agent modificateur polaire dans le mélange PVC/EVA donne une ductilité et une résistance mécanique meilleure.

Chuayjuljit et al. (Chuayjuljit, 2008) ont également étudié l'effet de l'MMT organophile sur la structure, les propriétés mécaniques et thermiques ainsi que sur la morphologie des mélanges PVC/EVA. L'analyse par diffraction des rayons-X a montré la formation d'une structure intercalée. Les observations par microscopie MEB ont montré la réduction de la taille de l'EVA et de l'OMMT cette réduction est d'autant plus importante que les taux des deux constituants augmentent dans le mélange. Les résultats de cette étude ont également montré que les compositions 100 PVC/5 EVA/2 OMMT présentent le potentiel d'amélioration le plus élevé de résistance au choc. Les auteurs ont attribué cela à l'effet synergétique de l'EVA et l'OMMT qui peuvent renforcer la ténacité du matériau. L'analyse des propriétés thermiques a révélé plutôt une diminution de la stabilité thermique des nanocomposites avec le taux d'incorporation de l'OMMT. Celle-ci semble attribuable à la décomposition de l'agent modificateur (l'octadécylamine) qui favorise d'avantage la dégradation du PVC et de l'EVA.

III.4.1 Les propriétés des nanocomposites PVC/EVA/MMT

III.4.1.1 Propriétés mécaniques

La plupart des travaux entrepris sur les nanocomposites polymères/MMT révèle une amélioration de propriétés mécaniques conditionnée par le taux de charge, l'état de dispersion dans la matrice et les interactions interfaciales (Alexandre, 2000 ; Sinha, 2003).

Les effets de l'OMMT sur les propriétés de traction des composites PVC/EVA/OMMT ont été étudiés par Wan et al. (Wan, 2004), en utilisant deux montmorillonites modifiées : Une montmorillonite organiquement modifiée par le chlorure de triméthyl octadécyl ammonium (N1) et une montmorillonite obtenue modifiée avec le chlorure de bis(alkyl de sulf hydrogéné) diméthyl ammonium (N2).

Une tendance similaire de l'évolution de la résistance à la traction est observée pour des deux matériaux. Une augmentation sensible de la résistance à la traction est enregistrée pour un taux de 1 pcr d'OMMT, au-delà de cette valeur la résistance diminue (Figure III.6). A un taux de 1 pcr, l'effet renforçant est très marqué pour le composite PVC/EVA/N2. L'augmentation du taux des particules de charge donne cependant une chute de la résistance à la traction.

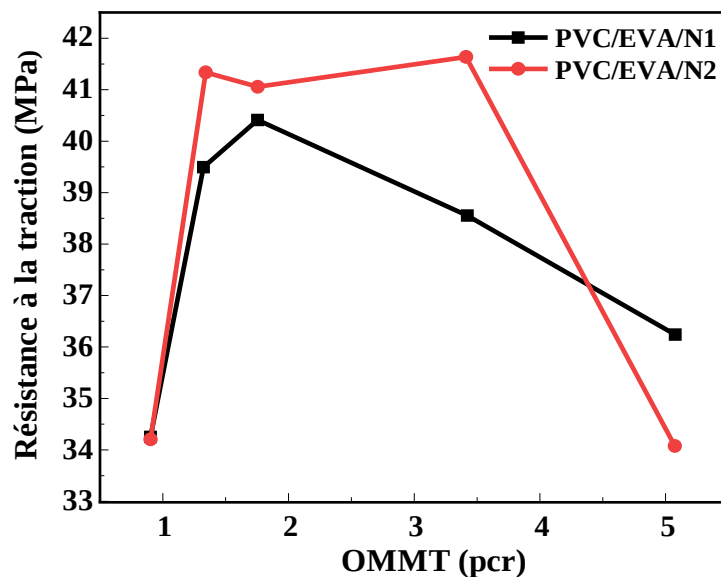


Figure III.6 : Propriétés de traction des composites PVC/EVA/OMMT (N1 : l'OMMT traité au triméthyl octadécyl ammonium et N2 : l'OMMT traité au diméthyl bis (sulf hydrogéné) ammonium) (Wan, 2004)

Pour des taux de charge allant de 2 à 6 pcr de l'OMMT, Chuayjuljit et al. (Chuayjuljit, 2008) ont montré que la résistance au choc augmente en incorporant 2 pcr d'OMMT (Figure III.7). Par contre, un accroissement supplémentaire de la quantité de charge entraîne une diminution

de la résistance au choc du fait de l'agrégation de l'OMMT dans le PVC. En général, les particules les moins dispersées agissent comme des sites d'initiation des contraintes, réduisant de ce fait les propriétés mécaniques. Cependant, le rôle renforçant de la charge devient moins manifeste au-delà de 5 pcr en EVA dans le nanocomposite. La résistance au choc diminue légèrement. Les auteurs imputent ces résultats à une agrégation de l'EVA dans la matrice PVC.

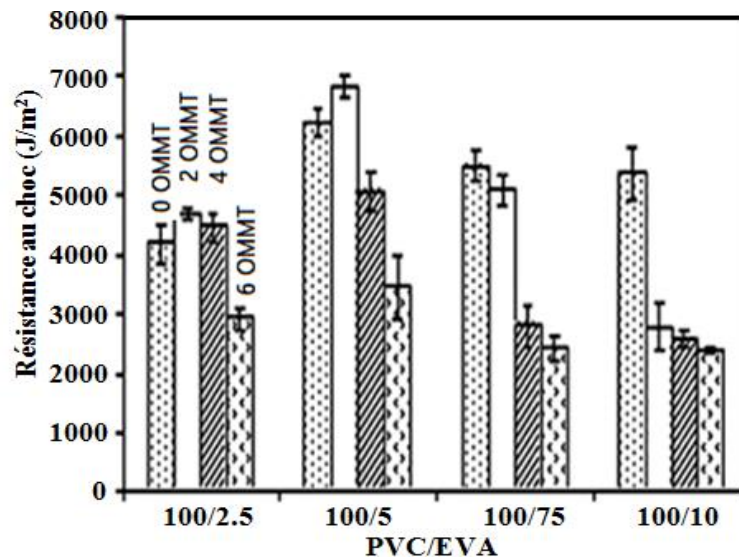


Figure III.7 : Résistance au choc Izod de nanocomposites PVC/EVA/OMMT

III.4.1.2 Propriétés structurales et morphologiques

La Figure III.8 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des composites PVC/EVA/OMMT modifiée par le chlorure de triméthyl-octadécylammonium. Les pics caractéristiques de diffraction (001) de l'OMMT se décalent vers des angles plus bas et diminuent en intensité pour les composites (Wan, 2004). Ils suggèrent que les groupements hydroxyle présents à la surface de l'argile sont en mesure de créer des interactions fortes avec les matrices polaires. Les auteurs notent que les effets de renforcement observés sont liés en partie au traitement des particules de la charge.

La présence de l'argile organophile dans la matrice PVC/EVA peut modifier la structure et la morphologie de cette dernière et affecter ces propriétés. Chuayjuljit, et al. (Chuayjuljit, 2008) lors de l'étude sur la structure des nanocomposites PVC/EVA/OMMT par spectroscopie DRX, ont observé que les pics de diffraction d_{001} de l'OMMT se décalent vers des angles plus faibles, ce qui signifie que les distances intercouches augmentent (Figure III.9).

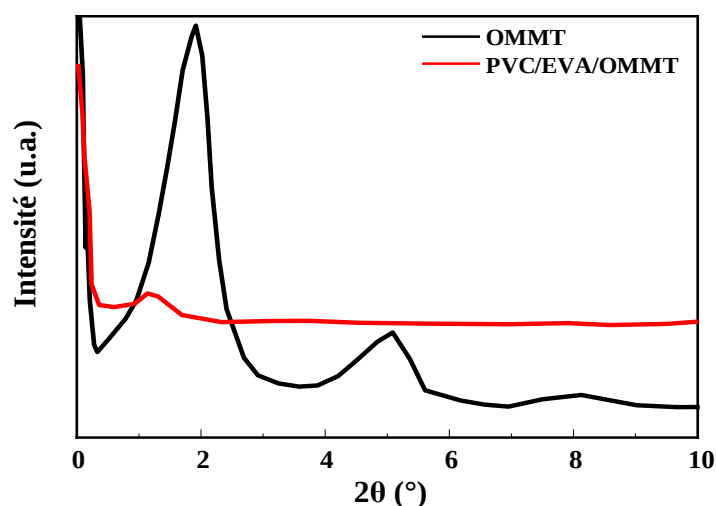


Figure III.8 : Les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la montmorillonite organophile (OMMT) modifiée par le chlorure de triméthyl-octadécylammonium et PVC/EVA/OMMT nanocomposites (Wan, 2004)

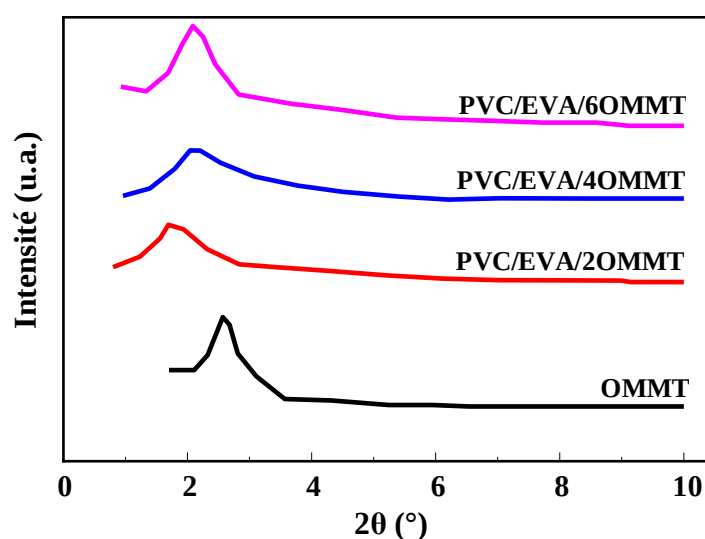


Figure III.9 : Les courbes de diffraction des rayons X (DRX) de la montmorillonite organophile (OMMT) et PVC/EVA/OMMT nanocomposites (Chuayjuljit, 2008)

L'augmentation de la distance entre les couches indique qu'il s'est produit une intercalation des chaînes de polymère dans les couches intermédiaires d'argile. À mesure que les taux d'argile augmentent, les nanoparticules modifiées ont tendance à s'agglomérer en raison de leur grande surface interfaciale (environ $800 \text{ m}^2/\text{g}$) (Pramanik, 2002, Xie, 2004). Par conséquent, l'interaction entre les particules OMMT et les polymères est affaiblie et l'intercalation est diminuée. Par contre, les auteurs ont noté que pour un taux fixe de l'OMMT, l'augmentation de la teneur en EVA conduit à une légère diminution des valeurs du d_{001} . Ce résultat est expliqué par l'agrégation partielle de l'EVA dans le PVC.

Les observations au MEB des surfaces cryofracturées des mélanges et des nanocomposites sont illustrées dans la [Figure III.10](#) et [III.11](#). L'étude a montré que le PVC et l'EVA sont complètement immiscible. Les auteurs ont rapporté une séparation de phase de plus en plus importante avec les mélanges à fortes teneurs en EVA. En effet les images montrent des trous grossiers de différentes tailles dispersés d'une manière non homogène dans la matrice PVC. Il a été également observé que La présence de la nanocharge n'affecte pas trop la morphologie du matériau et cela est expliqué par l'incompatibilité de l'OMMT avec le mélange. En revanche une diminution dans la taille et la profondeur des trous est enregistrée pour les compositions à faibles quantités de charges.

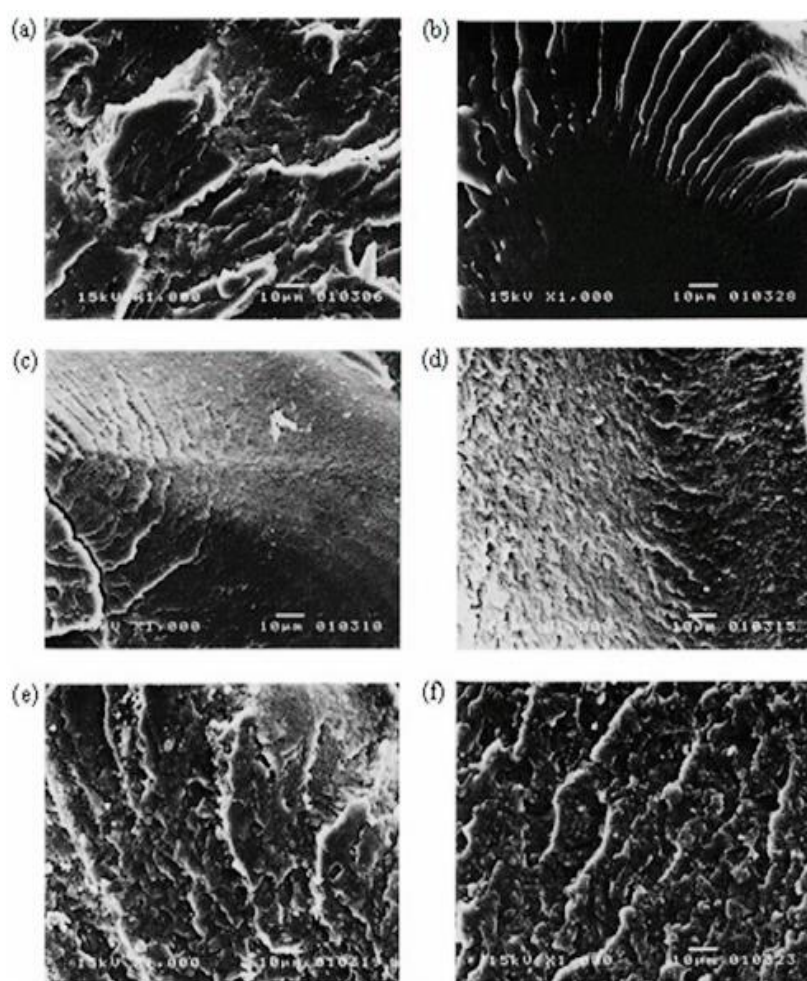


Figure III.10 : Micrographies électroniques à balayage de (a) PVC, (b) EVA, (c) mélange 100 PVC/2.5 EVA, (d) mélange 100 PVC/5 EVA, (e) mélange 100 PVC/7.5 EVA, et (f) 100 PVC/10 EVA ([Chuayjuljit, 2008](#))

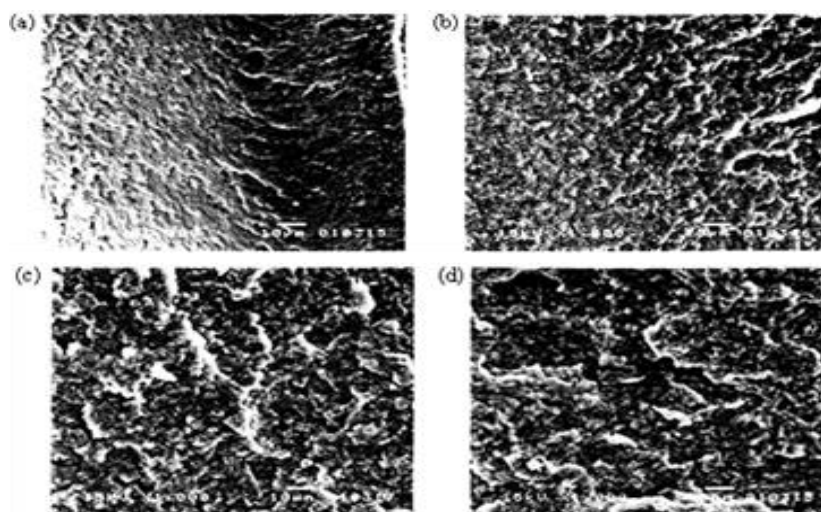


Figure III.11 : Micrographies électroniques à balayage de fracture de la surface de : (a) 100 PVC/5 EVA, (b) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT nanocomposite, (c) 100 PVC/5 EVA/4 OMMT nanocomposite, et (d) 100 PVC/5 EVA/6 OMMT (Chuayjuljit, 2008)

III.4.1.3 Propriétés thermiques

Chuayjuljit et al. (Chuayjuljit, 2008) ont étudié par analyse DSC les propriétés thermiques des mélanges PVC/EVA et des nanocomposites PVC/EVA/OMMT. Ils ont trouvé une seule étape endothermique caractéristique de la transition vitreuse (T_g) (Figure III.12). La variation attendue est expliquée par le rôle plastifiant que peut jouer les molécules de l'EVA. La présence de d'OMMT dans le mélange permet d'augmenter légèrement la T_g du PVC (Isik, 2003). La T_g de l'EVA dans le mélange se déplace vers une température plus élevée que celle du polymère pur. Ils ont expliqué cette amélioration par les bonnes interactions interfaciales entre le PVC, l'EVA et l'OMMT. Les mêmes auteurs ont étudié la stabilité thermique de ces nanocomposites par analyse thermogravimétrique (ATG). L'ajout de la montmorillonite modifiée induit une diminution dans les températures de dégradation du nanocomposite (Figure III.13).

Les courbes ATG du mélange (PVC/5 EVA) et du nanocomposite (100 PVC/5 EVA/2 OMMT) montrent deux pertes de masse bien distinctes.. La diminution des températures de dégradation observée est attribuée aux produits de décomposition de l'agent modifiant lors de la mise en œuvre. Ces composés accélèrent le processus de déshydrochloration du PVC mais aussi provoquer la décomposition de l'acide acétique (Zhang, 2003).

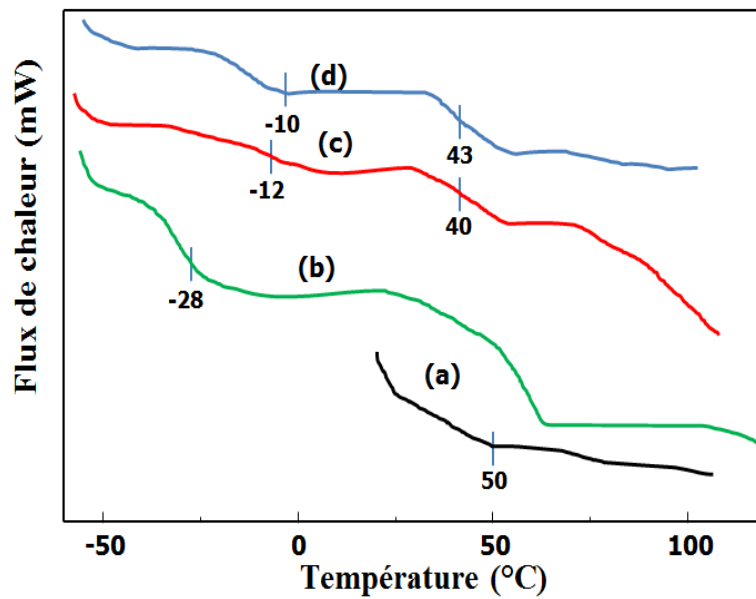


Figure III.12 : Thermogramme DSC de : (a) 100 PVC/5 EVA, (b) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT (c) 100 PVC/5 EVA, et (d) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT (Chuayjuljit, 2008)

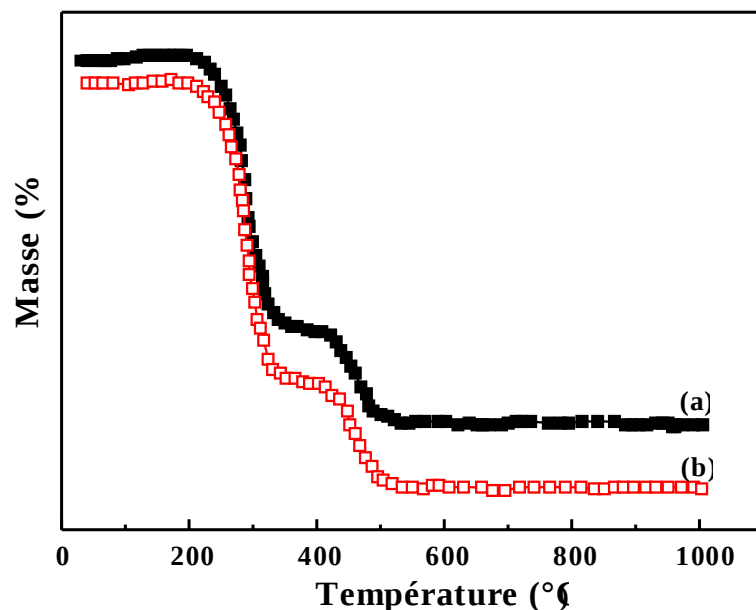


Figure III.13: Thermogramme ATG du mélange (a) 100 PVC/5 EVA, et (b) 100 PVC/5 EVA/2 OMMT nanocomposites (Zhang, 2003)

III.5 LES NANOCOMPOSITES À BASE D'OXYDE DE GRAPHÈNE

Les nanocomposites à base de polymères chargés des nanoparticules carbonées notamment l'oxyde de graphène (GO) ont suscité un intérêt scientifique important au cours des dernières années en raison de l'amélioration marquée des propriétés des polymères à des fractions de charges faibles. Les améliorations de propriétés sont communément attribuées à un rapport de forme élevé des plaquettes de GO, à des interactions charge-polymère à l'interface, ainsi qu'à

une dispersion uniforme des plaquettes dans les matrices de polymère. Le GO offre également la possibilité d'ajuster sa surface afin d'être compatible avec les matrices polymères (Mittal, 2014).

III.6 LES APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES POLYOLÉFINES/OXYDE DE GRAPHÈNE

La polyvalence des nanocomposites oxyde de graphène/polyoléfines indique leur potentiel d'application dans les domaines de l'automobile, de l'aérospatiale, électronique et industries d'emballage.

À ce jour, le plus couramment utilisé, les peintures conductrices, matériaux de décharge électrostatique, et comme barrières anti-gaz dans les applications d'emballages. La haute résistance mécanique des nanocomposites polymères/oxyde de graphène pourrait être utilisée pour certains articles de sport haute gamme tels que les raquettes de tennis et le baseball (Sandeep, 2017).

En fait, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit (rGO) sont bien connus dans les applications de photo-catalyse et d'adsorption dans le traitement des eaux usées, les processus d'oxydation avancées, la sono-catalytique, l'électronique, les super-condensateurs, les batteries aux ions lithium, les technologies autonettoyantes, les capteurs, les catalyseurs et le domaine biomédical. Il peut être utilisé aussi pour la production de matériaux retardateurs de flammes (Hashim, 2016).

III.7 LES PROPRIÉTÉS DES NANOCOMPOSITES POLYOLÉFINES/OXYDE DE GRAPHÈNE

L'association de GO à des polyoléfines permet de renforcer voire d'apporter de nouvelles propriétés à ces matériaux. Le caractère amphiphile de l'oxyde de graphène favorise son emploi dans les polymères hydrophiles.

L'incorporation de GO dans les matrices polymères améliorera considérablement les propriétés mécaniques, électriques et thermiques, qui dépendent de divers facteurs tels que les techniques de traitement, le type de l'oxyde de graphène, le rapport de longueur et le taux de l'oxyde de graphène. Certaines conditions ou méthodes de traitement qui conviennent à une propriété peuvent ne pas l'être à une autre, par exemple le graphène fonctionnalisé en surface améliore généralement les propriétés mécaniques mais détériore les propriétés électriques des nanocomposites. Il est donc très important d'optimiser les différentes conditions pour obtenir les nanocomposites ayant les propriétés souhaitées (Sandeep, 2017).

III.7.1 Propriétés barrières aux gaz des nanocomposites polyoléfines/oxyde de graphène

Les propriétés barrières d'un polymère sont très importantes pour de nombreuses applications d'emballage et de protection telles que l'industrie agro-alimentaire, les produits pharmaceutiques et les dispositifs électroniques (par exemple, les écrans souples). Il convient de mentionner que, pour les applications d'emballage, le polymère devrait présenter une perméabilité extrêmement faible aux gaz et à la vapeur dans divers environnements. Il existe un certain nombre de méthodes permettant d'améliorer les propriétés barrières des matériaux polymères, ainsi que certains inconvénients liés au coût élevé, à l'opacité, à l'humidité, sensibilité et faible résistance mécanique.

Pour l'amélioration des propriétés barrières, l'oxyde de graphène est récemment été incorporé dans des matrices de polyoléfines en tant que nanocharge en raison de ses remarquables propriétés. Il a été rapporté que l'oxyde de graphène confère non seulement d'excellentes propriétés mécaniques et électriques, mais offre également une bonne imperméabilité aux gaz (Tripathi, 2017).

III.7.2 Propriétés optiques des nanocomposites polyoléfines/oxyde de graphène

Le graphène est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs dans le domaine électronique à l'échelle nanométrique. Il est utilisé comme un élément passif dans la plupart des applications optoélectroniques (Novoselov, 2004, Bonaccorso, 2010). Cependant, l'oxydation chimique peut modifier la structure de la bande de graphène. Le GO présente une absorption optique importante et une fluorescence à large bande détectée sur des longueurs d'ondes de 600 -1100 nm (Luo, 2009). L'incorporation de l'oxyde de graphène dans certains polymères peut remarquablement améliorer ses propriétés optiques. Ceci est dû à la présence des groupes hydroxyles entre les nanofeuillets et la matrice polymère (Goumri, 2017).

III.7.3 Propriétés électriques des composites polyoléfines/oxyde de graphène

L'oxyde de graphène possède également une conductivité électrique intrinsèque très élevée. Ainsi, l'incorporation de petites quantités de l'oxyde de graphène peut entraîner une augmentation significative de la conductivité électrique dans l'hôte de matrices polymères. Il a été observé que la conductivité électrique du polymère isolant peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur en ajoutant une très petite quantité de graphène dans les matrices de polymère. L'augmentation de la conductivité électrique de la matrice polymère lors de l'incorporation de graphène et ses dérivés dépend de nombreux facteurs, notamment le type de dispersion de ces derniers, le rapport de longueur, la fonctionnalisation de surface et la

quantité de charge (Li, 2011). On sait que la conductivité électrique des nanocomposites augmente avec l'augmentation de la charge de la charge jusqu'à une valeur de concentration critique de la charge, où une augmentation spectaculaire de la conductivité est observée après que la valeur de la conductivité soit saturée. Cette concentration critique de charge est appelée concentration de seuil de percolation électrique, où la charge forme un réseau conducteur tridimensionnel au sein de la matrice. Plusieurs études ont été menées sur la conductivité électrique (Tripathi, 2017).

Les données obtenues associées à la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO ont été tracées en fonction du taux de GO. A tension fixe de 3V, et pour les faibles taux de GO, la conductivité électrique du composite est proche du polymère pur. Dans la région de percolation, l'ordre de grandeur de la conductivité des composites est d'environ 10^{10} . La Figure III.14 montre l'évolution de la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO en fonction du taux d'incorporation de GO. De plus, le potentiel électrique des nanocomposites PVC/GO a été calculé par résolution numérique de l'équation de Laplace par la méthode des éléments finis dans des conditions aux limites définies. Le seuil de percolation est atteint à un taux de 2,3 % de GO, ce qui montre qu'au seuil de percolation, un tunnel quantique s'est formé à travers les feuillets voisins de GO.

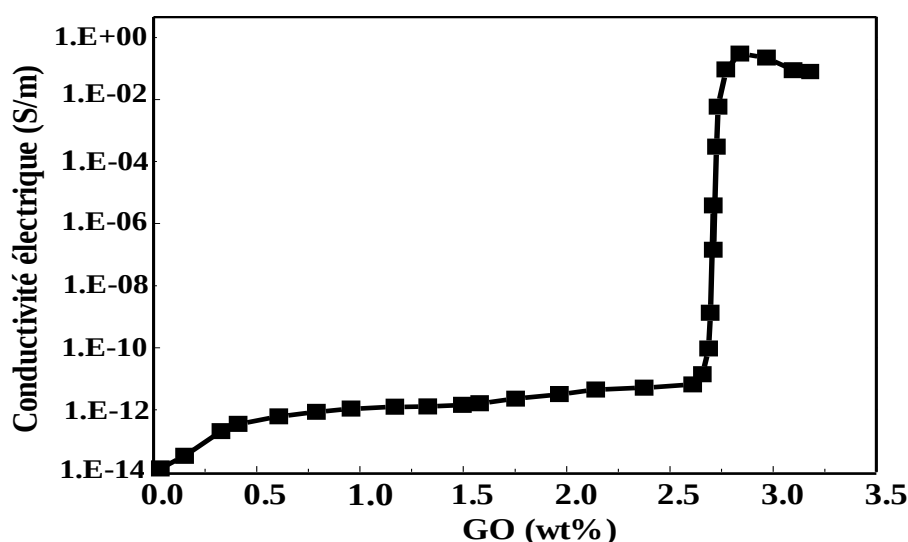


Figure III.14 : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO en fonction du taux de GO (Feizi, 2016)

III.7.4 Propriétés thermiques des composites polyoléfinés/oxyde de graphène

L'incorporation de l'oxyde de graphène peut améliorer de manière significative les propriétés de transport thermique des nanocomposites polymère/oxyde de graphène, qui étendent leurs

applications aux circuits imprimés, connecteurs, matériaux d'interface thermique, dissipateurs thermiques, électronique de puissance, moteurs électriques, générateurs, échangeurs de chaleur, etc. La conductivité thermique du graphène monocouche est dans la gamme de $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cependant, les défauts et les groupes fonctionnels résiduels dans la structure du graphène peuvent également être un problème qui limite la conductivité thermique (Goumri, 2017).

La stabilité thermique des films préparés a été évaluée via TGA sous atmosphère d'azote (Figure III.15). Les profils de courbe de perte de poids étaient très similaires pour tous les films. La deuxième étape a été considérée comme le début de la dégradation thermique du PVC. Comme il est connu, les charges inorganiques peuvent limiter l'attaque des radicaux libres générés lors de la décomposition thermique du PVC (Hu, 2014).

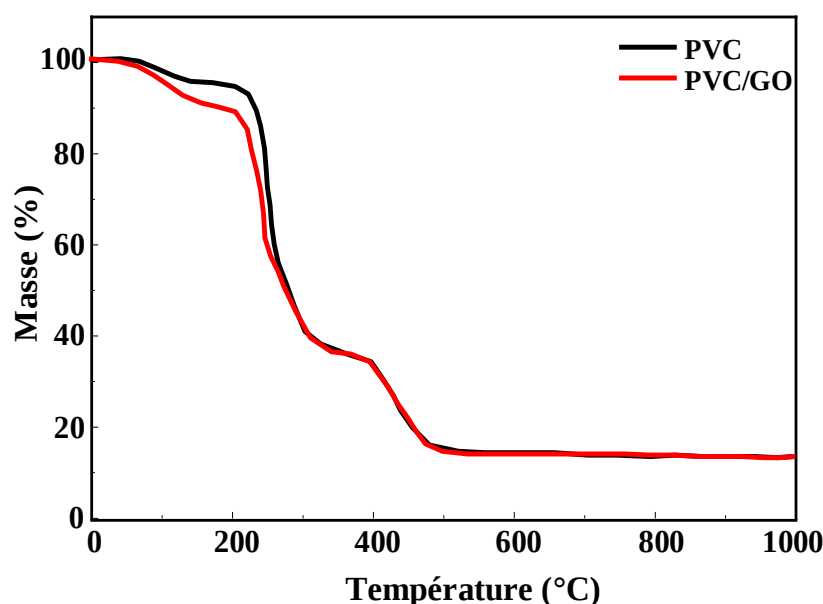


Figure III.15 : Thermogrammes ATG du PVC vierge et du nanocomposite PVC/GO (Hu, 2014)

III.7.5 Propriétés mécaniques des composites polyoléfines/oxyde de graphène

Avec un module de Young de 1 TPa et une résistance intrinsèque de 130 GPa, le graphène et ses dérivés sont les matériaux les plus solides et le plus rigides jamais découverts, ce qui suggère que l'incorporation de l'oxyde de graphène dans les matrices polymères peut améliorer considérablement leurs propriétés mécaniques. Certaines études ont signalé une amélioration significative des propriétés mécaniques des polymères grâce à l'incorporation d'une très petite quantité de l'oxyde de graphène. L'incorporation de nanomatériaux de carbone

dans les polyoléfines devrait améliorer les propriétés mécaniques ainsi que d'autres propriétés physiques de ces matrices, ce qui peut être envisagé pour de nombreuses applications, y compris les pièces automobiles intérieures et extérieures.

La Figure III.16 compare les contraintes de traction à la rupture des films de PVC nanocomposites contenant des quantités variables de nanoparticules, qui sont comprises entre 0,2 et 1,0 % en poids. Les propriétés mécaniques du composite PVC/GO présentent une amélioration remarquable par rapport au PVC vierge. Ce renforcement est justifié par la bonne compatibilité et à la bonne dispersion des nanoparticules fonctionnalisées dans la matrice PVC (Zhu, 2010, Ding, 2012). Les améliorations mécaniques peuvent être attribuées à un transfert de charge efficace entre les nanoparticules et la matrice PVC. La contrainte à la rupture augmente avec l'interaction interfaciale croissante entre les dérivés du GO et la matrice PVC. Cela indique que GO n'est pas établi d'interfaces appropriées avec la matrice de PVC, ce qui peut être dû à l'agglomération de la création de défauts dans le composite à matrice de PVC (Liang, 2009). Il pourrait y avoir un manque de transfert de charge de la matrice aux nanoparticules, ce qui reflète directement le comportement mécanique du composite global.

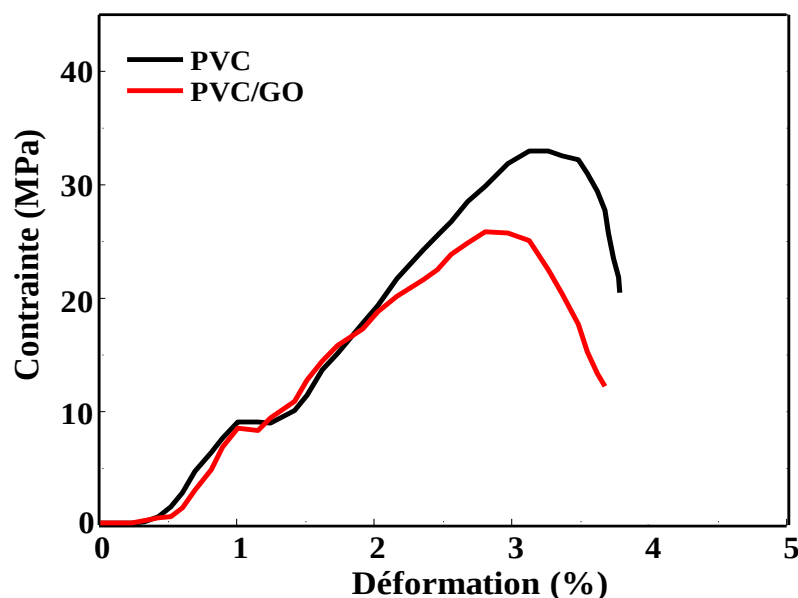


Figure III.16 : Courbe contrainte-déformation du PVC et du PVC contenant 0.1 % en poids de GO

III.7.6 Les propriétés morphologiques des composites polyoléfines/oxyde de graphène

Une des exigences les plus importantes pour améliorer efficacement les propriétés de la matrice polymère sont d'obtenir une dispersion homogène de la charge dans le composite. La

microscopie optique a pour objectif de comprendre la dispersion de GO dans la matrice polymère. Comme elle aide également à comprendre le renforcement des charges dans une matrice polymère. (Tikka, 2004).

La Figure III.17 montre des images de la microscopie optique des composites PVC/GO. On peut voir que les particules de GO ont été dispersées de manière homogène dans toute la matrice de PVC. Ceci peut être observé à fond dans les micrographies, même à de très faibles concentrations. Cependant, lorsque le taux de GO est plus élevé, comme le montre la Figure III.17 (g), une certaine agrégation a lieu. Par conséquent, il faut optimiser les propriétés inhérentes de la dispersion de la nanocharge et de la morphologie à l'échelle nanométrique dans une matrice polymère pour un renforcement efficace. En outre, il est difficile de distinguer les phases individuelles de GO et de PVC dans les films composites PVC/GO, car les polymères se développent dans les pores et les galeries de GO (Surajit, 2013).

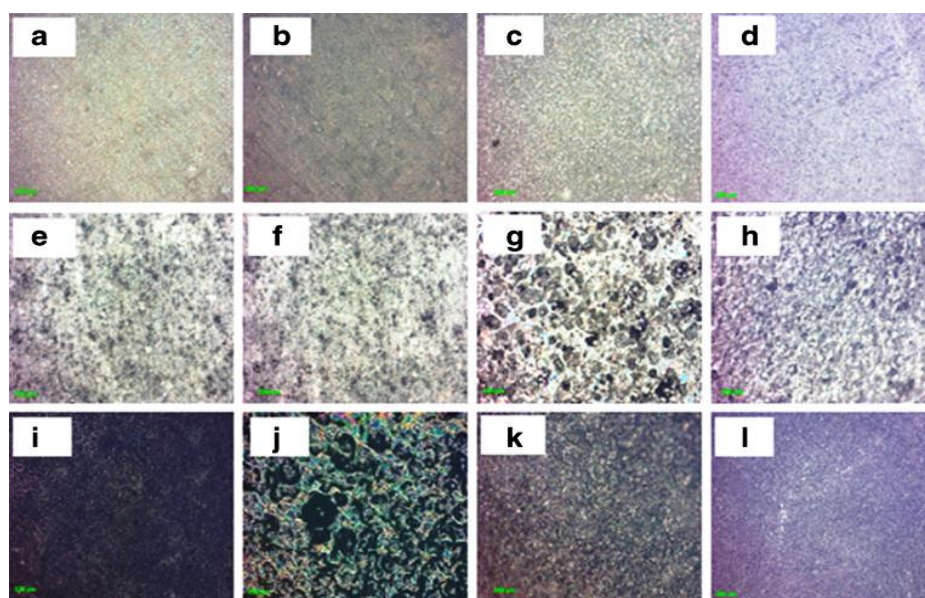


Figure III.17 : Images de microscopie optique des composites PVC/GO (a, b) PVC pur (c, d) 0.5 (e, f), 1 (g, h), 1.5 (i, j), 2 % en poids (k, l) de GO avec une résolution X100 et 200 μm (Surajit, 2013)

Le degré d'exfoliation de GO dans le composite PVC/GO a été identifié par MET dans la Figure III.18. La dispersion homogène de la charge dans les matériaux composites est l'une des exigences les plus importantes pour améliorer efficacement les propriétés de la matrice. Les images MET révèlent que GO était uniformément réparti dans la matrice de PVC et qu'aucun gros agglomérat n'a été observé. La technique de microscopie électronique à

balayage est une approche ascendante pour obtenir une dispersion au niveau moléculaire de l'oxyde de graphène dans une matrice polymère (Deshmukh, 2013).

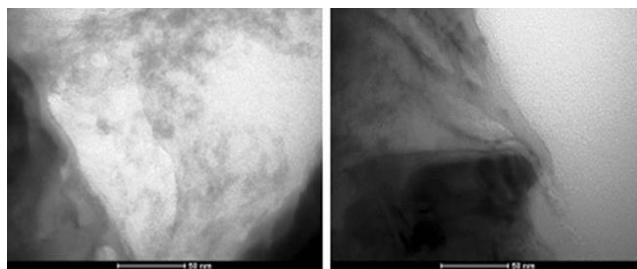


Figure III.18: Images MET d'un film composite PVC/GO avec 2,5 % en poids de GO (Deshmukh, 2013)

La Figure III.19 (a-d) montre des micrographies MEB de films composites PVC/GO. On a observé que l'augmentation de la charge en GO se traduisait par une modification de la morphologie de surface des films composites PVC/GO. La micrographie au MEB d'un film composite PVC/GO montre que la majorité des GO a été uniformément dispersée dans la matrice polymère avec un faible degré d'agglomération. En d'autres termes, un réseau d'une structure d'empilement plus dense et d'agrégat aléatoire ayant une surface rugueuse a été observé. Par conséquent, l'analyse MEB révèle que GO et le PVC forment un composite uniforme avec du PVC chargé entre des nanofeuillets GO, donnant une structure macroporeuse. Une meilleure dispersion des composites PVC/GO peut contribuer à améliorer les propriétés électriques des composites (Deshmukh, 2013).

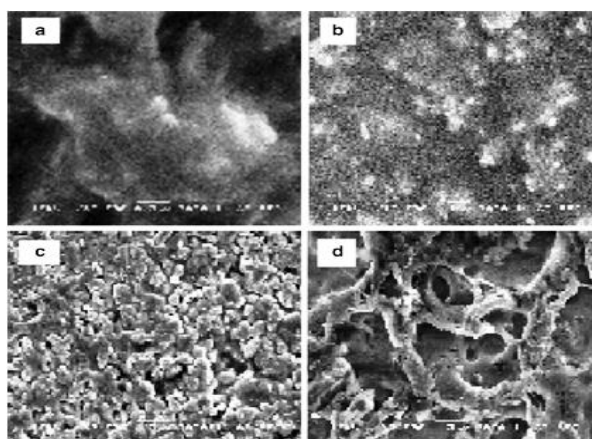


Figure III.19: Micrographies MEB d'un film de PVC (a) PVC pure (b) PVC/0,5% GO (c) PVC/1% GO (d) PVC/ 1,5% GO (Deshmukh, 2013)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alexandre M**, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng, R: Reports*. 2000; **R28 (1-2)**:1-63.
- Benbayer C**. Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés. Thèse de doctorat en Chimie Moléculaire et Biomoléculaire, Université de Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences (France), 2014.
- Bonaccorso F**, Sun Z, Hassan T, Ferrari AC. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*. 2010; **4(9)**: 611-622.
- Camargo PHC**, Kestur Gundappa Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater Res*. 2009; **12(1)**:1-39.
- Carrado kA**, Xu LQ. In-situ synthesis of polymer-caly nanocomposite from silicate gels. *Chem Mater*. 1998; **10(5)**: 1440-1445.
- Chuayjuljit S**, Thongraar R, Saravari O. Preparation and properties of PVC/EVA/organomodified montmorillonite nanocomposites. *J Reinf Plast Compos*. 2008; **27(4)**:1-12.
- Deshmukh K**, Khatake SM, Joshi GM. Surface properties of graphene oxide reinforced polyvinyl chloride nanocomposites. *J Polym Res*. 2013; **20(11)**: 286-297.
- Ding N**, Chen XF, Wu CML, Lu X. Computational investigation on the effect of graphene oxide sheets as nanofillers in poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composites. *J Phys Chem*. 2012; **116(42)**: 22532-22538.
- Feizi S**, Malekie S, Ziaie F. Study on PVC/graphene oxide nanocomposite electrical percolation threshold by finite element method; 2016 November 2-5; Islamic Azad University Tehran, Iran.
- Goumri M**. Nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbones : Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques. Thèse de doctorat en Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement. Université de Sidi Mohammed ben abdellah, Fès (Maroc), 2017.
- Gupta RK**, Bhattacharya SN. Effect of mixing on shear rheology of EVA nanocomposites. *Korea Aust Rheol J*. 2010; **22(3)**: 197-203.
- Hashim N**, Muda Z, Hussein MZ, et al. A brief review on recent graphene oxide-based material nanocomposites: Synthesis and applications. *J Mater Environ Sci*. 2016; **7(9)**: 3225-3243.
- Hussain F**, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *J Compos Mater*. 2006; **40(17)**:1511-1575.

- Isik I**, Yilmazer U, Bayram G. Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization. *Polymer*. 2003; **44(20)**: 6371-6377.
- Kojima Y**, Usuki A., Kawasumi M et al. Mechanical properties of nylon 6- clay hybrid. *J Mater Res*. 1993; **8(5)**: 1185-1189.
- Koo JH**. Polymer nanocomposites-processing, characterization and applications (McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series), 2006.
- Kornmann X**, Berglund LA, Lindberg H. Stiffness improvements and molecular mobility in epoxy-clay nanocomposites. *Mat Res Soc Symp Proc*. 2000; **628**, CC11.8.1-CC11.8.7.
- Kornmann X**, Lindberg H, Berglund LA, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*. 2001; **42(4)**: 1303-1310.
- Liang J**, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, Chen Y. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Adv Funct Mater*. 2009; **19(14)**: 2297-2302
- Luo Z**, Vora P, Mele EJ, Johnson ATC, Kikkawa JM. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. *Appl Phys Lett*. 2009; **94(11)**:1-3.
- Mittal V**. Functional polymer nanocomposites with graphene: A Review. *Macromol Mater Eng*. 2014; **299(8)**: 1-26.
- Müller K**, Bugnicourt E, Latorre M, Jorda M, Echegoyen Sanz Y, Lagaron JM, Miesbauer O, Bianchin A, Hankin S, Bözl U, Pérez G, Jesdinszki M, Lindner M, Scheuerer Z, Castelló S, Schmid M. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*. 2017; **7(4)**: 74.
- Novoselov KS**, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004; **306(696)**: 666-669.
- Ogata N**, Kawakage S, Ogihara T. Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. *J Appl Polym Sci*. 1997; **66(3)**: 573-581
- Pramanik M**, Srivastava SK, Samantaray BK, Bhowmick AK. Synthesis and characterization of organosoluble, thermoplastic elastomer/clay nanocomposites. *J Poly Sci. Part B: Polym Phys*. 2002; **40(18)**: 2065-2072.
- Sandeep NT**, Srinivasa R, Ajit M, Rakshvir J. Polyolefin/graphene nanocomposites: A review. *RSC Adv*. 2017; **7(38)**: 23615-23632.

- Shahid Nazir M**, Mohamad Kassim MH, Mohapatra L, Gilani M. Characteristic properties of nanoclays and characterization of nanoparticulates and nanocomposites. Nanoclay Reinforced Polymer Composites. Eng Mater. 2016; DOI [10.1007/978-981-10-1953-1_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-1953-1_2)
- Sinha Ray S**, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci. 2003; **28(11)**:1539- 1641.
- Surajit K**, Ankur KG, Swapan KD. Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials. J Mater Sci. 2013; **48(4)**:1729-1739
- Sylvain B**. Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse de doctorat en Matériaux Polymères et Composites, École doctorale matériaux de Lyon (France), 2004.
- Theng BKG**, Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier, 1979. Disponible sur le site web <https://www.elsevier.com/books/formation-and-properties-of-clay-polymer-complexes/theng/978-0-444-53354-8>
- Thomassin JM**, Jérôme C. Les nanocomposites à base de polymères : vers de nouveaux matériaux légers ultraperformants. B S R S C L. 2013; **82**: 143-148.
- Tikka HK**, Suvanto M, Pakkanen TA. Soiling of pure PVC studied by FTIR, optical microscopy, and AFM. J Colloid Interf Sci. 2004; **273(2)**: 388-393
- Vaia RA**, Vasudevan S, Krawiec W, et al. New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. Adv Mater. 1995; **7(2)**: 154-156.
- Waché R**. Formulation et caractérisation de polyéthylène chargé avec des argiles ; propriétés barrières des nanocomposites obtenus. Thèse de doctorat en physique, Université de Bretagne occidentale (France), 2004.
- Wan CY**, Zhang Y, Zhang YX. Effect of different organic modifiers on the tensile properties of PVC/EVA/Montmorillonite composites. Chin Chem Lett. 2004; **15(1)**: 77-78.
- Wang Z**, Pinnavaia TJ. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. Chem Mater. 1998a; **10(12)**: 3769-3771.
- Xie XL**, Li RKY, Liu QX, Mai YW. Structure-property relationships of in-situ PMMA modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites. Polymer. 2004; **45(8)**: 2793-2802.

- Xu L**, Reeder S, Thopasridharan M, Ren J, Shipp DA, Krishnamoorti R. Structure and melt rheology of polystyrene-based layered silicate nanocomposites. *Nanotechnology*. 2005; **16(7)**: 514-521.
- Yano K**, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid. *J Polym Sci. Part A: Pol Chem*.1993; **31(10)**: 2493-2498.
- Zanetti M**, Camino G, Thomann R., Mülhaupt R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*. 2001; **42(10)**: 4501-4507.
- Zhang W**, Chen D, Zhao Q, Fang Y. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/Clay nanocomposites. *Polymer*. 2003; **44(26)**: 7953-7961.
- Zeng C**, Svoboda P, Wang H, Lee LJ, Tomasko DL. Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *J Applied Polymer Sci*. 2002; **85(7)**: 1562-1570.
- Zhu ZK**, Yang Y, Yin J, Wang XY, Ke YC, Qi ZN. Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyamide hybrid materials. *J Appl Polym Sci*.1999; **73(11)**: 2063-2068.
- Zhu Y**, Murali S, Cai W ,Li X, suk JW, Potts JR, Ruoff RS. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*.2010; **22(35)**: 3906-3924.

Chapitre IV

Matériaux, méthodologie et techniques expérimentales

IV.1	INTRODUCTION.....	95
IV.2	PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX UTILISÉS ET LEURS CARACTÉRISTIQUES	95
IV.2.1	Le polychlorure de vinyle (PVC)	95
IV.2.2	Stabilisants thermiques.....	96
IV.2.2.1	Stabilisants au plomb.....	96
IV.2.2.2	Stabilisants à base de baryum-cadmium-zinc	96
IV.2.3	Le copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA)	96
IV.2.4	Les nanocharges.....	97
IV.2.4.1	La Maghnite (MGT)	97
IV.2.4.2	L'oxyde de graphène (GO).....	98
IV.2.5	L'amorceur radicalaire (DCP).....	99
IV.2.6	Les monomères de greffage.....	100
IV.2.6.1	L'anhydride maléique (MAH).....	100
IV.2.6.2	Le dodécane-1,12-diol.....	101
IV.2.7	L'agent compatibilisant	102
IV.2.8	Les agents d'intercalation et de silanisation.....	102
IV.2.8.1	Le chlorure de l'octadécyltriméthylammonium.....	102
IV.2.8.2	Le 3-aminopropyltriéthoxysilane	103
IV.2.9	Réactifs et solvants.....	104
IV.3	MÉTHODOLOGIE D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX	104
IV.3.1	Purification.....	104
IV.3.2	Intercalation de la Maghnite par les ions ODTMA.....	105
IV.3.3	Silanisation de l'ODTMA ⁺ -MGT par l'APTES.....	105
IV.3.4	Préparation de l'oxyde de graphène (GO)	105
IV.3.5	Préparation de l'agent compatibilisant.....	106
IV.3.6	Elaboration des nanocomposites.....	106
IV.4	TECHNIQUES D'ANALYSES	107
IV.4.1	La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	107
IV.4.2	La détermination du taux de greffage de l' agent compatibilisant.....	109
IV.4.3	L'analyse rhéologique dynamique	109
IV.4.4	La diffraction des rayons x (DRX)	110
IV.4.5	L'analyse thermique (TGA/DTA)	110
IV.4.6	Les propriétés mécaniques en traction.....	111
IV.4.7	La microdureté	112
IV.4.8	Le microscope électronique à balayage (MEB)	113
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113

CHAPITRE IV

MATÉRIAUX, METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux utilisés dans cette étude et nous décrirons en premier lieu les étapes de traitement de la Maghnite (MGT) et de l'oxydation du graphite en oxyde de graphène. Après quoi la méthodologie et les conditions opératoires de préparation des deux types d'agents compatibilisants et des nanocomposites seront présentées. Nous finirons par présenter les techniques de caractérisation et les appareils utilisés.

IV.2 PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISTIQUES

IV.2.1 Le polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC, principal représentant des chloropolymères, est un polymère thermoplastique de la famille des polyoléfines, obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle (Figure IV.1).

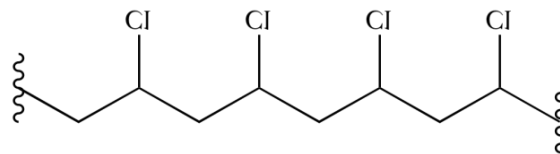


Figure IV.1 : Structure chimique du polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC utilisé dans ce travail est un PVC en suspension, commercialisé sous la référence 4000M par la société nationale « ENIP » de Skikda. C'est un polymère amorphe qui se présente sous la forme d'une poudre blanche à écoulement facile. Il se distingue par ses excellentes propriétés, notamment sa bonne aptitude à la stabilisation. Le Tableau VI.1 résume les principales propriétés du PVC (ENIP, 2014).

Tableau VI.1: Caractéristiques du polychlorure de vinyle (ENIP, 2014)

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Valeur k	-	67
Indice de viscosité	cm ³ /g	0.95
Masse volumique apparente	g/cm ³	0.54
Granulométrie Max	μm	250
Granulométrie la plus fréquente	μm	63

IV.2.2 Les stabilisants thermiques

Les stabilisants sont des ingrédients importants de la formulation du PVC. Ils lui permettent une mise en œuvre aisée, assurent une stabilité thermique et confèrent des propriétés de résistance aux agressions climatiques et atmosphériques.

Dans les bonnes conditions, les stabilisants thermiques doivent remplir surtout, les conditions suivantes (Stabilisant, 2019) :

- ✓ Eliminer l'effet de toutes les substances, y compris les produits secondaires de décomposition, qui accélèrent la décomposition du PVC ou induire la corrosion des équipements de transformation.
- ✓ Remplacer les atomes de chlore dans les positions labiles pour créer des liaisons plus stables et minimiser le nombre de sites capables d'initier la déshydrochloruration.

IV.2.2.1 Stabilisant à base de plomb

Le stabilisant au plomb utilisé dans cette étude est le stéarate de plomb dibasique vendu sous la désignation de Lankromark LC486 par la société Chance & Hunt USA. C'est une poudre blanche, à jaune claire, elle se décompose entre 280 et 300 °C. C'est un produit insoluble dans l'eau mais très soluble dans l'éther. Des travaux de recherche ont permis de prouver l'efficacité de ce type de stabilisant dans de nombreuses variétés de PVC souple ou rigide (Carette, 2013).

IV.2.2.2 Stabilisant à base de baryum-cadmium-zinc

Le stabilisant au baryum-cadmium-zinc utilisé dans ce travail est vendu sous la désignation « IRGASTAB BC 445 ». C'est un stabilisant liquide, de couleur brun foncé, son indice de réfraction est de $n_D = 1.5$ et sa viscosité est d'environ 280 mPa.S. C'est un stabilisant très efficace dans tous les PVC suspensions, il confère une stabilité thermique élevée et une mise en œuvre facile.

IV.2.3 Le copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA)

L'EVA est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (Figure IV.2). La présence simultanée des séquences éthylène et acétate de vinyle génère une phase caoutchoutique entre chaque partie. C'est un matériau qui se rapproche des élastomères en termes d'élasticité et de déformation avant rupture.

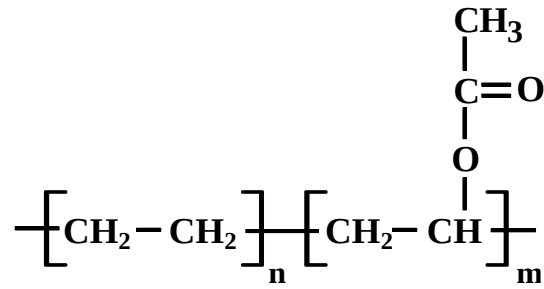


Figure IV.2: Structure chimique de l'éthylène vinyle acétate (EVA)

L'EVA utilisé dans ce travail est un polymère fabriqué par le procédé haute pression, commercialisé sous l'appellation HANWHA EVA 1316 par la société HANWHA Chemical (Korée du sud). C'est un polymère semi-cristallin qui se présente sous la forme de grains transparents et brillants. Il se caractérise par ses excellentes propriétés, notamment sa ténacité à basse température et sa résistance à la fissuration sous contrainte (Hanwha, 2014). Le Tableau IV.2 regroupe les principales propriétés de l'EVA.

Tableau IV.2 : Caractéristiques de l'éthylène acétate de vinyle (Hanwha, 2014)

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Teneur en unité acétate vinyle	%	19
Indice de fluidité	g/10	1.8
Température de transition vitreuse (T_g)	°C	< -76
Température de fusion (T_f)	°C	85
Masse volumique	g/cm ³	0.941

IV.2.4 Les nanocharges

IV.2.4.1 La Maghnite (MGT)

Le terme "Maghnite" ou montmorillonite désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais elle définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (<2 µm). Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement (Montmorillonite, 2019).

La Maghnite est une argile brute issue du gisement de Maghnia (Hammam, Boughrara) localisé au Nord-Ouest de la wilaya de Tlemcen (Algérie) et a été fournie par BENTAL.

La poudre récupérée est grossière de coloration blanchâtre légèrement jaunâtre. La préparation de la Maghnite par broyage, micronisation et tamisage est donc indispensable. Les étapes de préparation de cette poudre sont détaillées dans la section IV.3

Les caractéristiques physico-chimiques de la Maghnite sont consignées dans le [Tableau IV.3](#).

Tableau IV.3 : Caractéristiques physico-chimiques de la Maghnite ([Argile, 2019](#))

Composition chimique (%)				
	SiO ₂			62.92
	Al ₂ O ₃			15.59
	Fe ₂ O ₃			01.97
	MgO			02.00
	CaO			00.35
	Na ₂ O			03.36
	K ₂ O			03.62
Propriétés physiques				
Capacité d'échange cationique (CEC), mequiv/100g				80-90
Densité				1.1-2
Surface spécifique, m ² /g				80

IV.2.4.2 L'oxyde de graphène (GO)

Le GO est un composé inorganique de carbone, d'oxygène et d'hydrogène dans des ratios atomiques variables. Il est obtenu en traitant le graphite avec des acides et des agents oxydants très puissants suivie d'une exfoliation. Ces traitements d'oxydation introduisent des groupements oxygénés à la surface et aux bordures du graphite. Il est possible de contrôler la taille des feuillets du GO en contrôlant les paramètres cinétiques de l'oxydation du graphite ([Chen, 2012](#)).

L'oxyde de graphite obtenu par oxydation du graphite est généralement constitué de plusieurs épaisseurs de feuillets qui doivent être séparés en monocouches par exfoliation en milieu aqueux à l'aide d'agitation mécanique ou de sonication. La présence abondante de groupements oxygénés sur le GO, lui donne un caractère hydrophile et lui assure une bonne dispersion dans l'eau et les solvants polaires. Aussi, la présence de ces groupements polaires améliore la miscibilité et l'adhésion des particules de carbone dans les polymères.

Dans cette étude, du graphite synthétique avec des particules $< 20 \mu\text{m}$ a été utilisé pour la synthèse du GO. Ce produit est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 7782-42-5. Les caractéristiques physiques du graphite sont regroupées dans le [Tableau IV.4](#). Les étapes d'oxydation du graphite sont décrites dans la section IV.3.7.1.

Tableau IV.4 : Caractéristiques physiques du graphite ([Sigma-Aldrich, 2019](#))

Propriétés physiques	
Forme physique	poudre
Couleur	gris foncé-noir
Masse moléculaire, g/mol	12.01
Point de fusion, °C	3652 °C
Solubilité dans l'eau	insoluble
Masse volumique (à 25 °C), g/cm ³	2.09

IV.2.5 L'amorceur radicalaire (DCP)

Le choix de l'amorceur radicalaire est en fonction des conditions du procédé de transformation, où les températures sont relativement élevées de 130 et 200 °C. Le facteur déterminant à tenir compte dans la sélection de l'amorceur est le temps de demi vie noté $t_{1/2}$ (temps nécessaire à la demi-décomposition). En pratique, on utilise les générateurs de radicaux libres dans des conditions où leur durée de demi-vie est de l'ordre de 10 h. Ce temps de demi-vie dépend fortement de la constante de dissociation K_d , qui est en fonction de la température d'utilisation de l'amorceur ([Ryu, 1992](#)).

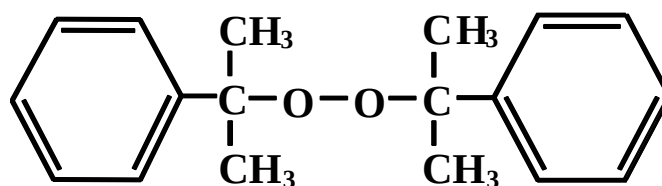


Figure IV.3 : Structure chimique du peroxyde de dicumyle (DCP)

L'amorceur choisi dans ce travail est le DCP ([Figure IV.3](#)). Il est commercialisé par la société « Elf Atochem » sous forme d'un solide cristallisé. Les caractéristiques les plus générales du DCP sont rassemblées dans le [Tableau IV.5](#).

Tableau IV.5 : Caractéristiques du peroxyde de dicumyle (Peroxyde, 2019)

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	270.37
Masse volumique (à 25 °C)	g/ml	1.56
Pureté	%	> 98
Temps de demi-vie, $t^{1/2}$ à 110°C	h	25

Le DCP se décompose pour générer des radicaux cumyloxy essentiels à l'abstraction des atomes d'hydrogène du polymère (Figure IV.4). En effet, cette voie est très intéressante dans la mesure où elle peut minimiser les réactions secondaires d'homopolymérisation du monomère de greffage notamment pour le cas de l'anhydride maléique (Ryu, 1992).

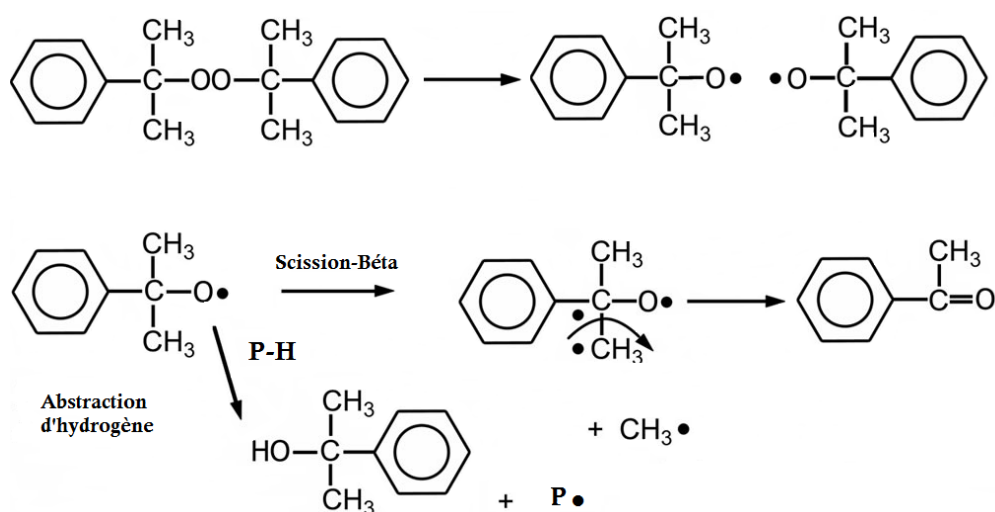


Figure IV.4 : Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle (Ryu, 1992)

IV.2.6 Les monomères de greffage

Les monomères de greffage utilisés dans cette étude sont l'anhydride maléique et le dodécane-1,12-diols. Ces monomères sont fournis par la société Sigma-Aldrich.

IV.2.6.1 L'anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique est un composé qui possède plusieurs propriétés chimiques importantes en raison des fonctions qu'il présente. Il peut être obtenu par déshydratation de l'acide maléique. Il a longtemps été synthétisé par oxydation du benzène ou d'autres composés

aromatiques ou encore par oxydation du butane grâce à des catalyseurs de type VPO (oxyde mixte de vanadium et de phosphore) (Maleic anhydride, 2019).

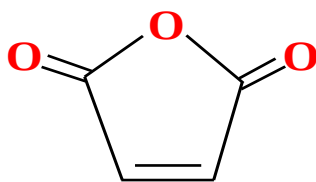


Figure IV.5 : Structure chimique de l'anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique utilisé dans cette étude pour la fonctionnalisation de l'EVA, est une poudre blanche d'un degré de pureté égal à 95 %, sa masse molaire est de 98,06 g/mole, il est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 108-31-6. Les caractéristiques physiques du MAH sont répertoriées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique (Sigma-Aldrich, 2019)

Propriétés physiques	
Forme physique	Poudre
Couleur	blanche
Point d'ébullition à 760 mm Hg, °C	202
Point de fusion, °C	53
Solubilité dans les solvants organiques	Acétate d'éthyle et dioxane
Densité	1.48

IV.2.6.2 Le dodécane-1.12-diol

Le dodécane-1.12-diol est un composé organique aliphatique portant à ces extrémités deux groupes hydroxyle (-OH). Il est obtenu par oxydation de l'acène correspondant. Comme il peut être également formé réduction de lauryl lactone produit à partir de l'oxydation de la cyclododécanone (Hastings, 2013). Dans cette étude le diol a été utilisé pour le greffage de l'EVA. C'est une poudre blanche, d'une pureté de 99 % et de masse moléculaire égale à 202.33 g/mol. Il est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 5675-51-4. Ces caractéristiques physiques sont répertoriées dans le Tableau IV.7.

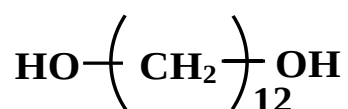


Figure IV. 6 : Structure chimique du dodécane-1.12-diol

Tableau IV.7 : Les caractéristiques physiques de Dodécane-1,12-diol (Hastings, 2013)

Propriétés physiques	
Masse moléculaire, g/mol	202.33
Point d'ébullition, °C	313
Point de fusion, °C	78 - 79
Densité	1,08

IV.2.7 L'agent compatibilisant

L'agent compatibilisant synthétisé utilisé dans cette étude a été synthétisé au niveau de notre laboratoire (Figure VI. 7). Il s'agit de l'éthylène acétate de vinyle greffé hydroxyle (EVA-g-OH), obtenu par greffage radicalaire de l'anhydride maléique converti en acide carboxylique en présence de DCP. La fonction anhydride ainsi greffée est convertie en acide par hydrolyse en incorporant quelques microlitres d'eau dans la masse fondue. L'EVA-g-OH est obtenu par condensation du groupe acide avec le dodécane-1,12-diol. Le protocole de synthèse détaillé est présenté dans la section IV.3.5.

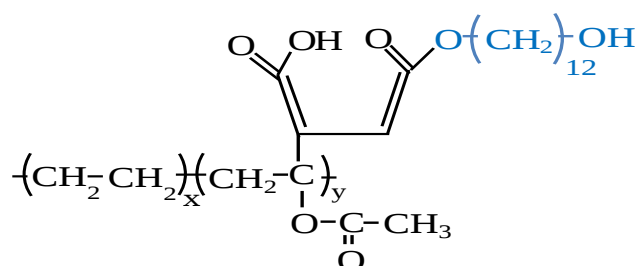


Figure IV.7 : Structure de l'éthylène acétate de vinyle greffé hydroxyle (EVA-g-OH)

IV.2.8 Les agents d'intercalation et de silanisation

Deux différentes molécules ont été sélectionnées au cours de ce travail pour réaliser des réactions d'intercalation et de silanisation de la Maghnite à savoir : le chlorure de l'octadécyltriméthylammonium (ODTMACl) et le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

IV.2.8.1 Le chlorure de l'octadécyltriméthylammonium

Le chlorure de l'octadécyltriméthylammonium noté ODTMACl est un surfactant cationique qui possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe (Figure VI.8). Le groupe hydrophile est l'ion ammonium, qui est soluble dans l'eau et dans les solvants polaires, alors

que le groupe hydrophobe est constitué par une longue chaîne carbonée en C18 et trois radicaux méthyles.

L'ODTMACI utilisé dans cette étude pour l'intercalation de la Maghnite est une poudre blanche vendu par Fluka Chemica sous la référence CAS N° 112-03-8. Elle est d'un degré de pureté de 72 % et de masse moléculaire égale à 348.05 g/mol.

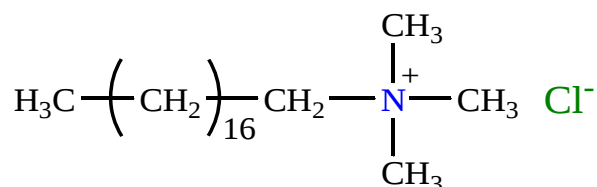


Figure IV.8 : Structure du chlorure de l'octadécyltriméthylammonium

Tableau IV.8: Propriétés du chlorure de l'octadécyltriméthylammonium (Sigma-Aldrich, 2017)

Propriétés physiques	
Pureté	≥95 % (calculé sur substance sèche)
Impuretés	≤ 3.0% d'eau
pH	5.5-8.5 (20 °C, 0.05% dans H ₂ O)
UV absorption	λ: 225 nm A _{max} : ≤0.08

IV.2.8.2 Le 3-aminopropyltriéthoxysilane

Le 3-aminopropyltriéthoxysilane noté APTES (Figure IV.9) est le premier agent de couplage largement utilisé, l'une des extrémités de la structure est pourvue d'un groupe amino actif, qui peut réagir avec des molécules de résines synthétiques telles que des groupes époxy, phénoliques et polyesters. L'autre extrémité est formée de trois groupes éthoxy. Ces groupes peuvent générer des silanols réactifs en présence d'eau ou dans l'air. L'APTES est généralement appliqué sur les surfaces des charges minérales ou organiques, en solution diluée à une concentration de 0.1-2 %. Les caractéristiques types de l'APTES sont regroupées dans le Tableau IV.9.

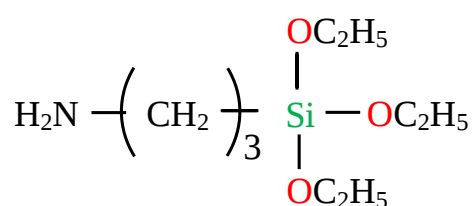


Figure IV.9 : Structure du 3-aminopropyltriéthoxysilane

Tableau IV.9 : Les caractéristiques physiques de 3-aminopropyltriethoxysilane (Witco, 2017)

Propriétés physiques	
Aspect	Liquide transparent
Densité à 25°C/25°C	0.95
Indice de réfraction, n_D 25°C	1.42
Viscosité	5.4
Point éclair-coupe fermée	96 mm ² /s
Point d'ébullition à 760 mm Hg	217 °C

IV.2.9 Les réactifs et solvants

Le permanganate de potassium (KMnO_4), la nitrate de sodium (99 %, NaNO_3), l'acide sulfurique (99 %, H_2SO_4), le peroxyde d'hydrogène (30 %, H_2O_2), l'acide hydrochlorique (37 %, HCl), l'éthanol anhydre (100 %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), méthanol (CH_3OH), l'acétone (99.5 %, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), l'alcool isopropylique (99.7 %, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), le p-xylène anhydre (99 %, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) sont tous achetés chez Sigma-Aldrich et sont utilisés tels quels sans aucune autre purification.

IV.3 METHODOLOGIE D'ELABORATION DES MATERIAUX

IV.3.1 Purification

La Maghnite brute a été broyée pendant 20 minutes en utilisant un broyeur à billes en céramique prolabo puis tamisée à travers un tamis de 100 μm . Une quantité de 30 g a été ensuite dispersée dans 100 ml d'eau oxygénée (30 % en volume) et agitée pendant 30 min. La suspension résultante a été diluée avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un volume total de 1l puis agitée pendant 2 h. Enfin la suspension est centrifugée à 3000 tr/min afin de se débarrasser de toutes les impuretés (phases cristallines, quartz, feldspath, calcite et matières organiques).

L'homoionisation sodique de la Maghnite consiste à substituer la totalité des cations présents dans l'espace interfoliaire par des cations sodium. Ce processus de traitement permet aussi de récupérer une fraction granulométrique inférieure à 2 μm . Pour une conversion maximale de la Maghnite en sa forme homoionique sodique le protocole expérimental suivant a été réalisé :

La Maghnite a été soigneusement dispersée dans une solution de NaCl 1M sous agitation pendant 24 h et séparée par centrifugation. Cette procédure a été répétée 4 fois pour obtenir un échange proche de 98-99 %. Le sédiment du minéral argileux échangé avec les ions Na^+ est lavé par l'eau distillée puis centrifugé à 3000 tr/min pendant 2 h. L'argile échangée résultante est lavée plusieurs fois avec de l'eau fraîchement distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif. Ensuite, la plus grande partie de l'eau a été éliminée par centrifugation à 4000 tr/min pendant 30 min. La fraction argileuse récupérée est séchée à l'étuve pendant 12 h à 60 °C, puis broyée, tamisée et conservée à l'abri de toute contamination. Dans la suite de cette thèse, la Maghnite sodique sera désigné par Na^+ -MGT.

IV.3.2 Intercalation de la Maghnite par les ions ODTMA

La préparation de l'argile organique a été effectuée selon le mode opératoire suivant: 10 g de Na^+ -MGT ont d'abord été dispersés dans 1000 ml d'eau distillée puis agités avec un agitateur magnétique pendant 24 h. Une quantité stœchiométrique pré-dissoute de la solution d'ODTMA a été lentement ajoutée à la suspension d'argile à 80 °C, puis ce mélange a été agité vigoureusement pendant 3 h. La concentration d'ODTMA utilisée est de 1 CEC. Le produit récupéré a été filtré et lavé avec de l'eau chaude, séché à 40 °C pendant 36 h, broyé dans un mortier et stocké dans un dessiccateur sous vide. Dans la suite de cette étude la Maghnite pré-intercalée avec les ions ODTMA sera désignée ODTMA⁺-MGT.

IV.3.3 Silanisation de l'ODTMA⁺-MGT par l'APTES

La modification de l'ODTMA⁺-MGT avec le silane a été réalisée selon la procédure suivante: Une solution d'APTES de concentration pondérale de 2 % a été tout d'abord solubilisé dans un mélange eau/éthanol dans le rapport 75:25 (V/V). Le volume total de la solution est de 250 ml. Ensuite 2 g de Maghnite intercalée ont été ensuite dispersée sous agitation magnétique intense pendant 24 h à 80 °C. La Maghnite ainsi modifiée a été lavée dans un premier temps avec l'éthanol puis avec l'eau distillée chauffée à 50 °C. Après filtration, la Maghnite silanisée a été séchée dans une étuve à 100 °C pendant 24 h, puis broyée, tamisée et conservée fermement à l'abri de toute contamination. Dans la suite de cette étude la Maghnite modifiée par le silane sera désignée APTES-MGT.

IV.3.4 Préparation de l'oxyde de graphène (GO)

Pour la synthèse de l'oxyde de graphène (GO), la méthode expérimentale classique de Hummers a été utilisée (Zhao, 2010). Dans un ballon bicol, 7.5 g de graphite et 4 g de nitrate

de sodium (NaNO_3) ont été mélangés à 150 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) et agités en continu dans un bain de glace pendant 20 min. Pour maintenir la température du mélange inférieure à 2 °C, 25 g de permanganate de potassium (KMnO_4) ont été ajoutés lentement à la solution sous agitation pendant 20 min. La suspension diluée a été maintenue à cette température pendant 15 min. En outre, pour réduire le KMnO_4 , la suspension a été diluée avec de l'eau distillée chaude et traitée avec 25 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), puis soumis à une sonication dans un bain à ultrasons (280W) pendant 10 minutes à 25 °C. Le mélange récupéré a été filtré puis lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois (élimination des acides résiduels) jusqu'à atteindre un pH neutre (pH = 6.5-7). La poudre récupérée a été séchée dans une étuve à 90 °C pendant 24 h.

IV.3.5 Préparation de l'agent compatibilisant

Le greffage a été réalisé à l'état fondu dans un mélangeur interne de type plastographe d'une capacité de 50 cm³ à une vitesse de 30 tour/min et une température de 180 °C. Le polymère a été d'abord malaxé pendant 2 min dans la chambre puis 0.1 % de DCP et 2 % d'anhydride maléique ont été ajoutés dans la masse fondue. Quelques microlitres d'eau ont été ensuite ajoutées au mélange pour convertir la fonction anhydride en diacides.

Après 4 min d'hydrolyse, 2% de dodecane-1,12-diol ont été incorporés, le temps de séjour après cette addition est de 8 min. Les échantillons obtenus ont été aussi découpés manuellement en petit morceaux avec des ciseaux puis stockés dans des sacs en plastique hermétique à l'abri de toute humidité.

IV.3.6 Elaboration des nanocomposites

Tous les nanocomposites ont été élaborés par la voie des mélanges maitres à l'aide d'un mélangeur interne de type plastographe. La méthode consiste à préparer des concentrés en dispersant la Maghnite brute ou modifiée ainsi que l'oxyde de graphène dans les agents compatibilisants. Cette première étape a été réalisée à l'état fondu dans un mélangeur interne à 180 °C et 30 tour/min pendant 8 min. Les nanocomposites ont été préparés en diluant les mélanges maitres obtenus dans la matrice. Cette deuxième étape est réalisée aussi à l'état fondu dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'élaboration des mélanges maitres. La composition du mélange binaire PVC/EVA est de 50/50 en poids. Les agents compatibilisants ont été incorporés dans le mélange à hauteur de 20 % en poids. Tandis que le taux de charge incorporé est fixé à 3 % en poids. Les échantillons récupérés ont été découpés avec des ciseaux et conservés dans des sacs en plastiques hermétiquement fermés.

Les films et les éprouvettes destinés à la détermination des différentes propriétés sont mises en forme par compression à chaud à l'aide d'une presse régulée de marque CEAST, type 6051 S/N 21688. Néanmoins, la matière est d'abord soigneusement séchée à 70 °C pendant 12 h afin d'éliminer toute humidité résiduelle puis placé dans un moule de préforme en aluminium, lui-même situé entre deux feuilles de téflon et deux plaques d'acier. L'ensemble est d'abord préchauffé pendant 2 min à 180 °C puis dégazé en comprimant et en décomprimant pendant 3 min. Enfin, les échantillons sont compressés sous 180 kg/cm² à la même température pendant un temps de 7 min. Les compositions et les codes des mélanges et des nanocomposites étudiés sont résumées dans le [Tableau IV.10](#).

IV.4 TECHNIQUES D'ANALYSES

IV.4.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour doser aussi bien les nanocharges que les agents compatibilisants. L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF de marque Perkin-Elmer travaillant en transmission et réflexion. La résolution est de 4 cm⁻¹ pour un domaine d'étude de 4000-400 cm⁻¹. Les poudres sont analysées en transmission à partir des pastilles nanocharge/KBr. La technique consiste à mélanger intimement les poudres avec le KBr pulvérulent grade spectroscopique anhydre et les pastiller dans un moule convenable sous une pression de 6 tonnes/cm². Les spectres des agents compatibilisants sont réalisés sur des films obtenus par compression sur une presse manuelle à 180 °C et sous une pression de 180 Kg/cm². Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres après 32 accumulations.

IV.4.2 La détermination du taux de greffage de l'agent compatibilisant

Le taux de greffage de l'acide maléique sur l'EVA a été déterminé par titrimétrie selon la méthode adoptée par Wang et al. ([Wang, 2007](#)). Dans le cadre de ce travail, le dosage a été effectué après avoir soumis l'échantillon à une purification. L'acide carboxylique résiduel est alors éliminé par dissolution de l'échantillon dans le xylène, suivi par une précipitation dans l'acétone. Le polymère purifié est récupéré puis séché dans une étuve à 60 °C.

L'évaluation de la quantité de l'acide maléique greffé d'une manière permanente à l'EVA est possible par dosage acido-basique en retour de la fonction carboxylique. Brièvement, une prise d'essai de 0.3 g est dissoute dans 5.10³ mm³ de xylène, puis un volume de 10 ml d'une solution de NaOH/éthanol de concentration 0.02.10³ mol/m³ est ajouté.

Tableau IV.10 : Codes et compositions des matériaux élaborés

Codes	Formulations	Polymère (%)			Nanocharge (%)		
		PVC	EVA	EVA-g-OH	Na ⁺ -MGT	APTES-MGT	GO
E0	PVC	100	0	0	0	0	0
E1	EVA	0	100	0	0	0	0
E2	PVC/EVA	50	50	0	0	0	0
E3	PVC/EVA/Na ⁺ -MGT	50	50	0	3	0	0
E4	PVC/EVA/APTES-MGT	50	50	0	0	3	0
E5	PVC/EVA/EVA-g-OH	50	50	20	0	0	0
E6	PVC/EVA/EVA-g-OH/ Na ⁺ -MGT	50	50	20	3	0	0
E7	PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT	50	50	20	0	3	0
E8	PVC/EVA/GO	50	50	0	0	0	3
E9	PVC/EVA/EVA-g-OH/GO	50	50	0	0	0	3

La solution est agitée sous reflux pendant 10 min afin de s'assurer que toutes les fonctions acides ont réagi avec la soude. La quantité excessive de NaOH est dosé par titrage en retour avec une solution d'acide chlorhydrique/alcool isopropylique de concentration $0,05.10^3$ mol/m³ en présence de la phénolphthaléine comme indicateur coloré (1 % dans le méthanol). En parallèle, un témoin composé de l'EVA pur est réalisé dans les mêmes conditions. Le degré de greffage (DG) défini comme la quantité en pourcentage de monomère greffé par 100 g d'EVA est calculé à partir de l'équation IV.1 :

$$DG (\%) = \frac{W(V_0 - V_1) * 10^{-3} C * M}{W - (V_0 - V_1) * 10^{-3} * C * M} * 100 \quad [IV.1]$$

où :

V₀ : est la quantité de la solution d'HCl/alcool isopropylique utilisé pour le dosage du témoin en ml,

V₁ : est la quantité de la solution d'HCl/alcool isopropylique le dosage de l'échantillon greffé en ml,

C : est la concentration molaire de la solution d'HCl/alcool isopropylique en mol/l,

M : est le poids moléculaire de l'acide maléique en g/mol,

W : est le poids de l'échantillon en g.

IV.4.3 L'analyse rhéologique dynamique

Un Brabender de type plastographe a été utilisé pour l'analyse rhéologique dynamique, de petites quantités de polymères (environ 50 g) pendant un maximum de 10 minutes. Pendant les tests de malaxage, il est possible d'enregistrer les changements de couple et de température dans le temps. Ce couple est directement proportionnel à la viscosité de la matrice fondue. Ainsi, le suivi du couple permet de suivre l'évolution de la viscosité et de l'état du matériau. Cependant, l'évolution du couple dans le temps permet donc de suivre une réaction chimique qui se déroule indirectement dans le réservoir du mélangeur.

IV.4.4 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la structure cristalline ainsi que les changements de la distance intercouche des nanocharges. L'analyse (DRX) a été réalisée à température ambiante en utilisant un diffractomètre Phillips X'Pert. Les enregistrements ont été réalisés sous une tension de 35 kV et un courant de 55 mA, le pas d'enregistrement est de

2.4° chaque minute et le faisceau des rayons X utilisé est un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

En effet, un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est respectée (IV.2):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{IV.2}]$$

où :

n : est l'ordre de diffraction, λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d : la distance entre deux plans réticulaires, θ : l'angle d'incidence des rayons X.

En connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, nous pouvons mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d_{001} et d_{002} et ainsi la distance entre deux feuillets de Maghnite et d'oxyde de graphène, respectivement.

IV.4.5 L'analyse thermique (ATG/ATD)

Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique. Elle permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température.

Une analyse thermogravimétrique couplée à des mesures d'analyse thermique différentielle (ATG/ATD) a été réalisée sur un instrument TA SDT Q600 sous atmosphère d'azote avec un débit de purge de base de 10 ml.min^{-1} , en utilisant des masses d'échantillon de $1,0 \pm 0,2 \text{ mg}$ dans $50 \text{ }\mu\text{l}$, à partir de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les essais ont été réalisés entre 20 et $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à la vitesse de 10°C/min sur les films du PVC/EVA nanocomposite préparés.

IV.4.6 Les propriétés mécaniques en traction

Les propriétés de traction ont été réalisées conformément aux spécifications de la norme ISO 527-3. Le test a été effectué dans un dynamomètre universel (Zwick), à température ambiante, en utilisant une cellule de charge de $0,5 \text{ kN}$ à une vitesse d'essai de 10 mm.min^{-1} .

L'essai de traction a pour but la détermination des caractéristiques en traction des matériaux étudiés sous formes d'éprouvettes normalisées soumises dans des conditions bien définies, l'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant

étirement est l_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0 , ce qui permet de les fixer à la machine (Figure IV.10).

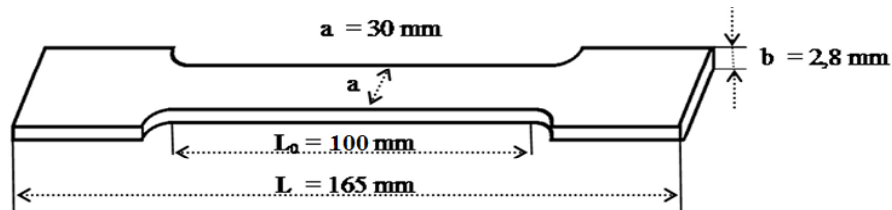


Figure IV.10 : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction (Traction, 2019)

Les caractéristiques mesurées de l'essai de traction sont :

a) *Contrainte à la rupture* : c'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression (IV.3):

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ [MPa]} \quad \text{[IV.3]}$$

b) *Module d'élasticité* : c'est le rapport de la contrainte à la déformation correspondante dans la limite de contraintes qu'une matière peut supporter, il s'exprime par l'équation (IV.4) :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]} \quad \text{[IV.4]}$$

c) *Déformation à la rupture* : c'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette, il est indiqué en pourcentage sous la forme de l'équation (IV.5) :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \text{ [%]} \quad \text{[IV.5]}$$

où :

l_0 : longueur initiale

l : longueur finale.

IV.4.7 La microdureté

La mesure de la microdureté est une technique simple et importante utilisée pour examiner la morphologie et la microstructure des polymères. Les valeurs expérimentales de la microdureté ont été déterminées à l'aide d'un testeur de microdureté Leitz.

Les films ont été indentés avec un micro-centre ayant une forme pyramidale avec un angle de 136° et chargé par une force P (Figure IV.11). Un temps d'indentation de 6 s a été utilisé pour minimiser le fluage de l'échantillon sous le pénétrateur. La microdureté (H) est donnée par la relation [IV.6] (Balta, 2000):

$$H = \frac{K \cdot P}{d^2} \text{ [MPa]} \quad \text{[IV.6]}$$

où:

K : est un facteur géométrique et est égal à 1.854 selon (Balta, 2000),

P : est la charge appliquée, en newtons, et d : est la diagonale de l'indentation en mètres.

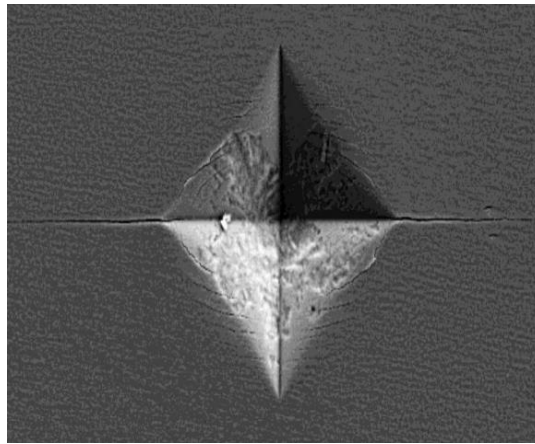


Figure IV.11 : Indentation de dureté Vickers (Méthodes, 2019)

Les mesures de microdureté ont été effectuées à l'aide d'un appareil de contrôle de microdureté de Leitz équipé d'un pénétrateur Vickers à base carrée de diamant de $200 \mu\text{m}$ de hauteur (136° entre des faces non adjacentes). Le testeur de la microdureté dispose également d'un microscope optique à deux grossissements ($\times 10$ et $\times 50$) pour mesurer la taille de l'empreinte résiduelle.

IV.4.8 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Dans la cadre de ce travail, les observations aux MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des échantillons, afin de vérifier l'état de dispersion/distribution des charges dans la matrice polymère étudiée. Des micrographies MEB des nanocomposites ont été observées sur un JEOL JSM-6400 avec une tension d'accélération de 15kV et un grossissement de 3000x. Les nanocomposites ont été fracturés dans de l'azote liquide et les surfaces de fracture ont été recouvertes par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or avant l'examen au MEB.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel Hafiz AA.** Synthesis and characterization of EVA-Cloisite clay nanocomposites. Thèse de doctorat en programme d'études supérieures en nanotechnologie, Université américaine du Caire (Egypte), 2013.
- Balta Calleja F J,** Fakirov S. Microhardness of Polymers; Solid State Science Series. Cambridge. University Press: Cambridge, England. 2000; **1**:3.
- Carette L.** Stabilisants. Techniques de l'ingénieur traité plastiques et composites. 2013; **A 3232**: 4-18.
- Chen D,** Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. Chem Rev. 2012; **112(11)**: 6027-6053.
- ENIP,** Fiche technique du polychlorure de vinyle 4000 M, fournie par l'entreprise nationale des industries pétrolières E.N.I.P., Skikda, 2014.
- Hanwha** polyethylene molding grade. Disponible sur le site <http://saminplastic.com/datasheet/1316>, consulté le: 05 Jan 2014.
- Hastings JD,** Herkes FE, Jendran G, Sun Q. Process for producing dodecane-1, 12-diol by reduction of lauryl lactone produced from the oxidation of cyclododecanone. Patent Cooperation Treaty (PCT). WO 2013/116029 Al. 8 August 2013.
- L'organosilane A-1100** fournie par la firme «Witco Corporation», (USA), disponible sur le site web <http://www.witco.co.jp.com>, consulté le: 10 Aou 2019.
- Maleic anhydride.** Disponible sur le site <https://www.sciencedirect.com/chemistry/Maleic-anhydride>, consulté le : 20 Aou 2019.
- Méthodes** de caractérisation locale des propriétés mécaniques. Disponible sur le site <https://metalblog.ctif.com/2019/02/18/methodes-de-caracterisation-locale-des-proprietes-mecaniques/>, consulté le : 25 Aou 2019
- Montmorillonite:** An Introduction to properties and utilization. Disponible sur le site web <https://www.intechopen.com/books/current-topics-in-the-utilization-of-clay-in-industrial-and-medical-applications>, consulté le : 15 Aou 2019.
- Peroxyde de dicumyle.** Disponible sur le site <http://www.ilo.org/dyn/icsc/>, consulté le : 20 Aou 2019.

Polychlorure de Vinyle - non plastifié. Disponible sur le site <http://www.Polychlorure-de-Vinyle-non-plastifie.html>, consulté le : 15 Aou 2019.

Quennehen P. Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC. Thèse de doctorat en Matériaux, Mécanique, Génie civil, Électrochimie, Université de Grenoble (France), 2014.

Ryu SH, Gogosc G, Xanthos M. Parameters affecting process efficiency of peroxide initiated controlled degradation of polypropylene. Adv Polym Tech. 1992; **11**: 121-131.

Stabilisant pour PVC. Disponible sur le site [http:// www. Flaureachemicals. com/web](http://www.Flaureachemicals.com/web), consulté le : 10 Aou 2019

Traction. Disponible sur le site <http://www.lyc-de-gaulle-pulversheim.ac-strasbourg.fr/HUMEZ/PREPARATION/Les%20oessais/.htm>, consulté le : 10 jui 2019

Trimethyloctadecylammonium chloride fournie par la compagnie «Aldrich-Sigma». Disponible sur le site <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>, consulté le : 5 jui 2019.

Wang T, Dan Liu D, Xiong C. Synthesis of EVA-g-MAH and its compatibilization effect to PA11/PVC blends. J Mater Sci. 2007; **42(10)**: 3398-3407.

Argile Bentonite fiche technique. Disponible sur le site [https:// www. Agrileader . fr/upload/agrileader/docs/ALIMENTATION/ARGILE.pdf](https://www.Agrileader.fr/upload/agrileader/docs/ALIMENTATION/ARGILE.pdf), consulté le: 25 Aou 2019.

Zhao X, Zhang Q, Chen D. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites. Macromolecules. 2010; **43(5)**: 2357-2363.

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1	INTRODUCTION.....	116
V.2	LA MAGHNITE ET L'OXYDE DE GRAPHÈNE	116
V.2.1	La chimie de surface de la Maghnite	116
V.2.2	Modification organophile de la Maghnite	117
V.2.3	Homoionisation sodique de la Maghnite (MGT-Na ⁺).....	117
V.2.4	Intercalation de la Maghnite par le chlorure d'octadécyltriméthylammonium (MGT-ODTMA ⁺).....	118
V.2.5	Greffage chimique de la Maghnite organophile par l'aminosilane (MGT-APTES)...	119
V.3	CARACTERISATION DE LA MAGHNITE.....	121
V.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	121
V.3.2	Diffraction des rayons-X	122
V.3.3	Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle	125
V.4	OXYDATION DU GRAPHITE EN OXYDE DE GRAPHÈNE.....	127
V.5	CARACTERISATION DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE.....	130
V.5.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	130
V.5.2	Diffraction des rayons-X	131
V.5.3	Analyse thermogravimétrique.....	132
V.6	L'AGENT COMPATIBILISANT: EVA-g-OH	132
V.6.1	Considérations générales sur les réactions de greffage.....	132
V.6.2	Mécanisme de greffage radicalaire de l'EVA.....	134
V.6.3	Caractérisation de l'agent compatibilisant	137
V.6.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	137
V.6.3.2	Dosage titrimétrique.....	140
V.7	CARACTERISATION DES MELANGES ET DES NANOCOMPOSITES À BASE DE MGT...	141
V.7.1	Analyse rhéologique dynamique.....	141
V.7.2	Diffraction des rayons-X.....	143
V.7.3	Analyse ATG/ATD des nanocomposites.....	145
V.7.4	Propriétés mécaniques en traction.....	149
V.7.5	La microdureté.....	153
V.7.6	Analyse morphologique (MEB)	155
V.8	CARACTERISATION DES MELANGES ET DES NANOCOMPOSITES A BASE DE GO.....	158
V.8.1	Analyse rhéologique dynamique.....	158
V.8.2	Diffraction des rayons X.....	159
V.8.3	Analyse thermogravimétrique.....	160
V.8.4	Propriétés mécaniques en traction.....	162
V.8.5	La microdureté.....	166
V.8.6	Analyse morphologique (MEB)	167
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	168

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous aborderons la caractérisation des nanocharges brutes et modifiées. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées telles que la spectroscopie infrarouge (IRTF), la diffraction des rayons-X (DRX) et les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD). Ensuite, nous discuterons le greffage de l'éthylène acétate de vinyle par les fonctions acides carboxyliques et hydroxyles. Nous aborderons les mécanismes mises en jeu ainsi que l'évaluation qualitative et quantitative du greffage. Enfin, nous terminerons le chapitre par l'étude des propriétés rhéologiques, spectroscopiques, thermiques, mécaniques et morphologiques des différents nanocomposites élaborés. L'objectif étant d'évaluer l'effet des différents types de nanocharges ainsi que la présence de l'agent compatibilisant sur les propriétés finales des matériaux étudiés.

V.2 LA MAGHNITE ET L'OXYDE DE GRAPHÈNE

V.2.1 La chimie de surface de la Maghnite

La surface de la Maghnite s'apparente à celle des argiles du groupe des smectites. Cette argile comporte outre des groupements hydroxyles aux bordures des feuillets, et sur les surfaces externes. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition des groupes silanols (Si-OH) ou aluminols (Al-OH). Ce sont des groupements qui sont à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques entre les feuillets de la Maghnite et les chaînes polymères, ou des composés renfermant une fonction réactive vis-à-vis des silanols.

Notons que les smectites en générales et plus particulièrement la montmorillonite ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Selon l'état d'hydratation, une couche d'eau de 0.25 ou 0.52 nm d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95 %. De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de l'argile s'enduit de plusieurs couches d'eau. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène et constituent un réseau à la surface (Calvet, 1971). La déshydratation de la montmorillonite a lieu à une température entre 100 et 120 °C pour les molécules d'eau physiquement adsorbée et à partir de 200 jusqu'à 600 °C associée à la

déshydroxylation de la structure de silicate. Il se passe que les groupements silanols ou aluminols se condensent pour former des siloxanes (Si-O-Si), aluminates (Al-O-Al) ou aluminosiloxanes (Al-O-Si).

V.2.2 Modification organophile de la Maghnite

Le caractère hydrophile de la Maghnite ne permet pas de la disperser dans un polymère qui est généralement organophile. Il est donc nécessaire de modifier l'argile avant la disperser, pour rendre le mélange compatible. Dans un premier temps, le but de la modification est de rendre l'argile organophile, et en même temps de permettre l'intercalation des chaînes polymériques au sein des galeries formées par les feuillets. Le choix des molécules qui vont jouer le rôle d'agent modifiant, leur structure et les méthodes de modification de l'argile dépendent des propriétés ciblées (Lepluart, 2002). Les différents traitements de surface seront utiles pour divers applications, ils varient en fonction de la dispersion de la charge et en fonction du couplage avec la matrice, ainsi que les propriétés résultantes (stabilité thermique, les propriétés mécaniques et barrières) des nanocomposites obtenu.

L'objectif premier de la modification organophile est de garantir de bonnes interactions entre la Maghnite et le milieu dans lequel elle est dispersée. Cette condition est un prérequis nécessaire à l'obtention de nanocomposites intercalés ou exfoliés dans le polymère. En effet, le passage de l'argile brute à l'argile sodique puis à l'argile organophile par un échange cationique ou par silanisation, nécessite plusieurs étapes comme détaillé dans la partie expérimentale. En bref, l'organophilisation de la Maghnite consiste à substituer les cations octadecyltriméthylammonium (ODTMA) aux ions sodium présents dans l'espace interfoliaire de la Maghnite suivie d'un greffage chimique par le γ -aminopropyltriéthoxysilane (APTES). L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la nanocharge.

V.2.3 Homoionisation sodique de la Maghnite (MGT-Na⁺)

Les phyllosilicates sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédriques. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Dans le cas de la montmorillonite, si le sodium est le cation compensateur, on parle de montmorillonite sodique (Zhang, 2006).

Le traitement préliminaire de la Maghnite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à débarrasser toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, silice trigonale,...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 μm , qui correspondent à la Maghnite homoionique sodique (Figure V.1).

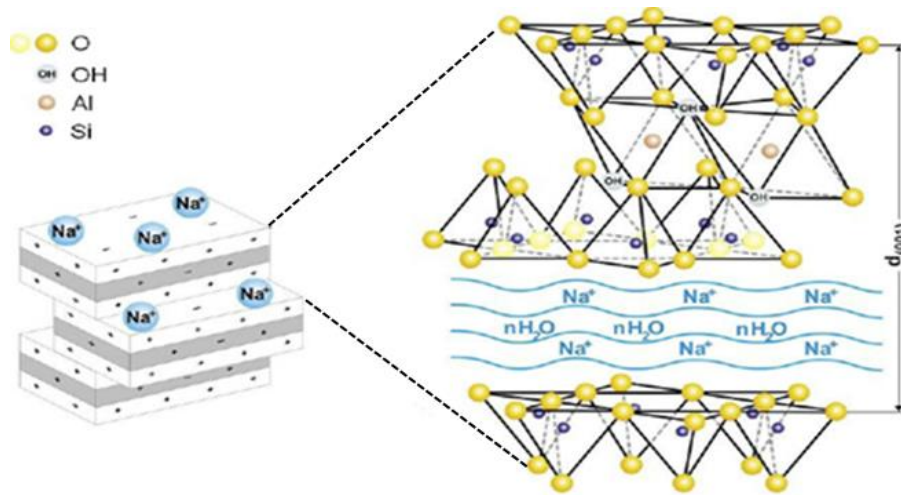


Figure V.1 : Homoionisation sodique de la Maghnite (MGT-Na⁺) (Bilal, 2016)

V.2.4 Intercalation de la Maghnite par le chlorure d'octadécyltriméthylammonium (MGT-ODTMA⁺)

La préparation de la Maghnite intercalée a été effectuée dans le but de mettre en œuvre et de promouvoir une nouvelle charge hydrophobe et organophile, qui va être destinée essentiellement au renforcement des polymères. L'idée de départ était de modifier la structure de la Maghnite en intercalant des cations organiques dans le volume interfoliaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la Maghnite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après traitement de la Maghnite, la présence des ions ODTMA⁺ à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère au minéral un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction des polymères fondus entre les feuillets. L'intercalation de l'argile correspond à une substitution électrophile de l'ion sodium par l'ion ODTMA⁺ et s'accompagne par le départ d'une molécule de NaCl (Figure V.2).

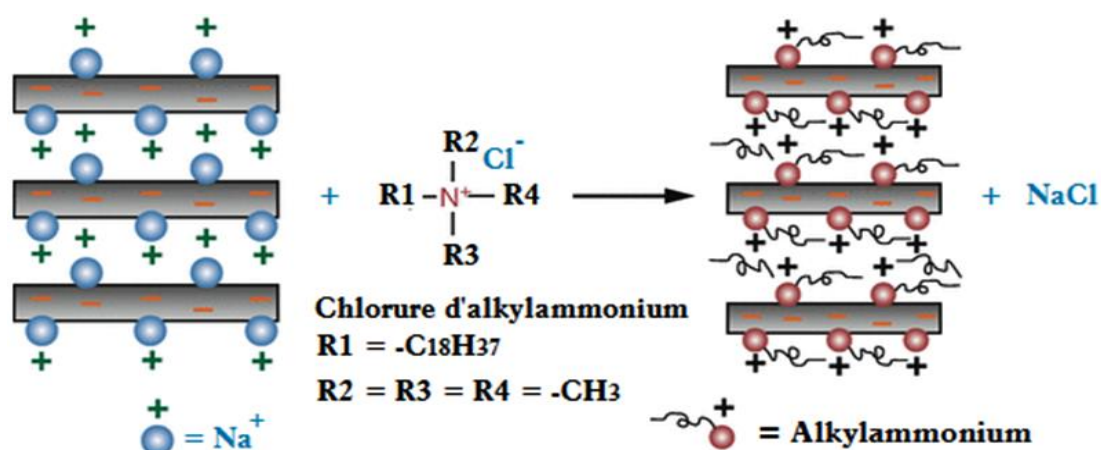


Figure V.2 : Représentation schématique de l'intercalation d'un ion alkylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite (Kiranşana, 2014)

V.2.5 Greffage chimique de la Maghnite organophile par l'aminosilane (MGT-APTÉS)

L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, les alkoxy-silanes $-\text{Si}(\text{OR})_3$, devenus silanols $-\text{Si}(\text{OH})_3$, peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour former des liaisons siloxanes ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Les groupements hydroxyles les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bordures des feuillets. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Généralement, la modification de l'argile par le silane est réalisée en présence d'un solvant. En effet, les solutions aqueuses ou organiques choisies sont en fonctions de la structure de l'organosilane et de la charge à modifier. Les solvants permettent de rendre accessibles les sites de greffage. Le choix des groupements organiques portés par la chaîne carbonée de l'organosilane est également crucial en vue de l'incorporation de l'argile organophile dans une matrice polymère. On peut ainsi créer des interphases argile/polymère aux propriétés différentes, selon le choix de ces groupements.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la modification a été effectuée au milieu eau/éthanol par le greffage covalent du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTÉS) sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. L'APTÉS possède une chaîne courte en C3 avec une fonction amine capable d'interagir avec des groupements bien spécifiques tels que les fonctions acides ou alcools présents dans le EVA-g-OH, ce qui va permettre d'assurer une continuité entre la phase argileuse et la phase polymère.

Le greffage par silanisation consiste à hydrolyser et condenser à la surface de la nanoparticule argileuse l'organosilane sur les groupements hydroxyles. L'hydrolyse est une étape

d'initiation ou d'activation conduisant à la formation de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile (SN2) du ligand (-OC₂H₅) par un ligand (-OH) et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent (Figure V.3).

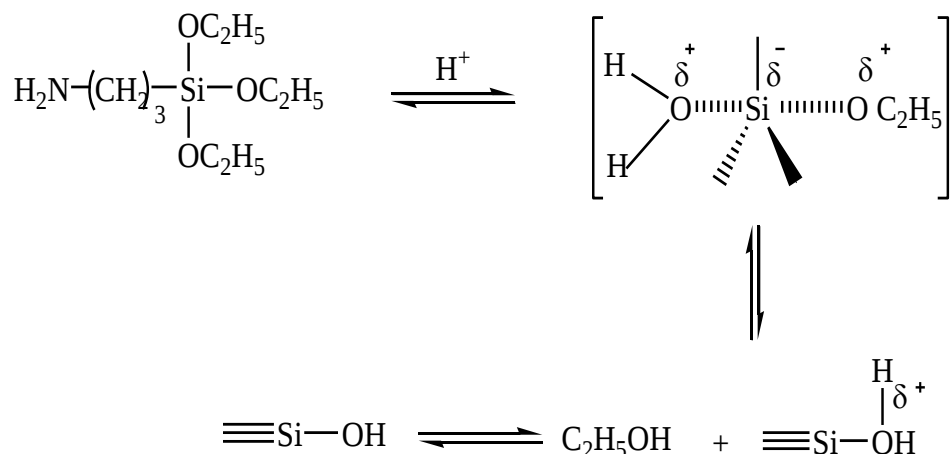


Figure V.3: Mécanisme d'hydrolyse de 3-aminopropyltriéthoxysilane

Un certain nombre de paramètres peuvent influencer ce mécanisme et, par conséquent la cinétique de cette réaction d'hydrolyse ; le plus important est le type de catalyse utilisé qui joue sur la première étape d'induction. En effet, l'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique : Elle est accélérée en milieu acide, minimisée autour d'un pH neutre et limitée en milieu basique.

Un autre facteur particulièrement important est la structure électronique du radical R. La présence de un ou plusieurs hétéroatomes modifie fortement la polarité de la molécule et par conséquent sa réactivité. Dans le cas de l'APTES, le groupement amine est susceptible de d'interagir avec la surface de la charge et/ou de catalyser la réaction d'hydrolyse-condensation. En effet, il est reconnu que la fonction amine a un effet catalytique sur le greffage de l'organosilane. De fortes liaisons hydrogène seraient établies entre l'amine et les groupements hydroxyles de l'argile. En raison de son caractère fortement basique, l'amine est facilement protonée par les groupements silanols ou aluminols de l'argile catalysant ainsi la réaction de condensation et la formation de liaisons siloxanes ou aluminosiloxanes.

Le greffage de l'APTES sur la surface de l'argile se produit d'abord par adsorption via des liaisons hydrogène. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements hydroxyles de l'argile. En effet, il faut souligner que les groupements éthoxy (-OC₂H₅) qui n'ont pas réagi sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu réactionnel. Ces groupements hydroxyles sont à nouveau susceptibles d'induire des condensations ultérieures.

V.3 CARACTERISATION DE LA MAGHNITE

V.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La comparaison entre les spectres IRTF de la Maghnite sodique, la Maghnite intercalée et de la Maghnite greffée avec le silane est montrée dans la [Figure V.4](#). Le spectre IRTF de la Maghnite sodique montre la présence de trois bandes vers 3633, 3417 et 1630 cm^{-1} , qui sont dues à la présence de groupes hydroxyles structuraux, l'étirement -OH de l'eau et la déformation -OH de l'eau, respectivement ([Figure V.4a](#)). La structure hôte de l'argile est identifiée par les bandes d'absorption centrée vers 1047 et 526 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées à la déformation des groupes Si-O, Si-O-Si et Al-O-Si, mais aussi à la déformation des groupes -OH attachés à divers ions, par exemple l'aluminium et/ou le magnésium, respectivement. La bande de déformation à 918 cm^{-1} confirme qu'il s'agit bien d'une argile octaédrique ([Frost, 2006](#)).

L'analyse du spectre IRTF de la Maghnite intercalée par l'ion ODTMA⁺ permet de mettre en évidence de nouvelles bandes d'absorption à 2925 et 2850 cm^{-1} , et sont attribuées aux vibrations de valence des groupements méthyles et méthylènes ([Figure V.4b](#)). La bande positionnée à 1472 cm^{-1} résulte de la déformation angulaire des C-H aliphatique de l'alkylammonium. La position de la bande liée aux vibrations de valence des O-H des molécules d'eau adsorbées sur la Maghnite sodique est passée de 1630 cm^{-1} à 1640 cm^{-1} avec la Maghnite intercalée. Le déplacement de la bande reflète que la teneur en H_2O a été réduite avec le remplacement des cations hydratés par des ions ODTMA⁺. En effet, les ions alkylammonium ont permis d'expulser l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire mais sans aucune influence sur l'eau de structure du réseau cristallin de l'argile.

Le spectre IRTF de la Maghnite intercalée et silanisée est présenté sur la [Figure V.4c](#). Le décalage de la bande O-H caractéristique des molécules d'eau de 1640 cm^{-1} vers 1635 cm^{-1} indique que l'eau établit des liaisons hydrogène avec les groupes silanols. Ce qui suppose la condensation de l'aminosilane en oligomères de faibles poids moléculaires. La présence des ions alkylammonium dans la Maghnite est confirmée par les deux bandes situées vers 2920 et 2850 cm^{-1} , caractéristiques de la chaîne alkyl du sel ammonium (ODMTACl). La bande à 2975 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupes méthylènes du segment aminopropyl de l'APTES.

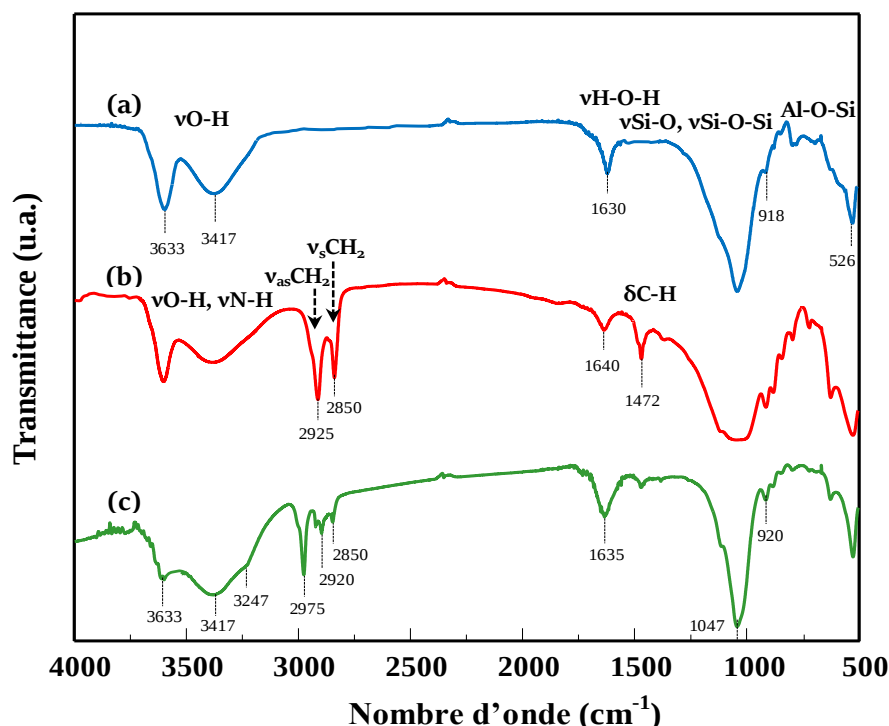


Figure V.4: Spectres IRTF de (a) MGT- Na^+ , (b) MGT-ODTMA $^+$ et (c) MGT-APTES

V.3.2. Diffraction des rayons-X

L'évaluation directe de l'espacement entre les feuillets est fournie par la position du pic de diffraction du plan basal (001) d'empilement des feuillets d'argile. Ce pic se déplace vers les bas angles si l'argile est intercalée par l'utilisation d'un agent modifiant ou par diffusion des chaînes de polymères entre les feuillets.

Les spectres DRX des différents échantillons sont représentés sur la Figure V.5. Le pic intense observé pour la Maghnite sodique MGT- Na^+ (Figure V.5a) correspond à la périodicité dans la direction perpendiculaire au plan (001) de l'argile (Yoshiaki, 1984). La valeur de l'espacement (d_{001}) a été calculée à partir de la position du pic en utilisant la loi de Bragg (David, 2002). La MGT- Na^+ montre un pic à $2\theta = 6.9^\circ$, correspondant à une distance $d_{001} = 12,79 \text{ \AA}$. Selon les données de la littérature, la montmorillonite à une ou plusieurs couches d'eau adsorbées à la surface des feuillets, ce qui provoque une augmentation de la distance intercouche de $3 \text{ \AA}$ par couche d'eau, sachant que l'espacement basal de la montmorillonite anhydre est de $9.6 \text{ \AA}$ (Yamada, 1991). D'autres pics de faibles intensités sont également observés sur le diffractogramme DRX de la MGT- Na^+ vers $2\theta = 20, 25, 29$ et 36° , soient des distances interfoliaires de l'ordre de $4.5, 3.64, 3.17$ et $2.70 \text{ \AA}$, respectivement. Les pics à 4.5 et $3.64 \text{ \AA}$ sont attribués à la présence du quartz, et les pics à 3.17 et $2.70 \text{ \AA}$ sont certainement caractéristique de la présence de la calcite (Zhu, 2001). Ces résultats confirment

que les traitements de purification pratiqués lors de l'échange cationique par les ions Na^+ ne permettent pas de se débarrasser des impuretés présentes dans l'argile brute.

La présence des molécules d'octadécyltriméthylammonium a conduit à un net déplacement du pic de diffraction dans le plan (001) vers les bas angles (Figure V.5b). La valeur 2θ a été observ e   $2\theta = 3,2^\circ$ pour la Maghnite intercalée MGT-ODMTA⁺, la distance interfoliaire d_{001} est pass e de 12,79   28,78  . Un tel élargissement de l'espace interfoliaire est dû à la substitution des cations interfoliaires par les ions octadécyltriméthylammonium. Le spectre obtenu pour la Maghnite intercalée ODMTA⁺ et greff e APTES est similaire à celui obtenu pour la Maghnite intercalée ODMTA⁺ (Figure V.5c). Le greffage de l'APTES ne provoque pas de modification de la périodicité de la Maghnite trait e ODMTA. L'APTES ne peut réagir qu'avec les sites de bordures des feuillets ou sur les surfaces externes des feuillets et ne devrait donc en théorie pas engendrer d'augmentation de la périodicité. Ainsi la présence des ions alkylammonium entre les feuillets rend inaccessible les groupements OH des surfaces internes. La condensation de l'APTES entre ces molécules greff es est également envisag e. Un schéma simplifié de ces deux possibilités (greffage externe et condensation) est donné par la Figure V.6.

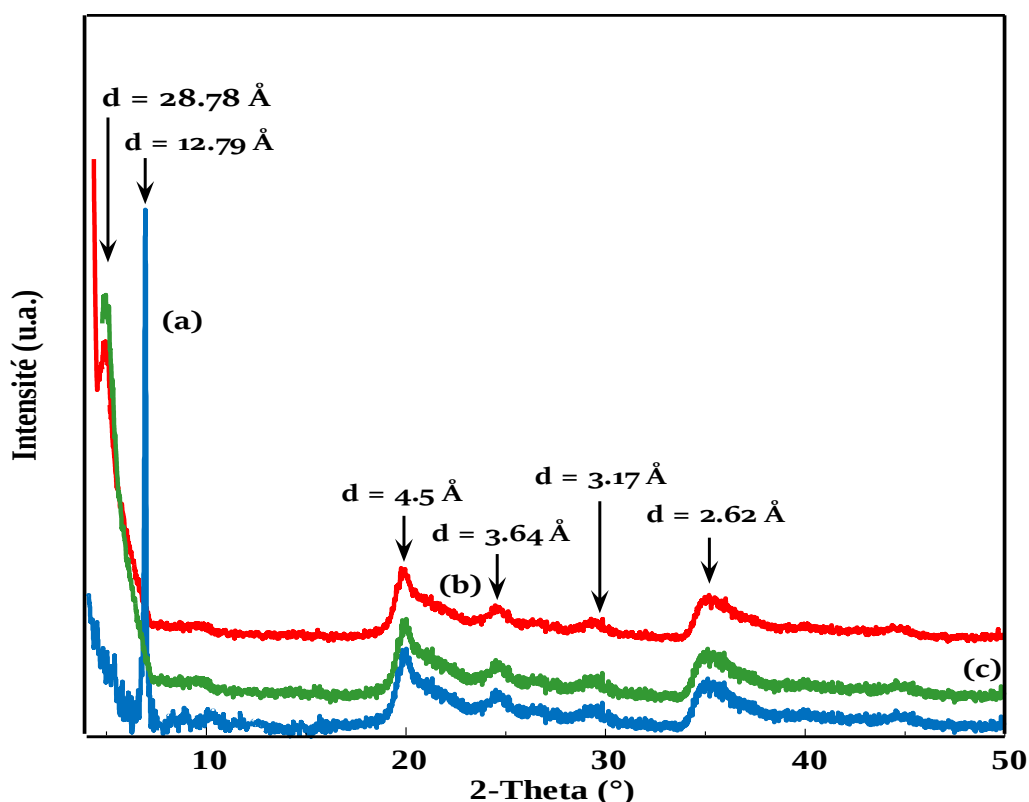


Figure V.5 : Spectres DRX de (a) Na^+ -MGT, (b) MGT-ODTMA⁺ and (c) MGT-APTES

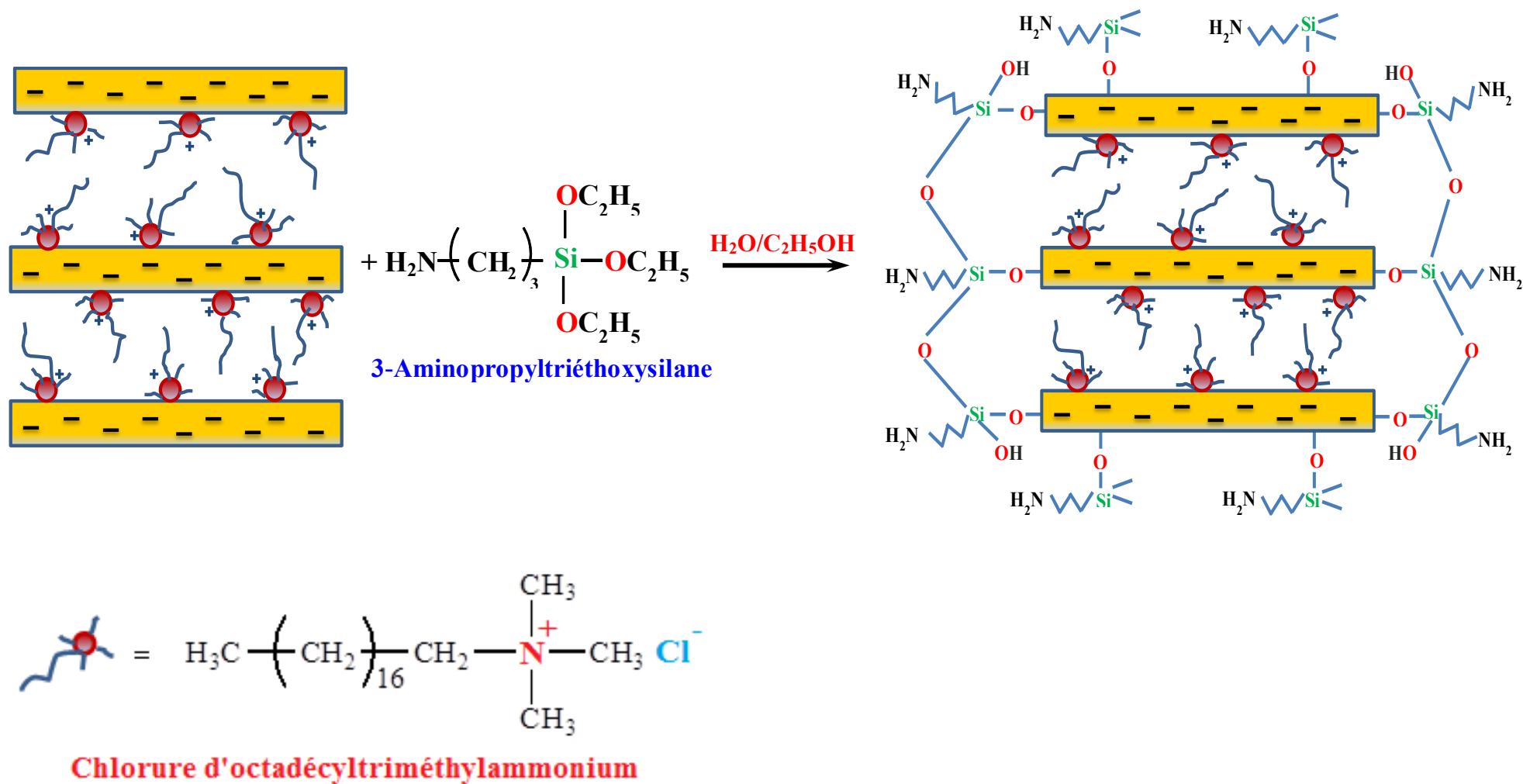


Figure V.6 : Schéma du greffage de l'APTES sur les surfaces externes des feuillets de la Maghnite intercalée ODMTA⁺ et la possibilité de condensation des molécules greffées

V.3.3 Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle

Les analyses thermogravimétrique/thermodifférentielle ont été réalisées afin de suivre la perte en masse et les effets thermiques associés en fonction de la température. La [Figure V.7](#) montrent les thermogrammes ATG/ATD des argiles : MGT- Na^+ , MGT-ODMTA $^+$ et MGT-APTES. Le thermogramme ATG de la MGT- Na^+ ([Figure V.7a](#)) montre deux pertes de masse. Le thermogramme ATD montre un effet endothermique à environ 130 °C et un effet exothermique localisé à 630 °C. Le pic endothermique situé à 130 °C est attribuée à une perte en eau hygroscopique localisée au sein des pores inter-particulaires et inter-agrégats et des galeries interfoliaires de l'argile. Le pic exothermique aux alentours de 630 °C est dû à la déshydroxylation et à la recristallisation du réseau cristallin ([Fajnor, 1996](#)).

Les thermogrammes ATG des échantillons modifiés ([Figure V.7b](#) et [Figure V.7c](#)) montrent trois pertes de masse. Les thermogrammes ATD présentent outre un phénomène endothermique à 630 °C correspondant à la perte des motifs hydroxyles structuraux et à la recristallisation du minéral, deux pics correspondant à la décomposition du tensioactif et de l'organosilane. Le thermogramme ATD de la Maghnite intercalée MGT-ODTMA $^+$ ([Figure V.7b](#)) montre deux phénomènes endothermiques à 287 °C et 356 °C. Le premier pic est attribué à la décomposition du tensioactif adsorbé physiquement et le second pic à 360 °C traduit la décomposition du surfactant localisé dans l'espace interfoliaire de l'argile ([Frost, 2011](#)).

Xi et al. ([Xi, 2002](#)) ont montré que les molécules de surfactant qui excède la CEC adhèrent à la surface de l'argile par des forces de van der Waals et que leurs propriétés sont très identiques à celles du surfactant pur. Après lavage le surfactant physisorbé sur la surface externe peut être éliminé, ce qui mène à une augmentation de la stabilité thermique et une diminution de l'énergie de surface de l'argile organophile.

Le thermogramme ATD de Maghnite silanisée MGT-APTES ([Figure V.7c](#)) montre un phénomène exothermique à 65 °C et un phénomène endothermique à 365 °C. Le premier pic à 65 °C est dû à la perte d'eau hors de l'espace interlamellaire. Le second pic à 365 °C est attribuable à la décomposition des molécules du réseau polysiloxane formé suite à l'oligomérisation de l'aminosilane, confirmant les résultats obtenus par la spectroscopie IRTF.

En conclusion, nous avons pu montrer l'intercalation des ions ODTMA $^+$ et le greffage de l'APTES sur les feuillets de la Maghnite. De plus, le greffage de l'APTES n'a pas d'influence sur la périodicité de cette argile. L'analyse spectroscopique IRTF a également confirmé la

présence de l'aminosilane avec la possibilité d'oligomérisation de ce dernier. De plus, le greffage a été confirmé par ATG/ATD et DRX. En tenant compte des caractérisations effectuées, un schéma simplifié présentant le mécanisme de greffage a été proposé.

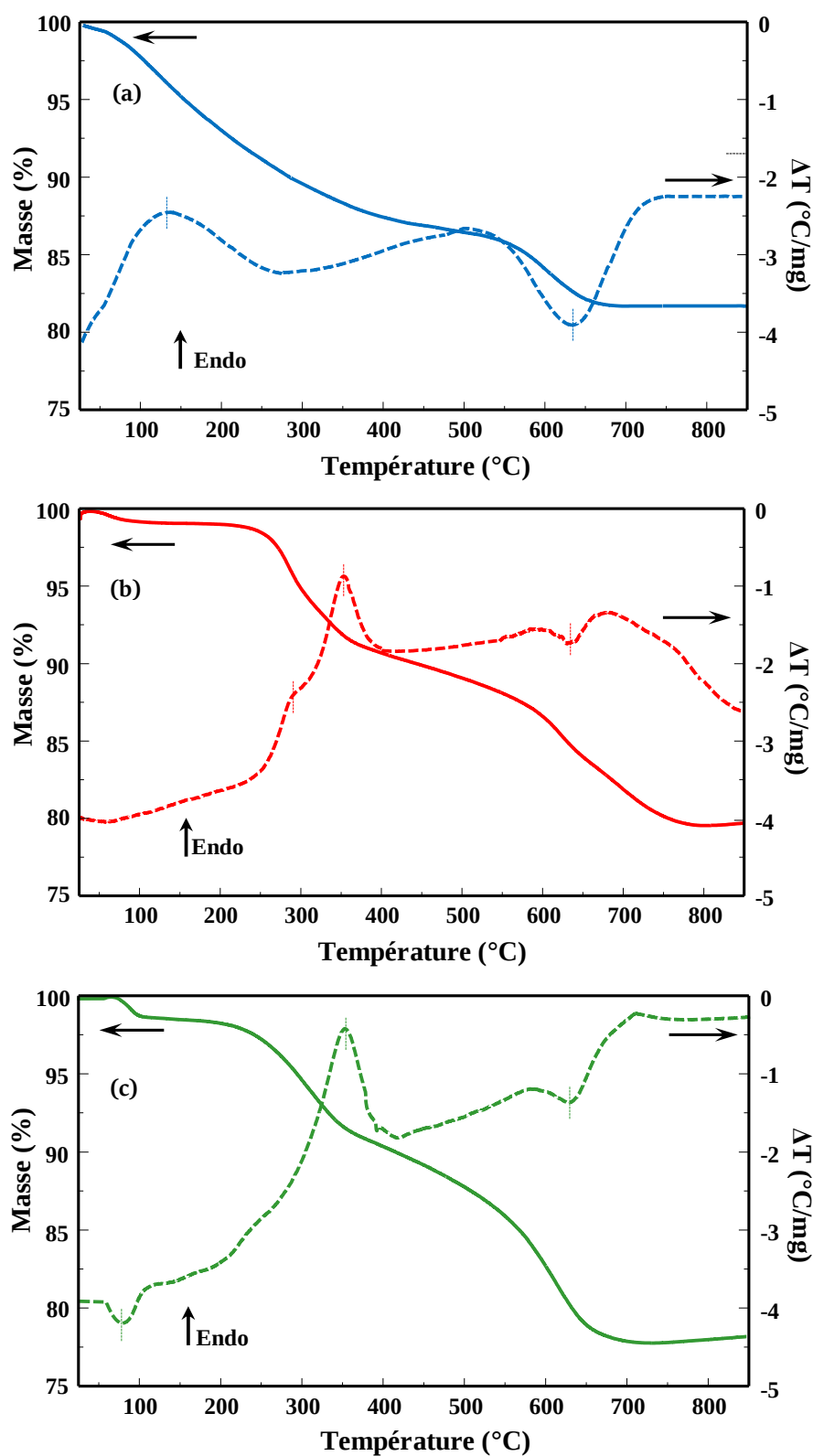


Figure V.7 : Thermogrammes ATG/ATD de (a) MGT- Na^+ , (b) MGT-ODTMA $^+$ et (c) MGT-APTÉS

V.4 OXYDATION DU GRAPHITE EN OXYDE DE GRAPHÈNE

Cette partie traite du graphène sous sa forme oxydée, autrement dit de feuillets de carbones monocouches fonctionnalisés par différents groupements oxygénés. Cette fonctionnalisation se traduit par une augmentation de la distance entre les plans et confère au matériau un caractère hydrophile particulièrement utile. La combinaison de ces deux propriétés facilite grandement l'exfoliation du graphite oxydé en milieu aqueux, et permet d'obtenir des feuillets monocouches d'oxyde de graphène.

Dans cette étude, de l'oxyde de graphène a été préparé selon le procédé développé par Hummers. Cette méthode utilise du permanganate de potassium et de l'acide sulfurique concentré comme réactifs. Cette approche se distingue des deux autres principales méthodes mentionnées dans la littérature, celles de Brodie et Staudenmaier notamment au niveau des réactifs et de la durée de la réaction. A la fin de l'étape d'oxydation, le produit récupéré est l'oxyde de graphène. Ce dernier hydrate facilement, conduisant à une augmentation de la distance intercouche. De l'eau additionnelle est aussi absorbée dans l'espace intercouche. Pour obtenir exclusivement des monocouches d'oxyde de graphène, l'exfoliation à l'aide d'un sonicateur est une étape déterminante dans le processus de synthèse (Figure V.8).

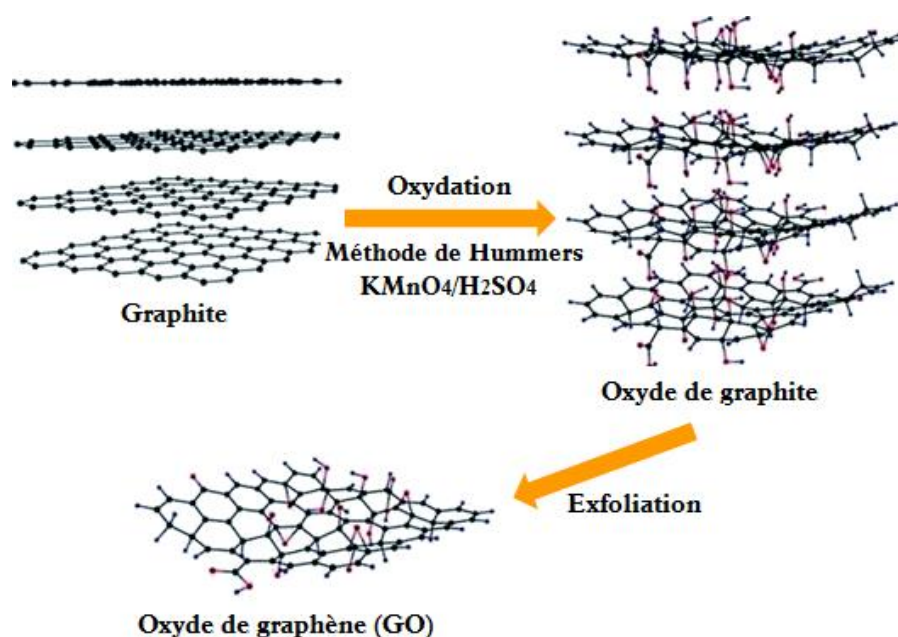
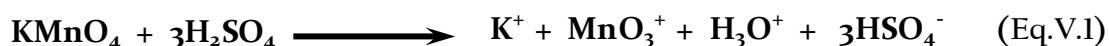


Figure V.8 : Synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummers

Le traitement d'oxydation produit la formation de nombreux groupes fonctionnels oxygénés : parmi eux les groupes phénols, hydroxy-lactones, cétones, époxydes, hydroxyles et acides carboxyliques. Ces derniers peuvent constituer des sites particulièrement réactifs pour fixer d'autres molécules via des réactions chimiques. Néanmoins, de nombreuses études (Hashim,

2016) ont montré que la formation des groupes oxygénés est parallèlement accompagnée de dégradations structurales notamment après un temps de traitement prolongé ou lorsque la température de l'expérience est élevée. Les endommagements produits à la surface sont les lacunes atomiques vraisemblablement dues à un déficit en élément carbone et les défauts topologiques associé à l'arrangement structural des atomes. La présence des cycles en C5, C7, des carbènes, ou carbynes ainsi que des diènes constituent autant de sites privilégiés où les réactions d'oxydation sont susceptibles de se produire.

Les études mécanistiques sont généralement limitées à l'interaction primaire entre la surface et les atomes d'oxygène provenant des acides et des oxydants forts tels que dans notre cas l'acide sulfurique et le permanganate de potassium. La fonctionnalisation du graphite via l'oxydation est un processus extrêmement complexe, la structure finale dépendant des concentrations des réactifs, des conditions de réactions mais également de la source de graphite utilisée (naturelle ou synthétique). Malgré le manque d'information actuel concernant la réactivité de ces mélanges sur le graphite, il faut tout de même mentionner que le permanganate est connu pour être un oxydant mais sa réactivité est faible comparée à celle de l'heptoxyde de dimanganèse généré au contact de l'acide sulfurique (Eq. V.1 et Eq.V.2).



La réaction d'oxydation est très délicate et il convient de travailler dans des conditions soigneusement contrôlées, si non de brutale explosion pourraient se produire. L'heptoxyde de dimanganèse est doté d'un pouvoir oxydant très puissant et dépasse même celle de son homologue le tétraoxyde monométallique. L'heptoxyde de dimanganèse attaque les carbones les plus réactifs en l'occurrence ceux qui se trouvent au niveau des défauts structuraux. En effet, il est important de mentionner que l'oxydation est très énergique et peut devenir très dangereuse s'il y a augmentation de la température au-delà de 55 °C.

Cependant, jusqu'à ce jour la structure exacte du GO demeure inconnue. Au cours des dernières décennies, plusieurs débats ont eu lieu pour tenter d'établir sa structure avec précision. Cependant, encore aujourd'hui, les scientifiques ne sont pas toujours parvenus à un consensus et aucune structure proposée ne parvient à expliquer tous les aspects du GO sans ambiguïté. La raison principale qui donne de la difficulté aux chercheurs à établir la structure avec précision est causée par :

i/ la variabilité et la complexité du composé.

ii/ l'oxyde de graphène est de caractère amorphe et à une composition atomique non stœchiométrique.

iii/ le manque de précision dans les techniques d'analyses utilisées pour caractériser le produit.

iv/ le caractère fortement hygroscopique de l'oxyde de graphène déshydraté piège une fraction résiduelle d'eau dans sa structure et affecte la précision des analyses en surestimant la composition du GO en hydrogène et oxygène.

En dépit de ces difficultés, des efforts considérables ont été apportés pour élucider la structure avec un certain succès. Parmi les structures les plus récentes et les plus proches de la réalité est celle établie par Lerf et Klinowski (Lerf et Klinowski ; 1998) suite aux premières analyses du GO réalisées par résonance magnétique nucléaire. En faisant réagir le GO dans diverses conditions, ces travaux ont permis d'établir que les fonctions oxygénées dominantes à la surface des feuillets sont des alcools tertiaires et des éthers, notamment des époxydes (1,2-ethers). Ces travaux ont également fait état de la présence de doubles liaisons carbonées aromatiques et conjuguées.

Une révision de ce modèle a été proposée en incorporant certaines données obtenues par spectroscopie infrarouge lors des études précédentes (Hashim, 2016). Ainsi, un autre modèle est apparu prenant en compte la présence des fonctions acides carboxyliques et autres cétones même si elles sont en périphérie des feuillets (Figure V.9). Toutes ces fonctions améliorent l'affinité de surface du matériau et facilitent vis-à-vis des polymères polaires tels que le PVC et l'EVA.

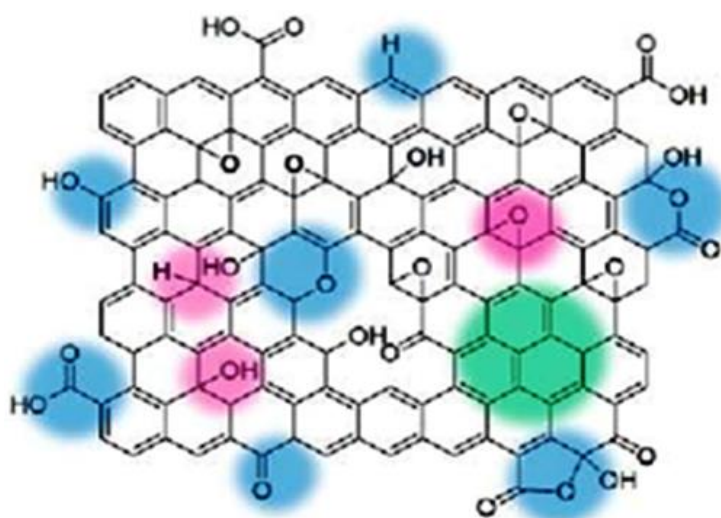


Figure V.9 : Structure de l'oxyde de graphène la plus probable (Tripathi, 2017)

V.5 CARACTERISATION DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE

V.5 CARACTERISATION DE L'OXYDE DE GRAPHÈNE

V.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La comparaison entre les spectres IRTF du graphite brute et de l'oxyde de graphène est illustrée dans la Figure V.10. Le spectre IRTF du graphite brute (Figure V.10a) montre une bande de faible intensité à 1580 cm^{-1} et qui est caractéristique de la liaison C=C dans un système conjugué. L'existence de plusieurs bandes d'absorption dans le spectre IRTF du GO (Figure V.10b) confirme la présence d'une variété de groupes oxygénés sur les surfaces et les bordures de chaque plan de GO. La bande large située entre $3500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ et la bande observée vers 1410 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles provenant des acides carboxyliques et des alcools. Aussi, le GO est fortement hygroscopique et la bande d'élongation de l'eau pourrait être superposée à la bande d'élongation des hydroxyles sur le spectre infrarouge. La bande intense à 1720 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O), la bande à 1624 cm^{-1} est attribuée à la liaison C=C, et les bandes à 1230 et 980 cm^{-1} sont attribuées aux groupes éther ou époxyde (C-O-C, C-O). Les résultats obtenus confirment le succès de l'oxydation du graphite par la méthode de Hummers.

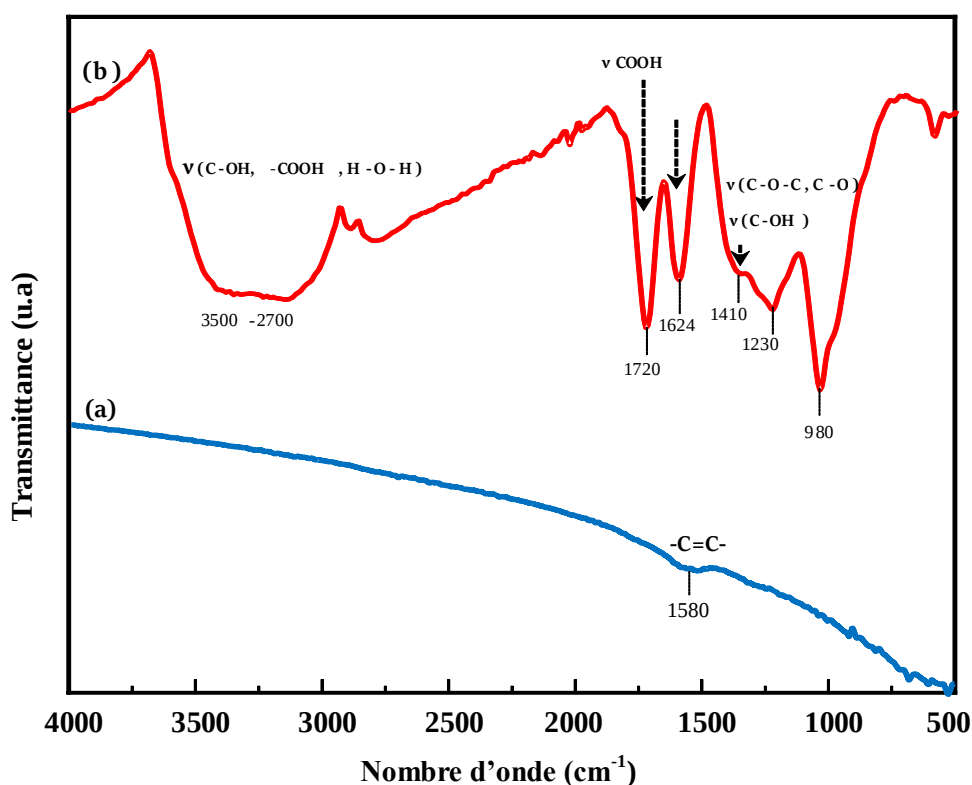


Figure V.10: Spectres IRTF de (a) graphite brute et (b) oxyde de graphène

V.5.2 Diffraction des rayons-X

La technique DRX a permis d'identifier la périodicité d_{002} du graphite. La position du pic correspondant à la diffraction des plans (002) permet d'obtenir la distance réticulaire des feuillets qui se définit comme étant la somme de l'espacement interfoliaire et de l'épaisseur d'un feuillet (Jday, 2017)

La Figure V.11 illustre les spectres DRX du graphite brute et de l'oxyde de graphène. Un pic étroit et intense situé à un angle $2\theta = 26.3^\circ$ est identifié sur le spectre DRX enregistré pour le graphite. La distance interplanaire, calculée à partir de la loi de Bragg est de $3.4 \text{ \AA}$. En comparant les positions 2θ des pics théoriques de la poudre de graphite à celle mesurée expérimentalement nous identifions la phase de croissance (002) préférentielle suivant l'axe c correspondant à la phase hexagonale du graphite α (Badri, 2017). Le spectre DRX du GO révèle un déplacement de l'angle 2θ vers une valeur inférieure. Le pic se positionne à une valeur $2\theta = 10^\circ$, ce qui correspond à une nouvelle distance interplanaire de $8.9 \text{ \AA}$. Cette augmentation est vraisemblablement attribuée à la formation des groupes oxygénés et à l'intercalation des molécules d'eau au sein de la structure en couches (Tong et al, 2011). L'absence du pic du graphite indique que les feuillets sont complètement oxydé. D'autant plus, l'absence de tous pics secondaires indique que le graphite a été complètement oxydé (Hashim, 2016).

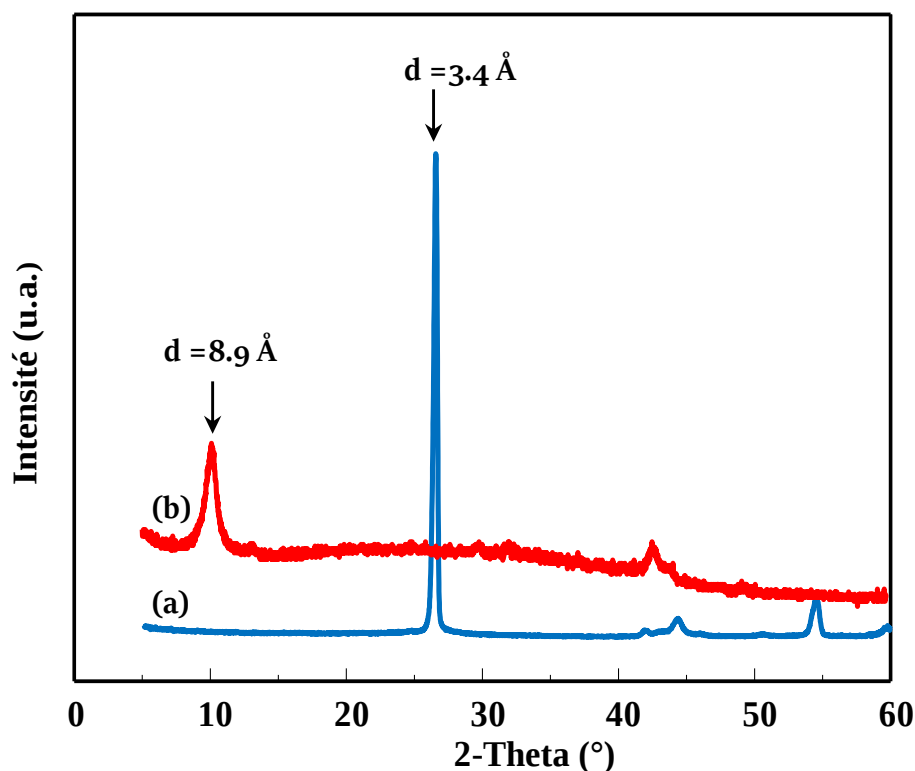


Figure V.11 : Spectres DRX de (a) graphite brute et (b) oxyde de graphène

V.5.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour examiner la stabilité thermique des matériaux carbonés étudiés. La Figure V.12 montre les courbes ATG obtenues sous azote pour le graphite et l'oxyde de graphène. Le graphite (Figure V.12a) montre une forte stabilité thermique, aucune perte de masse n'est enregistrée dans la gamme de température investiguée. En revanche, l'oxyde de graphène est thermiquement instable (Figure V.12b), il se décompose en deux étapes. La première dégradation est attribuée à la décomposition des molécules d'eau, présentes dans la structure de l'oxyde de graphène, à une température autour de 80 °C. La deuxième étape de dégradation autour de 250 °C, correspondant à la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés.

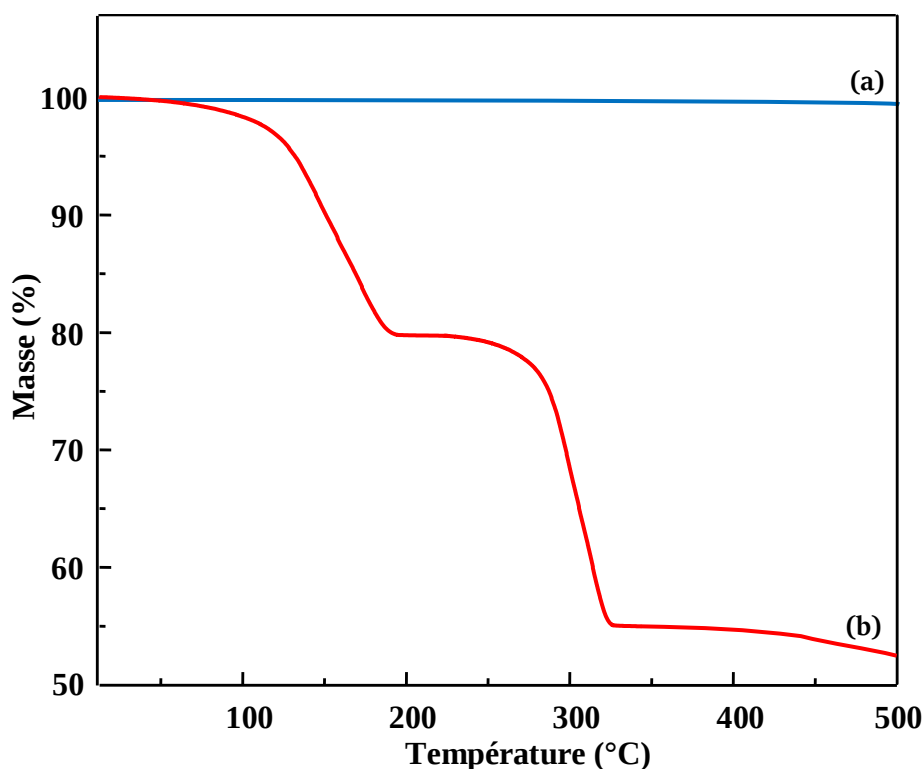


Figure V.12 : Thermogrammes ATG de (a) graphite brute et (b) oxyde de graphène

V.6 L'AGENT COMPATIBILISANT : EVA-g-OH

V.6.1 Considérations générales sur les réactions de greffage

Généralement les polymères sont des matériaux immiscibles. En d'autres termes très peu d'amalgames conduisent à des mélanges miscibles (i.e. contenant une seule phase). Leur miscibilité dépend à la fois de leurs structures, leurs polarités et de leurs masses molaires. En général une étape de compatibilisation est nécessaire mettant en jeu une troisième substance qui agit comme un surfactant (i.e. compatibilisant), il s'agit très souvent de copolymères à

blocs ou de polymères greffés. Raison pour laquelle le greffage des motifs monomères polaires sur les polymères de grande consommation a toujours intéressé les chercheurs.

Grâce à sa grande réactivité chimique, l'anhydride maléique est le monomère fonctionnel le plus utilisé dans la fonctionnalisation des polymères. Les premières études de fonctionnalisation et qui ont mis en jeu ce monomère, ont été effectuées sur le caoutchouc naturel (Bacon ; 1939, Brydon; 1975). Par la suite il a été appliqué dans la modification du PS (Sayed, 2008), du PVC (Huang, 2013 ; Wang, 2007) et du copolymère E-P (Norman, 1987).

Pour réaliser les réactions de greffage, les procédés industriels utilisent des peroxydes organiques. Ces substances, qui sont utilisés conventionnellement comme amorceurs de polymérisation par voie radicalaire, se clivent sous l'action de la chaleur par exemple pour donner naissance à des radicaux alcoyles. Ces derniers agissent comme des entités capables d'extraire un atome d'hydrogène sur les carbones tertiaires ou secondaires d'une chaîne carbonée. En effet, l'utilisation de tels peroxydes présente certains avantages économiques et surtout environnementaux. En choisissant des peroxydes se décomposant à haute température, il est possible de travailler en masse dans le polymère fondu, ce qui permet de travailler en l'absence de solvant.

La réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le copolymère d'éthylène-acétate de vinyle a été beaucoup étudiée aussi bien en solution dans un solvant inerte qu'en voie fondue (Gunning, 2012). Le polymère modifié est utilisé dans la compatibilisation des mélanges immiscibles comme les mélanges PC/ABS (Farzadfar, 2012) , PA11/PVC (Wang, 2007), EVA/SBS (Wang, 2019), PBT/Nylon-6 (Kim, 2003), TPU/PVC (Huang, 2013), dans l'amélioration de l'adhésion interfaciale du PP avec le carbonate de calcium et dans l'augmentation de la densité de liaisons dans les structures multicouches après extrusion couchage entre le PP et une surface métallique (Hjertberg, 1989 ; Doufnoune, 2005).

L'éthylène-acétate de vinyle est un copolymère composé d'éthylène et d'acétate de vinyle (VA) en tant qu'unités répétitives (Suh, 2004). L'unité éthylène est non polaire et cristallisable, alors que l'unité acétate de vinyle est polaire et non cristallisable. L'incorporation aléatoire de l'unité acétate de vinyle dans le polyéthylène entrave progressivement la capacité du polymère à cristalliser. Les propriétés des copolymères EVA varient largement avec la teneur en acétate de vinyle (VA) (Xu, 2008). Des produits avec différents taux de VA trouvent des applications variées. A titre d'exemple des copolymères avec une teneur faible en VA inférieure à 20 % sont généralement thermoplastiques, alors que ceux à forte teneur en VA sont considérés comme des élastomères résistants à l'huile. Un

autre exemple de l'influence de la teneur en VA sur l'application de l'EVA est le mélange PVC/EVA. Il a été trouvé que l'EVA améliore les faibles résistances aux chocs aux basses températures ainsi que la mise en œuvre du PVC.

Les études sur les mélanges PVC/EVA montrent que la miscibilité de l'EVA avec le PVC dépend fortement du rapport éthylène/acétate de vinyle. Il a été souligné que les mélanges du PVC avec des copolymères EVA contenant moins de 30 % en poids de VA sont hautement immiscibles et présentent une faible résistance aux chocs. Par contre, les mélanges de PVC avec les copolymères EVA contenant plus de 50 % en poids de VA sont totalement miscibles. La teneur optimale en VA semble être entre 40 jusqu'à 45 % en poids. Cependant, la plupart des matériaux polymères obtenus par mélange à l'état fondu sont immiscibles, et montrent donc de mauvaises propriétés. Souvent, on fait appel à un tiers composant appelé agent compatibilisant pour obtenir des mélanges avec les propriétés désirées.

V.6.2 Mécanisme de greffage radicalaire de l'EVA

Le mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur l'EVA a été largement étudié par les chercheurs, en solution dans un solvant aromatique approprié ou bien à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un mélangeur interne.

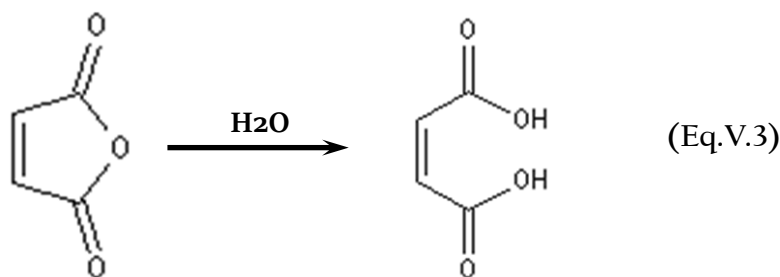
L'anhydride maléique est le monomère le plus utilisé dans la fonctionnalisation des polymères. Hjertberg et Lakso (Hjertberg, 1989) ont comparé la force de pelage de plusieurs polymères fonctionnalisés vis-à-vis d'une feuille d'aluminium, ils ont découvert que ces fonctions n'ont pas la même capacité à former de fortes liaisons avec la surface d'aluminium et ils ont obtenu l'ordre qui apparaît sur la Figure V.13.



Figure V.13: Ordre en termes d'énergie de pelage contre une surface d'aluminium de plusieurs polymères fonctionnalisés (Hjertberg, 1989)

EBA[★]: Éthylène-Acrylate de Butyle

Ils ont conclu que la fonction acide est la plus efficace en termes d'énergie de pelage que toutes les autres fonctions. En effet la molécule d'anhydride maléique possède la propriété de s'ouvrir en présence de l'eau comme l'équation V.3 le montre, fournissant deux groupements acides de grande sélectivité vis-à-vis d'un groupement ou d'une surface polaire.



Greffé sur l'EVA, l'anhydride maléique est utilisé comme un précurseur de fonctions acides. Dans le cadre de cette étude, l'EVA-g-OH a été choisi comme compatibilisant afin d'établir un pont entre l'EVA et la fonction réactive du PVC ou encore les fonctions réactives des nanocharges modifiées (Maghnite et oxyde de graphène). Bien que le squelette carboné du compatibilisant tend à rester maintenu dans la matrice de l'EVA, l'adhésion entre les deux phases polymères et nanocharges est assurée par des liaisons covalentes qui surgissent entre les hydroxyles de l'acide carboxylique et les fonctions amines terminales de l'APTES (amidation) se trouvant en surface des feuillets de la Maghnite ou les fonctions oxygénées (hydroxyle, époxyde ou encore acide carboxylique) présentent sur la surface de l'oxyde de graphène.

La réaction de greffage débute par une réaction d'abstraction d'atomes d'hydrogène du radical alcoxyle, issue de la décomposition thermique du peroxyde sur le polymère. L'espèce active générée sur la chaîne hydrocarbonée additionne ensuite la première unité monomère présente dans le milieu. Il est à souligner, d'après les constatations pratiques que les réactions de greffage sur les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle peuvent avoir lieu sur le groupe méthyle du fragment acétate ou sur le C-H tertiaire. Gaylord et al. (Gaylord, 1995) pensaient que ces réactions se produisaient préférentiellement sur le groupe méthyle.

Soares et al. (Soares, 1999) ont par contre noté que la réaction de greffage de l'anhydride maléique dans le copolymère EVA s'est produite principalement sur le C-H tertiaire du squelette, contrairement au mécanisme proposé par Gaylord et al. (Gaylord, 1995). Afin de faire une discussion raisonnable sur le mécanisme de greffage de l'EVA, nous proposons de prendre en compte les conclusions de Soares se rapprochant beaucoup plus de la réalité.

Le mécanisme de greffage de l'EVA en présence de l'anhydride maléique et des composés générateurs de radicaux libres tel que le peroxyde de dicumyle, fait intervenir plusieurs réactions. Notons que les étapes d'amorçage et de propagation conduisent à une large variété de radicaux qui peuvent donner naissance à des réactions secondaires. Dans le cas de l'EVA, lorsque le radical tertiaire est généré sur l'unité acétate de vinyle, il subit généralement une réaction de coupure de chaîne.

Enfin, il est important de mentionner que l'amorçage conditionne directement le greffage ou non de la chaîne macromoléculaire. L'amorçage avec le peroxyde de dicumyle entraîne la formation de radicaux cumyloxy issus de la dégradation thermique du DCP. La Figure V.14 illustre les principales réactions pour un mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur l'EVA.

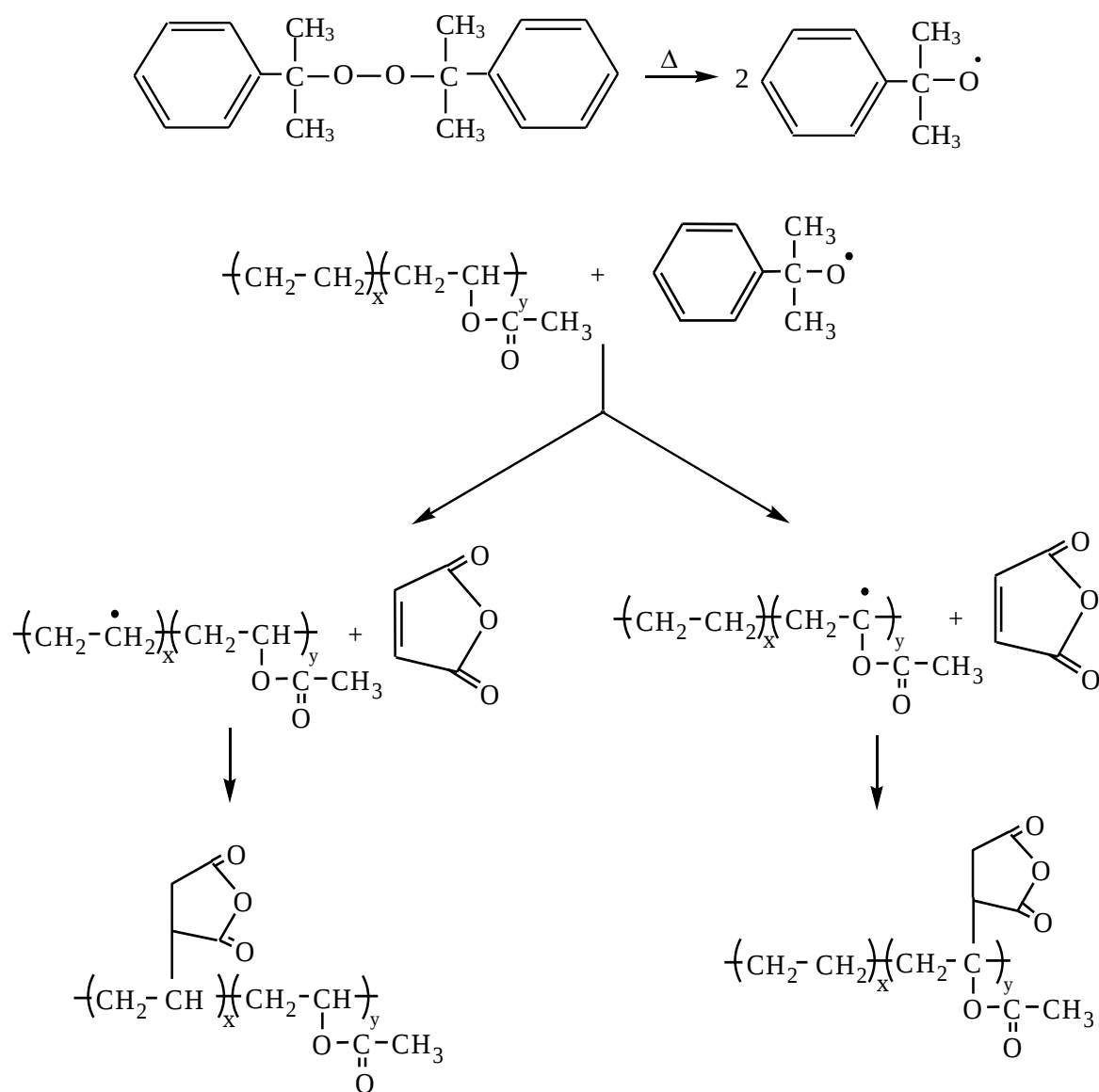


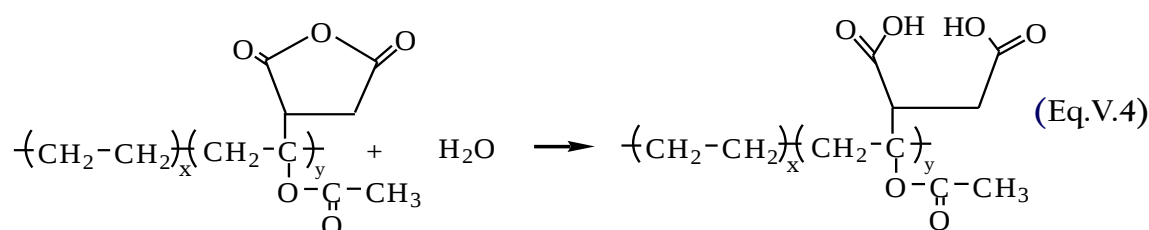
Figure V.14 : Les principales réactions du greffage de l'anhydride maléique sur l'EVA

3/ Réactions secondaires

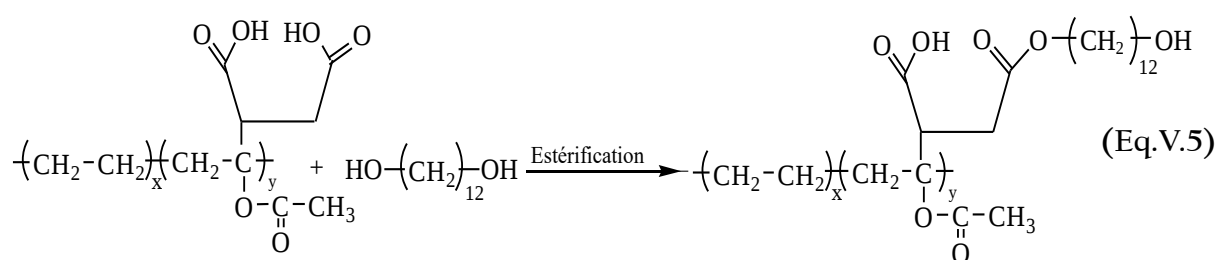
En parallèle à la réaction de greffage principale, l'EVA peut être sujet à une multitude de réactions secondaires. La première de ces réactions est la décomposition intramoléculaire du peroxyde de dicumyle conduisant à la formation d'acétone et de radicaux phényles très réactifs qui peuvent donner naissance à des terminaisons. Cette réaction est d'autant plus favorisée que la température est élevée ce qui lui confère un caractère non négligeable lorsque

l'on travaille en voie fondu. Deux autres réactions secondaires peuvent avoir lieu sur la chaîne principale, mais dont leur importance est fortement dépendante des proportions de chacune des unités formant le copolymère. Il s'agit principalement des réactions de couplage sur les unités éthylène (réticulation) et de coupure de chaîne (scission- β) sur la séquence acétate de vinyle.

Dans le cadre de cette thèse, le greffage de l'anhydride maléique sur l'EVA a été suivi d'une réaction d'hydrolyse afin de convertir le monomère greffé en deux fonctions acides. Comme souligné précédemment dans la section IV.3.5 les groupements acides carboxyliques sont beaucoup plus sélectifs vis-à-vis des groupements ou des surfaces polaires que leurs dérivés anhydrides. La conversion de l'anhydride maléique greffé sur l'EVA en diacide est illustrée dans l'équation V.4.



La fonction diacide greffée sur l'EVA a été aussi utilisé pour effectuer une réaction d'estérification. Celle-ci est obtenue par condensation du groupe acide maléique avec le dodécane-1,12-diol, selon l'équation V.5. Il s'agit d'une addition nucléophile de l'alcool sur le carbone du groupement carboxyle de l'acide, après que l'oxygène doublement lié au carbone de ce groupement carboxyle ait été protoné. L'équilibre final est rapidement réalisé en raison de la température élevée du milieu.



V.6.3 Caractérisation de l'agent compatibilisant

V.6.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF a été largement utilisée comme un outil d'analyse et de caractérisation dans le domaine des polymères notamment dans la quantification de l'anhydride maléique greffé sur les polyoléfines. D'ailleurs, elle est considérée comme la technique la plus fiable

pour ce type de caractérisation. Cependant, le dosage de l'acide maléique qui n'a pas été greffé fausse les résultats de l'analyse, du fait qu'une fraction de la quantité initiale demeure toujours libre dans la matrice EVA. Ainsi, pour le dosage de la fraction greffée sur le polymère par spectroscopie IRTF, il est nécessaire de se débarrasser du diacide résiduel. Cette élimination est réalisée par dissolution de l'échantillon sous reflux dans le xylène.

La [Figure V.15](#) illustre les spectres IRTF de l'EVA et de l'EVA-g-MAH. Trois bandes additionnelles vers 1850, 1781 et 1710 cm^{-1} peuvent être distinguées sur la [Figure V.15b](#) de l'EVA-g-MAH dans les conditions expérimentales sélectionnées. Le spectre de référence de l'EVA ([Figure V.15a](#)) ne montre pas de telles bandes dans cette région. Les bandes situées à 1850 et 1781 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'allongement symétrique et asymétrique du groupe carbonyle de l'anhydride cyclique. La bande centrée vers 1710 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation du groupe carbonyle de l'acide maléique. Ce résultat est justifié par l'hydrolyse d'un certain nombre de fonctions anhydride vue sa grande sensibilité à l'humidité de l'air. La purification de l'échantillon et l'élimination du MAH n'ayant pas réagi peuvent être vérifiées par l'absence de la bande à 700 cm^{-1} caractéristique de la liaison double carbone-carbone de l'anhydride maléique. Ce résultat prouve que l'MAH a été effectivement extrait pendant le reflux dans le xylène.

La [Figure V.16](#) représente les spectres IRTF de l'EVA-g-COOH en comparaison avec celui de référence l'EVA-g-MAH. La [Figure V.16b](#) relatif au spectre IRTF de l'EVA-g-COOH montre la présence d'une bande d'absorption située à 1712 cm^{-1} caractéristique de la fonction acide carboxylique. Parallèlement, on note la disparition des bandes situées 1850 et 1781 cm^{-1} , ce résultat nous laisse penser que toutes les fonctions anhydride ont été converties en acides dicarboxyliques.

La [Figure V. 17](#) montre les spectres IRTF obtenus pour l'EVA-g-COOH en comparaison avec le spectre de référence EVA-g-OH. La [Figure V.17b](#) montre l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers 1752 cm^{-1} et qui est caractéristique de la fonction ester. Ce résultat suggère que le dodécane 1,12-diol a réagi avec l'acide carboxylique par le biais de sa fonction hydroxyle. La persistance de la bande à 1712 cm^{-1} est une indication que le dialcool réagit avec une partie des fonctions acides. Ce résultat est conforté par l'encombrement stérique autour du carbone fonctionnel provoqué par la première réaction d'estérification. Le diol déjà en place constitue un obstacle à l'approche d'une nouvelle molécule

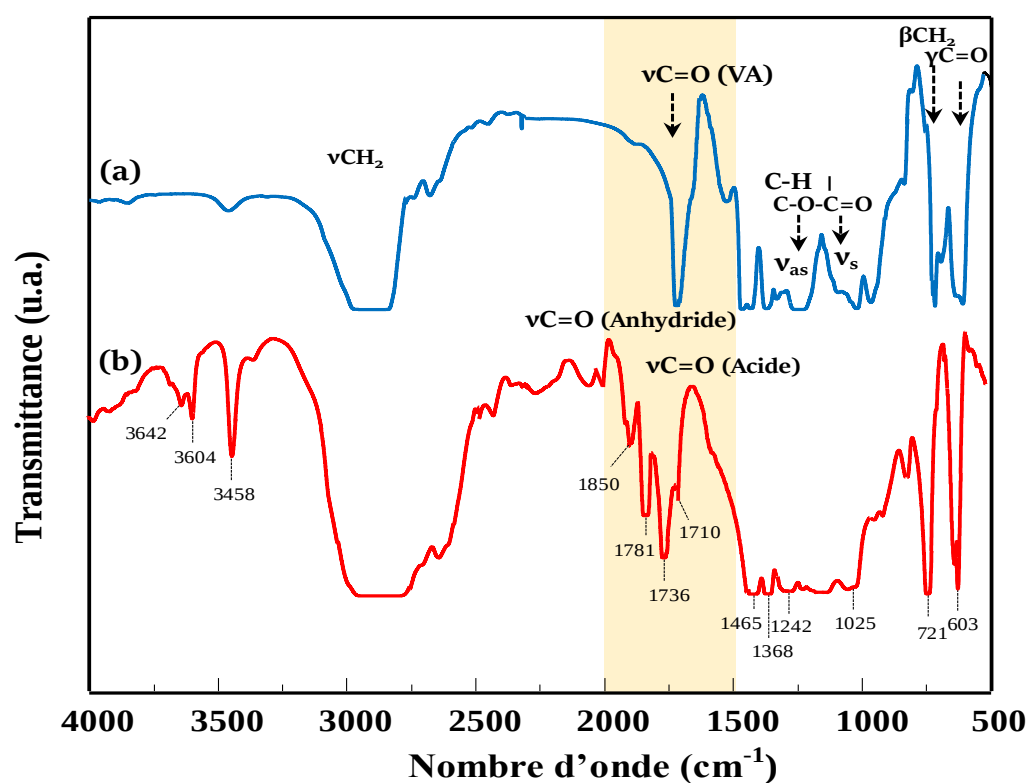


Figure V.15: Spectres IRTF de (a) EVA et (b) EVA-g-MAH

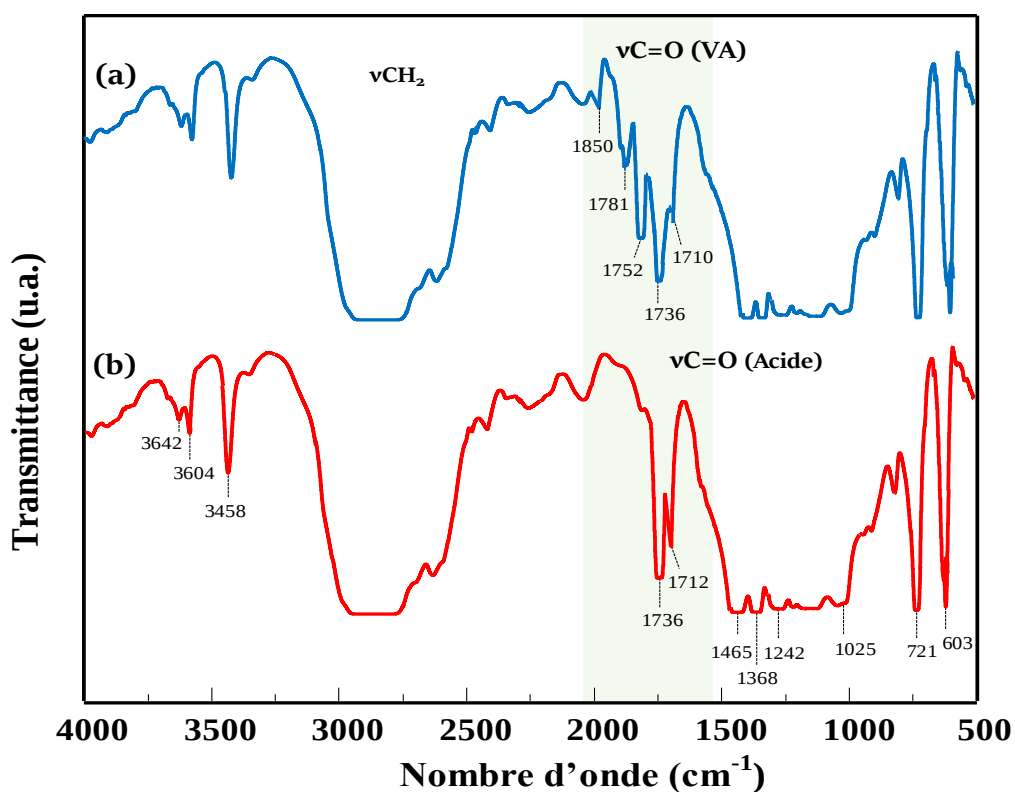


Figure V.16: Spectres IRTF de (a) EVA-g-MAH et (b) EVA-g-COOH

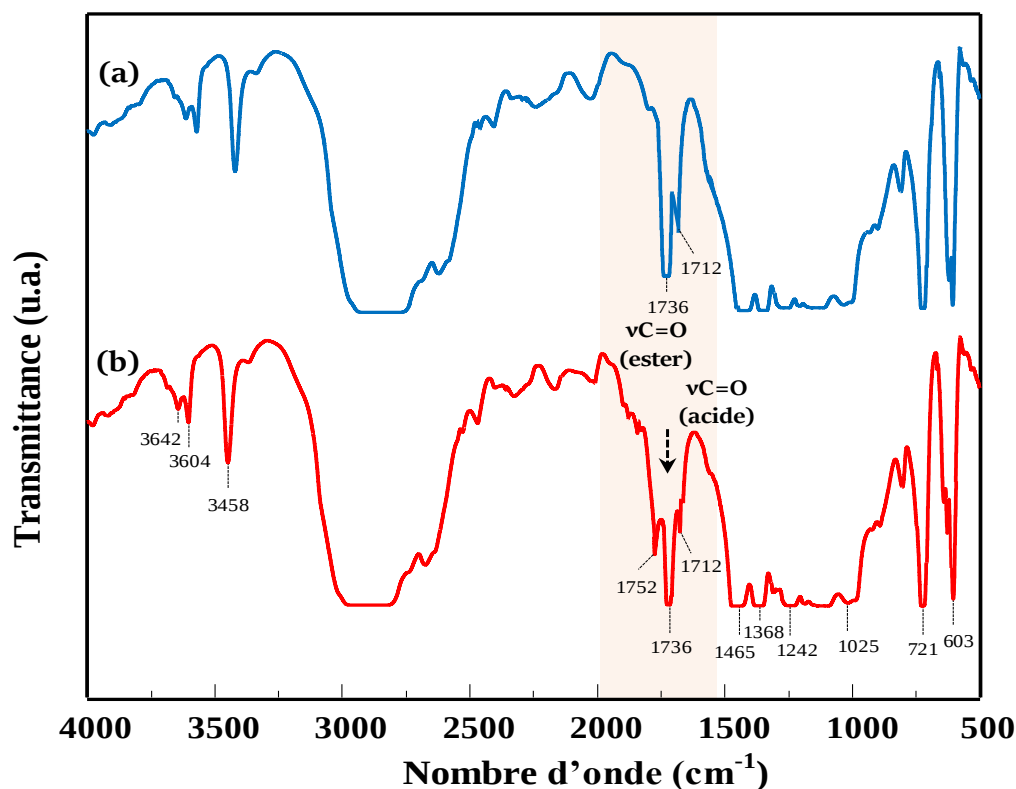


Figure V.17 : Spectres IRTF de (a) EVA-g-COOH et (b) EVA-g-OH

V.6.3.2 Dosage titrimétrique

La détermination du taux de greffage de l'anhydride maléique sur l'EVA par la méthode de titrage, a été basée sur le dosage acido-basique détaillée dans la section IV.4.2 de la partie expérimentale. De la même manière que pour la technique spectroscopique, le problème de l'anhydride maléique résiduel se pose dans la technique titrimétrique. La purification de l'échantillon à analyser est semblable à celle adoptée dans la méthode spectroscopique, sauf qu'il faut convertir les fonctions anhydrides en fonction acides par hydrolyse. Le taux de greffage mesuré par cette technique est de l'ordre de 0.65 ± 0.11 % en masse.

Le titrage de l'EVA-g-COOH a été également effectué pour une confirmation supplémentaire du degré de greffage. Il est à noter que les calculs ont montré un degré de greffage légèrement supérieur à celui déterminé pour l'EVA-g-MAH, la valeur est de l'ordre de 0.67 ± 0.19 % en masse. Ce résultat est expliqué par le fait, que dans les dosages volumétriques en général il y a un manque de reproductibilité. Sclavons et al. (Sclavons, 2000) ont signalé aussi un manque de reproductibilité dans les méthodes classiques de titrage. Ils ont mentionné que la neutralisation des fonctions greffées dans un dosage direct ou bien dans un dosage en retour, doit se faire rapidement pour éviter la précipitation de la base ou bien la vaporisation de

l'acide. Encore il y a risque de formation d'une phase aqueuse distincte pendant l'hydrolyse des fonctions anhydrides vers leurs fonctions acides correspondantes.

Le dosage des fonctions acides libres dans l'EVA-g-OH a été également réalisé dans les mêmes conditions opératoires, le taux de greffage obtenu est de 0.35 ± 0.21 % en masse. Cette diminution presque de moitié est justifiée par la neutralisation des fonctions acides n'ayant pas réagi avec le diol.

V.7 CARACTERISATION DES MELANGES ET DES NANOCOMPOSITES A BASE DE l'MGT

V.7.1 Analyse rhéologique dynamique

Le comportement rhéologique du PVC et de l'EVA purs ainsi que du mélange PVC/EVA est représenté sur la [Figure V.18a](#). Les mélanges ont été réalisés dans une chambre fermée sous pression et à température de 180 °C avec un cisaillement intense de 60 tr/min imposé par la rotation des rotors conçus pour ce but précis. Les courbes torque-temps représentées dans la [Figure V.18a](#) montrent un comportement rhéologique très distinct entre les différents matériaux étudiés. Les zones importantes des plastogrammes enregistrés sont I, II, III et IV.

Dans la première partie (zone I), l'incorporation des polymères provoque une augmentation du couple jusqu'à une valeur maximale. Au-dessus de cette valeur (zone II), le couple diminue progressivement indiquant le ramollissement des matériaux. L'augmentation de la viscosité montrée dans la première partie du plastogramme du PVC est associée à la résistance à l'écoulement présentée par ce polymère. D'autre part, la diminution de la viscosité de l'EVA par rapport à celle du PVC peut être due à la plus faible résistance manifestée par ce polymère.

Le processus de fusion du mélange PVC/EVA a été achevé dans les zones III et IV, respectivement. Il est à noter que la viscosité est une fonction directe du couple, en conséquence l'augmentation de la viscosité couplée au cisaillement génère une accumulation de la chaleur par friction ([Mousa, 2004](#)). Il en résulte un accroissement de la température de la masse fondue et le couple diminue brusquement. Enfin, un palier est observé indiquant la fusion totale et la viscosité finale des matériaux.

La [Figure V.18b](#) décrit le comportement rhéologique des différents nanocomposites. L'augmentation du couple de fusion des nanocomposites par rapport aux couples des polymères purs, s'explique par l'augmentation de la friction dans le système. La valeur maximale du couple enregistrée pour le système nanocomposite PVC/EVA/MGT- Na^+ est supérieure par rapport au système PVC/EVA/MGT-APTES.

L'argument apporté porte alors sur la tendance de la Maghnite brute à l'agglomération en raison de son énergie de surface importante par rapport aux polymères. La présence des particules de charges dans le mélange provoque une augmentation des contraintes de cisaillement et ainsi une augmentation substantielle du couple. Comparativement aux nanocomposites non compatibilisés, les valeurs maximales du couple atteintes par les nanocomposites compatibilisés apparaissent plus élevées. Ce résultat est certainement lié aux fortes interactions développées entre les nanoparticules de charge et la matrice polymère par le biais de l'agent compatibilisant, augmentant la viscosité du milieu.

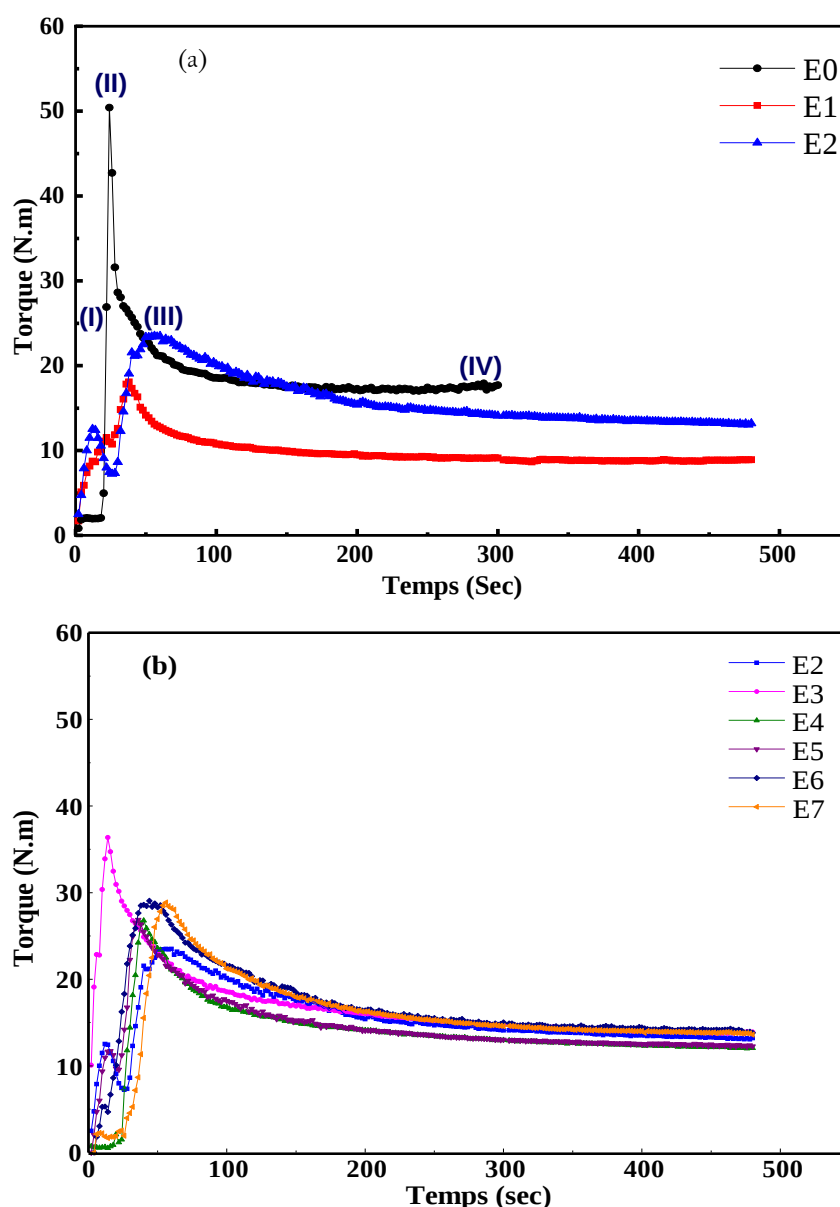


Figure V.18 : Comportement rhéologique du PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/ Na^+ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/ Na^+ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

V.7.2 Diffraction des rayons-X

La [Figure V.19a](#) montre les spectres de diffraction des rayons-X des polymères purs et du mélange PVC/EVA, il ressort que les plans observés correspondent au réseau orthorhombique de l'EVA. Le pic à $2\theta = 21,5^\circ$ est caractéristique du plan (110) et le pic à $2\theta = 23,6^\circ$ correspond au plan (220) ([Peprnicek, 2006](#)). Il est à noter que la position des pics de diffraction reste identique pour le mélange PVC/EVA, ce qui permet de dire que la structure cristalline de l'EVA n'est pas affectée par la présence du PVC.

La [Figure V.19b](#) présente les spectres de diffraction DRX des différents nanocomposites non compatibilisés en comparaison avec le mélange PVC/EVA de départ. La modification de la Maghnite semble avoir un effet sur l'état d'intercalation, la distance basale d_{001} ($2\theta = 19,2^\circ$) augmente pour atteindre 40 Å. L'élargissement des pics indique clairement que les chaînes macromoléculaires pénètrent dans l'espace interfoliaire.

La [Figure V.19b](#) montre les spectres de diffraction DRX du mélange PVC/EVA et du PVC/EVA/ Na^+ -MGT. Le spectre du PVC/EVA/ Na^+ -MGT présente un pic caractéristique à un angle de $2\theta = 6,9^\circ$ correspondant à une distance interlamellaire de $d_{001} = 12,79$ Å, le spectre obtenu montre une position du pic caractéristique de la distance interlamellaire d_{001} , similaire à celle obtenue pour la Maghnite seule ($d_{001} = 12,79$ Å). Ceci traduit une morphologie d'un composite classique ou microcomposite.

Il est clair que le pic caractéristique observé dans le spectre de l'échantillon PVC/EVA/MGT- Na^+ est décalé vers les bas angles à savoir $2\theta = 2,2$ et $3,2^\circ$ dans le spectre de l'échantillon PVC/EVA/APTES-MGT correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 40,2$ et $27,59$ Å. Le déplacement des pics et les valeurs plus grandes d'espacement basal indiquent clairement que les chaînes macromoléculaires des polymères sont intercalées dans les galeries de la Maghnite contribuant à un état d'exfoliation partielle.

L'appariement entre la polarité du PVC et de la nanocouche facilite la diffusion des chaînes polymériques dans les couches de la nanoargile et conduit à état d'exfoliation partielle ([Saeedi, 2011](#)). L'élargissement du pic caractéristique de l'argile initiale dans les spectres DRX des mélanges compatibilisés PVC/EVA-g-OH/ Na^+ -MGT et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT ([Figure V.19c](#)) est due à un degré élevé d'intercalation ou encore à une exfoliation partielle de la nanocharge dans la matrice polymère ([Ugel, 2011](#)). Cependant, l'élargissement et le déplacement de pics vers des angles plus bas montrent une nanostructure exfoliée partiellement due à la pénétration des chaînes de polymère greffé dans les galeries de l'argile.

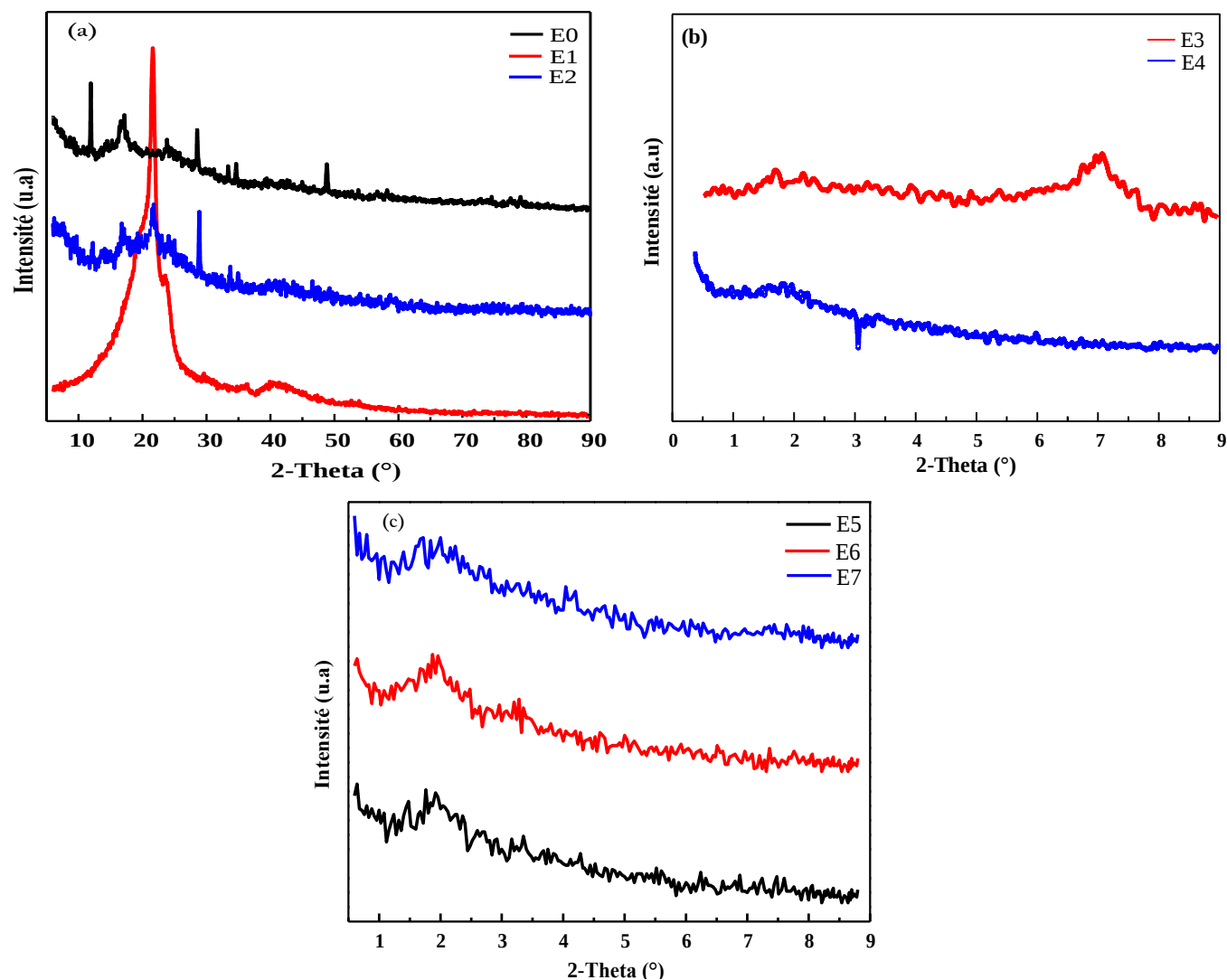


Figure V.19 : Spectres DRX du PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/ Na^+ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), et PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/ Na^+ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

Les analyses DRX des nanocomposites PVC/EVA-g-OH/Na⁺-MGT et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT montrent un changement léger dans la position des pics basaux mais les pics plus larges et les pics d'intensité plus élevée présente sur les spectres des échantillons PVC/EVA/Na⁺-MGT, PVC/EVA/APTES-MGT s'affaiblissent ou disparaissent. La réduction de l'intensité est due aux interactions créées entre les différents constituants du mélange (Goodarzi, 2013).

V.7.3 Analyses ATG/ATD des nanocomposites

Des analyses ATG/ATD ont été menées sur les différents matériaux afin d'étudier l'influence de la nanocharge ainsi que son traitement mais aussi de l'agent compatibilisant sur la stabilité thermique des nanocomposites.

Il est bien admis que la température de dégradation des polymères augmente avec l'incorporation de nanocharges. Cette amélioration de la stabilité thermique est due, d'une part aux feuillets silicatés qui agissent comme une barrière thermique, retardant la dégradation du polymère et d'autre part, à l'état de dispersion des nanoparticules argileuses au sein de la matrice polymère et la nature intercalée ou exfoliée des nanocomposites obtenus. En effet, la tenue au feu des nanocomposites à base des feuillets provient de deux phénomènes :

1- Les nanofeuillets d'argiles réduisent de manière significative, d'une part la diffusion des dégagements de matières volatiles vers l'extérieur du matériau et d'autre part la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de matériau. Cela réduit donc le phénomène de dégradation et d'échauffement.

2- Lors de la dégradation et sous l'effet de la chaleur, les nanofeuillets se réorganisent. En effet, la structure en nanofeuillets exfoliés se détruit en créant une couche superposée en surface du matériau. Cet effondrement emprisonne la matière en décomposition entre les feuillets (couche carbonée) l'empêchant ainsi de subir une thermo-oxydation efficace. Cette couche protectrice joue le rôle d'un isolant thermique pour le matériau lui-même, mais empêche aussi la formation de gouttelettes enflammées capables de propager le feu aux matériaux environnants (Munteanu, 1981).

La Figure V.20a et la Figure V.20b représentent les thermogrammes ATG des polymères purs. Le thermogramme ATG du PVC (Figure V.20a) enregistré dans cette étude est similaire à celui obtenu par d'autres auteurs (Ugel, 2011; Pagacz, 2009; Chuayjuljit, 2008; Alexandre, 2000). Les profils de perte de poids ATG indiquent que des processus de décomposition en trois étapes se produisent.

La première étape dans la plage de température entre 250 et 340 °C implique une réaction de déshydrochloration par la perte de HCl suivie de la formation de doubles liaisons conjuguées accompagnées de la formation de faibles quantités d'hydrocarbures (Miranda, 1999). La deuxième étape dans la gamme (400-470 °C) est due à la condensation et à la fragmentation des séquences polyènes. La troisième étape (470-550 °C) est due à l'évolution de la dégradation et à la formation de molécules aromatiques substituées (Marcilla, 1995). La courbe ATD montre trois pics endothermiques au cours de la déshydrochloration, la formation de séquences polyènes et de substances aromatiques.

Le thermogramme ATG de l'EVA (Figure V.20b) montre deux pertes de poids. La première étape de dégradation, entre 250 et 400 °C correspond à l'élimination d'une molécule d'acide acétique (désacétylation), qui conduit à la création d'une structure éthylénique sur le reste de la chaîne carbonée (formation d'une chaîne hydrocarbonée polyinsaturée). La seconde dégradation, dans la plage de température comprise entre 400 et 500 °C, est due à la formation de "transvinylenes", accompagnée de la scission de la chaîne principale et de la formation du polyène. La configuration "trans" des doubles liaisons vinyliques favorise un enchaînement transversal intermoléculaire (réticulation) des molécules (Munteanu, 1981). La courbe ATD montre un signal endothermique pendant la désacétylation et un grand signal exothermique pendant la formation d'un squelette insaturé (polyène).

Les courbes ATG du mélange PVC/EVA sont représentées sur la Figure V.20c. Le graphe ATG enregistré montre trois régions de dégradation distinctes qui suggèrent la coexistence de la dégradation du PVC et de l'EVA simultanément. La première étape est comprise entre 250 et 440 °C, la seconde étape est entre 440 et 500 °C et la troisième étape est dans la plage 500 et 570 °C. Cela indique que la stabilité thermique du PVC augmente en incorporant l'EVA. La courbe ATD révèle un grand effet exothermique et deux petits effets endothermiques au cours des trois régions de décomposition.

La courbe ATG pour le mélange EVA/PVC/EVA-g-OH est représentée sur la Figure V.20d. Il est clair que la courbe ATG enregistré montre trois régions de dégradation. Il est également clair que le comportement de dégradation du PVC est renforcé par l'addition d'EVA-g-OH dans le mélange. La courbe ATD montre deux signaux endothermiques pendant la première et la dernière étape de la décomposition et un petit signal exothermique au cours de la deuxième étape de la décomposition du mélange.

Le comportement thermique des nanocomposites non compatibilisés et compatibilisés est présenté sur la [Figure V.20e](#) et la [Figure V.20h](#). Il est montré que par l'ajout de nanoparticules, le début de la température de la décomposition a été déplacé vers des valeurs plus élevées. Les tracés ATG enregistrés pour tous les nanocomposites montrent trois étapes de dégradation. Le décalage le plus important de la température de décomposition au début est attribué aux nanocomposites compatibilisés contenant l'argile modifiée ([Figure V.20h](#)). Les températures de début maximum enregistrées sont de 305, 460 et 520 °C pour les première, deuxième et troisième étapes de dégradation respectivement.

Pour tous les autres nanocomposites ([Figure V.20e](#) et [Figure V.20g](#)), il a été également noté trois étapes de dégradation. La première étape de dégradation est comprise entre 270 et 440 °C, la seconde étape est comprise entre 440 et 520 °C et la dernière étape de la dégradation est enregistrée au-delà de 510 °C.

Sur la base des résultats obtenus, il est conclu que la stabilité thermique des nanocomposites est influencée par la modification de l'argile et la présence de l'agent compatibilisant. Le paramètre crucial pour l'amélioration de la stabilité thermique de ces nanocomposites est attribué à la dispersion homogène de la Maghnite dans le mélange et à une meilleure interaction entre les différents constituants.

Les courbes ATD révèlent deux petits effets endothermiques et un important effet exothermique au cours des trois étapes de dégradation des nanocomposites. Généralement, l'introduction de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique des nanocomposites. Elle agit comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. Après décomposition thermique, l'argile permet la formation du charbon ([Jia, 2018](#)).

Il est montré que par l'addition de l'EVA et de nanoparticules de MGT, la température de décomposition se déplace vers des valeurs plus élevées. Il est bien admis que la décomposition thermique des sels d'ammonium quaternaire sur la base du mécanisme de dégradation de Hofmann s'accompagne de la formation de protons H^+ et des molécules d'acide chlorhydrique, et que leur présence catalyse la dégradation de la matrice polymère et accélère la déshydrochloration du PVC ([Pagacz, 2009](#); [Saeedi, 2011](#); [Beyer, 2007](#)). L'amélioration de la stabilité thermique des systèmes PVC/EVA est liée à la miscibilité au niveau moléculaire entre les constituants du mélange.

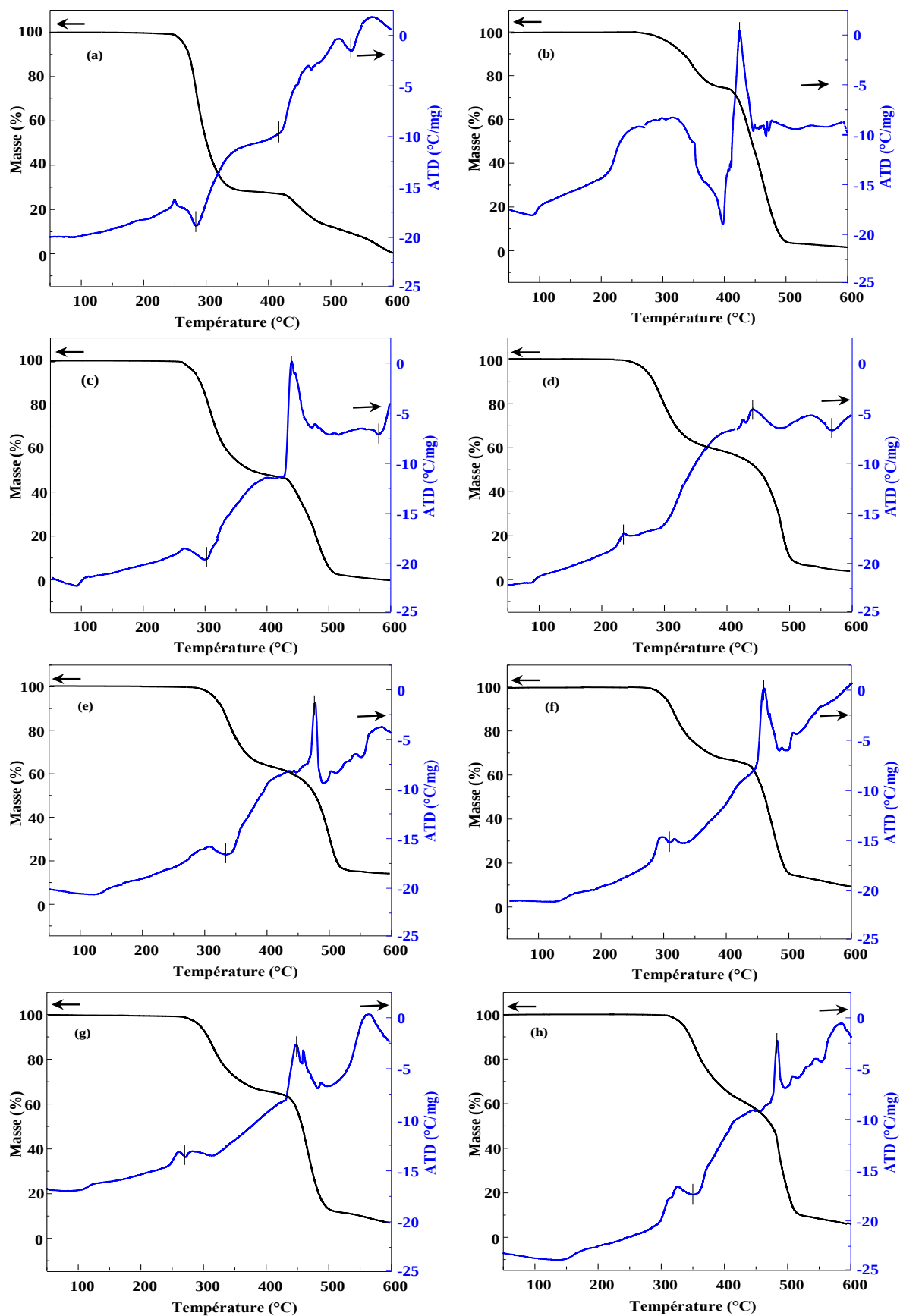


Figure V.20 : Courbes ATG et ATD de (a) PVC, (b) EVA, (c) PVC/EVA, (d) PVC/EVA/EVA-g-OH, (e) PVC/EVA/MGT- Na^+ , (f) PVC/EVA/MGT-APTES, (g) PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT- Na^+ et (h) PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT-APTES

V.7.4 Propriétés mécaniques en traction

L'introduction de nanoparticules de la montmorillonite modifiées conduit à des améliorations de propriétés mécaniques non négligeables et ce sans pertes de résistance à l'impact. Souvent la rigidité d'un échantillon soumis à une traction, pour un taux de charges en nanofeuillets aux environs de 3 % en masse, augmente au minimum d'un facteur deux. Au-delà de ce taux de charge, l'augmentation de la rigidité en fonction de la quantité de nanofeuillets introduite est moins importante pour arriver à être négligeable au-dessus d'un taux de charge de 10 % en masse (Gloaguen, 2006). Ce taux limite s'explique par des contraintes géométriques correspondantes à un passage d'une phase exfoliée à une phase intercalée.

La dispersion et la distribution des nanocharges dans la matrice sont un facteur primordial dans l'évolution des caractéristiques mécaniques. En effet, la dispersion et la distribution dans un volume donné ne pourra se réaliser correctement que pour une quantité limitée de nanofeuillets, ou cette dernière (quantité des nanofeuillets) dépendante de la taille des nanofeuillets. Au-delà de cette quantité limite, la présence d'un feuillet au voisinage d'un autre entraînera automatiquement par manque d'espace une orientation de ce dernier. Ceci se traduit alors par une tendance à limiter l'exfoliation en faveur d'une structure intercalée.

La Figure V.21a montre que l'incorporation de l'EVA dans le PVC résulte en une résistance à la traction supérieure à celle de l'EVA pur et améliore légèrement la déformation à la rupture du PVC. L'influence de la présence de la charge se manifeste aussi à la fois sur la résistance à la rupture et le module des nanocomposites (Figure V.21b). Cette amélioration est due à une rigidité plus élevée de l'argile minérale et des échanges d'interactions entre les agents interfaciaux dans le matériau. Une augmentation modérée du module d'élasticité des nanocomposites peut être attribuée à la formation de plaquettes d'argile. Un accroissement significatif de la contrainte à la rupture et les bonnes propriétés de déformation observées sont dues aux interactions entre l'argile modifiée et les groupes acétate de l'EVA (Peeterbroeck, 2005; Ugel, 2011). Les valeurs élevées du module de Young trouvées indiquent un état d'exfoliation bien abouti.

D'après la Figure V.21c, nous pouvons voir que l'ajout de l'agent compatibilisant influence les propriétés mécaniques des nanocomposites. La diminution de la résistance à la traction et l'augmentation de l'allongement à la rupture sont dues l'effet plastifiant de l'EVA et l'EVA-g-OH.

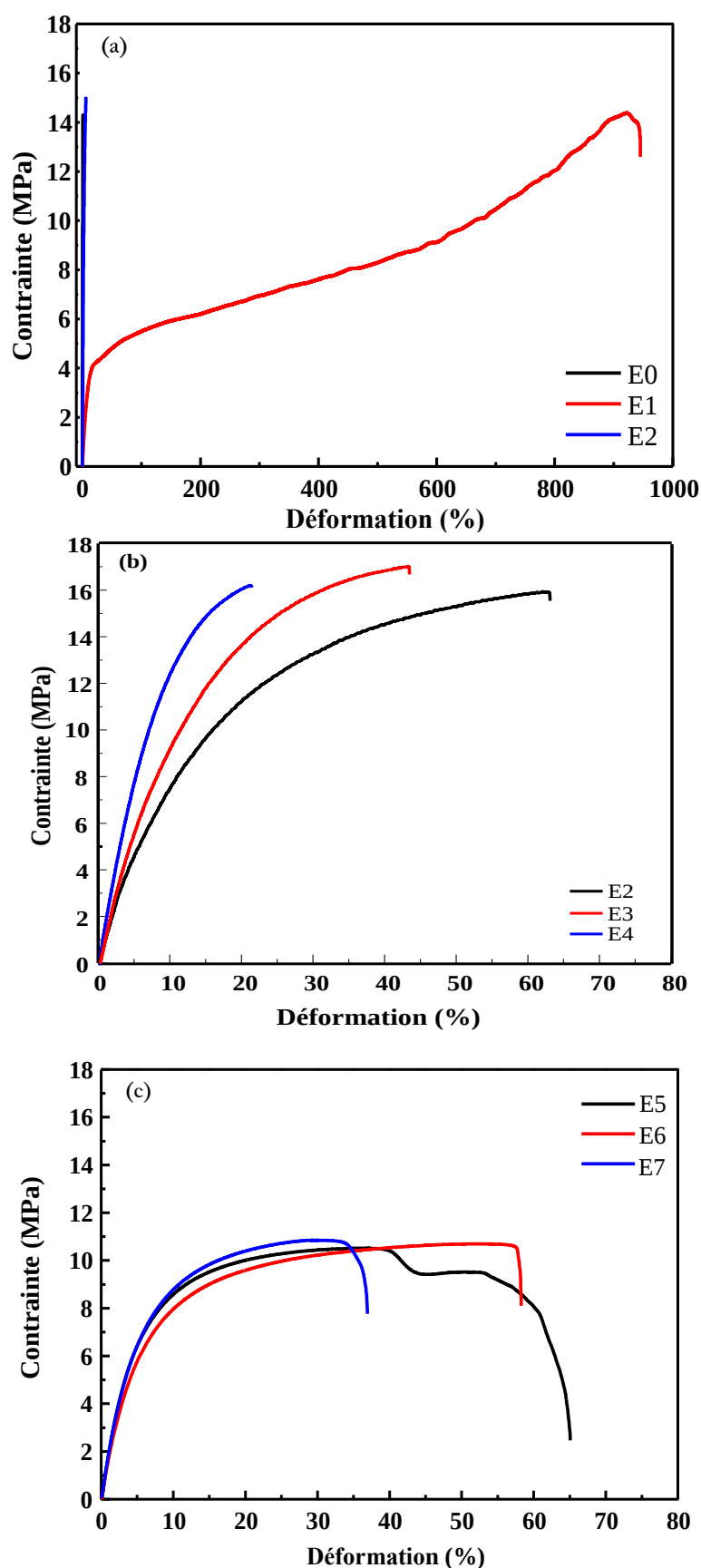


Figure V.21 : Courbes contrainte-déformation du PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/ Na^+ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/ Na^+ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

Pour approcher au mieux l'effet de l'incorporation des particules de taille nanoscopiques sur les propriétés mécaniques globales du mélange renforcé et mettre l'accent sur l'influence de l'organophilisation de la charge argileuse et la présence de l'agent compatibilisant, les propriétés ultimes relatives en traction exprimées par la contrainte et la déformation à la rupture ainsi que le module de Young relatives ont été calculées.

Les propriétés en traction ultimes relatives des différents mélanges et matériaux nanocomposites sont données sur la [Figure VI.22](#). L'augmentation de la contrainte relative est d'autant plus marquée avec le matériau élaboré à partir du mélange non compatibilisé et les particules de la Maghnite modifiée ([Figure VI.22a](#)). La présence d'une interface rigide due à un échange d'interactions au sein du matériau peut intervenir par un mécanisme supplémentaire sur le comportement mécanique du matériau. Les effets de la présence de la nanocharge brute ou modifiée sur les systèmes nanocomposites compatibilisés ont été aussi analysés. L'incorporation de l'agent compatibilisant dans le mélange conduit à une chute importante de la contrainte relative. Cette réduction est expliquée par la présence simultanée de deux phases à caractère élastomérique à savoir l'EVA et de l'EVA-g-OH, jouant le rôle de plastifiants.

L'effet de la présence de la Maghnite et son organophilisation sur la déformation à la rupture a été également analysé par le rapport de la déformation du nanocomposite sur celle de la matrice. La [Figure VI.22b](#) présente l'évolution de la déformation relative pour l'ensemble des matériaux étudiés. Les améliorations les plus importantes de la déformation à la rupture relative sont enregistrées pour le mélange compatibilisé et le matériau nanocomposite à charge non modifiée. Cet accroissement met en évidence l'effet plastifiant conjugué de l'EVA et l'EVA-g-OH comme souligné plus haut dans le cas de la contrainte. Cependant une chute de la déformation à la rupture relative est observée pour le système nanocomposite compatibilisé à charge modifiée. Cette chute dans la déformation à la rupture traduit la manifestation d'une zone de mobilité réduite vers l'interface, liée aux interactions échangées entre la charge et la matrice.

La [Figure V.22c](#) illustre les variations du module relatif pour les différents systèmes étudiés. Comparativement au mélange vierge le module relatif atteint pour le matériau non compatibilisé formulé à partir de la Maghnite brute apparaît plus élevé, cela est certainement lié aux interactions développée entre les hydroxyles superficiels de la nanocharge et le polymère par l'intermédiaire des groupements acétate de l'EVA. L'incorporation simultanée

du compatibilisant et de la nanocharge dans le mélange entraîne une diminution du module relatif. Cette chute est due à l'effet diluant du compatibilisant dans les nanocomposites.

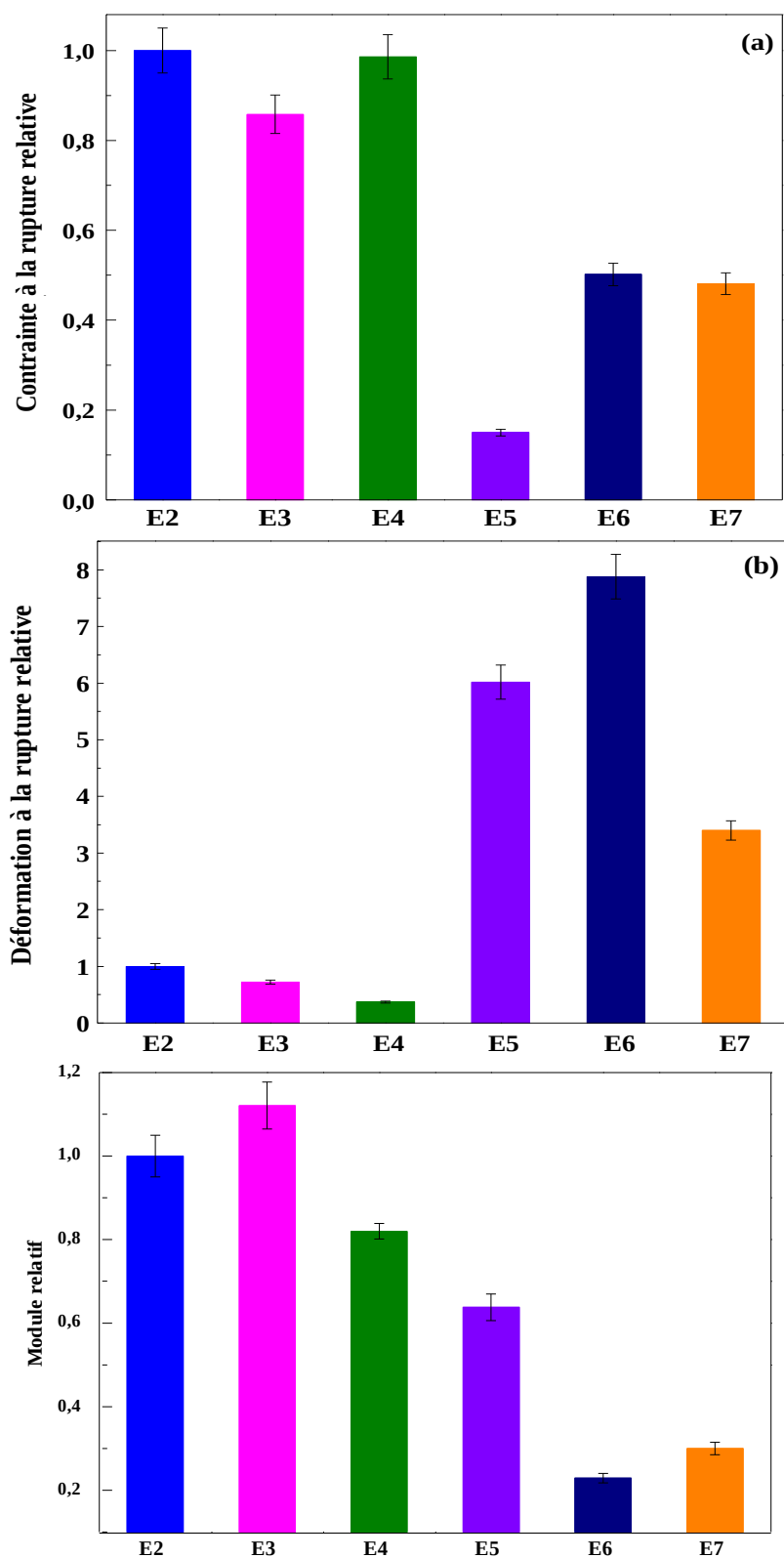


Figure V.22 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/ Na^+ -MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/ Na^+ -MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

V.7.5 La microdureté

La mesure de la microdureté est une technique simple et importante utilisée pour examiner la morphologie et la structure des polymères et permet donc de faire une corrélation avec la microstructure. Les valeurs expérimentales de la microdureté ont été déterminées à l'aide d'un testeur de microdureté Leitz.

Dans les polymères semi-cristallins, l'épaisseur du cristal et le degré de cristallinité influencent la dureté en introduisant une phase de caoutchouc (Adhikari et al, 2003; Santa Cruz, 1992). Dans cette étude, une augmentation remarquable de la dureté a été obtenue en augmentant le degré de cristallinité (Figure V.23), ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Azzurri et al. (Azzurri, 2002).

Les Figures V.23, V.24 et V.25 illustrent la corrélation entre la microdureté, le degré de cristallinité et le module de Young des échantillons étudiés. La Figure V.23 montre que les valeurs de la microdureté des nanocomposites compatibilisés (E5, E6 et E7) sont supérieures à celles des nanocomposites non compatibilisés (E3 et E4). L'augmentation de la microdureté et de la cristallinité montrées sur la Figure V.24 peut être liée à la nature cristalline de l'agent compatibilisant (EVA-g-OH).

Il ressort clairement de la Figure V.24 que la présence de l'agent compatibilisant dans le mélange conduit à une augmentation de la cristallinité et une diminution de la microdureté. D'autre part, l'incorporation des particules argileuses dans le mélange augmente d'avantage la cristallinité, ce qui influence avantageusement la microdureté. La corrélation entre la microdureté et le module de Young dérivé des essais de traction dans cette étude est montrée sur la Figure V.25.

La microdureté du mélange PVC/EVA tend à augmenter avec le module de Young. Dans la plupart des cas, l'augmentation de la microdureté modulée par l'extension de la chaîne des lamelles est parallèle à l'augmentation de la rigidité. Lors de la mesure de H, la déformation plastique des lamelles à des déformations plus importantes dépend principalement de l'épaisseur des cristaux et de la perfection dans le cas du module élastique, la couche amorphe renforcée par les liaisons entre molécules se déformant élastiquement en petites déformations (Balta Calleja, 1985).

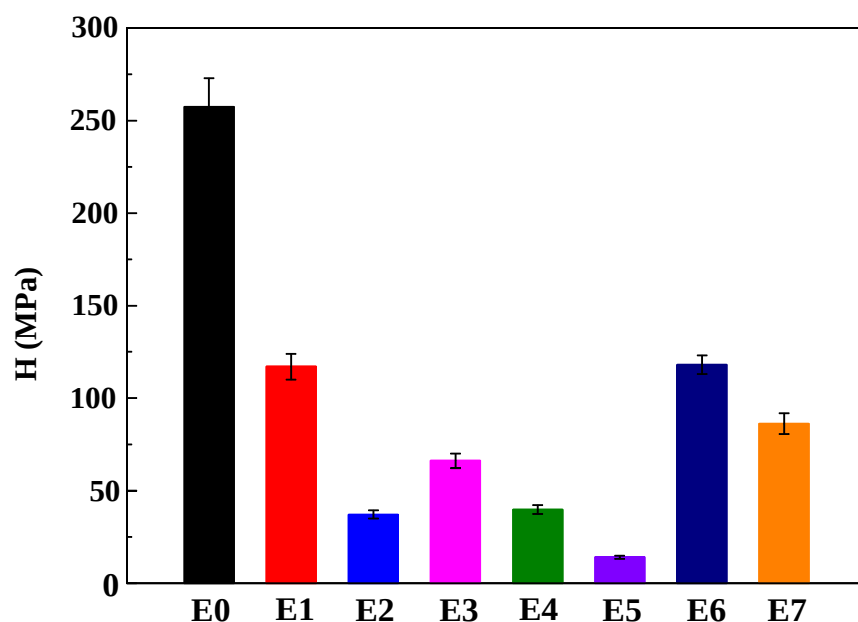


Figure V.23 : Variation de la microdureté H du PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na⁺-MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/ Na⁺-MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

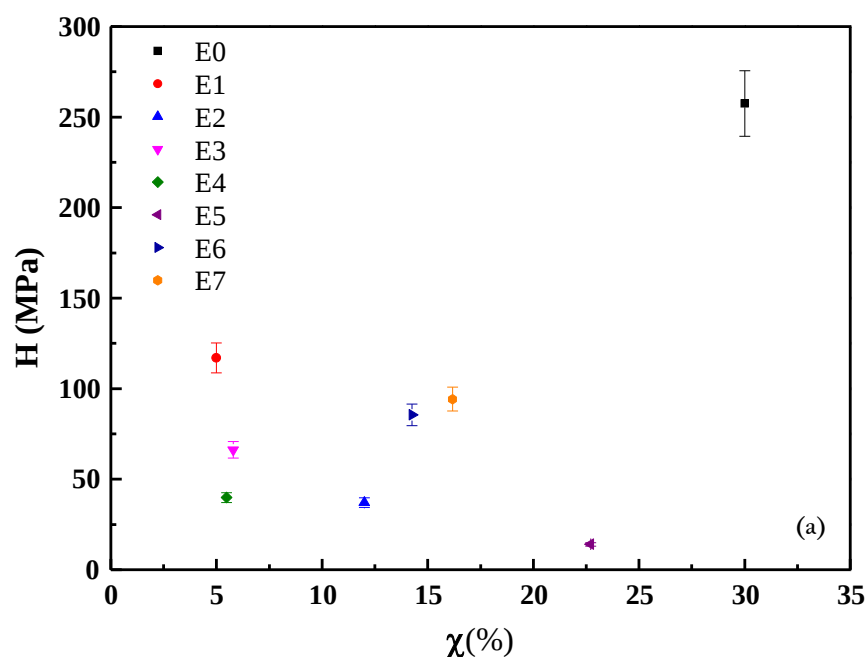


Figure V.24: Variation de la microdureté H en fonction de la cristallinité du PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na⁺-MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na⁺-MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

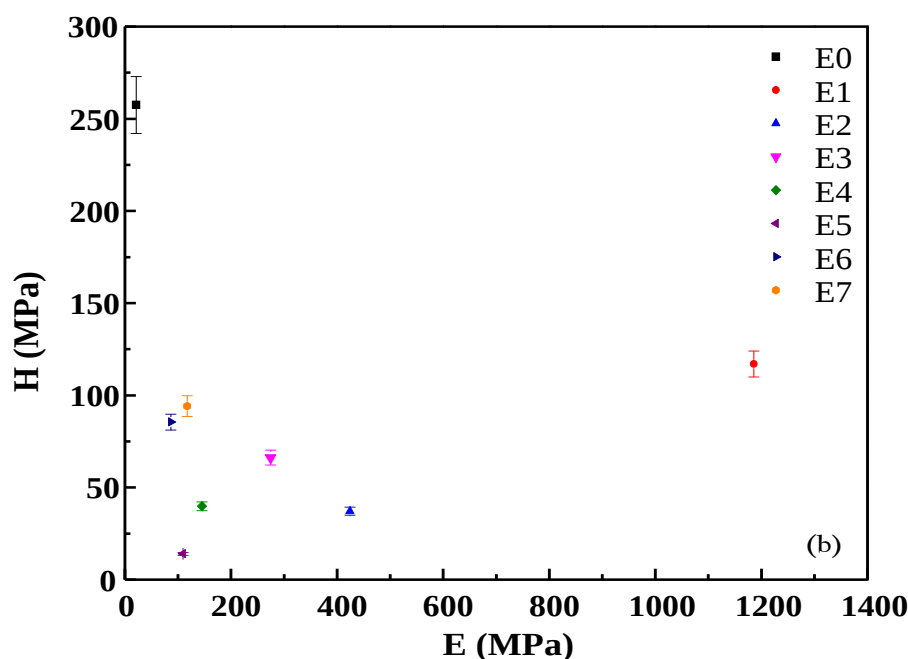


Figure V.25: Variation de la microdureté H en fonction du module du PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/Na⁺-MGT (E3), PVC/EVA/APTES-MGT (E4), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/EVA-g-OH/Na⁺-MGT (E6) et PVC/EVA/EVA-g-OH/APTES-MGT (E7)

V.7.6 Analyse morphologique (MEB)

Les mélanges hétérogènes sont des mélanges de polymères non miscibles; ils se caractérisent par une structure multiphasée. Ces mélanges sont généralement également incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. La notion de compatibilité n'a qu'une signification qualitative : un mélange est dit incompatible, si ses propriétés ne sont pas intéressantes économiquement. En plus d'être mauvaises par rapport à celles des constituants du mélange, les propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent imprévisibles et non reproductibles. Ceci résulte du fait qu'elles dépendent non seulement des propriétés intrinsèques et du taux de chaque composant, mais aussi de la morphologie. La qualité de la dispersion d'une phase dans l'autre dépend elle-même du procédé et des conditions de mise en œuvre. Les mauvaises propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent liées à une morphologie grossière associée à une faible adhésion interfaciale (Meynié, 2003).

Le mélange de deux polymères immiscibles n'est en fait pas toujours sans importance. Dans l'hypothèse où l'un des polymères forme des nodules noyés dans la matrice constituée par l'autre polymère, et que les nodules sont suffisamment solidaires de cette matrice, on obtient

un mélange aux propriétés mécaniques à priori intéressant, certaines pouvant même être meilleures que celles correspondant à chacun des polymères pris séparément.

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), et de nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélange entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases. Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de polymères, sont des structures nodulaires, fibrillaires ou co-continues (Mader, 1992).

Il est important de signaler qu'un certain nombre de paramètres doit être pris en compte lors de l'élaboration des mélanges tels que le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité qui est lui mêmes gouverné par le temps de malaxage ou de résidence dans le mélangeur, de l'intensité du malaxage reliée au gradient de cisaillement, de la composition du mélange et de la température.

Les principaux effets de la modification de l'interface sur la morphologie d'un mélange hétérogène sont la réduction de la taille des particules ainsi que leurs distributions. Cette réduction de la taille des particules est liée aux deux phénomènes : diminution de la tension interfaciale et réduction du phénomène de coalescence. Cependant, des études ont montré que si les interactions au niveau de l'interface sont assez fortes, la taille des particules peut être indépendante de la composition.

La Figure V.26 représente les morphologies du mélange PVC/EVA et celles des nanocomposites. Le micrographe obtenu pour le mélange PVC/EVA (Figure V.26a) montre une morphologie nodulaire, la phase EVA est alors dispersée sous forme de domaines sphériques dans le PVC. Ce résultat est expliqué par l'absence d'interactions moléculaires et qui est une conséquence de la différence dans les valeurs des énergies de surface des deux composants du mélange. Le faciès de rupture du mélange PVC/EVA montre une surface avec des cavités ou des creux plus aux moins nombreux dus au décollement des particules de la phase élastomérique EVA lors de la cryofracture. Les morphologies obtenues pour les différents nanocomposites sont montrés respectivement sur la Figure V.26b-V.26d.

Réduire au maximum les tensions interfaciales entre les deux polymères PVC et EVA rendra d'autant plus facile leur miscibilité. Dans le cadre de cette thèse, il a été envisagé d'améliorer la compatibilité de mélange par l'incorporation d'un compatibilisant appelé EVA-g-OH présentant des affinités à la fois avec le PVC et l'EVA. Le principal rôle de ce composé est d'empêcher la coalescence. La réaction chimique qui se produit entre les chlores du PVC et

l'EVA-g-OH, pendant la phase de mélange dans le malaxeur, apporte l'effet émulsifiant nécessaire à la dispersion correcte des phases dans le mélange. Le compatibilisant permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence. Une modification de la morphologie du mélange est observée avec l'addition de l'EVA-g-OH (Figure V.26b). L'image MEB montre un faciès de rupture plus aux moins homogène avec une rupture plutôt ductile et une nette diminution du nombre de cavités correspondant au décollement des nodules lors de la cryofracture.

L'incorporation de l'argile modifiée dans le mélange (Figure VI.26c) a entraînée une réduction de la taille et du nombre de cavités vides. L'image montre un état de dispersion acceptable de la nanocharge dans le mélange. La plupart des travaux mettent en évidence un certain niveau d'interactions créées entre les nanocharges modifiées et la matrice PVC/EVA, cependant il est toujours intéressant d'introduire un agent compatibilisant pour améliorer l'adhésion et la dispersion des particules dans le polymère (Chuayjuljit, 2008).

La Figure V.26d montre la morphologie obtenue pour le matériau compatibilisé, PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT-APTES. La présence de l'agent compatibilisant conduit à la réduction de la taille et du nombre des nodules résultant d'une bonne adhérence interfaciale et d'une amélioration de la dispersion. D'autre part, nous observons que la Maghnite organophile est recouverte d'une couche de polymère qui indique une meilleure compatibilité du mélange et une bonne dispersion de l'argile (Hajir Bahrami, 2011).

Dans cette étude, l'importance de la modification de l'argile ainsi que la compatibilité par un tiers agent polymérique sur la formation des nanocomposites à matrice PVC/EVA a été bien établie. La modification de l'argile paraît assez suffisante pour créer les conditions favorables à la compatibilisation du système PVC/EVA. Il convient de mentionner que les fonctionnalités portées par les chaînes des deux polymères et les groupements amine ancrés sur la surface organophile de l'argile permettent un échange d'interactions favorables entre les phases en présence. Cependant, cela n'exclut pas le rôle émulsifiant ou surfactant de l'agent compatibilisant notamment dans la réduction de la tension à l'interface entre les phases. Ce phénomène va conduire à une meilleure dispersion des particules d'EVA et à la stabilisation de la morphologie du mélange dans le temps.

La diminution de la taille moyenne des nodules de phase dispersée ne résulte pas uniquement de la diminution de la tension interfaciale entre les phases en présence du compatibilisant. Son effet est superposé à la suppression de la coalescence. Certains auteurs ont trouvés que

l'effet de la suppression de la coalescence est au moins égal a celui lié a la diminution de la tension interfaciale (Mader, 1992).

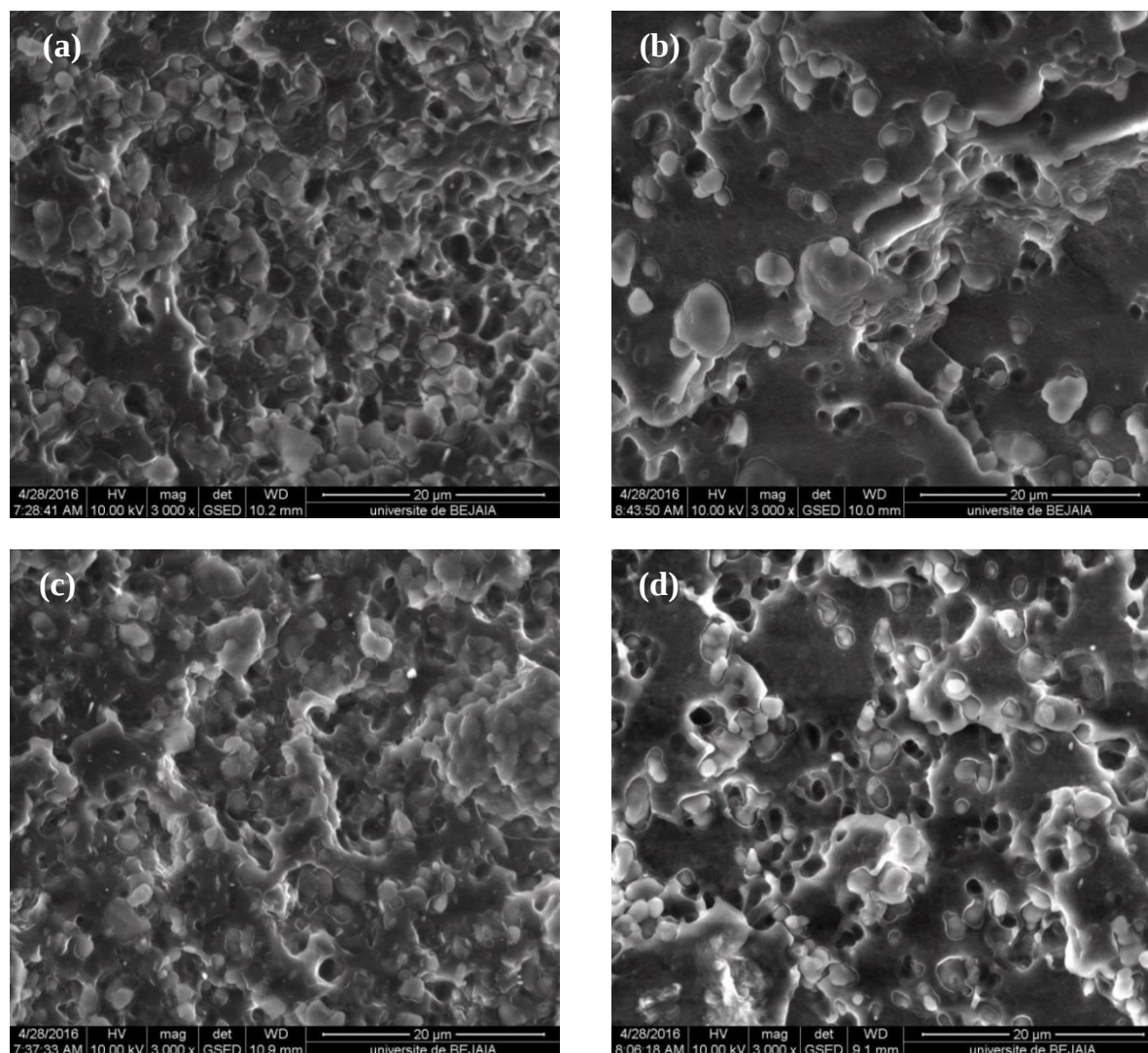


Figure V.26: Images MEB de (a) PVC/EVA, (b) PVC/EVA/EVA-g-OH, (c) PVC/EVA/MGT-APTES et (d) PVC/EVA/EVA-g-OH/MGT-APTES

V.8 CARACTERISATION DES MÉLANGES ET DES NANOCOMPOSITES À BASE DE GO

V.8.1 Analyse rhéologique dynamique

La Figure V.27 décrit le comportement rhéologique des différents matériaux étudiés. Il ressort des résultats obtenus que les courbes couple-temps pour l'ensemble des nanocomposites différent par rapport à celle du mélange vierge PVC/EVA. L'augmentation du couple maximale pour le mélange ternaire PVC/EVA/EVA-g-OH et les nanocomposites en présence ou non de l'agent compatibilisant traduit un accroissement de la viscosité.

Comparativement au système nanocomposite compatibilisé, le couple du système non compatibilisé PVC/EVA/GO est légèrement plus élevé. Cette augmentation du couple est attribuée à la présence d'une forte interaction interfaciale entre les chaînes de polymères et les nanoparticules du GO aboutissant ainsi à un accroissement de la viscosité. Au cours du processus d'intercalation et selon une étude antérieure de la cinétique d'intercalation du polymère (Thomas, 1986), l'augmentation du couple (viscosité) indique que des interactions supplémentaires ont été formées entre les groupes fonctionnels de la charge renforçante et les chaînes du polymère. En revanche la présence du compatibilisant a entraîné une diminution du couple. Cette faible résistance du matériau au cisaillement est une conséquence de la présence simultanée de l'EVA et l'EVA-g-OH. Au caractère ductile de l'EVA s'ajoute celui de l'EVA-g-OH, augmentant ainsi l'action plastifiante de l'EVA sur le mélange.

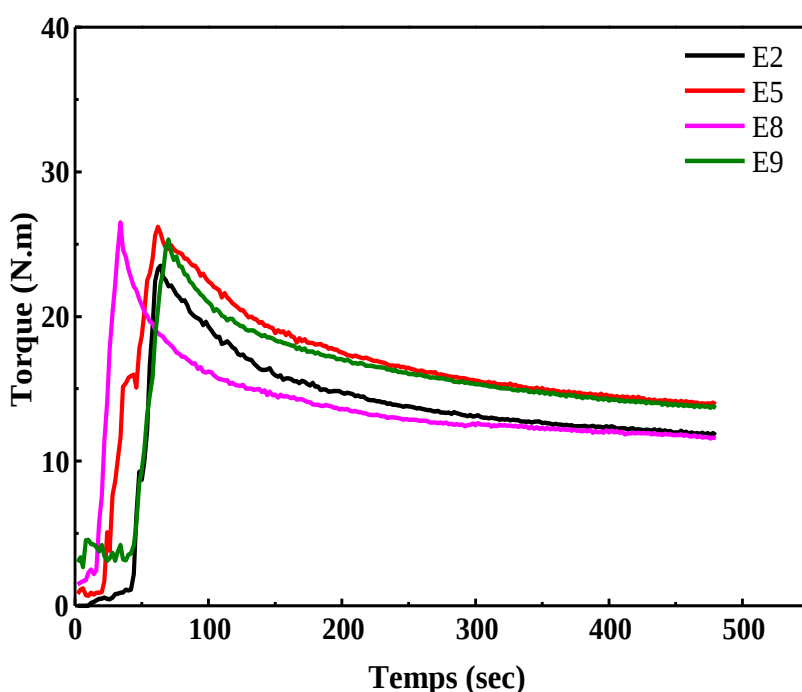


Figure V.27 : Comportement rhéologique de PVC/EVA, PVC/EVA/GO et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO

V.8.2 Diffraction des rayons-X

La Figure V.28 compare les spectres de diffraction des rayons-X, ainsi que les valeurs de la distance interplanaire entre le mélange PVC/EVA de départ et les différents systèmes nanocomposites. Quelles que soient le matériau étudié, les pics représentant la phase cristalline de l'EVA à $2\theta = 21.5$ et 23.6° sont observés. De plus, le pic caractéristique de l'empilement des feuillets de l'oxyde de graphène situé à $2\theta = 10^\circ$ ($d = 8.9 \text{ \AA}$) n'apparaît pas dans les différents spectres DRX des matériaux nanocomposites. Ce qui signifie que les chaînes des deux polymères diffusent efficacement entre les nanofeuillets du GO et que la

structure du nanocomposite est totalement exfoliée. Le GO seul semble avoir un effet significatif sur l'état de dispersion dans la matrice polymère. Cependant, on note une augmentation de l'intensité du pic de diffraction relatif au plan 110 du réseau cristallin de l'EVA dans les deux systèmes nanocomposites. Ce résultat suggère que le GO et le compatibilisant jouent le rôle d'agents de nucléation, favorisant ainsi l'augmentation du taux de cristallinité (Bahmanyar, 2015).

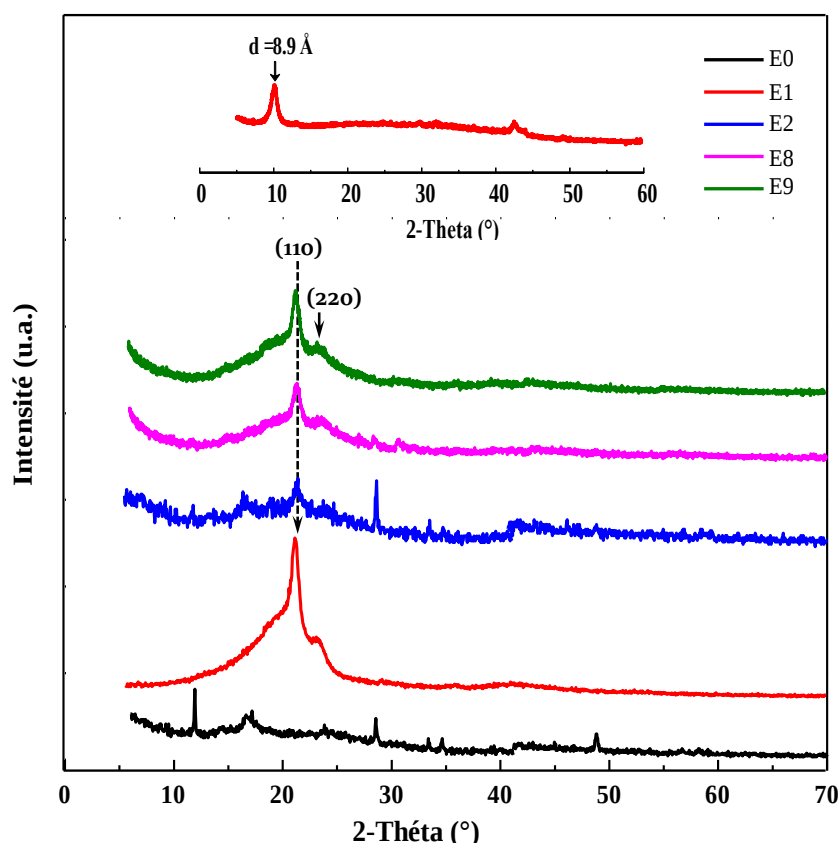


Figure V.28: Spectres DRX de PVC (E0), EVA (E1), PVC/EVA (E2), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)

V.8.3 Analyse thermogravimétrique

Divers facteurs peuvent conduire à l'obtention de hautes performances thermiques de nanocomposites polymère/oxyde de graphène, citons entre autres une dispersion homogène des nanoparticules de GO, une exfoliation complète de l'oxyde de graphène dans la matrice polymère et une forte adhésion des couches de GO avec la matrice. La Figure V.29 montre les courbes ATG du mélange PVC/EVA et des nanocomposites avec et sans agent compatibilisant.

L'analyse thermogravimétrique des nanocomposites a été réalisée pour étudier l'effet de l'oxyde de graphène et de la compatibilisation sur la résistance des nanocomposites à la

dégradation thermique. La courbe ATG du mélange PVC/EVA montre comme déjà discuté dans la section V.7.3 deux étapes distinctes dont la première correspond à la déshydrochloration du PVC et à la réaction de désacétylation de l'EVA, la seconde indique la région de formation des unités polyènes dans les deux polymères (Chuayjuljit, 2008). La première étape de dégradation se situe entre 250 et 440 °C et la seconde se situe entre 440 et 500 °C, respectivement.

L'effet de la présence des nanoparticules de GO et du compatibilisant apparait clairement sur la stabilité thermique des matériaux étudiés. On note que le début de décomposition se déplace de 250 à 270 °C pour l'échantillon PVC/EVA/GO soit une augmentation de 20 °C. Dans le cas du PVC/EVA/EVA-g-OH/GO, la température de décomposition est décalée à 285 °C, soit une augmentation de 35 °C.

L'amélioration de la stabilité thermique des matériaux nanocomposites est due vraisemblablement à l'effet barrière des particules de GO par rapport aux gaz volatils formés lors de la dégradation thermique. Cet effet est développé en présence de l'agent compatibilisant qui peut être attribué à la dispersion et à l'orientation uniforme des feuillets de GO dans la matrice. L'amélioration de la stabilité thermique dans le PVC/EVA/GO et le PVC/EVA/EVA-g-OH/GO est également attribuée à une meilleure adhésion entre le polymère et les particules GO et aux interactions développées conjointement entre le PVC, l'EVA et le GO par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant.

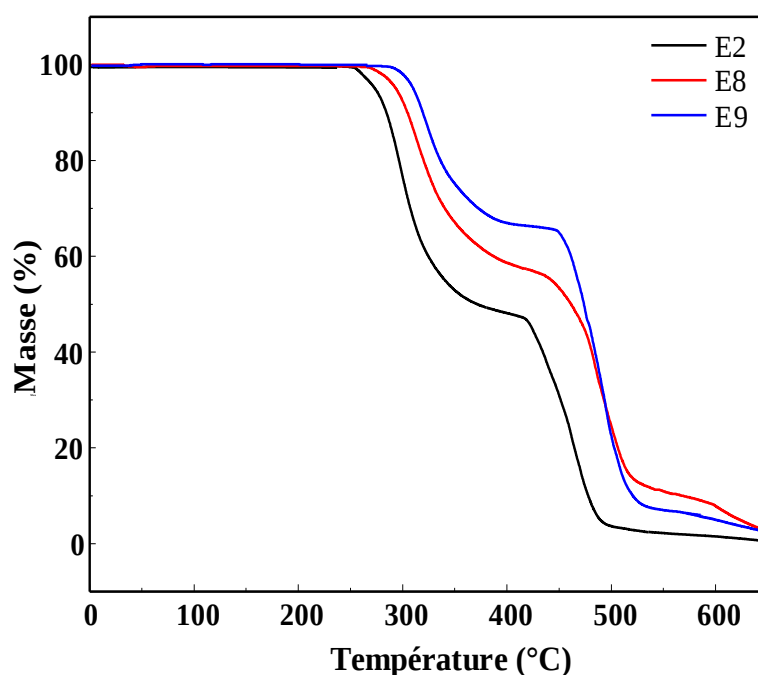


Figure V.29 : Thermogrammes ATG du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)

V.8.4 Propriétés mécaniques en traction

L'association de l'oxyde de graphène à des matrices polymères permet de renforcer, voire d'apporter de nouvelles propriétés à la matrice. Le caractère amphiphile de cette nanocharge favorise son emploi dans des matrices plus aux moins polaires. En effet, la plupart des travaux concernant ce type de polymères utilisent quasi-exclusivement de l'oxyde de graphène (Li, 2014). D'autre part, l'oxyde de graphène fait partie des nanocharges les plus utilisées ces dix dernières années pour le développement de nanocomposites de haute performance.

L'incorporation de l'oxyde de graphène est particulièrement étudiée, en raison des propriétés exceptionnelles de ce matériau et de sa capacité à modifier celles des polymères. Cependant, aucune étude portant sur les matériaux élaborés à partir du mélange PVC/EVA n'a encore été réalisée jusqu'à ce jour. C'est pourquoi nous avons tenté d'étudier la possibilité d'incorporer des nanoparticules de GO au sein du mélange PVC/EVA, et de caractériser l'impact de l'incorporation de cette nanocharge sur les propriétés rhéologiques, spectroscopiques, thermiques, mécaniques et morphologiques des matériaux élaborés.

Il est intéressant de mentionner, qu'outre les propriétés mécaniques de l'oxyde de graphène, il existe deux mécanismes supplémentaires pour les nanoparticules de GO afin de renforcer certaines matrices polymères. Avec la liaison hydrogène, le GO interagit généralement avec les polymères polaires pour donner une température de transition vitreuse plus élevée, ce qui entraîne des renforcements mécaniques apparemment supérieurs en raison de la modification de la viscoélasticité de la matrice polymère.

Pour les polymères semi-cristallins, le GO peut augmenter le degré de cristallinité en tant qu'agent de nucléation et par conséquent rigidifier la matrice polymère en augmentant la cristallinité (Li, 2014). Il a été trouvé que l'amélioration de la résistance à la traction de l'EVA/LLDPE/GO serait due à la bonne dispersion du GO dans la matrice polymère, au facteur de forme élevé de la feuille nanométrique GO et à la bonne interaction entre le GO et la matrice polymère (Song, 2011).

Le comportement présenté dans la Figure V.30 par PVC/EVA/GO résulte de la formation d'un réseau polymère/charge rigide, résultant de l'interaction créée entre la charge et le polymère qui empêche l'allongement des chaînes de polymère. Une augmentation de la résistance à la traction et du module de Young en PVC/EVA/GO indique que la présence de nanoparticules de GO entraîne la restriction de la mobilité des chaînes polymères et indique la rigidité des chaînes polymères.

Comme on le sait habituellement, l'ajout de plastifiants à un PVC rigide entraîne une modification de comportement de ce dernier, cette modification suppose une diminution de la résistance à la traction et une augmentation de l'allongement à la rupture, en fonction de la nature et le taux du plastifiant (Hernandez, 2000). Il est clair que l'incorporation de l'EVA dans le PVC améliore l'allongement à la rupture, une amélioration similaire a été observée avec l'incorporation de l'agent compatibilisant. Cependant, la résistance à la traction et le module de Young ont été diminué respectivement par rapport au mélange vierge.

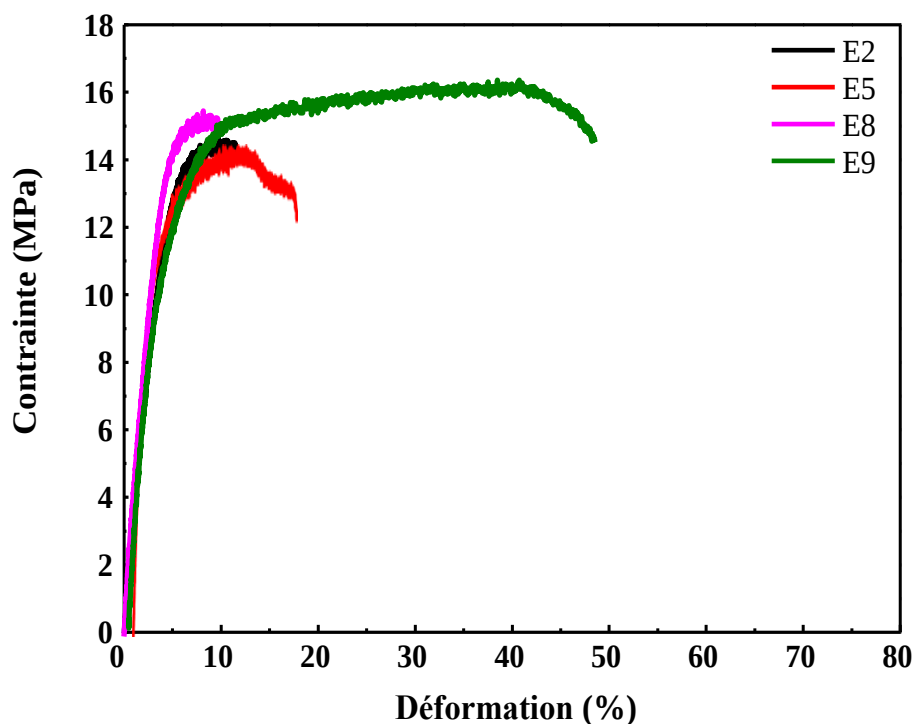


Figure V.30 : Courbes contrainte-déformation de PVC/EVA (E2), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)

L'ajout de l'EVA-g-OH au nanocomposite PVC/EVA a montré une augmentation remarquable de l'allongement à la rupture par rapport aux nanocomposites PVC/EVA non compatibilisés (Figure V.30). L'amélioration de l'allongement à la rupture peut être expliquée par l'influence de la fonctionnalisation de l'EVA sur le mécanisme de déformation dans le mélange ou par le changement de la microstructure du mélange provoqué par la présence d'une troisième phase de l'agent compatibilisant. On peut constater que l'addition d'agent de compatibilité aux nanocomposites augmente l'allongement à la rupture.

Les nanocomposites compatibilisés présentent un allongement à la rupture plus élevé par rapport au mélange PVC/EVA et aux nanocomposites. Il a été indiqué que l'influence d'un élastomère thermoplastique sur les mécanismes de déformation dans un mélange a entraîné

une amélioration de l'allongement à la rupture ou une modification des microstructures de mélange par la présence d'une troisième phase d'agent de compatibilité (Premphet, 2000).

La Figure V.31 illustre les propriétés en traction ultimes relatives des différents mélanges et nanocomposites avec et sans agent compatibilisant. L'effet de la présence de l'oxyde de graphène ainsi que le compatibilisant a été analysé par le rapport des propriétés des nanocomposites sur celle de la matrice.

Une augmentation importante de la contrainte relative a été remarquée lors de l'incorporation des nanoparticules de GO dans le mélange (Figure V.31a). Cette augmentation pourrait être due à une meilleure interaction entre l'EVA et le GO, mais aussi à une meilleure dispersion de la nanocharge dans le mélange PVC/EVA. L'incorporation de l'agent compatibilisant conduit à une légère diminution de la contrainte à la rupture relative. Ce résultat met en relief comme souligné plus haut pour le cas des systèmes nanocomposites à base d'argile au caractère élastomérique de l'agent compatibilisant.

Parallèlement, la déformation à la rupture relative diminue pour l'ensemble des matériaux nanocomposites étudiés (Figure V.31b). En effet, la chute la plus importante est observée pour le système nanocomposite sans agent compatibilisant. Ce qui peut traduire une plus grande difficulté de la mobilité moléculaire notamment dans la région interfaciale. Une telle évolution peut traduire également une bonne adhésion entre le GO et la matrice polymère par le biais de leurs groupements fonctionnels respectifs. En revanche, une légère amélioration de la déformation à la rupture relative est observée pour le système nanocomposite compatibilisé. C'est ce qu'on peut associer à la présence simultanée de deux phases à caractère élastomérique, l'EVA et l'EVA-g-OH.

L'évolution du module relatif montre clairement l'effet renforçant des nanoparticules de GO sur les propriétés du mélange (Figure VI.31c). L'examen comparatif des résultats est révélateur des différences observées précédemment dans le comportement des matériaux. L'accroissement du module relatif avec l'incorporation du GO est lié à une rigidification de la zone interfaciale, certainement due aux échanges d'interactions entre la nanocharge et la matrice polymère. Comparativement, au système nanocomposite sans agent compatibilisant, le module relatif atteint par le nanocomposite compatibilisé apparaît moins élevé, mais il convient de souligner qu'il y a une importante amélioration par rapport à la matrice polymère.

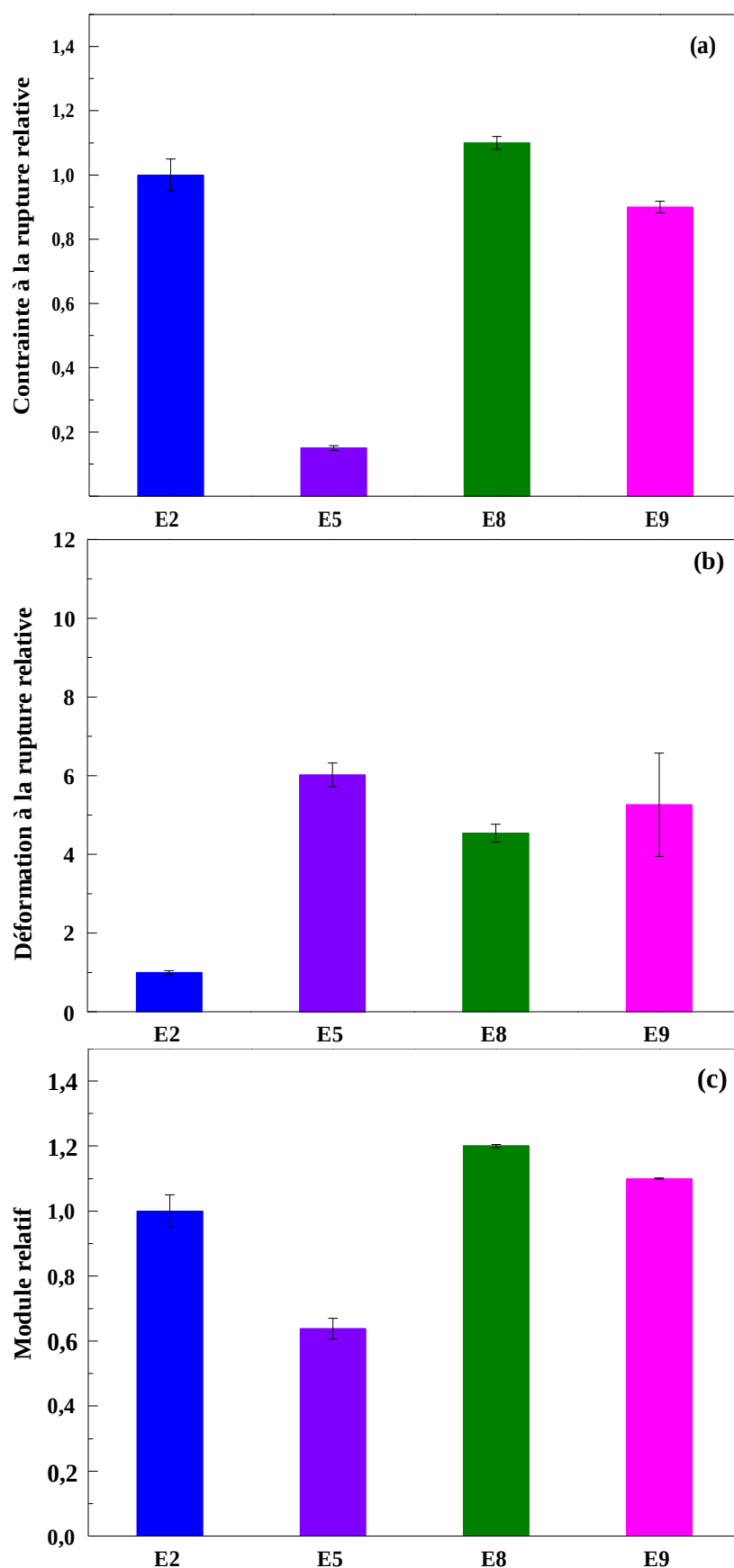


Figure V.31 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)

V.8.5 La microdureté

Rappelons que la micro-résistance est une technique de caractérisation qui peut contribuer à une meilleure compréhension des mélanges polymères. C'est une technique qui permet de faire des corrélations avec la nanostructure des polymères, copolymères et nanocomposites. La dureté d'un polymère cristallin peut être visualisée comme la résistance à la déformation locale provoquée par une force externe (Flores, 2000). Bowman et Bevis ont établi une relation expérimentale entre la microdureté et le module de Young pour les plastiques semi-cristallins moulés par injection (Bowman & Bevis, 1977).

La Figure V.32 montre l'évolution de la microdureté des différents matériaux étudiés avec le module de Young. Il ressort des résultats obtenus que la microdureté des échantillons a tendance à augmenter avec l'augmentation du module, ce qui est en accord avec les résultats trouvés avec d'autres matériaux semi-cristallins et amorphes. La dureté augmente avec l'allongement des lamelles de la chaîne polymère, ce qui augmente plus souvent la rigidité. La microdureté dépend principalement de la déformation plastique des cristaux lamellaires qui se présentent comme des microphases solides non homogènes (Balta Calleja, 1985).

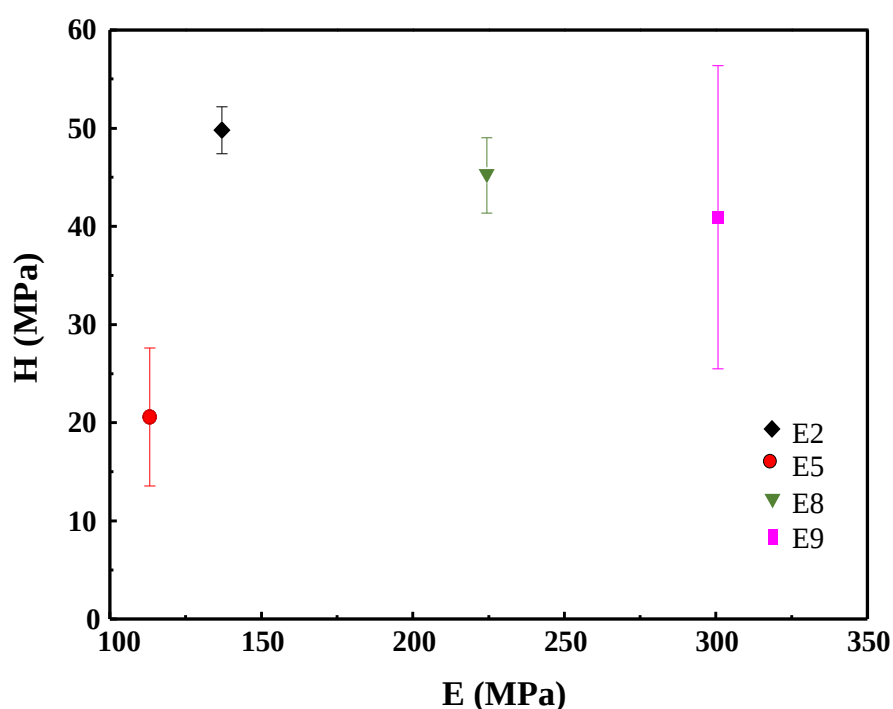


Figure V.32 : Variation de la microdureté H en fonction du module de PVC/EVA (E2), PVC/EVA/EVA-g-OH (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)

V.8.6 Analyse morphologique (MEB)

Le microscope électronique à balayage (SEM) est utilisé pour la caractérisation morphologique du mélange PVC/EVA et des nanocomposites afin de confirmer la nanodispersion de GO et l'effet compatibilisant dans le mélange. La [Figure V.33](#) montre clairement deux phases séparées de PVC et d'EVA sur la surface de la fracture, et aussi une distribution homogène de chaque phase de PVC et EVA, ceci peut être dû à l'incompatibilité du PVC et de l'EVA, où les phases d'EVA ont été dispersées sous forme de nodules dans le PVC.

La morphologie des nanocomposites illustrée dans les images [V.33b](#) et [V.33c](#), montre que l'utilisation d'un compatibilisant a permis une meilleure dispersion du GO dans le mélange. La présence de l'EVA-g-OH dans le mélange réduit la tension interfaciale et conduit à une réduction de la taille de la phase EVA. Cela est dû à la bonne interaction entre le PVC et l'EVA et même à la distribution uniforme de l'agent de compatibilité.

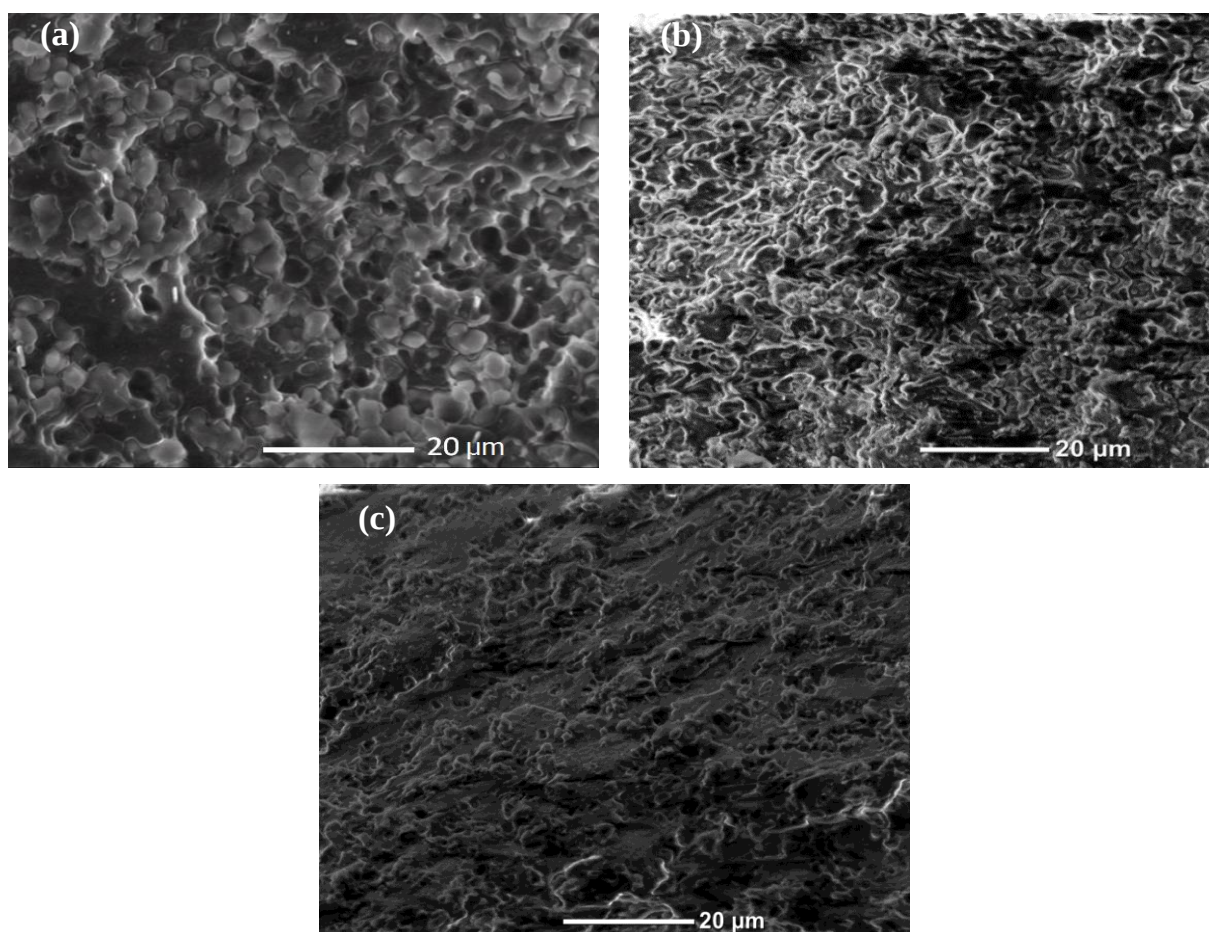


Figure V.33: Images MEB de (a) PVC/EVA, (b) PVC/EVA/GO et (c) PVC/EVA/EVA-g-OH/GO

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adhikari R**, Michler GH, Cagiao ME, Baltá-Calleja FJ. Micromechanical studies of styrene/butadiene block copolymer blends. *J Polym Eng.* 2003; **23(3)**: 0250-8079.
- Alexandre M**, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng.* 2000; **28(1-2)**:1-63.
- Azzurri F**, Flores A, Alfonso GC, Baltá-Calleja FJ. Polymorphism of isotactic poly (1-butene) as revealed by microindentation hardness.1.kinetics of the transformation. *Macromolecules.* 2002; **35(24)**: 9069-9073.
- Badri MAS**, Salleh MM, Md Noor NF, Abd Rahman MY, Umar AA. Green synthesis of few-layered graphene from aqueous processed graphite exfoliation for graphene thin film preparation. *Mat Chem Phys.* 2017; **193**: 212-219.
- Bacon RGR**, Farmer EH. The interaction of maleic anhydride with rubber. *Rubber Chem Technol* 1939; **12(2)**: 200-209. DOI: <https://doi.org/10.5254/1.3546426>.
- Bahmanyar M**, Ramazani SAA, Baniasadia H. Preparation and properties of ethylene vinyl acetate/linear low density polyethylene/graphene oxide nanocomposite films.2015; DOI: [10.1080/03602559.2014.1003231](https://doi.org/10.1080/03602559.2014.1003231).
- Balta Calleja FJ**. Characterization of Polymers in the Solid State Part B: Mechanical Methods. Verlag Berlin Heidelberg: Springer; 1985. Chapter 2; p. 117-148.
- Balta Calleja F J**, Fakirov S. Microhardness of polymers; solid state science series. Cambridge. University Press: Cambridge, England. 2000; 1:3.
- Bellamy LJ**. The infrared spectra of complexes molecules, John Wiley & sons. New York; 1984.
- Beyer G**. Flame retardancy of thermoplastic polyurethane and polyvinyl chloride by organoclay. *J Fire Sci.* 2007; **25(1)**: 65-78.
- Bilal S**, Mohammed-Dabo IA, Dewu BBM, Momoh OR, Funtua II, Oladipo MOA, Arabi AS, Muhammad T. Comparative analysis of the effect of cation exchange capacity (CEC) on raw and treated nigerian bentonitic clay samples. *Int J Sci Eng Res International.* 2016; **3(2)**:177-182
- Bowman J**, Bevis M. The evaluation of the structure and hardness of processed plastics by the Vickers microhardness test. *Colloid Polym Sci.* 1977; **255(10)**: 954-966. DOI: [10.1007/bf01776201](https://doi.org/10.1007/bf01776201)

- Brydon A**, Cameron GG. Chemical modification of unsaturated polymers. Prog Polym Sci. 1975; **4**: 209-249. Disponible sur le site [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(75\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6700(75)90005-2).
- Calvet R**. Propriétés de la montmorillonite : rôle des interactions entre les cations compensateurs et les molécules d'eau. Bull du Groupe franç Argiles. 1971; **23(2)**: 181-190.
- Chaze A**, Challier L. Renforcement des polymères par des nanocharges. Mémoire de master ; Université Nice Sophia Antipolis; 2007.
- Chuayjuljit S**, Thongraar R, Saravari O. Nanocomposites preparation and properties of PVC/EVA/organomodified montmorillonite. J Reinf Plast Compos. 2008; **27(4)**: 431-442.
- David IF**, Shankland K, McCusker LB. Structure determination from powder diffraction data. Oxford University Press, Oxford; 2002.
- Diao JZ**, Zhang J.M., Zhao Q. Mechanical properties and morphology of blends of hyperbranched polymer with polypropylene and poly(vinyl chloride). Iran Polym J. 2006; **15(67)**:91-98.
- Doufnoune R**. Contribution à l'étude du comportement des mélanges polymère/charge et la présence d'agents de couplage. Thèse de doctorat en génie des polymères, Université de Farhet Abbes Sétif (Algérie), 2005.
- Fajnor VS**, Jesenak K. Differential thermal analysis of montmorillonite. J Therm Anal. 1996; **46(2)**: 489-493.
- Farzadfar A**, Nouri Khorasani S. Effect of EVA-g-MAH on mechanical properties of PC/ABS blends. Polym Plast Technol Eng. 2012; **51(14)**: 1424-1426.
- Flores A**, K. Bayer R, Krawietz K, Baltá-Calleja FJ. Elastoplastic properties of starch-based materials as revealed by microindentation measurements. J Macromol Sci Phys. 2000; **B39(5-6)**: 749-759.
- Friedel RA**, Carlson GL. Infrared spectra of ground graphite. J Phys Chem. 1971; **75(8)**: 1149-1151.
- Frost RL**, Mendelovici E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: an infrared spectroscopic study. J Colloid Interface Sci. 2006; **294(1)**: 47-52.
- Frost RL**, Park Y, Ayoko GA. Characterization of organoclays and adsorption of P-nitrophenol: Environmental application. J Colloid Interface Sci. 2011; **360(2)**: 440-456.
- Gaylord NG**, Mehta R. Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride onto molten polyethylene in the presence of polar organic compounds. J Polym Sci. Part A: Polym Chem. 1988; **26 (4)**: 1189-98.

- Gaylord NG**, Mehta M, Mehta R. Degradation and cross-linking of ethylene-propylene copolymer rubber on reaction with maleic anhydride and/or peroxides. *J Appl Polym Sci.* 1987; **33(7)**: 2549-2558.
- Gloaguen JM**, Jean-Marc Lefebvre. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets – Techniques de l'Ingenieur – 2006.
- Goodarzi V**, Jafari SH, Khonakdar HA, Ghalei B, Mortazavi M. Assessment of role of morphology in gas permselectivity of membranes based on polypropylene/ethylene vinyl acetate/clay nanocomposite. *J Membr Sci.* 2013; **445**: 76-87.
- Gunning MA**, Istrate OM, Geever LM, Lyons JG, Blackie P, Chen B, Higginbotham CL. The effect of maleic anhydride grafting efficiency on the flexural properties of polyethylene composites. *Appl poly.* 2012; **124(6)**: 4799-4808
- Hajir Bahrami S**, Mirzaie Z. Polypropylene/Modified Nanoclay Composite-Processing and Dyeability Properties. *World Appl Sci J.* 2011; **13**: 493-501.
- Hao Y**, Zhao X, Dong J, Zhang Q. The Compatibilization Effects of Alkylated-grafted-Graphene Oxide on Polypropylene/Polystyrene Blends. *Int J Polym Sci.* 2017; **2017**:1-11.
- Heinen W**, Rosenmoller CH, Wenzel CB, Groot HJM, Lugtenbutg J, Duin MV. ¹³C N.M.R Study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene and ethane-propene copolymers. *Macromolecules.* 1996; **29**: 1151-1157.
- Hernandez R**, Pena JJ, Irustaa L, Santamaría A. The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC. *Eur Polym J.* 2000; **36(5)**: 1011-1025
- Herrera-Alonso M**, Abdala AA, McAllister JM, Aksay IA, Prud'homme RK. Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir.* 2007; **23(21)**: 10644-10649.
- Hjertberg T**, Lakso JE. Functional group efficiency in adhesion between polyethylene and aluminum. *J Appl Pol Sci.* 1989; **37**: 1287-1297
- Huang GS**, Lin SB, Zhang QH, Li DG, Li YL, Geng ZJ. Effects of EVA-g-MAH on mechanical properties and morphological structure of TPU/PVC blends. *Adv Mater Res.* 2013; **602-604**: 656-659.
- Imren D**, Boztug A, Yilmaz E. Viscometric investigation of compatibilization of the poly(vinyl chloride)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends by terpolymer of maleic anhydride-styrene-vinyl acetate. *J Mol Struct.* 2008; **891(1-3)**: 329-332.

- Jday R.** Caractérisation microstructurale du graphite sphéroïdal formé lors de la solidification et à l'état solide. Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Université de Toulouse (France), 2017.
- Jia ZR**, Gao ZG, Lan D, Cheng YH, Wu GL, Wu HJ. Effects of filler loading and surface modification on electrical and thermal properties of epoxy/montmorillonite composite. Chin Phys B. 2018; **27(11)**: 117806.
- Kim SJ**, Kim DK, Cho WJ, Ha CS. Morphology and properties of PBT/nylon 6/EVA-g-MAH ternary blends prepared by reactive extrusion. Polym Eng Sci. 2003; **43(6)**: 1298-1311.
- Kıranşana M**, Soltani RDC, Hassani A, Karaca S, Khataee A. Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. J Taiwan Inst Chem Eng. 2014; **45(5)**: 2565-2577
- Lepluart L**, Duchet J, Sautereau H, Gérard JF. Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. J Adhes. 2002; **78(7)**: 645-662.
- Lerf A**, Klinowski J, He H, Forster M. Structure of graphite oxide revisited II. J Phys Chem. 1998; **102(23)**: 4477-4482
- Lizymol PP**, Thomas S. Thermal, flame and mechanical behaviour of ternary blends of poly(vinyl chloride), poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(styrene-co-acrylonitrile). Thermochimica Acta.1994; **233(2)**: 283-295
- Li X**, McKenna GB, Miquelard-Garnier G, Guinault A, Sollogoub C, Regnier G, Rozanski A. Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites. Polymer. 2014; **55(1)**: 248-257.
- Mader F.** Plastics waste management in Europe, die macromoléculaire chemie. Macromol Symp.1992; **57**:15-31
- Marcilla A**, Beltrán M. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinylchloride) pyrolysis. Polym Degrad Stabil. 1995; **48(2)**: 117-124.
- Meynié L.** Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. Thèse de doctorat en matériaux polymères et composites, Ecole doctorale matériaux de Lyon (France), 2003. Disponible sur le site <https:// Evolution-et-contrôle-de-la-morphologie-d-un-melange-thermoplastique-thermodurcissable-polymerise-sous-cisaillement.html>

- Miranda R**, Yang J, Roy CH, Vasile C. Vacuum pyrolysis of PVC-I. Kinetic study. *Polym Degrad Stabil.* 1999; **64(1)**: 127-144.
- Mousa A**. Studies on rheological behaviour of thermoplastic elastomer derived from PVC and NBR using Torque rheometry. *Iran Polym J.* 2004; **13(6)**: 455-461.
- Munteanu D**, Turcu SJ. Evaluation of kinetic parameters of the thermal decomposition of polyethylene-vinyl acetate graft copolymers. *Thermal Anal.* 1981; **20(2)**: 281.
- Olabisi O**, Robeson LM, Shaw MT. Polymer-polymer miscibility. Shaw, Academic press. New York, 1979. Disponible sur le site <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1980.130180815>
- Pagacz J**, Pielichowski K. Preparation and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposites-a review. *J Vinyl Addit Techn.* 2009; **15(2)**: 61-76.
- Peeterbroeck S**, Alexandre M, Jerome R, Dubois Ph. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. *Polym Degrad Stab.* 2005; **90(2)**: 288-294.
- Peprnicek T**, Duchet J, Kovarova L, Malac J. Poly (vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior. *Polym Degrad Stabil.* 2006; **91(8)**: 1855-1860.
- Premphet K**, Horanont P. Phase structure of ternary polypropylene/ elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity. *Polymer.* 2000; **41(26)**: 9283-9290.
- Rajan A**, Upadhyaya P, Chand N, Kumar V. Effect of nanoclay on the mechanical behavior of compatibilized ethylene vinyl acetate copolymer/ high density polyethylene blends. *J Mech Ind Eng.* 2013; **3(2)**: 2231-6477.
- Saeedi M**, Ghasemi I, Karrabi M. Thermal degradation of poly (vinyl chloride): Effect of nanoclay and low density polyethylene content. *Iran Polym J.* 2011; **20**: 423-432.
- Santa Cruz C**, Balta Calleja FJ. Mechanical properties and structure of glassy and semicrystalline random copolymers of poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene naphthalene-2,6dicarboxilate). *J Mater Sci.* 1992; **27**: 2161-2164.
- Sclavons M**, Franquinet P, Carlier V, Verfaillie G, Fallais I, Legras R, Laurent M, Thyron FC. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations and FTIR spectroscopy. *Polymer.* 2000; **41**: 1989-1999.
- Soares BG**, Colombaretti RSC. Melt functionalization of EVA copolymers with maleic anhydride. *J Appl Polym Sci.* 1999; **72(14)**: 1799-1806.

- Song P**, Cao Z, Cai Y, Zhao L, Fang Z, Fu S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer*. 2011; **52(18)**: 4001-4010.
- Suh IS**, Ryu SH, Bae JH, Chang, YW. Effects of compatibilizer on the layered silicate/ethylene vinyl acetate nanocomposite. *J Appl Pol Sci*. 2004; **94(3)**: 1057-1061.
- Tcherbi-Narteh A**, Hosur M, Jeelani S. Effects of different montmorillonite nanoclay loading on cure behavior and properties of diglycidyl ether of bisphenol an epoxy. *J Nanomater*. 2016; **2016(2)**: 1-12.
- Thomas S**. Kuriakose B, Gupta BR, De SK. Short communication studies on the rheological behaviour of plasticized PVC thermoplastic copolyester elastomer blends *Plast. Rubb. Comp Proc Appl*. 1986; **6**: 85-90
- Tong X**, Wang H, Wang G, Wan L, Ren Z, Bai J, Bai J. Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries. *J Solid State Chem*. 2011; **184(5)**: 982-989.
- Tripathi SN**, Rao GSS, Mathurb AB, Jasra R. Polyolefin/graphene nanocomposites: A review. *RSC Adv*. 2017; **38(7)**: 23615-23632.
- Xie W**. Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites. *Chem Mater*. 2002; **14(11)**: 4837
- Yoshiaki F**. X-Ray Diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions. *Clays Clay Miner*. 1984; **32(4)**: 320-326.
- Yamada H**, Nakazawa H, Yoshioka K, Fujita T. Smectites in the montmorillonite-beidellite series. *Clay Miner*. 1991; **26(3)**: 359-369.
- Ugel E**, Giuliano G, Modesti M. poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and compatibilizing agents on morphological thermal and mechanical properties. *Soft Nanosci Lett*. 2011; **1(4)**: 105-119.
- Wang Y**, Li S, Yao W, Chen H, Guo W. influence of EVA-g-MAH compatibilizer on adhesion strength, mechanical properties and thermal behavior of EVA/SBS hot melt adhesive blends. *Mater Res Express*. 2019; **6(5)**: 1-11.
- Wang T**, Liu D, Xiong CH. Synthesis of EVA-g-MAH and its compatibilization effect to PA11/PVC blends. *J Mater Sci*. 2007; **42(10)**: 3398-3407.

Xu WZ. Synthesis of light-selective poly (ethylene-co-vinyl acetate) nanofilms in supercritical carbon dioxide. Thèse de doctorat en science de l'ingénieur, Université de Western Ontario school of graduate and postdoctoral studies, Canada, 2008.

Zhang J, Gupta RK, Wilkie CA. Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites. *Polymer*.2006; **47**:4537-4543.

Zhu J, Morgan AB, Lamelas FJ, et al. Fire Properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chem Mater*. 2001; **13(10)**:3774-3780.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse comporte deux grandes parties, la première s'intéressant aux nanocomposites PVC/EVA/Maghnite, la seconde consacrée aux nanocomposites PVC/EVA/oxyde de graphène. Ces deux volets ont suivi la même ligne directrice à savoir l'étude de la fonctionnalisation de la nanocharge et la compatibilisation du système PVC/EVA sur les différentes propriétés structurales, rhéologiques, thermiques, mécaniques et morphologiques.

Le premier volet de ce travail s'articule à étudier la modification de la l'argile par une intercalation avec un alkylammonium suivi par un greffage au moyen d'un organosilane dans le but de moduler des interactions développées aux interfaces charges/matrices polymères et estimé l'influence de cette modification sur l'état de dispersion au sein du mélange PVC/EVA. L'effet de l'incorporation d'un agent compatibilisant à savoir l'EVA-g-OH afin d'améliorer la compatibilité du mélange a été également étudié. Le deuxième volet de cette thèse a porté sur l'étude et la mise au point de la synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummers et l'effet de son incorporation sur les propriétés du mélange PVC/EVA.

La structure des fonctionnalisations issus des agents modifiants et leurs interactions avec la surface de la Maghnite ont été étudiées par IRTF ; où elle a montré qu'il y a bien eu modification de la charge par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux groupements de l'agent d'intercalation et de l'organosilane. Les résultats de la DRX ont montré que la présence des molécules d'octadécyltriméthylammonium a conduit à un net déplacement du pic de diffraction dans le plan (001) vers les bas angles ainsi qu'un élargissement de l'espace interfoliaire qui est dû à la substitution des cations interfoliaires par les ions octadécyltriméthylammonium. Il a été constaté aussi par DRX que la présence de l'APTES n'a pas engendré une augmentation de la périodicité, ce qui montre que l'APTES a réagi qu'avec les sites de bordures des feuillets ou sur les surfaces externes des feuillets. Les analyses ATG/ATD ont confirmé les résultats obtenus par la spectroscopie IRTF par la présence du phénomène exothermique qui est attribuable à la décomposition des molécules du réseau polysiloxane formé suite à l'oligomérisation de l'aminosilane.

La caractérisation de l'oxyde de graphène par IRTF a démontré l'existence de plusieurs bandes d'absorption dans le spectre IRTF du GO confirmant l'oxydation du graphite par la présence d'une variété de groupes oxygénés sur les surfaces et les bordures de GO. L'analyse DRX de GO a montré une augmentation de la distance interplanare qui est

vraisemblablement attribuée à la formation des groupes oxygénés et à l'intercalation des molécules d'eau au sein de la structure de graphite, ainsi une absence du pic du graphite et de tous les pics secondaires indiquant que les feuillets de graphite sont complètement oxydés. Il a été constaté par l'analyse ATG de l'oxyde de graphène qu'il est instable thermiquement.

L'étude de la structure des nanocomposites avec et sans agent compatibilisant par la spectroscopie DRX a montré une disparition du pic caractéristique de l'argile initiale, ce qui permet de conclure une exfoliation partielle de la nanocharge dans la matrice polymère. Cependant, une nanostructure exfoliée attribuée à la pénétration des chaînes de polymère greffé dans les galeries de l'argile a été prouvée par l'élargissement et le déplacement de pics vers des angles plus bas. La DRX des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène a montré aussi une disparition du pic caractéristique de la nanocharge dans tous les nanocomposites ce qui signifie que la structure du nanocomposite est probablement exfoliée.

L'analyse thermique ATG des nanocomposites a permis également de rendre compte l'influence de la présence de la Maghnite et sa modification ainsi que l'oxyde de graphène sur la stabilité thermique des nanocomposites. Il ressort des résultats obtenus que les modifications chimiques apportées à la Maghnite et à l'oxyde de graphène améliorent la stabilité thermique de l'ensemble des nanocomposites étudiés.

L'investigation du comportement mécanique a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation de particules lamellaires sur les propriétés des mélanges et d'autre part, de mettre en évidence le rôle du traitement sur les propriétés des nanocomposites. La présence du compatibilisant produit une bonne dispersion des constituants et une meilleure adhésion à l'interface du mélange PVC/EVA.

La morphologie des nanocomposites et l'état de dispersion des deux charges dans les nanocomposites ont été analysés par la microscopie MEB. L'étude a montré l'importance de la compatibilisation du mélange ainsi que la modification chimique pour le cas de la Maghnite dans la formation des nanocomposites. Il résulte une distribution homogène des phases du mélange PVC/EVA ainsi qu'un bon état de dispersion des nanocharges dans les différents systèmes nanocomposites.

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

Une des perspectives concerne le choix du l'éthylène vinyle acétate utilisé. L'EVA utilisé est un copolymère qui possède un taux de vinyle acétate de 20 %, laissant poser la question de

savoir si ce paramètre a une influence sur la compatibilisation du mélange PVC/EVA en utilisant un EVA avec divers taux de vinyle acétate.

Comme travaux futurs, il serait intéressant aussi d'utiliser d'autres agents de couplage et de compatibilisation. Le greffage par d'autres groupements polaires pourrait permettre d'assurer une bonne dispersion des nanocharges et une meilleure adhésion interfaciale entre les différents constituants du mélange.

Aussi, il serait intéressant d'orienter les travaux futurs vers une étude approfondie du comportement thermique des nanocomposites en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Une meilleure connaissance des propriétés thermiques des nanocomposites et de leurs mélanges permettraient d'obtenir des matériaux aux propriétés souhaitées.

Pour une caractérisation quantitative et microstructurale des nanocomposites approfondie, il serait intéressant d'utiliser la technique d'analyse d'image par microscopie électronique à transmission (MET) qui reste un outil intéressant pour étudier les nanocomposites, en particulier la répartition des phases au voisinage du renfort.

RESUMÉ

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration de systèmes nanocomposites d'argile lamellaire et d'oxyde de graphène et d'une matrice polymère constituée d'un mélange binaire de polychlorure de vinyle et d'éthylène vinyle acétate (PVC/EVA). L'argile de type montmorillonite (Maghnite) a été intercalée avec le chlorure d'octadécyltriméthylammonium et greffée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Cependant, pour assurer la compatibilité du système, la stratégie employée consiste à introduire un agent compatibilisant à savoir : l'éthylène vinyle acétate greffé hydroxyle (EVA-g-OH). Les différents matériaux nanocomposites ont été réalisés par voie des mélanges maitres à l'état fondu et caractériser à travers plusieurs techniques telles que : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons-X (DRX), les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD), la résistance à la traction, la microdureté et la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'objectif principal est d'une part, d'aboutir à l'exfoliation des particules argileuses et de l'oxyde de graphène dans la matrice polymère et d'autre part de dégager l'effet de la compatibilisation sur les propriétés rhéologiques, structurales, thermiques, mécaniques et morphologiques des matériaux étudiés. L'analyse thermogravimétrique a permis de rendre compte l'influence des nanocharges sur la stabilité thermique des nanocomposites. Il apparait aussi que l'organophilisation de la Maghnite et la présence de l'agent compatibilisant améliorent notablement la stabilité thermique des matériaux étudiés. Les propriétés mécaniques sont aussi grandement affectées par la morphologie obtenue et la nature des nanocharges. L'étude des propriétés morphologiques a montré l'importance du traitement et de la compatibilisation dans la formation des nanocomposites.

MOTS CLÉS : PVC/EVA, Maghnite, Oxyde de graphène, Modification, Compatibilisation, Nanocomposites.

ABSTRACT

This thesis focuses on the elaboration of nanocomposite systems of lamellar clay and graphene oxide and a polymer matrix consisting of a binary mixture of polyvinyl chloride and ethylene vinyl acetate (PVC/EVA). The montmorillonite clay (Maghnite) was intercalated with octadecyltrimethylammonium chloride and grafted with 3-aminopropyltriethoxysilane. However, to ensure compatibility of the system, the strategy employed is to introduce a compatibilizing agent namely: ethylene vinyl acetate grafted hydroxyl (EVA-g-OH). The different nanocomposite materials were prepared by melt-blending and characterized through several techniques such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyzes and thermodifferential (ATG/ATD), tensile strength, microhardness, and scanning electron microscopy (SEM).

The main objective is on the one hand, to lead to the exfoliation of clay particles and graphene oxide in the polymer matrix and on the other hand to release the effect of compatibilization on the rheological and structural, thermal, mechanical and morphological properties of materials studied. Thermogravimetric analysis made it possible to account for the influence of nanofillers on the thermal stability of nanocomposites. It also appears that the organophilization of Maghnite and the presence of the compatibilizing agent significantly improve the thermal stability of the materials studied. The mechanical properties are also greatly affected by the morphology obtained and the nature of the nanofillers. The study of morphological properties has shown the importance of treatment and compatibilization in the formation of nanocomposites.

KEYWORDS: PVC/EVA, Maghnite, Graphene oxide, Modification, Compatibilisation, Nanocomposites.

ملخص

هذه الأطروحة تركز على تطوير أنظمة مركبات النانو المولفة من الطين وأكسيد الجرافين و مصفوفة البولمر التي تتكون من مزيج ثنائي من البولي كلوريد الفينيل و الاثيلين فينيل أسيتات (PVC/EVA).

تم تفريق طين المونتموريليونيت (مغنيت) مع كلوريد أوكتايسيل ثلاثي إيثيل الأمونيوم وتطعيمه ب 3- أمينات بروبيل ترايثوكسيسيلين. ولضمان توافق النظام، تتمثل الإستراتيجية المستخدمة في إدخال عامل توافق وهو: هيدروكسيل الإيثيلين فينيل أسيتات المطعمة (EVA-g-OH). تم إعداد مختلف مواد مركبات النانو عن طريق المزج بالذوبان وتم تحليلها عن طريق التقنيات مثل: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء فورييه (FTIR)، حيود الأشعة السينية (XRD)، تحليلات الجاذبية الحرارية والألياف الضوئية الحرارية (ATG/ATD)، قوة الشد، الصلابة الدقيقة والمسح الإلكتروني المجهر (SEM).

الهدف الرئيسي هو تشيير جزيئات الطين وأكسيد الجرافين في مصفوفة البوليمر من ناحية ومن ناحية أخرى لإطلاق تأثير التوافق على الخواص الريولوجية والهيكلية، الحرارية والميكانيكية والمورفولوجية للمواد المدروسة. تحليل القياس الحراري يسمح بتقديم تقرير عن تأثير النانو شارح على الثبات الحراري لمركبات النانو. كما يبدو أن التخليق العضوي للمغنيت ووجود العامل المتوافق يعلمان على تحسين الاستقرار الحراري للمواد التي تم دراستها. تتأثر الخواص الميكانيكية أيضاً بشكل كبير بالمورفولوجيا التي تم الحصول عليها وطبيعة النانو شارح. دراسة الخصائص المورفولوجية أظهرت أهمية المعالجة وعوامل التوافق في تكوين مركبات النانو.

الكلمات المفتاحية:

PVC/EVA, مغنيت، أكسيد الجرافين، التعديل، التوافق، المركبات النانوية.