

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

en Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Par

M^{elle} : BOUCHAREB BADRA

THÈME

Elaboration et analyse des propriétés physiques de nouveaux

matériaux polymères/nanorenforts

Soutenue le 10/12/2023 devant le Jury :

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
HADDAOUI Nacereddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
HELLATI Abdelhak	Professeur	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimy, B.B.A	Examineur
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de l'université Ferhat ABBAS de Sétif-I sous la direction du Pr. N. HADDAOUI.

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu, de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements, à mon encadreur le Pr. N. HADDAOUI pour ses conseils, ses encouragements et son soutien tout au long de ce travail.

Mes vifs remerciements aux membres du jury Pr. M.T. BENANIBA, Pr. A. HELLATI et Pr. A. REFFAS qui m'ont honoré et accepté de juger ce travail.

Je remercie également les ingénieurs et techniciens du laboratoire de l'unité CALPLAST-ENPC plus précisément à M^{mr} Y. GUIDOUM pour leur contribution.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers l'unité MAPROGAZ pour avoir effectué les essais de traction, et également envers l'unité K-PLAST pour avoir réalisé les analyses par DSC.

Ainsi qu'à O. BELGHARBI, B. BOUCHOUL et A. CHERIFI de l'Unité de Recherche en Fabrication Additives (URFA-CRTI) pour avoir réalisé l'analyse MEB.

Ainsi que la technicienne du laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères M^{lle} I. SARROUB.

Un grand merci à Y. NAWAR, S. KHELLAF, O. BELGHARBI, W. CHELLIL, S. CHAOUI, B. BOUCHOUL, R. KHOUIDHRA, S. BODOUR, S. MERABAT, S. KRIM, N. DJAROU, N. BOULAHBAL et S. MIZARCHI pour leur encouragement et leur aide précieuse.

Merci à tous mes amis et collègues du laboratoire (LPCHP), de la direction du commerce, de l'aéroport 08 mai 1945-Sétif, qui ont contribué au bon déroulement de mon travail.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères aux membres de ma famille pour leur soutien.

Dédicaces

Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher père et frère. Que Dieu ait pitié de leurs âmes.

À ma chère maman,

À mes frères et sœurs,

À toute ma famille,

À tous mes amis.

Liste des abréviations

Å : Angströms

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

Ca/Zn : Calcium/Zinc

°C : Degré celsius

d₀₀₁: distance interréticulaire

DOP : Dioctyle phtalate

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

E : Module d'élasticité (Module d'Young)

E'' : Module de perte

FTIR : Infrarouge a transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

MMT : Montmorillonite

MMT-Br_t : Montmorillonite brute

MMT-Na⁺ : Montmorillonite sodique

MMT-O : Montmorillonite organophile

MPa : Méga pascal

mm : Millimètre

min : Minute

nm : Nanomètre

Pcr : Partie pour cent parties de résine

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

PVC/MMT : Polychlorure de vinyle/Montmorillonite

PVC/MMT : Polychlorure de vinyle/montmorillonite

PVC/MMT-Br_t : Polychlorure de vinyle/montmorillonite brute

PVC/MMT-Na⁺ : Polychlorure de vinyle/montmorillonite sodique

PVC/MMT-O : Polychlorure de vinyle/montmorillonite organophile

R% : Pourcentage de la masse résiduelle

RMS : Moyenne quadratique (root mean square)

T_g: Température de transition vitreuse

T_{1 max} : Température de dégradation maximale dans le premier stade.

T_{2 max} : Température de dégradation maximale dans le deuxième stade.

T_{1%} : Température au début de perte.

T_{5%} : Température à 50 % de perte de poids

tr/min : Tour par minute.

V_{50%}: Vitesse de dégradation maximale dans le premier stade

V_{1 max}: Vitesse de dégradation maximale dans le deuxième stade

UV : Rayonnement ultraviolet

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons-X

δ_r: Contrainte à la rupture.

ε_r: Allongement à la rupture

θ₀₀₁: Angle d'incidence des rayons-X

μm : Micromètre

Liste des figures

Figure I. 1 Matériau composite.....	7
Figure I. 2 Représentation schématique des différents renforts: (a) nanoparticule; (b) nanofibre et (c) feuillet.....	9
Figure I. 3 Structure générale des phyllosilicates.....	15
Figure I. 4 Eléments structuraux : les tétraèdres.....	16
Figure I. 5 Eléments structuraux : les octaèdres.....	16
Figure I. 6 Modèle structural de kaolinite : (a) feuillet tétraédrique, (b) octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, (c) feuillet octaédrique, (d) modèle schématique de la couche de kaolinite	17
Figure I. 7 Représentation schématique de la structure d'une smectite.....	18
Figure I. 8 Représentation schématique de la structure de chlorite.....	19
Figure I. 9 Structure cristallographique de la montmorillonite.....	21
Figure I. 10 Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	22
Figure I. 11 Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension: (a) dispersion, (b) agrégation face-face, c) association bord-face et (d) association bord-bord.....	24
Figure I. 12 Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaire hydratés.....	25
Figure I. 13 Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).....	26
Figure I. 14 Différents types de tensioactif :(a) alkylammonium, (b) alkyltriméthylammonium (c) dialkyldiméthylammonium, (d) alkylbis(2-hydroxyéthyl) méthylammonium et (e) alkylbenzyl diméthylammonium.....	28
Figure I.15 Processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium.....	28
Figure I. 16 Représentation schématique des arrangements des ions alkyls dans une galerie interfoliaire : (a) monocouche, (b) bicouche, (c) pseudotrimoléculaires et (d) paraffiniques.....	30
Figure I. 17 Deux types d'organisations des chaînes alkyles conduisant à la même distance Interfoliaire : (a) conformation trans et (b) conformation gauche.....	30
Figure I. 18 Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.....	32
Figure I. 19 Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant.....	33
Figure I. 20 Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.....	34

Figure I. 21 Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile obtenus par polymérisation in situ.....	35
Figure I. 22 Représentation schématique des différentes structures des nanocomposites : (a) bonne distribution et mauvaise dispersion, (b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion, (c) mauvaise distribution et bonne dispersion et (d) bonne distribution et bonne dispersion	36
Figure I. 23 Principe de la diffraction des rayons X.....	37
Figure I. 24 Corrélation entre les spectres DRX et les morphologies observées par MET.....	38
Figure I. 25 Exemples de images MET : (a) morphologie immiscible, (b) morphologie intercalée/exfoliée et (c) morphologie exfoliée.....	39
Figure I. 26 Image MET des agrégats de montmorillonite sodique (2% en masse) dans une résine phénolique.....	39
Figure I. 27 Image MET d'un nanocomposite intercalé PU/argile modifiée (5% en masse).....	40
Figure I. 28 Image MET de nanocomposite exfolié PA6/argile modifiée (5% en masse).....	40
Figure I. 29 Image MEB de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile : (a) échantillon poli et (b) échantillon cryofracturé.....	41
Figure I. 30 Image MEB d'un nanocomposite PBSA (Polybutylène succinate-co-adipate)/ argile.....	42
Figure I. 31 Image AFM d'un nanocomposite PVC/argile.....	42
Figure I. 32 Modules de conservation (G') et module de perte (G'') en fonction de la fréquence (ω) des nanocomposites à matrice poly(ϵ -caprolactone) chargés en argile à 1, 2, 3, 5 et 10 % (en masse)	43
Figure I. 33 Corrélation entre le comportement rhéologique de nanocomposites polystyrène /argile aux basses fréquences et l'état de dispersion des argiles	44
Figure I. 34 Thermogramme DSC de PS pur, mélange (PS/organosilicate) et (PS/organosilicate) chauffé à 165°C.....	45
Figure I. 35 Stabilité thermique du PS et des nanocomposites à matrice PS (PS: polystyrène; PS-VB16: nanocomposite (PS/argile modifié par chlorure de N,N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-vinylbenzyl)ammonium; PS-P16: nanocomposite (PS/argile) et PS-OH16: nanocomposite (PS/argile modifié par Chlorure de N,N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-hydroxyméthylbenzyl) ammonium.....	46
Figure I. 36 Comportement au feu de nanocomposites à matrice PP.....	47

Figure I. 37 Propriétés mécaniques des nanocomposites (polyamide 6/argile organophile) (a) contrainte à la rupture, (b) module d'élasticité, (c) allongement à la rupture et (d) résistance au choc.....	49
Figure I. 38 Perméabilité relative des nanocomposite (polycaprolactone/argile) à l'eau (a) et (b) Schéma de la tortuosité du chemin de diffusion engendré par les feuillets d'argile.....	50
Figure II. 1 Taux de chaleur dégagée et la quantité de fumées émises pour: PVC plastifié (●), nanocomposites chargés à 5 pcr [de montmorillonite (▲) et de hectorite (■)] modifiés par un tensioactif à base de composés d'ammonium quaternaire	66
Figure II. 2 Diffractogrammes DRX et Thermogrammes DSC des nanocomposites (PVC/MMT-O) avec différentes taux en MMT-O.....	67
Figure II. 3 Image (MET) des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP): (a) 0 pcr de DOP et (b) 30 pcr de DOP.....	68
Figure II. 4 Thermogrammes DSC des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) contenant: (a) 0 pcr de DOP, (b) 10 pcr de DOP, (c) 20 pcr de DOP, (d) 30 pcr de DOP, (e) 40 pcr de DOP et (f) pcr de DOP.....	68
Figure II. 5 Effet de la quantité de DOP sur la contrainte et l'allongement à la rupture et le module de Young des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP)	69
Figure II. 6 Evolution de l'indice de jaunissement en fonction de la teneur en MMT-Na ⁺ et MMT-O.....	70
Figure II. 7 Les propriétés mécaniques des nanocomposites (PVC/MMT-Na ⁺) et (PVC/MMT-O): (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, et (c) résistance au choc en fonction de la teneur en MMT-Na ⁺ et MMT-O (pcr).....	71
Figure II. 8 Les propriétés optiques des nanocomposites (PVC/MMT-Na ⁺) et (PVC/MMT-O): (a) transmission de la lumière et (b) valeurs de trouble en fonction de la teneur en argile	72
Figure II. 9 Thermogrammes ATG du PVC et des nanocomposites (PVC/MMT-Na ⁺) et (PVC/MMT-O) à 5 pcr en nanocharge (MMT-Na ⁺ et MMT-O).....	72
Figure II. 10 Spectre IRTF de: (a) PVC pur, (b) film de PVC, (c) PVC/MMT-Na ⁺ , et (d) PVC/MMT-O.....	73
Figure II. 11 Diffractogrammes des rayons X de (Cloisite Na ⁺) et (Cloisite 30 B).....	74
Figure II. 12 Diffractogrammes DRX des nanocomposites (PVC/Cloisite Na ⁺) et (PVC/Cloisite) à deux temps de rétention (t et 2t)	75
Figure II. 13 Micrographie MET de l'intercalation des nanocomposites : (a) (PVC/Cloisite Na ⁺) et (b) (PVC/Cloisite 30B) à deux temps de rétention (t et 2t)	75
Figure III. 1 Schéma simplifié de plastification du PVC	80

Figure III. 2 Représentation de la montmorillonite naturelle extraite du gisement de Roussel....	83
Figure III. 3 Organigramme décrivant les étapes préliminaires de purification et d'homoionisation sodique de l'argile brute.....	86
Figure III. 4 Organigramme décrivant les étapes d'organophilisation de la montmorillonite par le chlorure d'hexadécylammonium.....	88
Figure III. 5 Structure générale des alkylammonium.....	89
Figure III.6 Élaboration des nanocomposites PVC/MMT à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres.....	91
Figure III. 7 Organigramme descriptif illustrant le processus de fabrication des nanocomposites et les méthodes de caractérisation.....	93
Figure III. 8 Pénétrateur utilisé pour les tests Shore A et D.....	96
Figure III. 9 Réflexion, transmission et absorption d'une onde lumineuse à travers un médium B.....	98
Figure III. 10 Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).....	99
Figure IV. 1 Diffractogrammes RX de : (a) montmorillonite brute (MMT-Brt), (b) montmorillonite sodique (MMT-Na ⁺), et (c) montmorillonite modifiée par des ions chlorure d'hexadécylammonium.....	104
Figure IV. 2 Représentation schématique des feuillets dans la montmorillonite au cours du traitement chimique.....	104
Figure IV. 3 Diffractogramme RX de la poudre PVC.....	105
Figure IV. 4 Diffractogrammes RX de nanocomposites PVC/MMT-Brt avec différentes teneurs en MMT-Brt.....	107
Figure IV. 5 Diffractogrammes RX de nanocomposites PVC/MMT-Na ⁺ avec différentes teneurs en MMT-Na ⁺	107
Figure IV. 6 Diffractogrammes RX de nanocomposites PVC/MMT-O avec différentes teneurs en MMT-O.....	108
Figure IV. 7 Diffractogrammes RX aux grands angles de nanocomposites : (a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na ⁺ et (c) PVC/MMT-O avec différentes teneurs en (MMT-Brt, MMT-Na ⁺ et MMT-O).....	109
Figure IV. 8 Spectres IRTF de : (a) montmorillonite brute, (b) montmorillonite sodique et (c) montmorillonite modifié par l'ion chlorure d'hexadécylammonium.....	111
Figure IV. 9 Spectre IRTF de la poudre de PVC.....	112
Figure IV. 10 Spectre IRTF du film de PVC.....	113

Figure IV. 11 Spectres IRTF de : (a) PVC/MMT-Brt (0pcr), (b) PVC/MMT-Brt (1pcr), (c) PVC/MMT-Brt (3pcr), (d) PVC/MMT-Brt (5pcr), (e) PVC/MMT-Brt (7pcr) et (f) PVC/MMT-Brt (9pcr).....	113
Figure IV. 12 Spectres IRTF de : (a) PVC/MMT-Na ⁺ (0pcr), (b) PVC/MMT-Na ⁺ (1pcr), (c) PVC/MMT-Na ⁺ (3pcr), (d) PVC/MMT-Na ⁺ (5pcr), (e) PVC/MMT-Na ⁺ (7pcr) et (f) PVC/MMT-Na ⁺ (9pcr).....	114
Figure IV. 13 Spectres IRTF de : (a) PVC/MMT-O (0pcr), (b) PVC/MMT-O (1pcr), (c) PVC/MMT-O (3pcr), (d) PVC/MMT-O (5pcr), (e) PVC/MMT-O (7pcr), et (f) PVC/MMT-O (9pcr).....	114
Figure IV. 14 Effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na ⁺ et MMT-O) à différentes teneurs (0, 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) sur : (a) la contrainte à la rupture (δ_r), (b) l'allongement à la rupture (ϵ_r) et (c) le module de Young (E) des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na ⁺ et PVC/MMT-O.....	117
Figure IV. 15 Effet de la modification de la montmorillonite sur les propriétés de traction des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na ⁺ et PVC/MMT-O: (a) contrainte à la rupture (δ_r), (b) allongement à la rupture (ϵ_r) et (c) le module de Young (E).....	119
Figure IV. 16 Effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na ⁺ et MMT-O) à différentes teneurs (0, 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) sur la dureté shore D des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na ⁺ et PVC/MMT-O.....	120
Figure IV. 17 Effet de modification de la montmorillonite sur la dureté shore D des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na ⁺ et PVC/MMT-O.....	121
Figure IV. 18 Changement de couleur des échantillons de nanocomposites (PVC/MMT-Brt) au cours du temps de prélèvements.....	124
Figure IV. 19 Changement de couleur des échantillons de nanocomposites PVC/MMT-Na ⁺ au cours du temps de prélèvements.....	125
Figure IV. 20 Changement de couleur des échantillons de nanocomposites PVC/MMT-O au cours du temps de prélèvements.....	126
Figure IV. 21 Thermogrammes (ATG) de la poudre du PVC.....	127
Figure IV. 22 Thermogrammes (ATG) des différentes montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na ⁺ et MMT-O).....	128
Figure IV. 23 Thermogrammes (ATG) des nanocomposites: (a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na ⁺ et (c) PVC/MMT-O à différentes teneurs (0, 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Brt MMT-Na ⁺ et MMT-O).....	130

Figure IV. 24 Thermogrammes (DTG) des nanocomposites :(a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na ⁺ et (c) PVC/MMT-O à différentes teneurs (0, 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Brt, MMT-Na ⁺ et MMT-O).....	131
Figure IV. 25 Thermogrammes (DSC) du PVC et des nanocomposites PVC/MMT-Brt à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Brt).....	134
Figure IV. 26 Thermogrammes (DSC) du PVC et des nanocomposites PVC/MMT-Na ⁺ à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Na ⁺).....	134
Figure IV. 27 Thermogrammes (DSC) du PVC et des nanocomposites PVC/MMT-O à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-O).....	135
Figure IV.28 Variation de la transmission de la lumière du PVC et des nanocomposites (a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na ⁺ et (c) PVC/MMT-O en fonction de la longueur d'onde.....	138
Figure IV. 29 Effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na ⁺ et MMT-O) avec différentes teneurs sur la transmission de la lumière des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na ⁺ et PVC/MMT-O dans: (a) ultraviolet, (b) visible et (c) infrarouge.....	141
Figure IV. 30 Effet de la modification de la montmorillonite sur la transmission de la lumière des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na ⁺ et PVC/MMT-O) dans : (a) ultraviolet, (b) visible et (c) infrarouge.....	143
Figure IV. 31 Micrographies AFM de : (a) film de PVC (0 pcr de MMT), (b) PVC/MMT-Brt (1pcr), (c) PVC/MMT-Brt (3pcr), (d) PVC/MMT-Brt (5pcr), (e) PVC/MMT-Na ⁺ (1pcr), (f) PVC/MMT-Na ⁺ (3pcr), (g) PVC/MMT-Na ⁺ (5pcr), (h) PVC/MMT-O (1pcr), (i) PVC/MMT-O (3pcr) et (j) PVC/MMT-O (5pcr).....	145
Figure IV. 32 Microscopies MEB de: (a) film de PVC (0 pcr de MMT),(b) PVC/MMT-Brt (1pcr), (c) PVC/MMT-Brt (3pcr), (d) PVC/MMT-Brt (5pcr), (e) PVC/MMT-Na ⁺ (1pcr), (f) PVC/MMT-Na ⁺ (3pcr), (g) PVC/MMT-Na ⁺ (5pcr), (h) PVC/MMT-O (1pcr), (i) PVC/MMT-O (3pcr) et (j) PVC/MMT-O (5pcr).....	149

Liste des Tableaux

<i>Tableau I. 1</i>	<i>Différent types de nanocharges.....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau I. 2</i>	<i>Valeurs de surface spécifique de quelques familles argileuse.....</i>	<i>26</i>
<i>Tableau II. 1</i>	<i>Les propriétés mécaniques (traction et microdureté Vickers)de nanocomposites PVC/montmorillonite organophile.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau III. 1</i>	<i>Caractéristiques essentielles du poly (chlorure de vinyle) (4000 M)</i>	<i>79</i>
<i>Tableau III. 2</i>	<i>Formules générales et utilisations des principaux plastifiants.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau III. 3</i>	<i>Additifs utilisés pour la réalisation des nanocomposites.</i>	<i>82</i>
<i>Tableau III. 4</i>	<i>Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids)....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau III. 5</i>	<i>Les caractéristiques physiques de l'hexadecylamine.....</i>	<i>89</i>
<i>Tableau III. 6</i>	<i>Les différentes formulations réalisées (Les teneurs sont exprimées en pcr)....</i>	<i>92</i>
<i>Tableaux IV.1</i>	<i>Propriétés de traction des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O à différentes teneurs en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O).....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau IV. 2</i>	<i>Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du film de PVC et des différents nanocomposites.</i>	<i>132</i>
<i>Tableau IV. 3</i>	<i>Résultats de l'analyse DSC (température de transition vitreuse) du film de PVC et des différents nanocomposites.....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau IV. 4</i>	<i>Transmission de la lumière du film de PVC et des différents nanocomposites.....</i>	<i>139</i>
<i>Tableau IV. 5</i>	<i>Valeurs de la rugosité de surface (RMS) du PVC et des différents nanocomposites.....</i>	<i>146</i>

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	xi
<i>Sommaire</i>	xii
<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I : Les nanocomposites polymères/renforts nanométriques.....	7
<i>I. 1 Notion de renforcement</i>	7
<i>I. 2 Classification des composites</i>	7
<i>1. 2. 1 Classification suivant la forme des constituants</i>	8
a) <i>Composites à particules</i>	8
- <i>Particules sphériques</i>	8
- <i>Particules non sphériques</i>	8
b) <i>Composites à fibres</i>	8
<i>1. 2. 1 Classification suivant la nature des constituants</i>	9
a) <i>Les composites à matrices organiques (CMO)</i>	9
b) <i>Les composites à matrices métalliques (CMM)</i>	9
c) <i>Les composites à matrices céramiques (CMC)</i>	9
<i>I. 3 Présentation de différents renforts nanométriques</i>	10
<i>I. 3. 1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques (nanoparticules)</i>	10
<i>I. 3. 2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques (nanofibres ou nanotubes)</i>	10
<i>I. 3. 3 Nanoparticules à une dimension nanométrique (feuillet)</i>	10
<i>I. 4 Matériau nanocomposite</i>	11
<i>I. 4. 1 Définition</i>	11
<i>I. 4. 2 Classification des matériaux nanocomposites</i>	11
a) <i>Les nanocomposites à matrices céramique</i>	11
b) <i>Les nanocomposites à matrice métallique</i>	11
c) <i>Les nanocomposites à matrice polymère</i>	12
<i>I. 4. 3 Propriétés attendues des nanocomposites à base des polymères</i>	12
<i>I. 5 Technologie des nanocomposites polymères/argiles</i>	13

<i>I. 5. 1 Les argiles</i>	13
<i>I. 5. 2 Domaines d'études</i>	14
<i>I. 5. 3 Minéralogie et cristallographie des argiles</i>	15
<i>I. 5. 4 Classification des minéraux argileux</i>	16
a) <i>Minéraux à 7Å</i>	17
- <i>La kaolinite</i>	17
b) <i>Minéraux à 10 Å</i>	17
- <i>Les smectites</i>	18
c) <i>Minéraux à 14Å</i>	18
- <i>Les chlorites</i>	19
<i>I. 6 La Montmorillonite (la Bentonite)</i>	19
<i>I. 6. 1 Origine de la bentonite</i>	19
<i>I. 6. 2 Domaines d'application de la bentonite</i>	20
<i>I. 6. 3 Caractères cristallographiques de la montmorillonite</i>	21
<i>I. 6. 4 Microstructure de la montmorillonite</i>	22
a) <i>Le feuillet</i>	23
b) <i>La particule primaire</i>	23
c) <i>L'agrégat</i>	23
<i>I. 6. 5 Propriétés de la montmorillonite</i>	24
a) <i>Capacité d'échange cationique (CEC)</i>	24
b) <i>Capacité de gonflement et surface spécifique</i>	24
c) <i>Colloïdalité</i>	27
<i>I. 6. 6 Méthodes de modification de la montmorillonite</i>	27
a) <i>Echange cationique</i>	27
- <i>Influence du type d'argile</i>	28
- <i>Influence de type de cations compensateur</i>	29
- <i>Influence de l'ion alkylammonium</i>	29
b) <i>Greffage d'organosilanes</i>	30
c) <i>Utilisation d'ionomères</i>	31
d) <i>Utilisation de copolymères à blocs</i>	31
<i>I. 7 Mise en œuvre des nanocomposites (polymères/argiles)</i>	32
<i>I. 7. 1 Procédés d'élaboration des nanocomposites (polymères/argiles)</i>	32
a) <i>Par voie polymérisation in situ</i>	32
b) <i>Par voie solvant</i>	33
c) <i>Mélange à l'état fondu</i>	33

<i>I.7.2 Morphologies des nanocomposites (polymères/argiles)</i>	34
<i>a) Microcomposite conventionne</i>	34
<i>b) Nanocomposite intercalé</i>	35
<i>c) Nanocomposite exfolié</i>	35
<i>I. 8 Méthodes de caractérisation des nanocomposites (polymères/argiles)</i>	35
<i>I. 8. 1 Diffraction des rayons X</i>	37
<i>I. 8. 2 Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	38
<i>I. 8. 3 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	41
<i>I. 8. 4 Microscopie à force atomique (AFM)</i>	42
<i>I. 8. 5 Propriétés rhéologiques</i>	43
<i>I. 8. 6 Propriétés thermiques</i>	44
<i>I. 8. 7 Propriétés mécaniques</i>	47
<i>I. 8. 8 Propriétés barrières</i>	49
<i>I. 9 Applications des matériaux nanocomposites (polymères/argiles)</i>	50
<i>Références bibliographiques</i>	52
<i>Chapitre II : Travaux de recherche sur les nanocomposites à matrice</i>	
<i>Poly(chlorure de vinyle)</i>	65
<i>Références bibliographiques</i>	77
<i>Chapitre III : Méthodologies expérimentales et techniques de</i>	
<i>caractérisations</i>	79
<i>III. 1 Produits chimiques utilisés</i>	79
<i>III. 1. 1 La résine</i>	79
<i>III. 1. 2 Les additifs</i>	79
<i>a) Les plastifiants</i>	80
<i>b) Les stabilisants</i>	81
<i>c) Les lubrifiants</i>	81
<i>d) La charge (La montmorillonite)</i>	82
1. <i>Montmorillonite brute (MMT-Br)</i>	83
2. <i>Montmorillonite sodique (MMT-Na⁺)</i>	84
3. <i>Montmorillonite organophile (MMT-O)</i>	87
<i>III. 1. 3 Autres Produits chimiques</i>	89
<i>a) Tensioactif</i>	89
<i>b) La soude caustique</i>	90
<i>c) L'eau oxygénée</i>	90
<i>d) Ethanol</i>	90

<i>III. 2 Elaboration des nanocomposites (PVC/Montmorillonite)</i>	90
<i>III. 3 Techniques de caractérisations</i>	92
<i>III. 3. 1 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	93
<i>III. 3. 2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>	94
<i>III. 3. 3 Essais mécaniques</i>	95
<i>a) Essai de traction</i>	95
<i>b) Essai de la dureté (Shore D)</i>	95
- <i>Type A</i>	95
- <i>Type B</i>	95
<i>III. 3. 4 Dégradation thermique</i>	96
<i>III. 3. 5 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	97
<i>III. 3. 6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	97
<i>III. 3. 7 Transmission de la lumière</i>	97
<i>III. 3. 8 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)</i>	98
<i>III. 3.9 Analyse par microscopie électronique à balayage (Mini-MEB)</i>	99
<i>Références bibliographiques</i>	100
Chapitre IV : Résultats et discussion	103
<i>IV. 1 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	103
<i>IV. 2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i>	110
<i>IV. 3 Propriétés mécaniques</i>	115
<i>IV. 3. 1 Essai de traction</i>	115
<i>a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs</i>	115
<i>b) Effet de la modification de la montmorillonite</i>	118
<i>IV. 3. 2 Dureté shore D</i>	120
<i>a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs</i>	120
<i>b) Effet de la modification de la montmorillonite</i>	121
<i>IV. 4 Propriétés thermiques</i>	122
<i>IV. 4. 1 Dégradation thermique</i>	122
<i>a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs</i>	122
<i>b) Effet de la modification de la montmorillonite</i>	123
<i>IV. 4. 2 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	126
<i>a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs</i>	128
<i>b) Effet de la modification de la montmorillonite</i>	132
<i>IV. 4. 3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	133

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs	133
b) Effet de la modification de la montmorillonite.....	136
IV. 5 Propriété optique (Transmission de la lumière).....	136
c) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs	139
d) Effet de la modification de la montmorillonite.....	142
IV. 6 Caractérisation morphologique.....	144
IV. 6. 1 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	144
a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs	144
b) Effet de la modification de la montmorillonite.....	146
IV. 6. 2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	146
a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs	146
b) Effet de la modification de la montmorillonite.....	148
Références bibliographiques.....	150
Conclusion Générale.....	157
Perspectives.....	162
Annexes	163

Introduction

générale

Introduction générale

Traditionnellement, les matériaux composites sont élaborés par ajout de charges dites conventionnelles, telles que les fibres de verre, le mica ou le carbonate de calcium, dont l'objectif principal est d'améliorer certaines propriétés spécifiques du matériau de base et/ou de réduire le coût de production [1].

Durant les dernières années, une nouvelle classe de polymères chargés est apparue, connue sous le nom de " nanocomposites ". Cette catégorie de matériaux a la particularité d'améliorer les propriétés de la matrice avec de faibles concentrations en nanocharges, en comparaison avec les polymères classiques [2], telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, les propriétés barrière et la stabilité thermique [3].

Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour obtenir ces nanocomposites : les nanoparticules de silice [4, 5], les nanotubes de carbone [6, 7] et les particules métalliques [8].

L'argile reste la charge la plus couramment utilisée pour obtenir ces matériaux [9]. Ce minéral répandu et bon marché permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques [10], thermiques [11], de barrière [12], ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites (polymère/argile) sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence par rapport aux matériaux d'origine. De faibles taux de charges de l'ordre de 1-5% en masse par rapport à la matrice de base sont suffisants pour atteindre les performances souhaitées.

Le renforcement mécanique dans les nanocomposites est dû à la contribution de deux facteurs [13] :

- La qualité de la dispersion des charges ;
- La nature de l'interaction charge /polymère.

Ces matériaux trouvent des applications dans différents domaines tels que la construction, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, les cosmétiques, etc... [1].

L'argile lamellaire est naturellement hydrophile, ce qui pose un problème de compatibilité avec la matrice organique, qui est hydrophobe. Pour résoudre cette incompatibilité, un traitement de surface de l'argile est nécessaire [15]. La méthode la plus courante pour ce traitement est l'échange cationique, également connu sous le nom

d'organophilisation, qui consiste à utiliser un tensioactif possédant une longue chaîne carbonée, les ions alkylammonium sont les plus utilisés [16-23].

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont [24] :

- ✓ Polymérisation in situ ;
- ✓ Utilisation du solvant ;
- ✓ Intercalation à l'état fondu.

La technique la plus utilisée aujourd'hui est la préparation des nanocomposites à l'état fondu. Elle consiste à mélanger l'argile lamellaire mécaniquement au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. La dispersion des nanoparticules est assurée par les forces de cisaillement qui brisent les agrégats, permettant ainsi une répartition homogène des nanoparticules dans la matrice polymère. Cette méthode résulte en l'élaboration d'un matériau composite avec des propriétés améliorées [25, 26].

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de nanocomposites :

- **Les nanocomposites conventionnels (microcomposites)**, dans lesquels l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile [27].
- **Les nanocomposites intercalés**, dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire [27].
- **Les nanocomposites exfoliés ou délamérés**, Dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice polymère. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère [27].

L'objectif principal de ce travail consiste à élaborer et caractériser des nanocomposites à base de polychlorure de vinyle (PVC) renforcé par des nanocharges de type montmorillonite (modifiée et non modifiée) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres. L'argile utilisée est une bentonite locale extraite du gisement de Roussel à Maghnia, dans le Nord-Ouest de l'Algérie [14]. Pour cela trois échantillons de montmorillonite (MMT) sont utilisés à savoir : la montmorillonite brute (MMT-Brt), la

montmorillonite échangé au sodium (MMT-Na⁺) et la montmorillonite modifiée par des ions chlorure d'hexadécylammonium (MMT-O). L'intérêt s'est porté en particulier sur l'effet de l'incorporation de la montmorillonite (modifiée ou non modifiée) à différentes teneurs (1,3, 5, 7 et 9 pcr), ainsi que sa modification sur les propriétés (mécanique, thermique, optique, structural et morphologique) des différents nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O).

La thèse est répartie en quatre principaux chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les nanocomposites polymères à renforts nanométriques, les différentes méthodes d'élaboration, leurs propriétés, les différentes techniques de caractérisation et leurs domaines d'applications.

Le deuxième chapitre décrit les différents travaux de recherche sur les nanocomposites à matrice PVC et les renforts lamellaires de type montmorillonite.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les matériaux que nous avons utilisés en mettant en évidence leurs caractéristiques. Nous expliquerons également la méthode que nous avons employée pour élaborer les nanocomposites, ainsi que et les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser ces nanocomposites. Cette partie décrira également le protocole d'organophilisation de la montmorillonite.

Les résultats obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le quatrième chapitre.

Enfin, une conclusion générale et présentation des principales perspectives achèvera cette étude.

Références bibliographiques

- [1] T.D. Fornes et D.R. Paul. *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories.*, Polymer, Vol. 44, pp. 4993-5013, 2003.
- [2] M. Jaymand. *Surface modification of montmorillonite with novel modifier and preparation of polystyrene /montmorillonite nanocomposite by in situ radical polymerization.*, Journal of Polymer Research, Vol. 18, pp. 957-963, 2011.
- [3] A. Samakande, P.C. Hartmann, V. Cloete et R.D. Sanderson. *Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene–clay nanocomposites.*, Polymer, Vol. 48, pp. 1490-1499, 2007.
- [4] M.K. Salami, V.A. Haddadi, S.R. Rahimi, F.S. Behboodi, H.M. Roghani et M. Hemmati. *Investigating the effect of pristine and modified silica nanoparticles on the kinetics of methyl methacrylate polymerization.*, Chemical Engineering Journal, Vol. 174, pp. 368-375, 2011.
- [5] M. Avella, S. Cosco, M.L. Lorenzo, E. Di Pace, M.E. Errico et G. Gentile. *iPP based nanocomposites filled with calcium carbonate nanoparticles: structure/properties relationships.*, Macromolecular Symposia, Vol. 234, pp. 156-162, 2006.
- [6] K.H. Saeed et S.Y. Park. *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes/polyacrylonitrile nanofibers.*, Journal of Polymer Research, Vol. 17, pp. 535-540, 2010.
- [7] H.E. Miltner, S. Peeterbroeck, P. Viville, P. Dubois et B.M. Van. *Interfacial interaction in EVA-carbon nanotube and EVA-clay nanocomposites.*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 45, pp. 1291-1302, 2007.
- [8] D.R. Paul et L.M. Robeson. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites.*, Polymer, Vol. 49, pp. 3187-32048, 2008.
- [9] H.M. Roghani, V.A. Haddadi, M. Najafi et M.K. Salami. *Preparation of nanoclay dispersed polystyrene nanofibers via atom transfer radical polymerization and electrospinning.*, Journal of Applied Polymer Science. Vol. 120, pp.1431-1438, 2010.
- [10] Y. Yang, D. Wu, C.H. Li, L. Liu, X. Cheng et H. Zhao. *Poly (L-lactide) comb polymer brushes on the surface of clay layers.*, Polymer Vol. 47, pp. 7374-7381, 2006.
- [11] B.N. Jang, M. Costache et C.A. Wilkie. *The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites.*, Polymer, Vol. 46, pp. 10678-10687, 2005.

- [12] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson et S. Qutubuddin. *Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites: Effect of mineral layer aggregation.*, Journal of Polymer Science Part: B Polymer Physics, Vol. 45, pp. 1733-1753, 2007.
- [13] N. Jouault. *Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation.*, Thèse de doctorat, Université de Bretagne-sud, France, 2009.
- [14] G. Normand, E.P. Disdier et B. Verganes. *Matrix degradation during high speed extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: Influence on filler dispersion.*, International polymer processing, Vol. 31, pp. 508-516, 2016.
- [15] F.Z. Benabid, N. Kharchi, F. Zouai, A.I. Mourad et D. Benachour. *Impact of co-mixing technique and surface modification of ZnO nanoparticles using stearic acid on their dispersion into HDPE to produce HDPE/ZnO nanocomposites.*, Polymers and Polymer Composites, Vol. 27, 389-399, 2019.
- [16] S. Pavlidou et C.D. Papaspyrides. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites.*, Progress in Polymer Science, Vol. 33, pp. 1119-1198, 2008.
- [17] P. C. LeBaron, Z. Wang et T.J. Pinnavaia. *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview.*, Applied Clay Science, Vol. 15, pp. 11-29, 1999.
- [18] S.R. Sinha et M. Okamoto. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.*, Progress in Polymer Science, Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [19] P. Kiliaris et C.D. Papaspyrides. *Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy.*, Progress in Polymer Science, Vol. 35, pp. 902-958, 2010.
- [20] Z. Vuluga, D. Donescu, C. Radovici, S. Șerban, D.M. Vuluga, C. Delaite et M. Teodorescu. *Etude de compatibilité polymère/silicate stratifié dans les nanocomposites à matrice de polystyrène.*, Revue Roumaine de Chimie, Vol. 52, pp. 367-374, 2007.
- [21] A. Gurses, M.E. Korucu et S. Karaca. *Clay-organoclay and organoclay/polymer nanocomposites.*, éd: Nova Science Publishers, New York, États-Unis, 2011.
- [22] C. Bathias. *Matériaux composites.*, 2ème éd: Dunod, Paris, France, 2005.
- [23] T.Y. Tsai. *Polymer-clay nanocomposites.*, éd: John Wiley & Sons Ltd, New York, États-Unis, 2000.
- [24] C. Benbayer. *Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés.*, Thèse de doctorat, Université d'Oran Es-Senia, Algérie, 2014.
- [25] Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi et O. Kamigaito. *Swelling behavior of montmorillonite by poly-6-amide.*, Clay Mineral, Vol. 23, pp. 27-34, 1988.

[26] M. Sepehr, L. Utracki, X. Zheng et C. Wilkie. *Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part II. Rheology and mechanical performance.*, Polymer, Vol. 46, pp. 11569-11581, 2005.

[27] Technique de l'ingénieur. *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets : Structure des nanocomposites.*, <https://www.techniques-ingenieur.fr>, consulté le 23 février 2023.

Chapitre I

Les Nanocomposites

Polymères/Renforts

Nanométriques

I. Les nanocomposites polymères/renforts nanométriques

I. 1 Notion de renforcement

Un composite est un matériau constitué d'au moins deux phases, dont l'une est généralement continue et représente la matrice, tandis que l'autre phase constitue la charge (renfort) dispersée au sein de cette matrice (Figure I. 1). La taille de ces charges déterminera le type de matériau composite : micro, nano.... Le rôle de la seconde phase est d'améliorer la ténacité du matériau (la seconde phase est moins rigide que la matrice), ou d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). D'autre part, la matrice assure la cohésion de la structure et le transfert des efforts de renfort [1-3].

Les premiers développements des matériaux composites ont été liés aux besoins des industries aérospatiales en matériaux à caractéristiques physiques (thermiques, mécaniques,...) bien spécifiques associés à un faible poids. Actuellement, les matériaux composites sont présents dans tous les secteurs industriels [4].

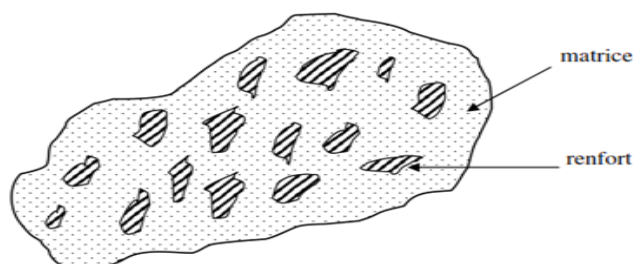


Figure I. 1 Matériau composite [2, 4].

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [2, 5, 6]:

1. La nature et les propriétés des matériaux constituants ;
2. La géométrie et la distribution du renfort ;
3. Les interactions entre les constituants ainsi que la nature de l'interaction entre la matrice et le renfort.

I. 2 Classification des composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qui peuvent être classés suivant différents critères (la forme des constituants ou suivant la nature des constituants), ou selon l'objectif recherché via leurs utilisations [7]. Si l'optimisation des coûts est le principal objectif, on parlera de composites "grande diffusion". En revanche, pour une utilisation dans le but d'optimiser les performances mécaniques ou thermiques, liées à une réduction de poids, on parlera de composite "hautes performances" [8].

1. 2. 1 Classification suivant la forme des constituants

Suivant la forme des constituants, il est possible de classer les matériaux composites en deux grandes classes: les composites à particules et à fibres [2, 4, 9, 10].

a) Composites à particules

Un matériau composite est dit à particules quand son renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimension privilégiée. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les performances [2, 10]. Le choix de l'association matrice/particules dépend des propriétés souhaitées du composite.

Les particules peuvent être classées suivant leur forme géométrique [9, 11, 12] :

➤ Particules sphériques

Leurs intérêts résident dans la forme sphérique qui évite les concentrations de contrainte et par conséquent, diminuent la susceptibilité de la fissuration de la matrice par rapport à des particules non sphériques. Les sphères possèdent généralement un diamètre compris entre 10 et 150 μm . Elles peuvent être en verre, en carbone ou en matière organique [4].

➤ Particules non sphériques

Le mica est le matériau le plus étudié. Il est incorporé sous forme d'écailles de dimensions transversales de 100 à 500 μm , et d'épaisseur de 1 à 20 μm . Il est souvent ajouté à des résines thermoplastiques ou thermodurcissables. Ce type de composite est généralement utilisé dans des applications électriques ou électroniques [4].

b) Composites à fibres

Un composite est dit à fibres quand son renfort est sous forme de fibres, c'est-à-dire qu'il possède une direction privilégiée. Les fibres utilisées se présentent, soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues: fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan [2, 4].

Il existe différents types de fibres :

- Fibres minérales (verre, carbone, carbure de silicium) ;
- Fibres métalliques (bore, aluminium) ;
- Fibres organiques (kevlar, polyamides).

1. 2. 2 Classification suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés :

a) Les composites à matrices organiques (CMO)

Appelés aussi composites à matrice polymère, ils sont sans aucun doute les plus développés en raison de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux procédés de fabrication. [13].

b) Les composites à matrices métalliques (CMM)

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique (encore appelés MMCs pour métal-matrix composites) se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [13].

c) Les composites à matrices céramiques (CMC)

Ils sont utilisés pour des applications à haute température telles que les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution [13].

I. 3 Présentation de différents renforts nanométriques

Un nanocomposite est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre.

On peut classer les nanocomposites de la même manière que les composites, et selon le nombre de leur dimension nanométrique [2]. On trouvera en plus des composites à particules et à fibres, un nouveau type de composite dit à renforts laminaires (Figure I. 2) [2, 10, 14].

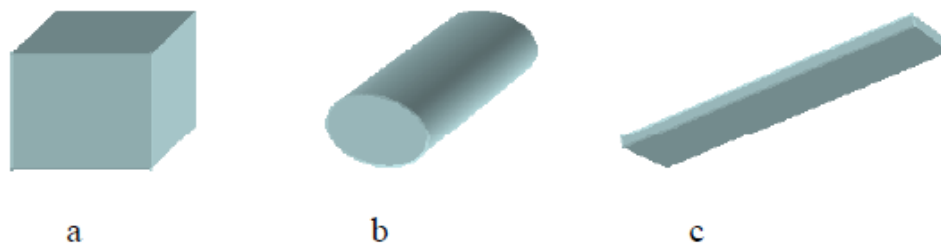


Figure I. 2 Représentation schématique des différents renforts :

(a) nanoparticule; (b) nanofibre et (c) feuillet.

I. 3. 1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques (nanoparticules)

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre (Figure I. 2 a). On trouve dans cette catégorie la silice, le noir de carbone, des particules métalliques d'or, argent, cobalt, fer ou de platine [2, 15].

I. 3. 2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques (nanofibres ou nanotubes)

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre, tandis que la troisième est beaucoup plus grand (Figure I. 2 b). La grandeur caractéristique est le facteur de forme (**W**) [15, 16], défini comme le rapport de la longueur (**L**) sur le diamètre (**Ø**) de la fibre, souvent supérieur à 100. On distingue des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils) [2, 15].

I. 3. 3 Nanoparticules à une dimension nanométrique (feuilletés)

Les feuilletés possèdent deux directions privilégiées. La particule ont une dimension de l'ordre du nanomètre, tandis que les deux autres sont de l'ordre du micromètre (Figure I. 2 c). Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Ces nanofeuilletés sont caractérisés respectivement par des charges positives et négatives en surface [2, 15].

Le tableau I. 1 présente quelque exemple de nanocharges classés en fonction de leur nature (organique, inorganique) et de leur forme géométrique (feuilletés, nanotubes, nanoparticules).

Tableau I. 1 Différent types de nanocharges [2].

<i>Nombre de dimensions nanométriques</i>	<i>Type d'objet</i>	<i>Exemples</i>
<i>1</i>	<i>Nanoplaquettes</i>	<i>Inorganique: silicates naturels et synthétiques [17]. Organique : graphite [15].</i>
<i>2</i>	<i>Nanowhiskers</i>	<i>Inorganique : sépiolite [18]. Organique : cellulose [19], chitine [20].</i>
	<i>Nanotubes</i>	<i>Organique : nanotubes de carbone [21].</i>
<i>3</i>	<i>Nanoparticules</i>	<i>Inorganique : silice, CaCO₃ [22]. Métallique : Pt, Au, Ag [23]. Organique : noir de carbone [24].</i>

I. 4 Matériau nanocomposite

I. 4. 1 Définition

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite un système hétérophase composé d'une phase dont au moins l'une des dimensions est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Cependant, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme 'mésocomposite' soit plus approprié [25].

I. 4. 2 Classification des matériaux nanocomposites

Comme dans le cas des composites conventionnels, les matériaux nanocomposites se classent en trois catégories d'après la nature de leur matrice de base.

a) Les nanocomposites à matrices céramique

Les céramiques résistent bien à l'usure et offrent une bonne stabilité thermique et chimique. Cependant, certaines céramiques possèdent une faible dureté à haute température. Ceci a toujours été un obstacle pour leur utilisation dans des domaines qui nécessitent des fortes sollicitations mécaniques, comme par exemple des équipements industriels (turbines, moteurs, échangeurs thermiques) et de l'aéronautique (tête de fusée). Pour surmonter cette limitation, les céramiques ont fait l'objet de beaucoup d'attentions, visant leur renforcement mécanique par des nanoparticules. Par exemple, l'incorporation de composants dissipant l'énergie, comme les nanoparticules de titane et de carbure de silicium, dans la matrice céramique augmente sa résistance à la rupture [26, 17]. Ces nanocharges, jouant le rôle d'éléments de pontage, préviennent ou diminuent les risques de fissuration, et renforcent ainsi le matériau composite.

b) Les nanocomposites à matrice métallique

Les nanocomposites à matrice métallique permettent de fabriquer des matériaux résistant très bien au cisaillement et à la compression, autorisant des applications à des températures d'utilisation élevées. Ce type de nanocomposites montre un potentiel d'application extraordinaire dans de nombreux domaines, comme les industries aérospatiale et automobile, et dans le développement de matériaux structurels [8, 18].

c) Les nanocomposites à matrice polymère

Les matériaux polymères sont largement utilisés dans l'industrie, en raison de leur légèreté et de leur faible coût de fabrication. Cependant, ces matériaux présentent certains inconvénients : un faible module d'Young, une faible tenue en température et une faible résistance mécanique par rapport aux métaux et aux céramiques. L'idée d'incorporer des nanocharges dans la matrice polymère renforce leurs propriétés mécaniques [27]. Ces nanocharges confèrent aux polymères une bonne résistance à la température élevée, des propriétés ignifuges, diminuent ou augmentent leur conductivité électrique et leur perméabilité aux gaz [8, 27].

I. 4. 3 Propriétés attendues des nanocomposites à base des polymères

Les nanocomposites présentent plusieurs avantages par rapport aux composites conventionnels. Le principal avantage réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés que les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice [27].

L'ajout de microcharges à une matrice polymère améliore certaines propriétés telles que la rigidité et la dureté, mais au détriment d'autres propriétés comme la ductilité et les propriétés thermiques et barrières [27]. Tandis que, l'incorporation des nanocharges dans la matrice polymère garantit la conservation des propriétés initiales de la matrice, à savoir la légèreté et la ductilité [20, 21].

De nombreuses études ont mis en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après l'incorporation des nanocharges. Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçant, conduisant ainsi à des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [8]. A titre d'exemple, les whiskers de cellulose dont le facteur de forme peut atteindre 100 présentent un seuil de percolation à 1% (v/v).

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion des gaz [11]. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant. Par exemple, dans le cas d'un nanocomposite polyamide/argile, l'addition de seulement 2% d'argile a réduit de moitié le coefficient de

perméabilité à la vapeur d'eau. Une évolution similaire de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène a été observée [10].

L'efficacité de renforcement des nanomatériaux à des teneurs allant de 2 à 8% [23], est comparable à l'ajout de 40 à 50% de fibres dans les composites conventionnels, limitant ainsi la dégradation des propriétés que provoque une telle incorporation de charges macroscopiques [24].

À fraction volumique égale, la surface développée par une particule de dimension nanométrique est considérablement plus grande que celle d'un objet micrométrique. A titre d'exemple, la surface spécifique d'une silice pyrogénée varie de 50 et 400 m²/g, tandis que celle d'une particule de silice naturelle se situe autour de 1 à 2 m²/g [27].

I. 5 Technologie des nanocomposites polymères/argiles

Absolument, la nanotechnologie joue un rôle majeur dans la recherche et le développement à travers une multitude de disciplines d'ingénierie. Cela s'étend certainement à la technologie des nanocomposites à base de polymère. La demande croissante de matrices polymères aux propriétés améliorées, en particulier pour leur légèreté et leur multifonctionnalité, a fortement influencé les chercheurs à s'orienter vers les nanomatériaux en tant que renforts. Cet intérêt découle de la capacité de ces nanoparticules à améliorer d'une façon remarquable, même à faibles taux, les propriétés des polymères, en comparaison avec les composites conventionnels. Les propriétés attrayantes des nanomatériaux tels que les argiles, les nanotubes de carbone, les graphènes, les nano-oxydes (par exemple : la silice et l'oxyde de titane) ont permis de créer des nanocomposites multifonctionnels aux propriétés macroscopiques extrêmement intéressantes.

Les excellentes propriétés électriques, thermiques, mécaniques, optiques, d'effet barrière, antibactériennes et anti-rayures de ces nanocomposites ont été rapportées [19, 28-30].

Effectivement, les nanocomposites polymère/argile ont connu un développement significatif depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota (Japon) a réussi à disperser des feuillets d'argile dans des polymères de type polyamide pour améliorer leurs propriétés thermo-mécaniques [8]. Ces premiers travaux ont montré une amélioration globale des propriétés mécaniques, du module d'Young, de la résilience ainsi que de la tenue thermo-mécanique.

I. 5. 1 Les argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "*argilos*" dérivé de "*argos*" qui veut dire blanc, ou du latin "*argila*"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [10].

Le mot "argile" peut être défini par les géologues comme une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres, quelle que soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [2].

Dans la bibliographie, il existe différentes propositions de définitions, par exemple, Eslinger et Peaver [31] définissent les "argiles" comme un minéral qui domine la fraction fine (< 2 microns) des roches et des sols. Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse, on trouve par exemple les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes, ainsi que les argiles bitumeuses [5].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- ❖ Leur abondance dans la nature ;
- ❖ L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent ;
- ❖ La présence de charges électriques sur ces surfaces ;
- ❖ Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [6].

L'argile brute est généralement constituée d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [8].

Les impuretés peuvent être constituées de:

- ❖ Oxydes de silicium: (le quartz et la cristobalite),
- ❖ Minéraux ferri-fères: l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 ,
- ❖ Carbonates: la calcite $CaCO_3$, la dolomite $Ca Mg (CO_3)_2$,
- ❖ Oxydes et hydroxydes d'aluminium: La gibbsite $Al(OH)_3$,
- ❖ Matières organiques

1. 5. 2 Domaines d'études

Selon sa variété, l'argile s'avère être un minéral très utile. Il est utilisé dans la fabrication de tuiles, de briques et de poteries, en jouant sur sa capacité de modelage lorsqu'il est mélangé à de l'eau. De plus, l'argile joue un rôle essentiel dans la production de ciment [32].

L'argile est utilisée également comme catalyseur, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ainsi que comme membrane pour les procédés de filtration dans l'industrie agroalimentaire. De plus, elle est utilisée dans les boues de forage de l'industrie pétrolière [33].

Les argiles apportent aux géologues des informations précieuses sur les conditions environnementales telles que la source, les conditions de formation et la diagenèse. Les ingénieurs pétroliers utilisent les argiles pour déduire les conditions thermiques des gisements, notamment le degré de maturation. Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir des fertilisants efficaces [32].

I. 5. 3 Minéralogie et cristallographie des argiles

Depuis plus d'un demi-siècle, certains scientifiques internationaux tels que Brindley et Brown (1980), Grim (1953), Caillère et Hénin (1982), ainsi que d'autres, ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux [32].

Les minéraux argileux de la famille des phyllosilicates se présentent sous forme de plans parallèles nommés feuillets. On distingue quatre niveaux d'organisation:

- Les plans sont constitués par les atomes (tétraèdres);
- Les couches tétraédriques ou octaédriques sont formées par une combinaison de plans;
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure I. 3) [32, 34].

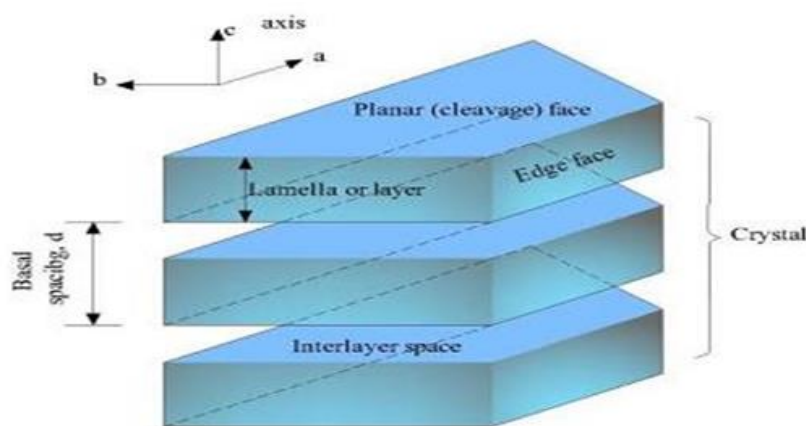


Figure I. 3 Structure générale des phyllosilicates [32].

- ❖ Couches tétraédriques principalement siliceuses, l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par le Si (Figure I. 4) [32, 35, 36].

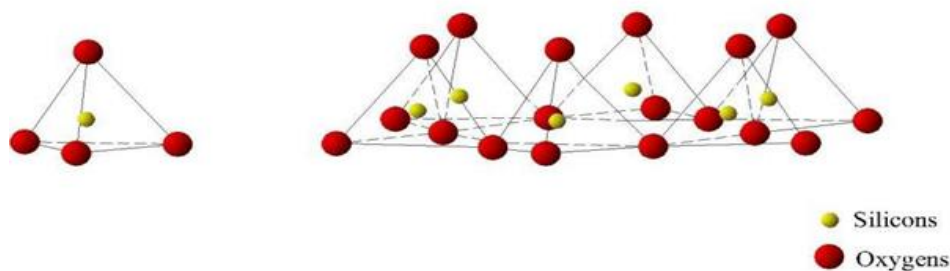


Figure I. 4 *Eléments structuraux: les tétraèdres [32].*

- ❖ Couches octaédriques principalement alumineuses de 4Å, les octaèdres formés par des oxygènes et le centre est occupé par un atome d'Al (Figure I. 5) [32, 36].

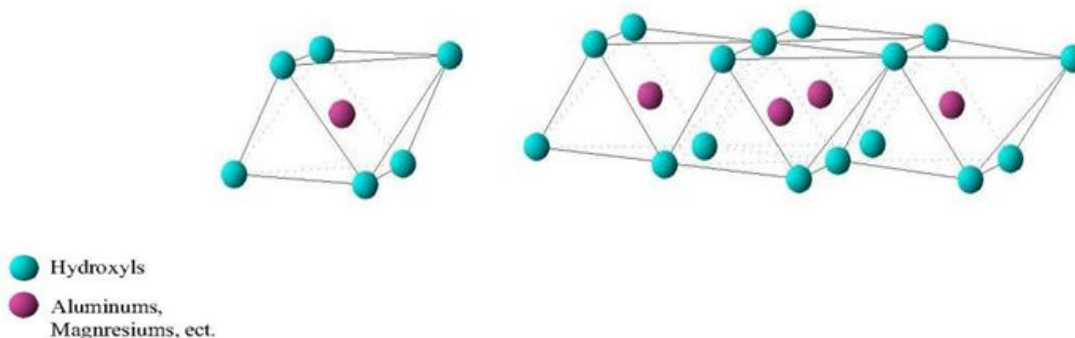


Figure I. 5 *Eléments structuraux: les octaèdres [32, 36].*

- ❖ Une distance caractéristique, appelée "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations et molécules d'eau, il peut exister des substitutions dans les couches tétraédriques (Si^{4+} , Al^{3+}) et dans les couches octaédriques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}), ces substitutions entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [32, 37].

I. 5. 4 Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents de classification des phyllosilicates. La première classification, adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA), s'appuie sur les grandes données structurales [32]. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en considération la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs [17]. On peut identifier trois principales familles [26, 27, 32] :

a) Minéraux à 7Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7Å. L'exemple le plus cité est la kaolinite [38, 39].

➤ La kaolinite

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1 et est souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et/ou de feldspaths (Figure I. 6) [32].

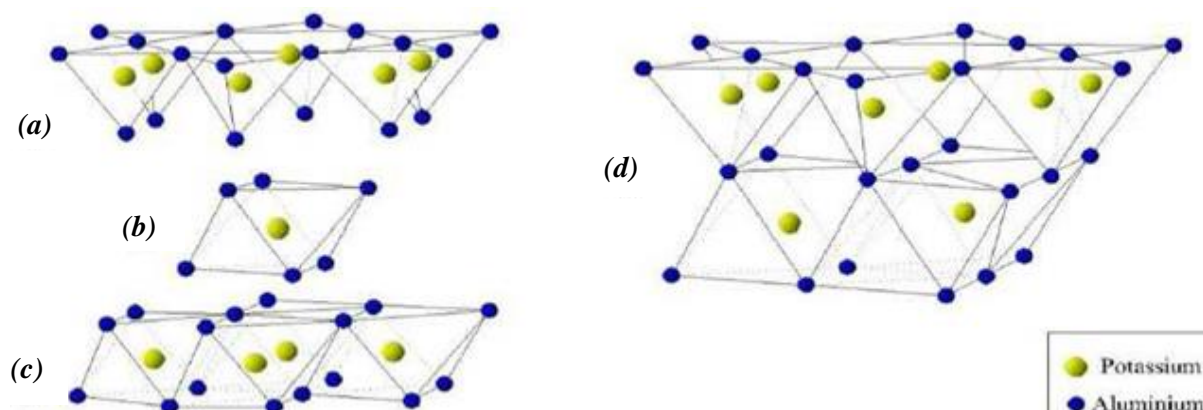


Figure I. 6 Modèle structural de kaolinite : (a) feuillet tétraédrique, (b) octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, (c) feuillet octaédrique, (d) modèle schématique de la couche de kaolinite [32, 40].

Le feuillet élémentaire se compose d'une couche tétraédrique à cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium (AlO_6). La capacité d'échange d'ions est très faible en raison de l'occupation totale des sites octaédriques, ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Cependant, Une substitution entre Si^{4+} et Al^{3+} est possible dans les sites tétraédriques. Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ [40, 41].

b) Minéraux à 10Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10Å. Dans ce groupe d'argile figurent les minéraux de type smectites, talcs et micas [33, 38, 39].

➤ Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (Figure I. 7). Parmi les minéraux les plus importants de cette famille, on trouve la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [22]. Les smectites possèdent une charge négative en surface, qui est neutralisée par des cations dits compensateurs. Cette charge de surface provient principalement de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure (la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+} est la plus courante). Ces charges entre les feuillets contribuent à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [32, 42].

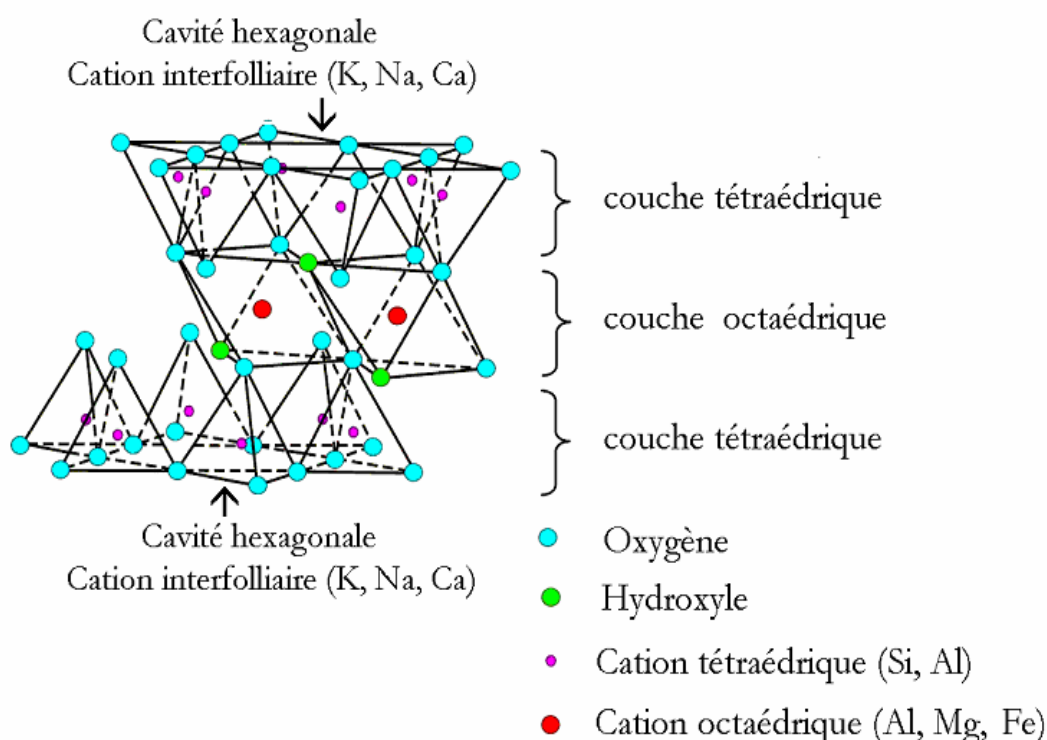


Figure I. 7 Représentation schématique de la structure d'une smectite [32, 42].

Ces argiles présentent une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau ont la capacité de s'intercaler dans l'espace interfoliaire, et le degré d'hydratation varie en fonction de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes [43].

c) Minéraux à 14Å

Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques. La structure se compose en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, $\text{Mg}(\text{OH})$ avec substitution $\text{Mg}-\text{Al}$) ou

de type 2/1/1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est le chlorite [33, 38, 39].

➤ **Les chlorites**

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement. L'espace basal caractéristique atteint 14 Å (Figure I. 8). Les chlorites sont stables à haute température [27, 32].

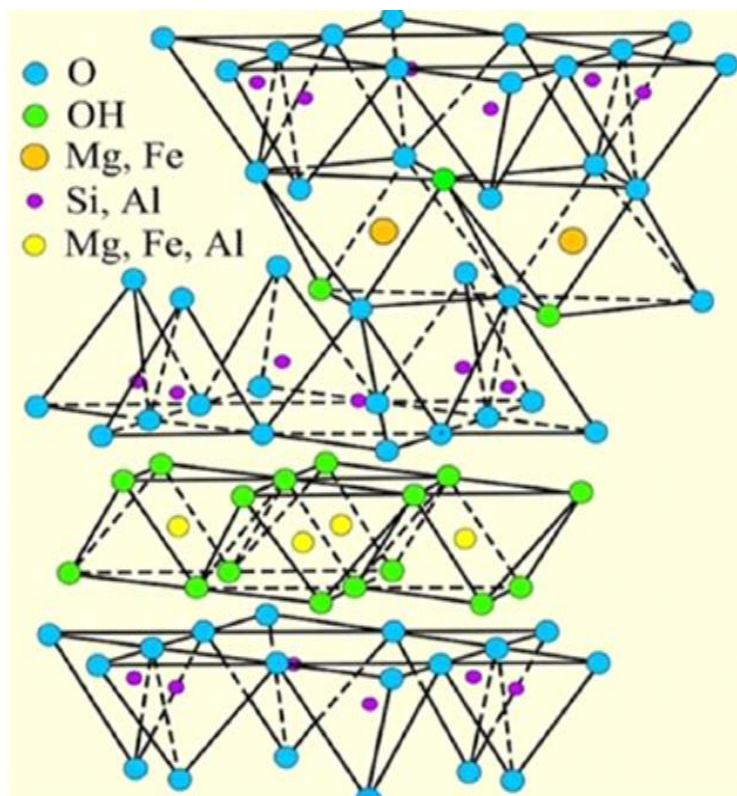


Figure I. 8 Représentation schématique de la structure de chlorite [32].

I. 6 La Montmorillonite (la Bentonite)

I. 6. 1 Origine de la bentonite

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis [32, 44]. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées, il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite [32].

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la

montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France [32]. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [45]. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [32].

1. 6. 2 Domaines d'application de la bentonite

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [32]. Dans l'industrie chimique, elles participent à diverses réactions: amorcent certaines réactions: Alkylation de phénols [46], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [47], synthèse d'aldéhydes [48], formation d'esters, etc... [49].

La bentonite à base de sodium a la particularité d'augmenter le volume lorsqu'elle est humidifiée et peut absorber plusieurs fois sa propre masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle trouve également des applications dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique [32].

La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, trouve des applications dans le domaine parapharmaceutiques [32] (comme excipient, pansements gastro-intestinaux,...).

De nombreuses études [32, 50] ont également mis en évidence les propriétés catalytiques des argiles. Parmi celles-ci, on peut mentionner :

- Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides ;
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite ;
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

D'autres utilisations reposent sur ses capacités d'absorption [32, 51] :

- Comme dégraissant et décolorant ;
- Pour le génie civil : injections de ciment ;
- Pour les boues de forages ;
- Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme additif aux amendements des sols.

I. 6. 3 Caractères cristallographiques de la montmorillonite

La montmorillonite (MMT) est une argile de la famille des smectites. Sa structure est de type 2/1 ou T:O:T, c'est-à-dire une couche octaédrique supposée sur une couche tétraédrique via la mise en commun d'atomes d'oxygène, ainsi qu'une couche tétraédrique inversée et superposée à la partie supérieure de la couche octaédrique également par la mise en commun d'atomes d'oxygène, comme le montre la figure I. 9.

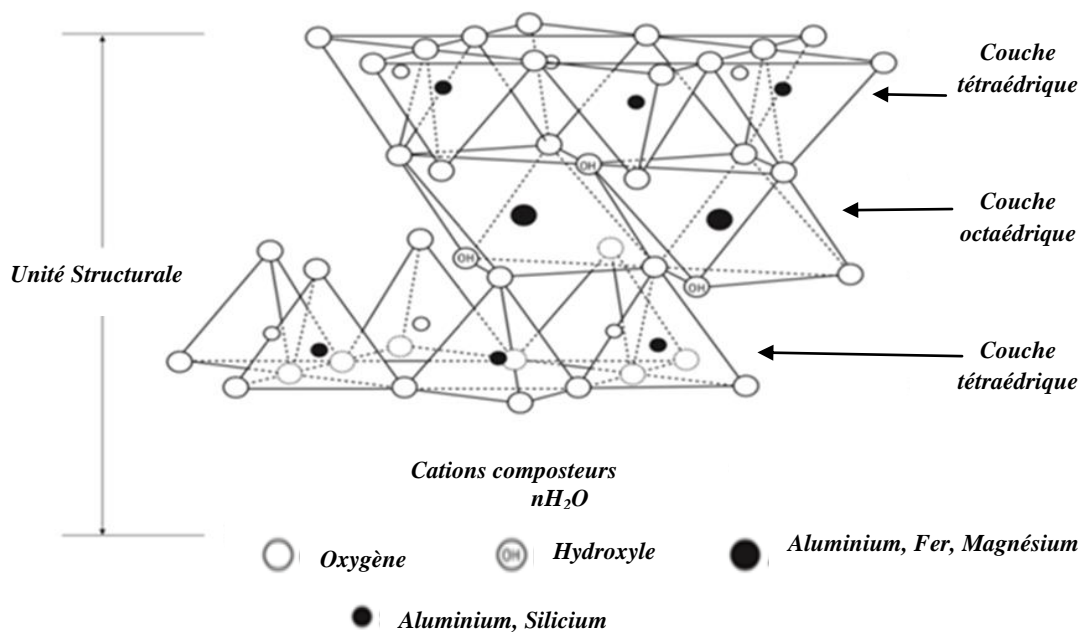


Figure I. 9 Structure cristallographique de la montmorillonite

[38].

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite est représentée comme suit [32, 52] :



Le complexe entre crochets indique le nombre de tétraèdres et octaèdres dans le feuillet.

$M^{(x+y)}$: est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire ;

x : est la proportion d'atome de silicium(Si) substitué par de l'aluminium (Al) dans la couche tétraédrique ;

y : est la proportion d'aluminium (Al) dans la couche octaédrique substitué par du magnésium (Mg).

n : représente le nombre d'unité d'eau dans la structure.

L'une des caractéristiques particulières de la montmorillonite réside dans sa capacité à permettre un échange partiel des ions présents dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite. Par exemple, l'ion Al^{3+} peut être remplacé par l'ion Mg^{2+} . Ce phénomène, connu sous le nom de substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire.

Chaque feuillet individuel possède une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur variant de 500 nm à 0,1 μm , ce qui lui confère un facteur de forme très élevé. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [32, 52, 53]. Ces feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfeuillets d (d -spacing), régie par les forces de Van der Waals [38, 54].

À ce jour, la montmorillonite est l'un des matériaux lamellaires les plus largement étudiés en tant que renfort dans les nanocomposites. Il s'agit d'une argile naturelle de couleur blanche, avec une densité généralement égale à 2,04 [38, 55-57]. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. Sa propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est de 90 m^2/g (pour la montmorillonite de Maghnia).

I. 6. 4 Microstructure de la montmorillonite

Selon l'échelle d'observation, les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation. La figure I. 10 résume les différentes structures possibles [52].

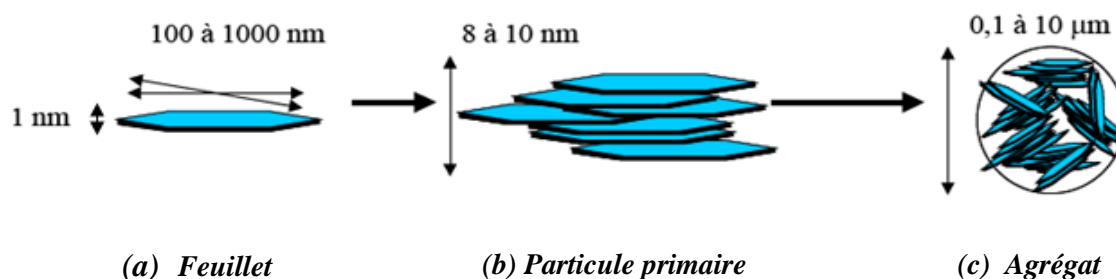


Figure I. 10 Structure multi-échelle de la montmorillonite [52].

a) Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et d'une épaisseur d'environ un nanomètre. Ces plaquettes sont souples et relativement déformables [38, 58]. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille.

Effectivement, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont souvent des ions calcium ou sodium. On utilise couramment les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour indiquer la nature de ces cations [59].

b) La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur [38, 58]. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu' une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente et il y 'a moins de feuillets dans une particule [60]. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Cette localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets au sein d'une particule primaire de montmorillonite est qualifié de turbostratique. Il présente un désordre dans le plan (x; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [61, 62].

c) L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions .Les agrégats ont une taille qui varie généralement de 0,1 à 10 microns [38, 58]. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux: par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [63]. Il existe plusieurs modes d'associations : bord à bord et face à face (Figure I. 11).

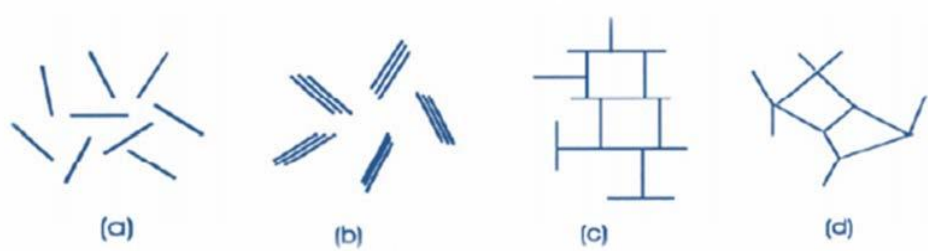


Figure I. 11 Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension :
 (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face et (d) association bord-bord
 [13, 38].

I. 6. 5 Propriétés de la montmorillonite

Parmi les phyllosilicates, les smectites, en particulier la montmorillonite, ont été largement utilisées pour préparer des argiles organophiles en raison de leurs excellentes propriétés telles que : la capacité d'échange cationique, le comportement de gonflement, les propriétés d'adsorption et la surface spécifique [39].

a) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) désigne la quantité maximale de cations pouvant être échangés pour une variété d'argile donnée. Elle est le produit de la densité de charge en surface σ par la surface spécifique S_p [64]:

$$CEC = \sigma S_p \quad (Eq. I. 1)$$

Expérimentalement, ce paramètre caractéristique de l'argile est généralement déterminé par titrage conductimétrique. L'argile est saturée de cations NH_4^+ dont la quantité mesurée pour un pH de 7 correspond à la CEC [65, 66]. En d'autres termes, La CEC correspond à la quantité de cations nécessaire pour permettre à une argile d'atteindre l'électroneutralité et dépend donc directement des déficits de charge des substitutions isomorphiques. L'unité de CEC est milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [64].

b) Capacité de gonflement et surface spécifique

En générale, toutes les argiles possèdent une certaine capacité à retenir les molécules d'eau, bien que seuls quelques –unes soient capables d'incorporer des quantités significatives de molécules d'eau dans leurs espaces interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité

d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement [38, 52].

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets [67-69].

L'aptitude de certaines argiles à absorber les molécules d'eau à l'intérieure de leur espace interfoliaire est connue sous le nom de capacité de gonflement (figure I. 12). Cette caractéristique dépend de la présence ainsi que la nature des cations compensateurs. La capacité de gonflement est meilleur lorsque les cations compensateurs sont de faible taille et peu chargés [70].

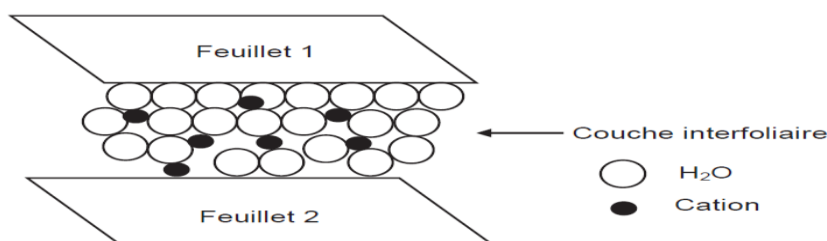


Figure I. 12 Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaire hydratés [38].

Les bentonites présentent la propriété de gonflement la plus remarquable parmi tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [71-73]. Dans le cas des argiles T:O, la liaison entre les feuillets est assurée par des forces de Van Der Waals ainsi que par des liaisons hydrogénées, ce qui rend les empilements de feuillets extrêmement stables et quasiment non hydratables. Il en résulte une capacité de gonflement quasi-nulle. Les feuillets n'étant pas séparables, on peut considérer que les argiles T:O, telle que la kaolinite, n'ont qu'une surface extérieure, la surface des feuillets à l'intérieur de l'empilement n'étant pas accessible.

En effet, certaines argiles de type T:O:T, spécifiquement les smectites, présentent de bonnes propriétés de gonflement en raison de leurs substitutions isomorphiques et de la présence de cations compensateurs. Les smectites sont couramment qualifiées d'argiles gonflantes en raison de cette capacité. Par conséquent, elles offrent une surface interne considérablement étendue grâce à leur aptitude au gonflement. La surface spécifique (S_p) d'un objet est une mesure de sa superficie totale (S_{tot}) rapportée à sa masse (m) :

$$S_p = S_{tot}/m \quad (Eq. I. 2)$$

Effectivement, la surface spécifique est un paramètre important des argiles lamellaires car, en plus de leur surface apparente, leur surface interne peut être considérable selon leur capacité de gonflement ainsi que leurs dimensions latérales. La surface spécifique s'exprime en m^2/g . Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe (Figure I. 13).

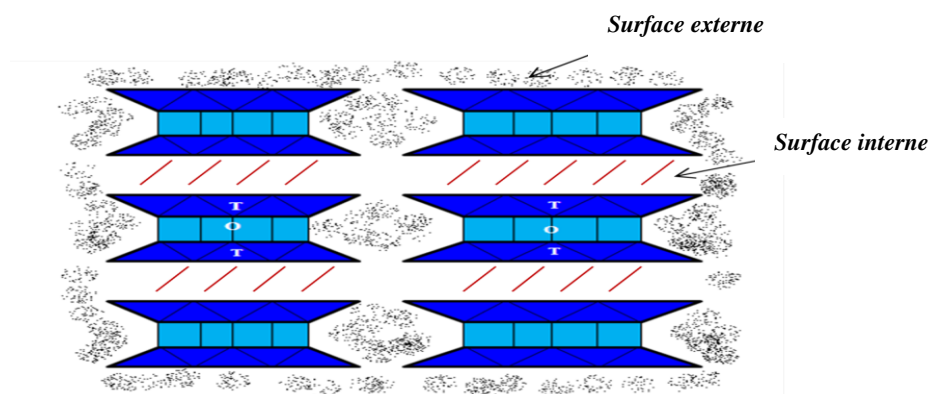


Figure I. 13 Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite) [38, 63, 64].

Le tableau I. 2 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [74, 75].

Tableau I. 2 Valeurs de surface spécifique de quelques familles argileuses [63].

<i>Surface spécifique de quelques particules argileuses</i>			
<i>Surface spécifique (m^2/g)</i>			
<i>Argile</i>	<i>Interne</i>	<i>Externe</i>	<i>Totale</i>
<i>Smectite</i>	750	50	800
<i>Vermiculite</i>	750	1	750
<i>Chlorite</i>	0	15	15
<i>Kaolinite</i>	0	15	15
<i>Illite</i>	0	25	30

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites [76].

c) Colloïdalité

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules qui sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'ont plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [38]. Les grains ainsi chargés négativement sur la périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspensions stables. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspensions instables. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevée par sédimentation [77].

I. 6. 6 Méthodes de modification de la montmorillonite

Parmi les méthodes de modification organophile nous allons présenter, l'échange cationique est celle qui est la plus couramment mise en œuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou copolymères à blocs [78].

a) Echange cationique

L'échange cationique est une approche utilisée pour rendre la montmorillonite compatible avec la matrice. Cette méthode consiste à substituer les cations compensateurs présents dans la structure de la montmorillonite par des cations porteurs de chaînes alkyles (Figure I. 14). Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des cations de modification intéressants en raison de leur stabilité thermique accrue, mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent.

La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires (Figure I. 15). Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction du monomère ou du polymère fondu entre les feuillets [77].

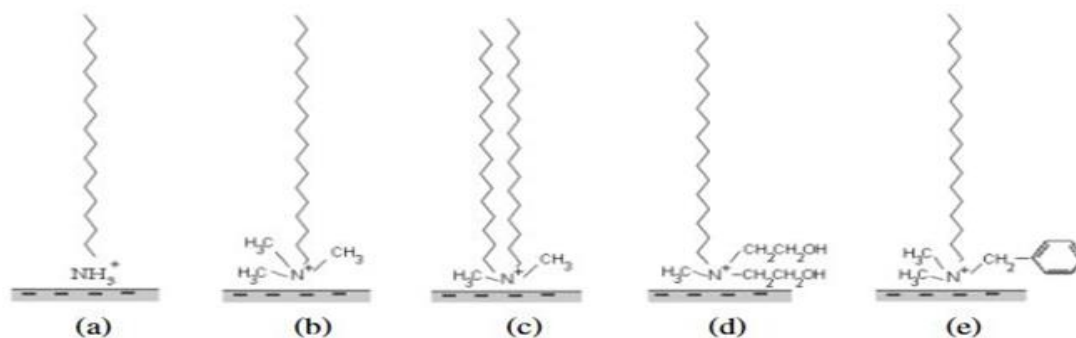


Figure I. 14 Différents types de tensioactif : (a) alkylammonium, (b) alkyltriméthylammonium, (c) dialkyldiméthylammonium, (d) alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium et (e) alkylbenzyl diméthylammonium [63, 77].

En somme, le taux d'échange d'ions dans la montmorillonite dépend d'une combinaison de facteurs tels que les propriétés de l'argile, le type d'ions compensateurs existants, et la concentration en ions dans la solution par rapport à la capacité d'échange cationique (CEC) [62, 79].

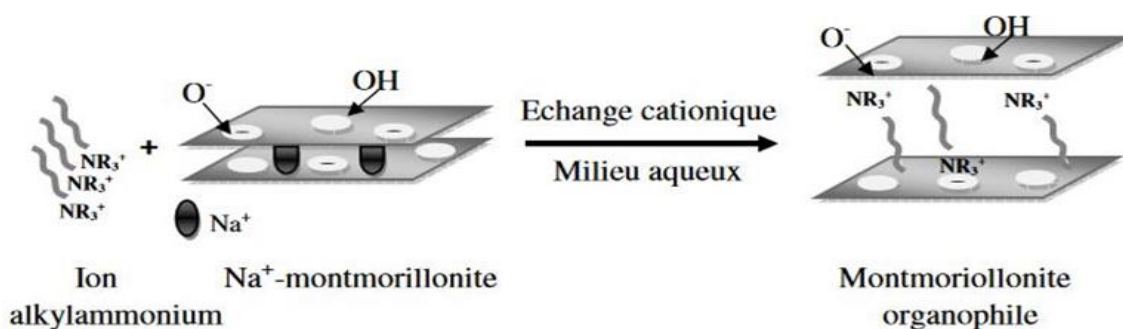


Figure I. 15 Processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammonium [79].

➤ Influence du type d'argile

Plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. C'est notamment le cas du mica, dont les substitutions sont situées dans la couche tétraédrique et qui présente une très faible aptitude au gonflement en milieu aqueux, donc à l'échange cationique [2, 80]. Dans le cas de la montmorillonite, les substitutions sont situées dans la couche octaédrique, les interactions avec les ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique, ce qui permet le gonflement des feuillets en milieu aqueux, et donc l'échange cationique [62].

➤ *Influence de type de cations compensateur*

Le choix du type de cation à substituer a également une incidence sur le taux d'échange d'ions [77, 79]. En effet, plus le cation est gros et peu hydraté, plus il crée une attraction forte entre les feuillets. C'est ainsi que les feuillets de montmorillonite comportant des ions K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , et Cs^+ sont collapsés en milieu aqueux, alors que ceux compensés par des ions Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , et Mg^{2+} se dissocient facilement [62].

Effectivement, la taille de l'ion de substitution joue également un rôle crucial dans la capacité d'échange. En effet, plus l'ion de substitution est volumineux, plus il aura tendance à perturber les couches d'hydratation. Cette perturbation provoque un désordre dans la structure, ce qui à son tour facilite le processus d'échange [62].

➤ *Influence de l'ion alkylammonium*

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable dans le processus d'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire portée par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange [2].

Lorsque l'on utilise une solution contenant un mélange de cations alkylammonium pour organiquement modifier la montmorillonite, plusieurs auteurs ont observé une modification sélective, qui dépend de la taille et de la forme de la tête polaire, ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle [81, 82]. Ils ont constaté que les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile, ce qui renforce leurs interactions avec le feuillet et rend l'échange moins réversible. Ils montrent également que les amines primaires s'échangent plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. Avec ces dernières, une substitution stœchiométrique est possible [2, 62].

En effet, les conformations adoptées par les chaînes alkyles dépendent également de la concentration d'ions alkyle ammonium par rapport à la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile [83]. Une première couche d'ions s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique, puis, si la concentration en ions alkyle est suffisante, d'autres couches d'ions peuvent s'adsorber sur la première couche alkylée. Dans ce cas, les interactions chaînes-chaînes sont alors de type Van Der Waals. La figure I. 16 présente les différents types de l'organisation observées, notamment les configurations monocouche, bicouche, pseudotrimoléculaires et paraffiniques [84, 62].

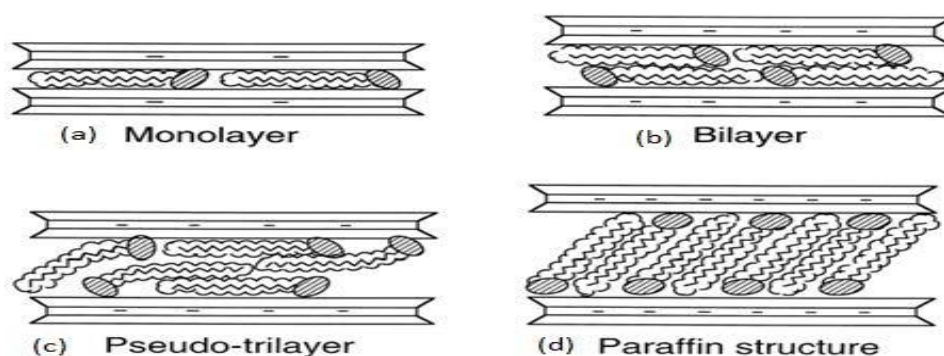


Figure I. 16 Représentation schématique des arrangements des ions alkyls dans une galerie interfoliaire : (a) monocouche, (b) bicouche, (c) pseudotrimoléculaires et (d) paraffiniques [2, 62].

Vaia et al. [85] ont également examiné les ions s'organisent en fonction de leur longueur en combinant la diffraction des rayons X avec la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Ils ont établi une corrélation entre l'espace interfoliaire et les vibrations des groupes méthyles des chaînes alkyle. Grâce à cela, ils ont pu déterminer le type d'organisation adoptée. La figure I. 17 schématise les modèles d'agrégation en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle.

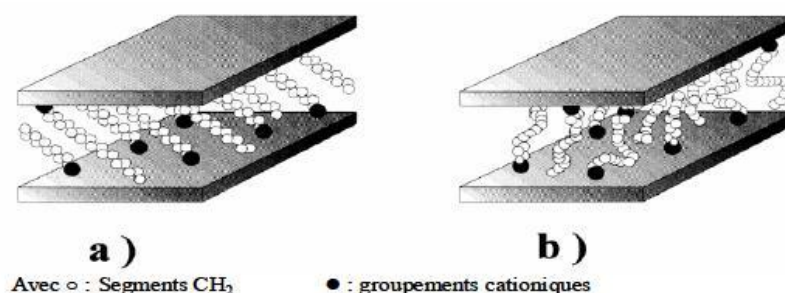


Figure I. 17 Deux types d'organisations des chaînes alkyles conduisant à la même distance interfoliaire : (a) conformation trans et (b) conformation gauche [62, 77].

b) Greffage d'organosilanes

Les procédés de greffage d'organosilanes sur des silicates lamellaires mentionnés dans la littérature [86, 87] font référence au greffage des silanes en solution préalablement mis au point sur des silices divisées. Le greffage 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 hydroxyle). Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface (par un traitement acide ou hydrolyse) est une étape préliminaire nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée.

c) Utilisation d'ionomères

Les ionomères ont également été peu utilisés pour comptabiliser la montmorillonite. Néanmoins, il convient de mentionner les recherches menées par Biasci et al. [88], qui ont fait la polymériser de monomères de méthyl méthacrylate en utilisant des sels d'ammonium quaternaires porteur de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly méthacrylate de méthyle porteur de groupement ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a conduit à l'obtention de nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique.

Ces méthodes restent cependant marginales, car coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur incorporation dans des polymères [77].

d) Utilisation de copolymères à blocs

Il est possible de réaliser la comptabilisation entre la charge et la matrice en utilisant des copolymères à blocs, une approche adoptée par Fischer et al. [89]. En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne 'compatible' avec l'argile [comme l'oxyde de polyéthylène, le polyacide méthacrylique, ou poly(2-vinyl pyridine), par exemple], ainsi qu'une autre partie compatible avec la matrice, il devient possible d'améliorer la dispersion des feuillettes au sein de la matrice polymère.

Fischer et ses collaborateurs adoptent une approche où ils effectuent une préintercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique. Cette préintercalation repose sur les intercalations attractives entre le bloc polaire du copolymère et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile du copolymère à la matrice polymère, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse [89].

Le succès dans l'obtention de nanocomposites exfoliées dépend de la masse de chaque bloc du copolymère. Cependant, il est important de noter que cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste peu utilisée et relativement coûteuse [77].

I. 7 Mise en œuvre des nanocomposites (polymères/argiles)

I. 7. 1 Procédés d'élaboration des nanocomposites (polymères/argiles)

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, L'incorporation des nanocharges au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés, notamment mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques, cela élargit considérablement leur gamme d'application [2].

Plusieurs stratégies peuvent être employées pour élaborer ces matériaux, parmi lesquelles les trois méthodes de mise en œuvre les plus courantes sont : la polymérisation in situ, la méthode solvant et la méthode de mélange à l'état fondu

a) Par voie polymérisation in situ

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile (Figure I. 18) [64].

Le processus de polymérisation in situ a été la première méthode adoptée pour l'élaboration des nanocomposites à matrice polyamide 6. Cette voie est employée dans la synthèse des nanocomposites thermoplastique ou thermodurcissable, car elle ne nécessite pas l'utilisation de solvant [90, 91].

Okada et al. [92] Ont élaboré un nanocomposite polyamide 6 après dispersion d'une argile modifiée par l'acide 12-aminolaurique dans le monomère ϵ -caprolactam. Après une étape de dispersion, la réaction de synthèse classique du polyamide 6 a été réalisée.

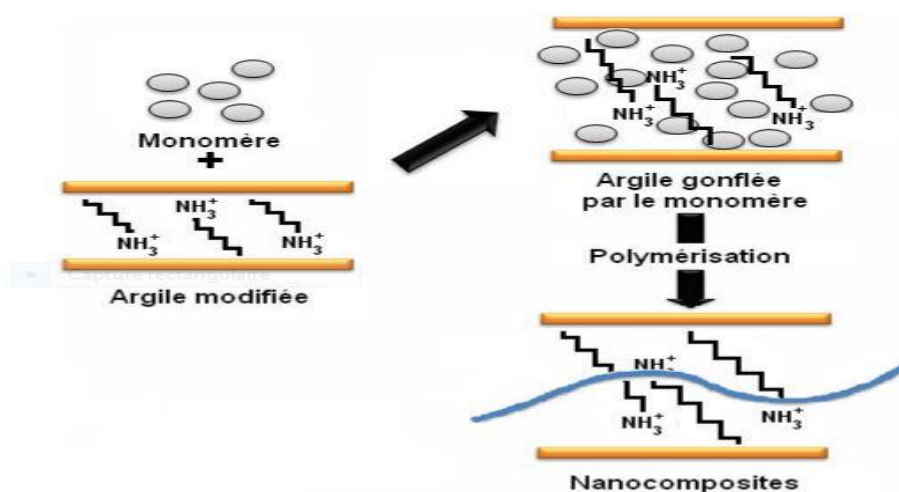


Figure I. 18 Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [63, 64].

b) Par voie solvant

Cette méthode consiste à utiliser la capacité de gonflement de l'argile. Le polymère est dissout dans un solvant avant l'incorporation de l'argile. Cette dernière est ensuite gonflée par les molécules du solvant et du polymère. Enfin, le solvant est évaporé pour obtenir le nanocomposite final (Figure I. 19) [64].

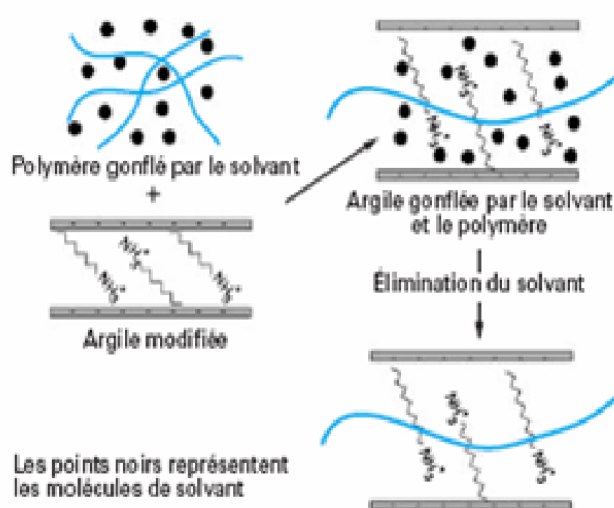


Figure I. 19 Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant [64].

c) Mélange à l'état fondu

Ce mode d'élaboration présente un intérêt considérable en termes d'applicabilité industrielle. En effet, la méthode d'intercalation à l'état fondu a été largement utilisée pour de nombreux polymères courants, tels que le polystyrène ou le polyéthylène [94]. Les charges sont mélangées mécaniquement au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. La dispersion des nanoparticules est assurée par les forces de cisaillement, qui brisent les agrégats, permettant ainsi une répartition homogène des nanoparticules dans la matrice polymère. Cette méthode conduit à l'élaboration d'un matériau composite aux propriétés améliorées [13, 95, 96].

La figure I. 20 illustre la dispersion des particules d'argiles au cours du procédé de mélange à l'état fondu.

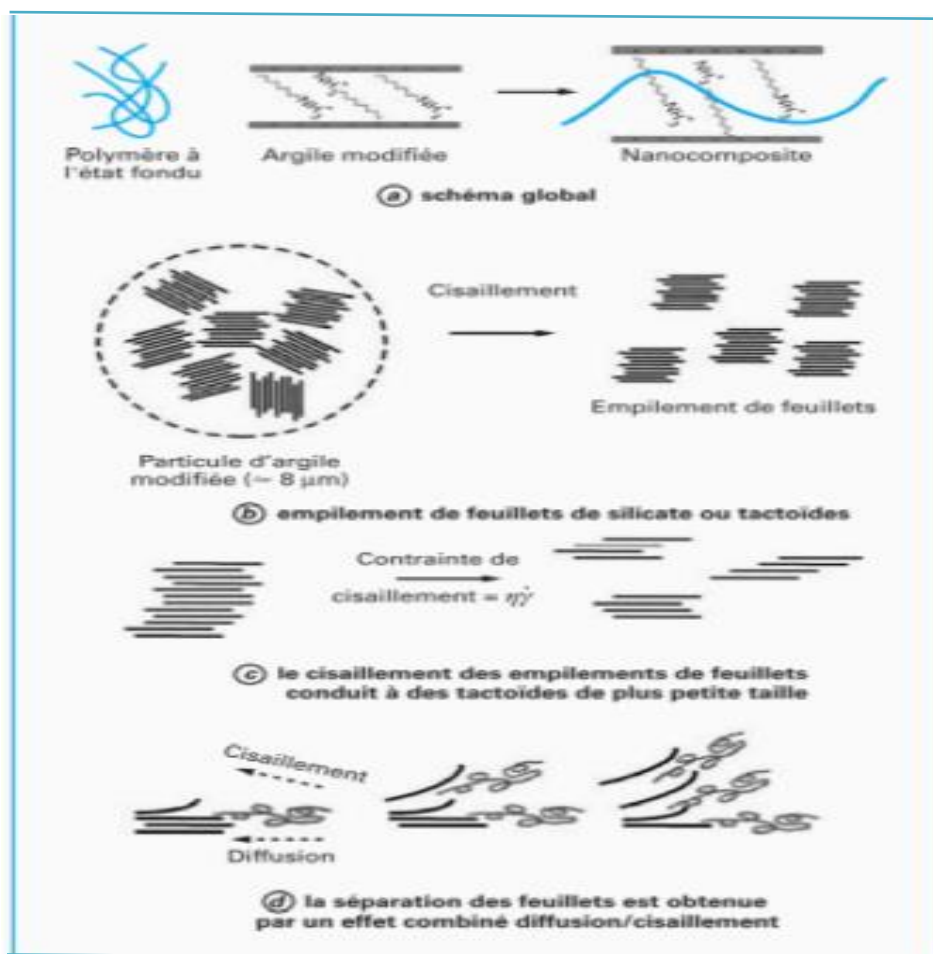


Figure I. 20 Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu

[2, 91].

I.7.2 Morphologies des nanocomposites (polymère/argile)

L'incorporation de charges argileuses dans une matrice polymère donne lieu à diverses morphologies [97]. Ces morphologies sont étroitement liées aux méthodes de fabrication des nanocomposites ainsi qu'aux interactions physico-chimiques en jeu (telles que la nature de la matrice et de la charge, le traitement de fonctionnalisation ou de modification organique). En fonction de ces paramètres, trois types d'organisation sont fréquemment observés dans la littérature [64, 98, 99].

a) Microcomposite conventionnel : Dans ce cas, l'argile est simplement dispersée au sein de la matrice polymère, sans aucune insertion de chaînes polymères dans l'espace interfeuillets (Figure I. 21 a). Les propriétés de ce type de composite ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine [2].

b) *Nanocomposite intercalé* : Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets d'argile, et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets est mesurée, on parle alors de nanocomposite intercalé (Figure I. 21 b) [2].

c) *Nanocomposite exfolié* : On parle de nanocomposites exfolié si les feuillets d'argile sont complètement séparés (ou délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère (Figure I. 21 c) [2].

Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée. Elle est potentiellement la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau.

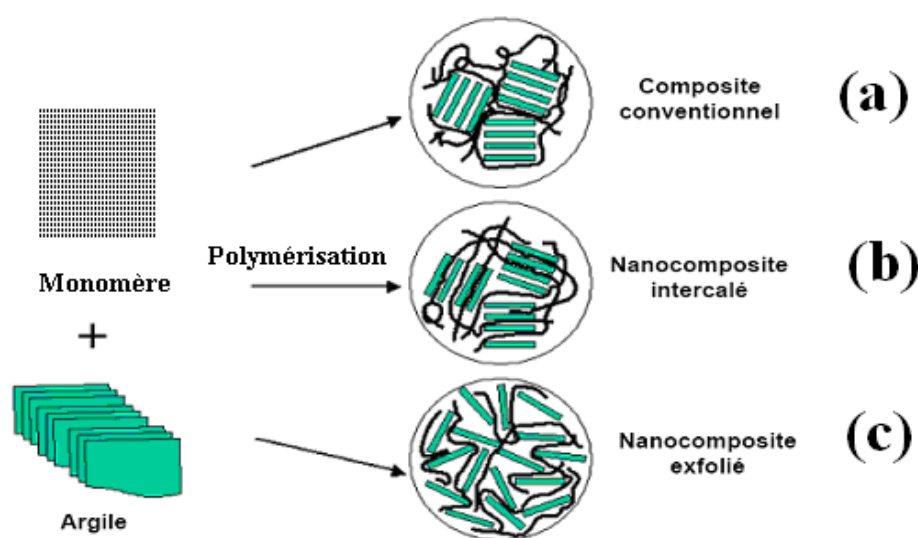


Figure I. 21 Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile obtenus par polymérisation *in situ* [63].

I. 8 Méthodes de caractérisation des nanocomposites (polymères/argiles)

La particularité des nanocharges par rapport aux charges inorganiques micrométriques classiques réside dans leur surface spécifique. Cela confère au composite une surface d'interaction très élevée, bien supérieure à celle observée dans les microcomposites. Ce sont ces interactions, qu'elles soient physiques, ioniques ou chimiques, qui se produisent entre le polymère et la charge d'une part, entre les nanocharges elles-mêmes et entre les polymères d'autre part, ainsi que leurs forces respectives qui régissent la morphologie du composite final [14].

L'arrangement spatial des nanocharges au sein du composite peut être défini en termes de [100, 101]:

- **Agrégation ou agglomération:** Ce phénomène dépend principalement des interactions physico-chimiques entre les particules inorganiques.
- **Dispersion :** Cette caractéristique indique si les particules inorganiques sont physiquement séparées (isolées) les unes des autres ou non.
- **Distribution:** Ce paramètre quantifie l'homogénéité globale du composite en évaluant la capacité des nanocharges (qu'elles soient isolées ou non) à occuper l'ensemble du volume de la matrice.

Ainsi, certains nanocomposites peuvent présenter une bonne distribution mais une mauvaise dispersion (Figure I. 22 a), une mauvaise distribution mais une bonne dispersion (Figure I. 22 c), une mauvaise distribution et une mauvaise dispersion (Figure I. 22 b) ou en fin, une bonne distribution et une bonne dispersion (Figure I. 22 d), ce qui est souvent recherché.

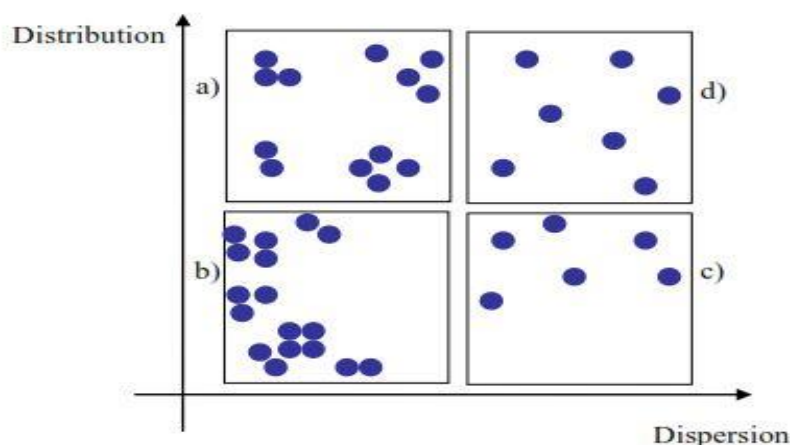


Figure I. 22 Représentation schématique des différentes structures des nanocomposites : (a) bonne distribution et mauvaise dispersion, (b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion, (c) mauvaise distribution et bonne dispersion et (d) bonne distribution et bonne dispersion [14, 64].

Les relations qui peuvent exister entre le procédé d'élaboration, la structure et les propriétés des nanocomposites sont fondamentales pour le développement de tels matériaux. Par conséquent, la caractérisation structurale des nanocomposites constitue une étape nécessaire. La taille des particules d'argile, leur orientation et leur répartition spatiale dans la matrice polymère sont autant de paramètres caractéristiques de la structure des nanocomposites [64].

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont révélé le potentiel remarquable de ces matériaux. Le vaste éventail d'applications envisageables sur le marché a conduit

l'industrie à intégrer largement ces nouveaux matériaux, en particulier dans des secteurs tels que l'automobile et l'emballage [2].

Nous présentons ici les techniques de caractérisation structurale telles que la diffraction des rayons X (DRX), La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET), couramment utilisées dans la littérature.

I. 8. 1 Diffraction des rayons X

Un faisceau rayons X est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser avec un angle incident θ . Les distances inter réticulaires étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X, des phénomènes de diffraction se produisent selon certaine direction (Figure I. 23) [65].

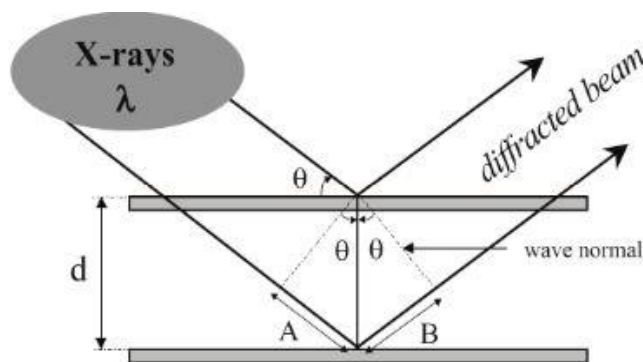


Figure I. 23 Principe de la diffraction des rayons X [65].

La valeur de l'angle θ des pics de diffraction enregistrés par le détecteur permet de remonter à la distance inter réticulaire d_{hkl} (h , k et l étant les indices de Miller) grâce à la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{Eq. I. 3})$$

Avec n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X. Cette méthode est très fréquemment utilisée dans la littérature afin de mesurer la distance basale d_{001} .

Les nanocomposites à charges lamellaires, telle que les argiles, présentent plusieurs morphologies qui dépendent à la fois du type de nanocharge et de sa modification, de la matrice polymère et du procédé d'élaboration. La caractérisation de ces morphologies est souvent effectuée à l'aide de techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et/ou à transmission (MET), couplées généralement à la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD ou DRX), ainsi qu'à l'analyse rhéologique. Dans le cas de l'analyse par DRX, la position et la forme du pic de diffraction (si présent) fournissent des informations sur la distance interfeuillet et l'épaisseur de l'objet qui génère la diffraction [64, 102].

Giannelis et ses collaborateurs [103] ont présenté les diffractogrammes correspondant aux mélanges d'argile lamellaire organophile dans trois matrices différentes (polyéthylène, polystyrène et polysiloxane), conduisant ainsi à trois types de morphologies distinctes : microcomposites, intercalées et exfoliées, comme illustré dans la figure I. 24.

La morphologie immiscible se caractérise par la présence de deux pics de diffraction correspondant à la distance basale native de l'argile. En revanche, la morphologie intercalée se traduit par le déplacement des pics associés à la distance basale vers des angles de valeurs inférieurs, correspondant à une distance entre les feuillets plus importante. La morphologie exfoliée se manifeste par l'absence de pics de diffraction, en raison de la dispersion de la structure ordonnée de l'argile d'origine. [64].

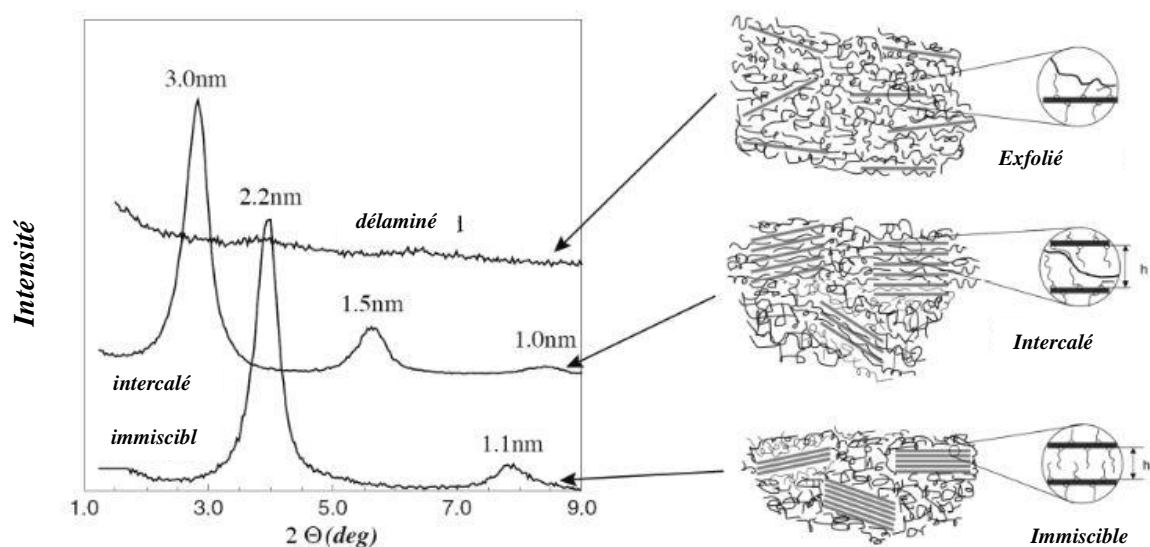


Figure I. 24 Corrélation entre les spectres DRX et les morphologies observées par MET [104].

I. 8. 2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Même si l'observation de particules d'argile de plus grande taille (agrégats, agglomérats) est possible par microscopie optique, la capacité des argiles lamellaires à former des nanostructures fines au sein d'une matrice polymère rend les techniques de microscopie électronique particulièrement appropriées pour les observations morphologiques. En effet, ces techniques permettent d'acquérir des images à un fort grossissement. Plus spécifiquement, la microscopie électronique en transmission (MET) permet l'observation de feuillets individualisés à l'échelle nanométrique. Cependant, pour ce faire, l'échantillon doit être préparé en sections ultrafines (avec une épaisseur nominale généralement comprise entre 30 et 100 nm) avant l'observation au microscope. La figure I. 25 illustre des images acquises par MET à faible grossissement (a) et à fort grossissement (b et c) [64, 105].

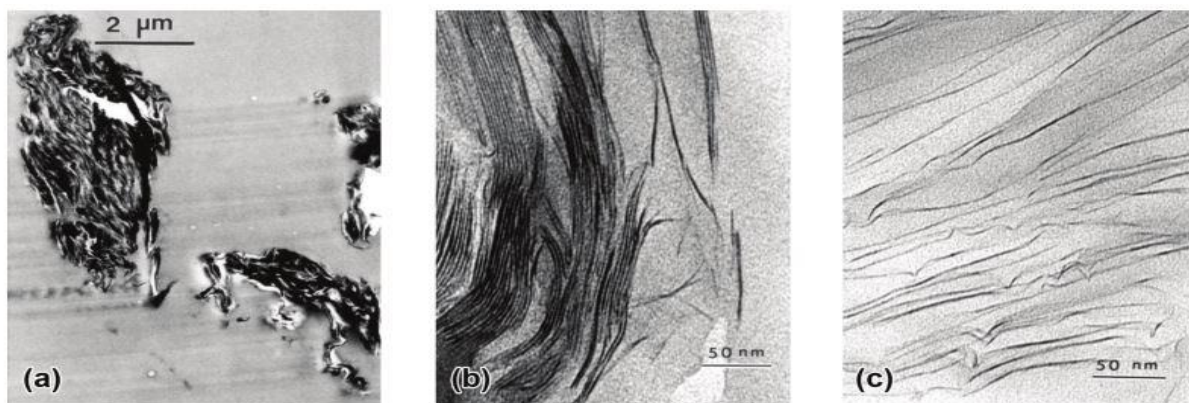


Figure I. 25 Exemples de images MET : (a) morphologie immiscible, (b) morphologie intercalée/exfoliée et (c) morphologie exfoliée [105].

- La structuration immiscible: il y a une véritable séparation de phase entre la nanocharge et le polymère. Les nanocharges forment des agglomérats pouvant atteindre plusieurs microns, conservant plus ou moins leur forme initiale. Il n'y a pas de séparation des feuillets par l'intercalation des chaînes polymères, et le résultat est un microcomposite classique. Le diffractogramme obtenu est similaire à celui de la nanocharge à son état initial.

Kang et al. [106] ont observé cette morphologie en réalisant un mélange à l'état fondu de résine phénolique avec de la montmorillonite sodique à une concentration de 2% (en masse). Des agrégats de plusieurs microns ont été identifiés par microscopie électronique en transmission, comme illustré dans la figure I. 26.

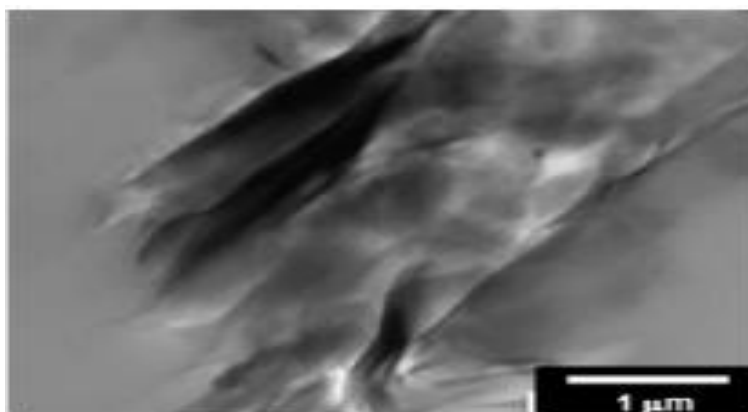


Figure I. 26 Image MET des agrégats de montmorillonite sodique (2% en masse) dans une résine phénolique [106].

- Intercalé : dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées, avec une ou plusieurs chaînes polymères insérées entre elles. Cela génère une structure ordonnée avec des couches successives alternant

entre argile et polymère, qui se traduit en DRX par une diminution de l'angle de diffraction et/ou la présence d'harmoniques (dans le cas d'empilement très ordonnés). Cette morphologie a été obtenue en préparant des nanocomposites à base de polyuréthane et d'argile modifiée par N-(suif hydrogéné)-N,N,N-triméthylammonium résultant d'une polymérisation in situ [14, 107]. L'empilement des feuillets de phyllosilicate est particulièrement visible sur l'image MET présentée dans la figure I.27

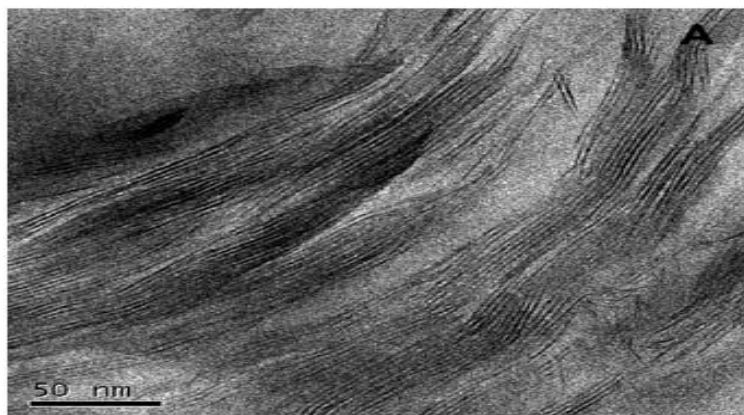


Figure I. 27 Image MET d'un nanocomposite intercalé PU/argile modifiée (5% en masse) [107].

- Exfolié ou délaminé: dans ce cas, l'organisation régulière est rompue et les feuillets se retrouvent répartis de façon aléatoire et uniforme dans toute la matrice. Cette structure permet d'avoir la surface d'interaction maximale entre les nanocharges et le polymère. Aucun pic de diffraction n'est observé, soit parce que la distance interfeuille est trop importante et sort de la fenêtre d'observation, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. Cette morphologie est généralement recherchée lors de l'élaboration du nanocomposite. Elle a pu être obtenue notamment par mélange en voie fondu de polyamide 6 et de montmorillonite modifiée avec un sel de dodécylammonium (Figure I. 28) [14].



Figure I. 28 Image MET de nanocomposite exfolié PA6/argile modifiée (5% en masse) [14].

Il convient de noter que dans certains cas, un nanocomposite peut présenter à la fois une structure intercalée et une structure exfoliée. Cette morphologie mixte a pu être observée sur les nanocomposites, élaborés par voie fondu, avec un polypropylène chargé par une vermiculite modifiée avec un sel d'ammonium de cétyletriméthyle [14].

I. 8. 3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation des particules d'argile de grande taille, telle que les agrégats et les agglomérats. Pour ce type d'observations, les échantillons peuvent être préparés par polissage mécanique ou par cryofracture (Figure I. 29). Cependant, La cryofracture ne révèle qu'une partie restreinte des particules d'argile non dispersées, contrairement au polissage qui permet de mettre en évidence les particules d'argile de plus grande taille. Un autre avantage de la préparation par polissage réside dans sa capacité à faciliter les observations sur une surface plane [64, 108].

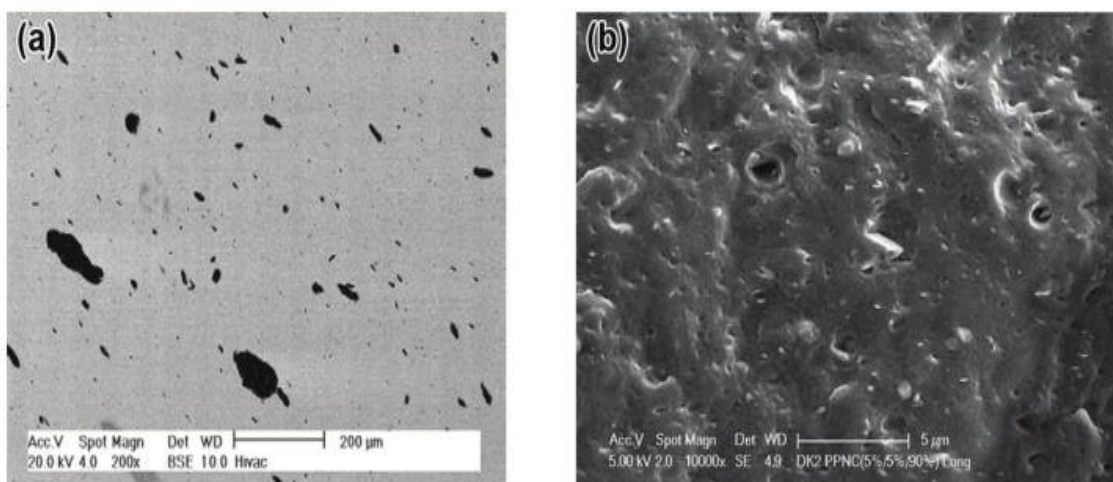


Figure I. 29 Image MEB de nanocomposites PP/PP-g-MA/argile :
(a) échantillon poli et (b) échantillon cryofracturé [108].

Récemment, Malwela et Sinha [109] ont proposé une méthode d'observation de nanostructure par microscopie électronique à balayage coupée à une sonde ionique focalisée (MEB/FIB). Le principe est d'usiner l'échantillon à l'aide de la sonde ionique focalisée afin d'obtenir une surface plane de rugosité très faible. On obtient ainsi des clichés très contrastés à des grossissements relativement proches de ceux accessibles en MET, comme le démontre la figure I. 30. Un avantage significatif de cette méthode réside dans sa capacité à permettre des analyses quantitatives des échantillons.

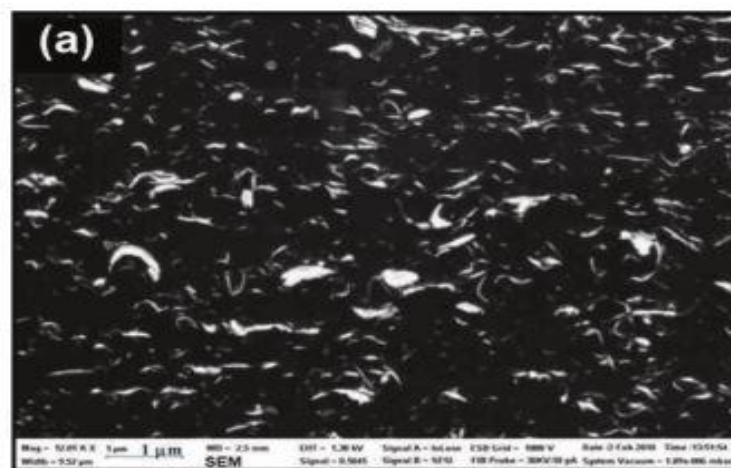


Figure I. 30 Image MEB d'un nanocomposite PBSA (Polybutylene succinate-co-adipate)/argile [109].

I. 8. 4 Microscopie à force atomique (AFM)

L'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser la structure des nanocomposites est très faible comparativement à la microscopie électronique à transmission (MET). La résolution latérale de l'AFM est de l'ordre de la taille de la pointe (environ 10 nm).

Yalcin et Cakmak [110] ont utilisé la microscopie à force atomique (AFM) en mode de modulation d'amplitude (mode tapping) pour caractériser des nanocomposites PVC/argile en complément des techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de microscopie électronique en transmission (MET). Comme illustré la figure I. 31, l'AFM a permis l'observation de la morphologie des feuillets d'argile qui dépassaient de la matrice, grâce au contraste de raideur entre les deux matériaux. Tout comme les observations en MET, l'AFM est une méthode de caractérisation à l'échelle très locale [64].

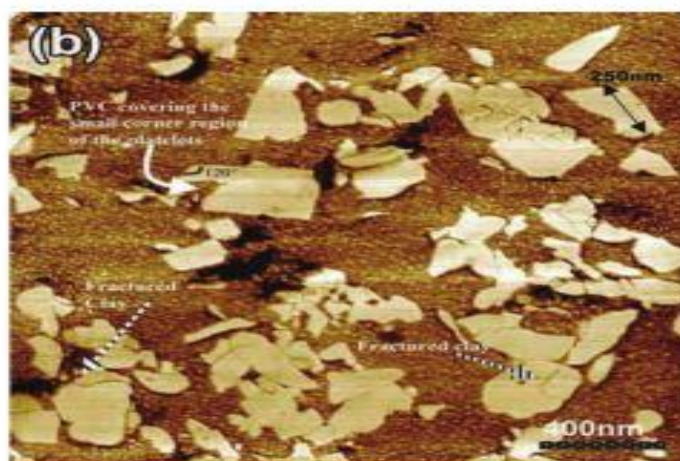


Figure I. 31 Image AFM d'un nanocomposite PVC/argile [110].

I. 8. 5 Propriétés rhéologiques

L'étude de l'écoulement de la matière, en particulier les relations entre la déformation de la matière et les contraintes qu'elle subit, est connue sous le nom de rhéologie. Elle permet notamment d'identifier le comportement des polymères lors de leur mise en forme à l'état fondu. Le comportement rhéologique des polymères chargés se différencie de celui de la matrice, principalement en raison des interactions charge/charge et polymère/charge.

Krishnamoorti et Giannelis [111] ont été les premiers à mettre en évidence le comportement rhéologique particulier des nanocomposites à base de poly(ϵ -caprolactone) et polyamide 6 chargés en argile, préparés par polymérisation in situ. Pour des taux d'argile inférieurs à 3% en masse, la réponse en viscoélasticité linéaire est semblable à celle de la matrice. Cependant, au-delà de ce taux, les nanocomposites se distinguent de la matrice en exhibant un comportement "pseudo-solide" à basses fréquences. Ce comportement se caractérise par un plateau dans le module de conservation (G') et le module de perte (G''), comme illustré dans la figure I. 32.

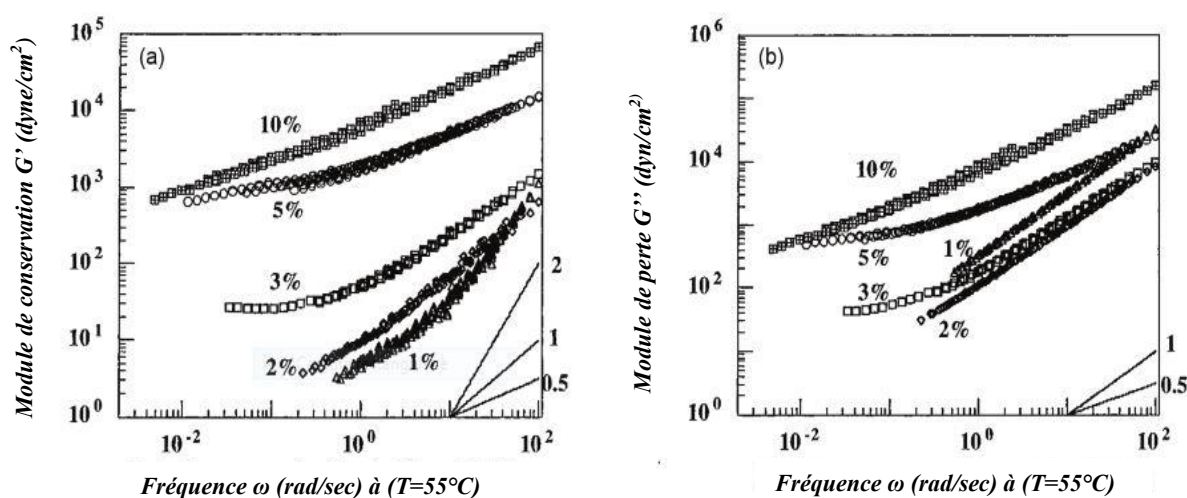


Figure I. 32 Modules de conservation (G') et module de perte (G'') en fonction de la fréquence (ω) des nanocomposites à matrice poly(ϵ -caprolactone) chargés en argile à 1, 2, 3, 5 et 10% (en masse) [111].

Hoffmann et ses collaborateurs [112] ont établi une corrélation entre la dispersion de l'argile et le comportement rhéologique des nanocomposites préparés par mélange à l'état fondu. Les chercheurs ont élaboré des matériaux hybrides à base de polystyrène chargé avec de l'argile modifiée, en incorporant 5% en masse d'argile. Les morphologies de ces matériaux ont été observées à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET). Dans l'une des compositions, une morphologie immiscible a été identifiée, ce qui a conduit à un

comportement rhéologique similaire à celui de la matrice en polystyrène. Dans le second cas, une structure exfoliée a été obtenue, et le comportement rhéologique diffère de celui de la matrice, particulièrement à basses fréquences où le module élastique atteint un plateau. Ces résultats ont été confirmés par Zhao et ses collègues [113] lors d'une étude similaire portant sur des nanocomposites polystyrène/argile, comme l'illustre la figure I. 33.

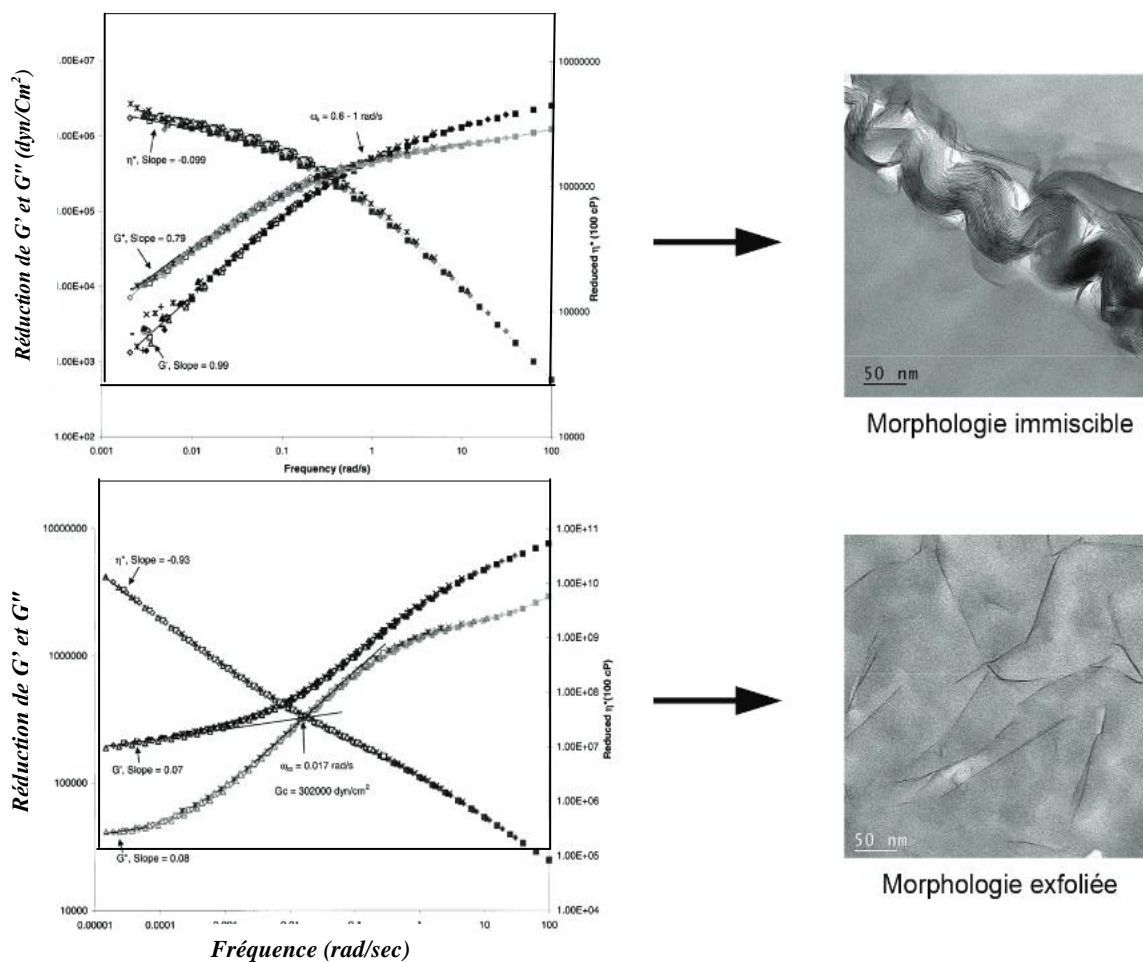


Figure I. 33 Corrélation entre le comportement rhéologique de nanocomposites polystyrène/argile aux basses fréquences et l'état de dispersion des argiles [113].

I. 8. 6 Propriétés thermiques

Les nanocomposites présentent également des caractéristiques thermiques intéressantes. Pour un polymère, l'une des propriétés cruciales est sa température de transition vitreuse (T_g) où le matériau passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cette transition implique, au refroidissement, la perte des mouvements à grande distance et coopératives des chaînes. Cette température dépend de la nature chimique des composants et par conséquent de la rigidité des motifs de la chaîne. Toutefois, pour des nanocomposites, le facteur primordial semble être la grande interface générée par les interactions développées en présence des nanofeuillets [63].

La calorimétrie différentielle (DSC) représente la méthode la plus répandue pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) d'une matrice amorphe ou semi-cristalline. Cette méthode consiste à mesurer la variation de la capacité calorifique (C_p) à pression constante en fonction de la température, à travers la mesure de l'enthalpie (H). Les variations de cette grandeur, en fonction de la température, sont caractéristiques des transformations ou des transitions de phase qui produisent au sein de l'échantillon [63].

Des changements de T_g dans les polymères chargés de nanoparticules ont été mentionnés dans la littérature. Plusieurs études [114-116] ont mis en évidence des variations de la température de transition vitreuse de la matrice polymère ainsi que du changement dans l'amplitude du pic de chaleur spécifique associé dans les nanocomposites. Les chercheurs ont interprété ces variations en termes de modification de la mobilité des chaînes polymère, introduit par la formation d'une interphase ou de mésophase.

Vaia et ses collaborateurs [117] ont développé des nanocomposites à base de polystyrène présentant diverses morphologies (intercalées ou microcomposites). À travers une analyse calorimétrique, ils ont noté la disparition du pic de transition vitreuse dans le cas de la morphologie intercalée, tandis que la transition vitreuse n'est pas affectée lorsque la morphologie est de type microcomposite. Les auteurs expliquent cette disparition de la transition vitreuse à la mobilité très restreinte des chaînes polymères confinées dans l'espace basal, comme illustré dans la figure I. 34.

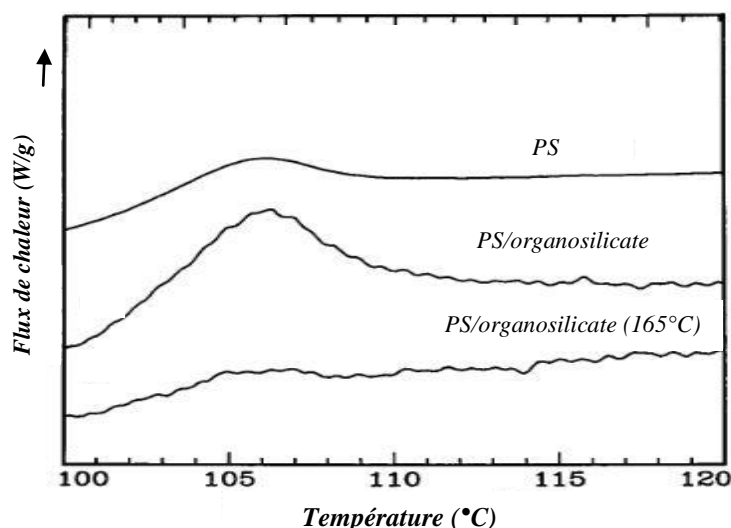


Figure I. 34 Thermogramme DSC de PS pur, mélange (PS/organosilicate) et (PS/organosilicate) chauffé à 165°C [117].

L'analyse thermogravimétrique permet de caractériser la stabilité thermique des matériaux, notamment en évaluant leur température de dégradation pour laquelle la perte de

masse devient significative. Les nanocomposites à base d'argile lamellaire présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la matrice pure, marquée par des températures de dégradations plus élevées comme l'illustre la figure I. 35. Ce phénomène est expliqué par la capacité des nanocomposites à agir comme des isolants thermiques grâce aux feuillets d'argile, qui agissent comme des barrières au flux de chaleur. Plusieurs chercheurs [Gilman (1999). Giannelis (1996) ainsi que Doh et Cho (1998)] ont mis en évidence que la stabilité thermique des nanocomposites n'est réellement supérieure à celle de la matrice que si l'argile est exfoliée [64].

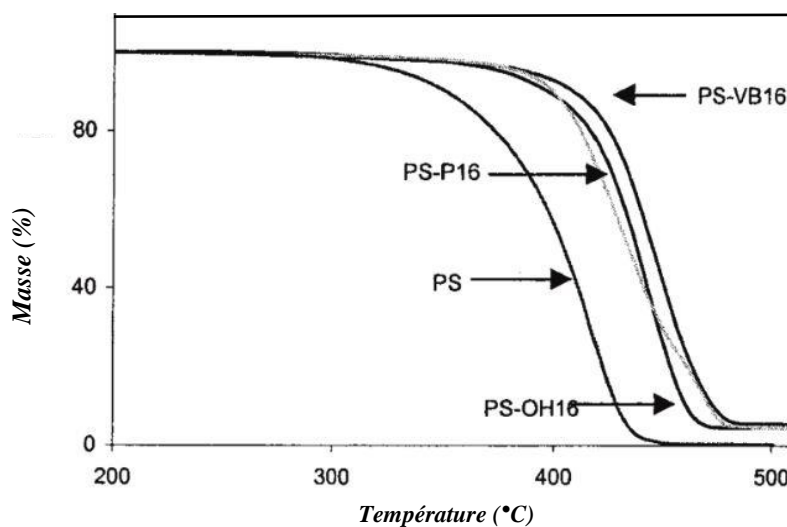


Figure I. 35 Stabilité thermique du PS et des nanocomposites à matrice PS (**PS**: polystyrène; **PS-VB16**: nanocomposite (PS/argile modifié par chlorure de N, N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-vinylbenzyl)ammonium; **PS-P16**: nanocomposite (PS/argile) et **PS-OH16**: nanocomposite (PS/argile modifié par Chlorure de N,N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-hydroxyméthylbenzyl)ammonium [64].

Kojima et al. [118] ont observé qu'à une concentration massique en argile de 4%, le nanocomposite PA6/argile présentait une augmentation de la température de déformation sous charge (Température de Distorsion à Chaud) de 80°C par rapport à la matrice pure de PA6. Cette grandeur permet d'évaluer la résistance à la chaleur d'un matériau vis-à-vis d'une contrainte mécanique. Des améliorations similaires ont également été constatées dans d'autres matrices polymères chargées en argile, tels que le polypropylène (Manias (2001), Zanetti et al (2001)) ainsi que l'acide polylactique (Sinha Ray et Okamoto (2003)) [64].

Une autre caractéristique thermique des nanocomposites est leur propriété de résistance au feu. Ces propriétés sont généralement déterminées à l'aide d'un calorimètre à cône. Pour cela, un flux de chaleur est imposé et le taux de chaleur libérée (Heat release Rate) par le matériau est mesuré au cours du temps. La valeur maximum du taux de chaleur libérée correspondant à la combustion du matériau (Figure I. 36). Les nanocomposites ont la particularité d'attendre un maximum en taux de chaleur libérée à un temps supérieur à celui de la matrice pure, c'est la raison pour laquelle on parle de propriété de retard au feu. Les faibles valeurs de taux de chaleur libérée des nanocomposites comparativement à la matrice sont le signe d'une meilleure résistance au feu [64].

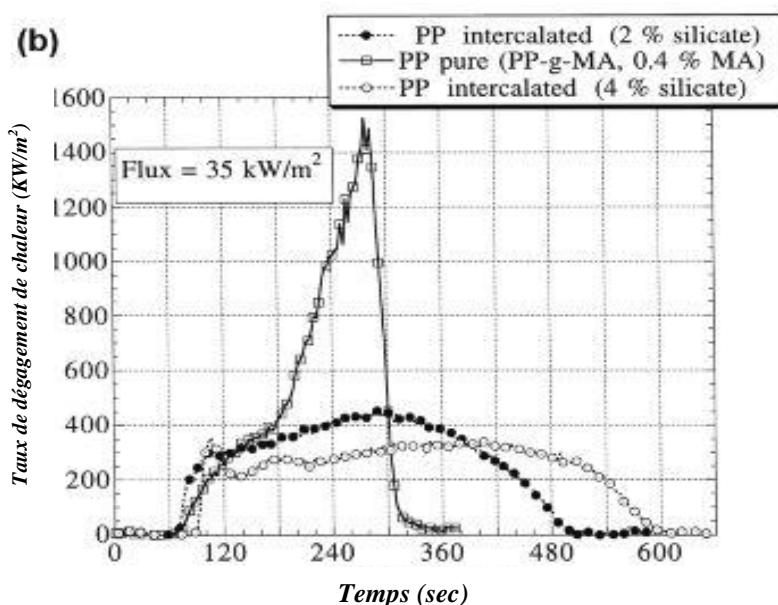


Figure I. 36 Comportement au feu de nanocomposites à matrice PP [64].

1. 8. 7 Propriétés mécaniques

De nombreuses études ont mis en évidence les avantages de l'incorporation de silicates lamellaires dans les polymères pour améliorer les propriétés mécaniques de ces nanocomposites. Parmi ces résultats, certaines études méritent d'être mentionnées :

L'étude menée par Kojima et ses collaborateurs [119] se concentre sur la comparaison des modules d'Young des nanocomposites dont la matrice est en PA6. Ces nanocomposites ont été élaborés en utilisant deux types d'argiles présentant des variations dans leur facteur de forme. Les résultats de cette étude ont conclu que l'utilisation d'un facteur de forme plus important confère des avantages significatifs. Des résultats similaires ont été observés dans les recherches menées par Alexandre et son équipe [120]. Cette concordance de résultats renforce l'idée que l'utilisation d'un facteur de forme plus important apporte des améliorations notables.

Les observations suggèrent que l'incorporation d'argiles à grand facteur de forme renforce les propriétés des nanocomposites, notamment en ce qui concerne le module d'Young.

En outre, de nombreuses études ont mis en évidence l'importance de l'exfoliation dans l'amélioration de la rigidité des nanocomposites par rapport à ceux qui présentent une structure intercalée [119, 121, 122]. Par conséquent, pour augmenter le module et la résistance en traction, la recherche d'une structure exfoliée est essentielle. L'exfoliation de l'argile dans le polymère dépend de plusieurs paramètres, et de nombreuses recherches ont été menées pour identifier ces paramètres qui peuvent influencer la dispersion de l'argile dans la matrice polymère [123].

Suin et Khatua [124] ont démontré qu'à une certaine fraction volumique de l'argile, les nanocomposites élaborés à l'état fondu ont présenté des modules et des résistances à la traction supérieurs à ceux élaborés en solution, grâce à une bonne dispersion et distribution des argiles au sein de la matrice polymère.

Dans l'étude menée par Liu et ses collaborateurs [125], une augmentation linéaire du module d'élasticité a été observée en fonction du taux de nanocharges, jusqu'à 5 %, dans le cas d'un nanocomposite à base de polypropylène. Cependant, au-delà de ce seuil, une progression moins significative a été constatée, attribuée à l'agrégation des feuillets. Des conclusions similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs, notamment Hasegawa et al. [126], ainsi que Pospisil et al. [127].

Khorasani et al. [128], dans une étude portant sur les nanocomposites à matrice de polypropylène, soulignent l'importance de la méthode d'élaboration et du taux de charge sur la variation du module élastique. Cette recherche a révélé que les propriétés mécaniques en général, et plus particulièrement le module élastique, sont fortement influencés par la morphologie ainsi que la dispersion de l'argile dans la matrice. L'auteur explique ce renforcement par les propriétés élastiques élevées de la montmorillonite ($E = 178$ GPa).

Plusieurs études ont démontré que, dans le cas des nanocomposites, l'amélioration de la contrainte à la rupture peut être obtenue avec de faible taux de renfort. Cette amélioration est fortement influencée par l'état de dispersion, et elle est supérieure dans les structures de type intercalé et exfolié. Cependant, pour des taux de renfort plus élevés, une diminution de ces caractéristiques a été observée [129].

Dans l'étude de Cho et Paul [130], une comparaison a été réalisée entre les propriétés mécaniques d'un nanocomposite PA6/argile organophile et d'un composite classique PA6/fibre de verre, chacun avec une concentration de charge inorganique de 5 % en masse. Les courbes de contrainte-déformation obtenues sont présentées sur la figure I. 37 a.

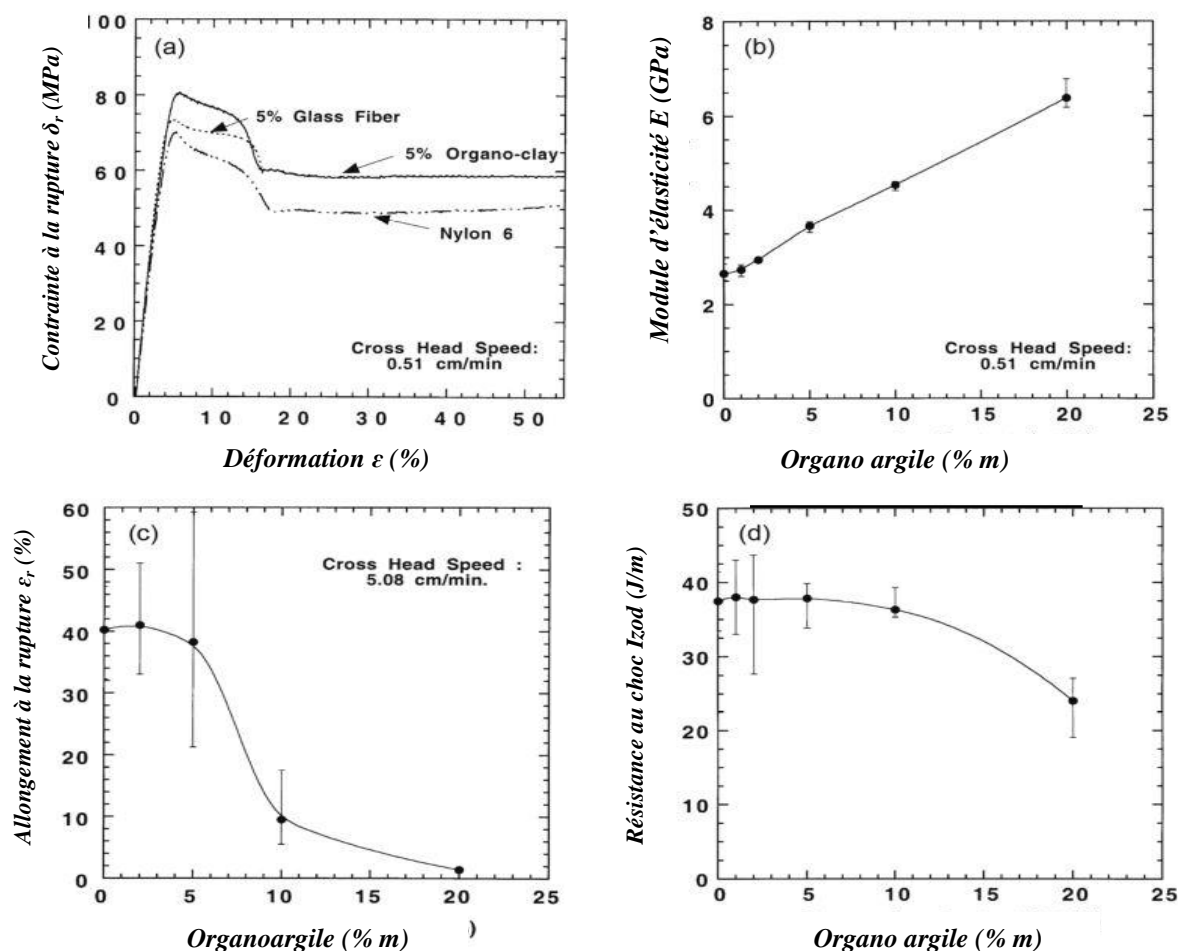


Figure I. 37 Propriétés mécaniques des nanocomposites (polyamide 6/argile organophile) (a) contrainte à la rupture, (b) module d'élasticité, (c) allongement à la rupture et (d) résistance au choc [130].

Les modules de Young mesurés pour la matrice, le composite PA6/fibre de verre et le nanocomposite PA6/argile organophile sont respectivement de 2.66, 3.26 et 3.66 GPa (Figure I. 37 b). À fraction massique égale, l'argile organophile a un effet de renforcement plus marqué sur la matrice PA6 que les fibres de verre. Les auteurs ont également démontré qu'il est possible de renforcer la matrice sans réduire significativement sa ténacité pour des taux d'argile inférieurs à 10 % (en masse) [64].

I. 8. 8 Propriétés barrières

L'imperméabilité des matières plastiques aux gaz et à l'eau peut être améliorée par l'addition d'argiles lamellaires. Yuano et al. [131] ont effectué des mesures de perméabilité sur des nanocomposites à matrice polyimide avec différentes argiles. Les auteurs ont observé que la perméabilité diminue davantage lorsque les dimensions latérales des particules d'argile sont importantes.

Des résultats similaires ont été obtenus par Messermith et Giannelis (1995) en utilisant une matrice de poly(ϵ -caprolactone). Ils ont constaté que l'effet de barrière est amplifié lorsque la proportion d'argile dans le volume augmente [132]. De plus, les auteurs ont démontré que l'ajout d'argile lamellaire réduit la perméabilité de manière plus efficace que l'utilisation des charges inorganiques traditionnelles, comme illustré dans la figure I. 38 a.

L'obtention d'une importante propriété de barrière avec de faibles taux d'argile est généralement expliquée par la formation d'un chemin de diffusion hautement tortueux à travers les feuillets d'argile (Figure I. 38 b). Cependant, les liens entre les propriétés de barrière et la distribution des particules d'argile ne sont pas encore pleinement élucidés [64].

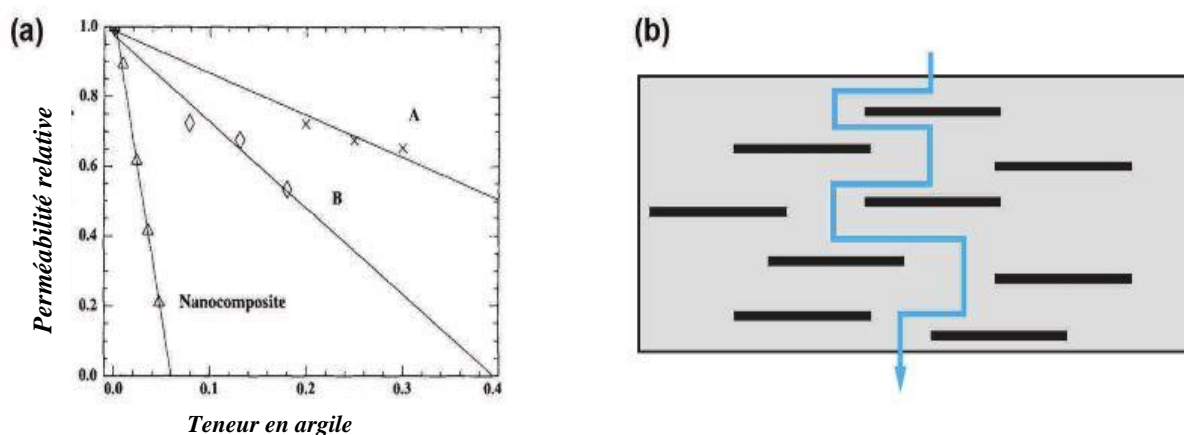


Figure I. 38 Perméabilité relative des nanocomposite (polycaprolactone/argile) à l'eau (a) et (b) Schéma de la tortuosité du chemin de diffusion engendré par les feuillets d'argile [64].

D'autres propriétés telles que la biodégradabilité et la conductivité des matériaux nanocomposites ont également été abordées dans la littérature, comme le mentionnent Sinha Ray et Okamoto [133].

I. 9 Applications des matériaux nanocomposites (polymères/argiles)

Différents secteurs industriels sont intéressés par le potentiel des matériaux nanocomposites à base d'argile lamellaire. Les constructeurs automobiles s'intéressent particulièrement aux propriétés mécaniques obtenues avec une faible teneur en argile sur une gamme de température, permettant de remplacer les matériaux conventionnels par des nanocomposites plus légers et plus performants (Kawasumi et al.) [134].

Depuis de nombreuses années, l'un des principaux objectifs de l'industrie automobile est de concevoir des véhicules moins consommateurs de carburant, notamment pour réduire leur poids. Dans un premier temps, seule une production limitée de pièces nanocomposites à matrice polyamide était concernée (courroies de distribution produites par Toyota et capots de moteur produits par Mitsubishi Motors). En 2002, General Motors (GMC) a lancé la première

production à grande échelle de nanocomposites à matrice polyoléfine pour la réalisation de marchepieds équipant les modèles Chevrolet Astro et GMC safari. GMC a également choisi l'utilisation d'un matériau nanocomposite pour produire des baguettes de protection latérale afin d'équiper en série le modèle 2004 de la Chevrolet Impala, une des voitures les plus vendues aux Etats-Unis [135].

Les propriétés barrières des nanocomposites conduisent à de nombreuses applications, notamment dans l'industrie de l'emballage alimentaire, où l'imperméabilité à l'oxygène des films plastiques est particulièrement importante. Ainsi, la barrière à l'oxygène et au CO₂ de flacons de Ketchup a pu être améliorée en remplaçant la couche éthylène-alcool vinylique (EVOH) par un nanocomposite PA6/argile. Des résultats similaires sont obtenus pour des bouteilles PET multicouche destinée à la contenance de boissons gazeuse. La taille des feuillettes d'argile ainsi que la faible teneur en argile permet de conserver la transparence des bouteilles en améliorant leur imperméabilité au gaz et leur capacité de conservation des arômes [136].

Les nanocomposites à matrice polyamide sont également utilisée pour réaliser des réservoirs de combustibles limitant les émissions d'hydrocarbure.

Le comportement au feu des nanocomposites en fait de très bons candidats pour remplacer les matériaux d'isolation conventionnels dans le secteur de la construction.

Malgré un large éventail d'application, les matériaux nanocomposites à charge d'argile lamellaire sont relativement peu utilisés à l'échelle industrielle. L'obtention de propriétés optimales semble nécessiter une exfoliation élevée, ainsi qu'une distribution homogène et uniforme des feuilles d'argile. De plus, le traitement organique de l'argile entraîne des surcoûts non négligable [136]. Seul un contrôle de la morphologie et des propriétés, via l'optimisation des procédés d'élaboration et des formulations, pourrait entraîner une production industrielle permettant une diminution des couts.

Références bibliographiques

- [1] J. Renard. *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère.*, éd: Hermès Sciences Publications, Cachan, France, 2005.
- [2] K. Benalia. *Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice PP/PP-g-AM/PA66 renforcés par des nanoargiles.*, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara de Boumardes, Algérie, 2014.
- [3] P.E. Bourban, L. Carlsson, J.P. Mercier et J.A.E. Manson. *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés.*, 1^{er} éd: Presses Polytechniques et Universitaires romandes, Suisse, 2004.
- [4] A. Boudenne. *Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère.*, Thèse de doctorat, Université Paris XII -Val de Marne, France, 2003.
- [5] J.L. Billoët. *Introduction aux matériaux composites à hautes performances.*, éd: Broché, Paris, France, 1993.
- [6] A. Mokhtari. *Modélisation du comportement et de l'endommagement des composites à matrice thermoplastique.*, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [7] L. Flandin, J.Y. Cavaillé, G. Bidan et Y. Brechet. *New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties.*, Polymer Composites, Vol. 21, pp. 165-174, 2000.
- [8] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, S.G. J. Mochrie, L.B. Lurio, A. Ruhm et R.B. Lennox. *Polymer-stabilized gold nanoparticles and their incorporation into polymer matrices.*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, pp.10411-10412, 2001.
- [9] C.W. Ehrenstein et F. Montagne. *Matériaux Polymères: structure, propriétés et applications.*, éd: Hermès, Paris, France, 2000.
- [10] D.E. Kheoub, M. Belbachir et S. Lamouri. *Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite).*, Research on Chemical Intermediates, Vol.41, pp. 5217-5228, 2015.
- [11] D. Gay, *Matériaux composites.*, 1^{er} éd: Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, France, 1987.

- [12] J.M. Berthelot. *Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures.*, 5^{ème} éd: Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, France, 1992.
- [13] B.S. Bouakaz. *Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (MMT-O) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables.*, Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie, 2017.
- [14] L. Augry. *Contrôle des mécanismes d'interactions nanocharge/polymère en milieu solvant: application aux revêtements à base de PVC et de PAI.*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2011.
- [15] M. Ambid, D. Mary, G. Teyssedre, C. Laurent, G.C. Montanari, D. Kaempfer et R. Mülhaupt. *Effect of filler concentration on dielectric behaviour and on charge trapping in PP/clay nanocomposites.*, Conference on electrical insulation and dielectric phenomena (CEIDP), 17-2, Boulder, Colorado, 2004.
- [16] Y. Deng, G.N. White et J.B. Dixon. *Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite.*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.
- [17] J. Méring et G. Pédro. *Discussion à propos des criteres de classification des phyllosilicates 2/1.*, Bulletin du groupe français des argiles, Vol. 21, pp. 1-30, 1969.
- [18] E. Franchini, J. Galy et J.F. Gérard. *Sepiolite based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology.*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 329, pp. 38-47, 2009.
- [19] L. Petersson, I. Kvien et K. Oksman. *Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials.*, Composites Science and Technology, Vol. 67, pp. 2535-2544, 2007.
- [20] J. Sriupayoa, P. Supaphola, J. Blackwellb et R. Rujiravanit. *Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment.*, Polymer, 46, pp. 5637-5644, 2005.
- [21] H. E. Miltner, S. Peeterbroeck, P. Viville, P. Dubois et B. Van Mele. *Interfacial interaction in EVA-carbon nanotube and EVA-clay nanocomposites.*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 45, pp. 1291-1302, 2007.

- [22] M. Avella, S. Cosco, M.L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M.E. Errico et G. Gentile. *iPP based nanocomposites filled with calcium carbonate nanoparticles: structure/properties relationships.*, Macromolecular Symposia, Vol. 234, pp. 156-162, 2006.
- [23] H.C. Kim, S.M. Park et W.D. Hinsberg. *Block copolymer based nanostructures: materials, processes, and applications to electronics.*, Chemical Review, Vol. 110, pp. 146-177, 2010.
- [24] S. Ram Athreya, K. Kalaitzidou et S. Das. *Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering.*, Materials Science and Engineering A, Vol. 527, pp. 2637-2642, 2010.
- [25] A. Dihaj. *Modélisation numérique du comportement mécanique d'un nanocomposite à matrice polymère et nanorenfort.*, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi bel Abbès, Algérie, 2019.
- [26] G.W. Bailey et G. Brown. *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification.*, Mineralogical Society Monograph, Vol. 5, pp. 1-123, 1980.
- [27] A. Baatti. *Synthèse et développement de nanoparticules pour la fabrication de nanocomposites à base de thermoplastique.*, Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2018.
- [28] S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci et G. Ruggeri. *Nanocomposites based on thermoplastic polymers and functional nanofiller for sensor applications.*, Materials, Vol. 6, pp. 3377-3427, 2015.
- [29] D.N. Bikiaris, A. Vassiliou et E. Pavlidou. *Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing.*, European Polymer Journal, Vol. 41, pp. 1965-1978, 2005.
- [30] M. Jonoobi, J. Harun, A.P. Mathew et K. Oksman. *Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion.*, Composites Science and Technology, Vol. 70, pp. 1742-1747, 2010.
- [31] E. Eslinger et D. Pevear. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers.*, éd: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa. USA, 1988.
- [32] F. Zahaf. *Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants.*, Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Algérie, 2017.

- [33] F. Bouzidi. *Elaboration et caractérisation de matériaux à base de polymères thermoplastiques et de nanocharges lamillaires et métalliques pour emballage.*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbes de Sétif, Algérie, 2019.
- [34] S. Callère, S. Heni et M. Rautureau. *Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature.*, Tome 2, éd: Masson, Paris, France, 1982.
- [35] N. Jozja, P. Baillif, J.C. Touray, C.H. Pons, F. Muller et C. Burgevin. *Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite Multiscale impacts of a (Mg,Ca)-Pb exchange on the permeability increase of a bentonite.*, Vol. 335, pp. 729-736, 2003.
- [36] Z. Liu et S. Zhou. *Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite.*, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 88, pp. 62-66, 2010.
- [37] K.G. Bhattacharyya et S.S. Gupta. *Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution.*, Separation and Purification Technology, Vol. 50, pp. 388-397, 2006.
- [38] I. Belbachir. *Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds.*, Thèse de doctorat, Université Abou-BekrBelkaid de Tlemcen, Algérie, 2018.
- [39] C.K. Bendeddouche, M. Adjdir, H. Benhaoua. *Stereoselective cyclopropanation under solvent free conditions: catalyzed by a green and efficient recyclable Cu-exchanged bentonite.*, Letters in Organic Chemistry, Vol. 13, pp. 217-223, 2016.
- [40] B. Das, N.K. Mondal, R. Bhaumik, P. Roy, K.C. Pal et C.R. Das. *Removal of copper from aqueous solution using alluvial soil of Indian origin: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic study.*, Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 4, pp. 392-408, 2013.
- [41] M.G. Fonseca, M.M. Oliveira et L.N.H. Arakaki. *Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral.*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 137, pp. 288-292, 2006.
- [42] N.P. Jovic-Jovicic, A.D. Milutinovic-Nikolic, M.J. Žunic, Z.D. Mojovic, P.T. Bankovic, I.A. Gržetić et D.M. Jovanović. *Synergic adsorption of Pb²⁺ and reactive dye - RB5 on two series of organo modified bentonites.*, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 150, pp. 1-11, 2013.

- [43] L. Tie, S. Jianfeng, H. Shutong, L. Na et Y. Mingxin. *Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water.*, Applied Clay Science, Vol. 93, pp. 48-55, 2014.
- [44] L. Xiao-ming, W. Zheng, W. Dong-bo, Q. Yang, C. Jian-bing, X. Yue X et S. Ting-ting. *Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies.*, Desalination, Vol. 258, pp. 148-153, 2010.
- [45] N. Ferrah. *Fonctionnalisation de matrices polymériques et leurs applications dans la rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III).*, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,, Algérie, 2014.
- [46] S.O. Obaje, J.I. Omada et U.A. Dambatta. *Clays and their industrial applications: Synoptic Review.*, International Journal of Science and Technology, vol. 3, pp. 264-270, 2013.
- [47] J.M. Adams, A. Bylina et S.H. Graham. *Shape selectivity in low temperature reaction of C6-alkenes catalyzed by a Cu⁺² exchanged montmorillonite.*, Clay Minerals, Vol. 16, pp. 325-332, 1981.
- [48] J.A. Ballantine, J.H. Purnell et J.M. Thomas. *Sheet silicates: broad spectrum catalysts for organic synthesis.*, Journal of Molecular Catalysis, Vol. 27, pp. 157-167, 1984.
- [49] R. Gregory, D.J. H. Smith et D. J. Westlake. *The production of ethyl acetate from ethylene and acetic acid using clay catalysts.*, Clay Minerals, Vol. 18 pp. 431-435, 1983.
- [50] A. Greco, C. E. Corcione, A. Strafella et A. Maffezzoli. *Analysis of the structure and mass transport properties of clay nanocomposites based on amorphous PET.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 118, pp. 3666-3672, 2010.
- [51] E.M. Kalthoria, K. Yetilmezsoyb, N. Uygurc, M. Zarrabia et M.A. Reham. *Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA).*, Applied Surface Science, Vol. 287, pp. 428-442, 2013.
- [52] G. Derafa. *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques.*, Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbes de Sétif, Algérie, 2014.
- [53] G. Bereket, A.Z. Aroguz et M.Z. Özel. *Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite.*, Colloid and Interface Science, Vol. 187, pp. 338-343, 1997.

- [54] Z. Shufeng, L. Fujian, Z. Renxian et Q. Chenze. *Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOCs on montmorillonite and pillared clays.*, Catalysis Communications, Vol. 22, pp. 1-5, 2012.
- [55] Y.Q. Zheng, S. Dengb, L. Niu, F.J. Xu, M.Y. Chai et Y. Gang. *Functionalized cotton via surface-initiated atom transfer radical polymerization for enhanced sorption of Cu(II) and Pb(II).*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 192, pp. 1401-1408, 2011.
- [56] O. Demirbas, M. Alkan, M. Dogan, Y. Turhan, H. Namli et P. Turan. *Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane.*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 149, pp. 650-656, 2007.
- [57] I. Bouaziz, R. Doufnoune, N. Haddaoui, D. Benachour et F.J. Baltá-Calleja. *Effects of Maghnite nanoclay modification and compatibilization on the physical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends.*, Journal of Fundamental and Applied Sciences, Vol. 11, pp. 325–349, 2019.
- [58] C. Bendjaouahdou et S. Bensaad. *Properties of polypropylene/(natural rubber)/organo montmorillonite nanocomposites prepared by melt blending.*, Journal of vinyl and Additive Technology, Vol. 17, pp. 48-57, 2011.
- [59] L. Le Plluart. *Nanocomposites, époxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formations, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux.*, Thèse de doctorat, Université de Lion, France, 2002.
- [60] J.M. Adams et S. Evans. *Determination of the cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry.*, Clays and Clay Minerals, Vol. 27, pp.137-139, 1979.
- [61] G. Didier. *Gonflement cristallin des montmorillonites.*, Bulletin du Groupe français des Argiles, Vol. 24, pp. 99-110, 1972.
- [62] S. Boucard, J. Duchet, J.F. Gérard, P. Prele et S. Gonzalez. *Processing of polypropylene - clay hybrids.*, Macromolecular Symposia, Vol. 194, pp. 241-246, 2003.
- [63] Z. Guezout. *Développement de nouvelles formulations polyoléfines/silicates stratifiés: spécificité des interactions à l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux.*, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2011.

- [64] D. Trystan. *Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu.*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2012.
- [65] X. Kornmann. *Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites.*, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Lulea, Suède, 2001.
- [66] C.H. Pons , F. Rousseaux et D. Tchoubar. *Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: II. Etude de différents systèmes eau-smaltites en fonction de la température.* Clay Minerals, Vol. 17, pp. 327- 338, 1982.
- [67] I. Bamidele, O. Owolabia et I. Emmanue. *Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified bentonite clay.*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 184, pp. 731-738, 2010.
- [68] A. Boukerroui et M.S. Ouali. *Activation of a bentonite by an ammonium salt: evolution of the exchange capacity and of the specific surface area.*, Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol. 25, pp. 583-590, 2000.
- [69] J. Escard, J. Mering et I.P. Bonnet. *Activation de la montmorillonite.*, Journal de Chimie Physique, Vol. 47, pp. 234-237, 1950.
- [70] F. Bergaya, B.K.G. Theng et G. Lagaly. *Handbook of clay science.*, 1st ed: Elsevier Amsterdam, Netherlands, 2006.
- [71] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraishah, S.J. Allen, M.N. Ahmad et G.M. Walker. *Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems.*, Chemical Engineering Journal, Vol. 128, pp. 163-167, 2007.
- [72] B. Velde. *Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment.*, ed: Springer-Verlag, New York, USA, 1995.
- [73] E. Eslinger et D. Peaver. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers.*, Short course n°22, Soc. Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [74] Y. Bentahar. *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse.*, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France, 2016.

- [75] W.D. Basty, C. Jacquin et P. Simandoux. *Etude de quelques propriétés interfaciales de la montmorillonite.*, Bulletin du Groupe Français des Argiles, pp. 105-11, 1964.
- [76] S. Sakrane. *Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile.*, Mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2014.
- [77] D.E. Kherroub. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites nylon 6/ maghnite et polyalcool furfurylique/maghnite.*, Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie, 2016.
- [78] K. Benzaoui, M. Ghelamallah et A. Belatoui. *Adsorption of Cu(II) from industrial liquid waste on Na-bentonite and Al-PILC following a full factorial design.*, International Journal of Environmental Studies, Vol. 75, pp. 623-641, 2018.
- [79] C. Benbayer. *Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés.*, Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie, 2014.
- [80] P.F. Luckham et S. Rossi. *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions.*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 82, pp. 43-92, 1999.
- [81] J.L. Mcatee. *Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite.*, American Mineralogist, Vol. 44, pp. 1230-1236, 1959.
- [82] R.A. Rowland et E.J. Weiss. *Bentonite-methylamine complexes.*, Clays and Clay Minerals, Vol. 10, pp. 460-468, 1961.
- [83] G. Lagaly. *Interaction of alkylamines with different types of layered compounds.*, Solid State Ionics, Vol. 22, pp. 43-51, 1986.
- [84] S.S. Ray et M. Okamoto. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.*, Progress in Polymer Science, Vol. 28, pp.1539-1641, 2003.
- [85] R.A. Vaia. R.K. Teukolsky et E.P. Giannelis. *Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates.*, Chemistry of Materials, Vol. 6, pp. 1017-1022, 1994.
- [86] X. Kormmann, L.A Berglund, J. Sterte et E.P. Giannelis. *Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester.*, Polymer Engineering and science, Vol. 38, pp. 1351-1358, 1998.

- [87] J.C. Dai et J.T. Huang, *Surface modification of clays and clay–rubber composite.*, Applied clay science, Vol. 5, pp. 51-65, 1999.
- [88] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri et F. Ciardelli. *Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations.*, Polymer, Vol. 35, pp. 3296-3304, 1994.
- [89] H.R. Fischer, L.H. Gielgens et T.P.M. Koster. *Nanocomposites from polymers and layered minerals.*, Acta Polymerica, Vol. 50, pp. 122-126, 1999.
- [90] F. Yang, Y. Qu et Z. Yu. *Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerisation.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 69, pp. 355-361, 1998.
- [91] L. Shen, Q. Du, H. Wang, W. Zhong et Y. Yang. *In situ polymerization and characterization of polyamide-6/silica nanocomposites derived from water glass.*, Polymer International, Vol. 53, pp. 1153-1160, 2004.
- [92] A. Okada, M. Kawasumi, K. Toshio et K. Osam., *Synthesis and characterisation of a nylon 6-clay hybrid.*, Polymer Preprints, Vol. 28, pp. 447-448, 1987.
- [93] S.J. Ahmadi, Y.D. Huang et W. Li. *Synthetic Routes, Properties and Future Applications of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites.*, Journal of Materials Science, Vol. 39, pp. 1919-1925, 2004.
- [94] R.A. Vaia et E.P. Giannelis. *Polymer melt intercalation in organically-modified layered Silicates: model predictions and experiment.*, Macromolecules, Vol. 30, pp. 8000-8009, 1997.
- [95] Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi et O. Kamigaito. *Swelling behavior of montmorillonite by poly-6-amide.*, Clay Mineral, Vol. 23, pp. 27-34, 1988.
- [96] M. Sepehr, L. Utracki, X. Zheng et C. Wilkie. *Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part II. Rheology and mechanical performance.*, Polymer, Vol. 46, pp. 11569-11581, 2005.
- [97] J.M. Gloaguen et J.M. Lefebvre. *Nanocomposites à base d'argile et de surfactants.*, Technique de l'ingénieur, N° 2615, 2007.
- [98] B.K.G. Theng. *Polymer–Clay Nanocomposites.*, Developments in Clay Science, Vol. 4, pp. 201-241, 2012.

- [99] T.T.N. Van, J. Duchet-Rumeau, A.K. Whittaker et J.F. Gerard. *Processing of nanocomposite foams in supercritical carbon dioxide. Part I: Effect of surfactant.*, Polymer, Vol. 51, pp. 3436-3444, 2010.
- [100] Y. Zare. *Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties.*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, Vol. 84, pp. 158-164, 2016.
- [101] A. Esposito. *Visualization of the flow in a screw/barrel system., Real-time monitoring of polymer/clay mixing.*, Thèse de doctorat, Institute National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2008.
- [102] N. Guillaume. *Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire : Etude de la relation Procédé- Structure.*, Thèse de doctorat, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, France, 2016.
- [103] E.P. Giannelis. *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, Properties and applications.*, Applied Organometallic Chemistry, Vol. 12, pp. 675-680, 1998.
- [104] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti et E. Manias. *Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer brushes.*, Advances in Polymer Science, Vol. 138, pp. 107-147, 1999.
- [105] A.B. Morgan et J.W. Gilman. *Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study.*, Journal of applied polymer science, Vol. 87, pp. 1329-1338, 2003.
- [106] S.G. Kang, J.H. Hong et C.K. Kim. *Morphology and mechanical properties of nanocomposites fabricated from organoclays and novolac phenolic resin via melt mixing.*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 49, pp.11954-11960, 2010.
- [107] M. S. Rama et S. Swaminathan. *Influence of structure of organic modifiers and polyurethane on the clay dispersion in nanocomposites via in situ polymerization.*, Journal of Applied Polymer Science, 118, pp. 1774-1786, 2010.
- [108] Y. Dong, D. Bhattacharyya et P.J. Hunter. *Experimental characterization and object-oriented finite element modeling of polypropylene/organoclay nanocomposites.*, Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 2864-2875, 2008.
- [109] T. Malwela et R.S. Sinha. *Unique morphology of dispersed clay particles in a polymer nanocomposites.*, Polymer, Vol. 52, pp. 1297-1301, 2011.

- [110] B. Yacin et M. Cakmak. *The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study.*, Polymer, Vol. 45, pp. 6623-6638, 2004.
- [111] R. Krishnamooti et E.P. Giannelis. *Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites.*, Macromolecules, Vol. 30, pp. 4097-4102, 1997.
- [112] B. Hoffmann, C. Dietrich, C. Thomann et R. Friedrich. *Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay.*, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 21, pp. 57-61, 2000.
- [113] J. Zhao, A.B. Morgan et J.D. Harris. *Rheological characterization of polystyrene/clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion.*, Polymer, Vol. 46, pp. 8641-8660, 2005.
- [114] Y.G. Lin. *Formation et caractérisation d'un réseau époxyde: effet renforçant d'une interphase élastomère entre une charge et ce réseau.*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 1986.
- [115] A. Bergeret et N. Alberola. *Influence of the interface/interphase in model composites, amorphous thermoplastic matrix/glass on the dynamic mechanical behaviour.*, 9^{èmes} Journées Nationales sur les Composites (JNC 9), Paris, France, 1994.
- [116] S.G. Spathis, E.P. Siderisis et P.S. Theocaris. *Adhesion efficiency and volume fraction of the boundary interphase in metal-filled epoxies.*, International Journal of Adhesion and adhesives, Vol. 1, pp. 195-201, 1981.
- [117] R.A. Vaia, H. Ishii et E.P. Giannelis. *Synthesis and Properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates.*, Chemistry of Materials, Vol. 5, pp. 1694-1696, 1993.
- [118] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada et Y. Fukushima. *Mechanical properties of nylon 6- clay hybrid.*, Journal of Materials Research, Vol. 5, pp. 1185-1189, 1993.
- [119] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi et O. Kamigaito. *One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid.*, Journal of polymer science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, pp. 1755-1758, 1993.
- [120] M. Alexandre et P. Dubois. *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.*, Materials Science and Engineering, Vol. 28, pp. 1-63, 2000.

- [121] D.C. Lee et L.W. Jang. *Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 61, pp. 1117-1122, 1996.
- [122] M.W. Noh et D. Lee. *Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization.*, Polymer Bulletin, Vol. 42, pp. 619-626, 1999.
- [123] H. Risite. *Nanocomposites polymères/montmorillonites: rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques.*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V Rabet, Maroc, 2015.
- [124] S. Suin et B.B. Khatua. *Exfoliated and optically transparent polycarbonate/clay nanocomposites using phosphonium modified organoclay: Preparation and Characterizations.*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 51, pp. 15096-15108, 2012.
- [125] X. Liu et Q. Wu. *PP/Clay nanocomposites prepared by grafting melt intercalation.*, Polymer, Vol. 42, pp. 10013-10019, 2001.
- [126] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi et A. Usuki. *Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, pp. 3359-3364, 1999.
- [127] M. Pospisil, P. Caekova, Z. Weiss, Z. Malac et J. Simonik. *Intercalation of octadecylamine into montmorillonite: molecular simulations and XRD analysis.*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 245, pp.126-132, 2001.
- [128] M.M. Khorasani et S.R. Ghaffarian, A. Babaie et N. Mohammadi. *Foaming behavior and cellular structure of microcellular HDPE nanocomposites prepared by a high temperature process.*, Journal of Cellular Plastics, Vol. 46, pp. 173-190, 2010.
- [129] X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang et B.Z. Jiang. *Tensile modulus of polymer nanocomposites.*, Polymer Engineering and Science., Vol. 42, pp. 983-993, 2002.
- [130] J.W. Cho et D.R. Paul. *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding.*, Polymer, Vol. 42, pp. 1083-1094, 2001.
- [131] K. Yuano, A. Usuki, T. Okada, T. Kurauchi et O. Kamigaito. *Synthesis and properties of polyimide-clay hybride*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, pp. 2493-2498, 1993.

- [132] P.B. Messersmith et E.P. Giannelis. *Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites.*, Journal of polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, pp. 107-1057, 1995.
- [133] S.S. Ray, K. Okamoto et M. Okamoto. *Structure–property relationship in biodegradable poly (butylene succinate)/layered silicate nanocomposites.*, Macromolecules, Vol. 36, pp. 2355–2367, 2003.
- [134] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki et A. Okada. *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids.*, Macromolecules, Vol. 30, pp. 6333-6338, 1997.
- [135] J.M. Gloaguen et J.M. Lefebvre. *Nanocomposites polymers/silicates en feuillets.*, Techniques de l'ingénieur, AM5205, Paris, France, 2007.
- [136] S. Bourbigot, R. Delobel et S. Duquesne. *Comportement au feu des composites.*, Techniques de l'ingénieur, AM5330, Paris, France, 2006.

Chapitre II

Travaux de

Recherche sur les

nanocomposites à

matrice

Poly(Chlorure de

Vinyle))

II. Travaux de recherche sur les nanocomposites à matrice poly(chlorure de vinyle)

Depuis la découverte du polyéthylène en 1934, les thermoplastiques ont progressivement conquis leur domaine d'utilisation, en remplaçant avantageusement des matériaux de structure plus conventionnels tels que le bois et les métaux. En effet, parmi leurs nombreuses caractéristiques, les thermoplastiques présentent une faible masse volumique, leur formulation est prête à l'emploi et leur stockage est illimité. De plus, ils sont recyclables et ils manifestent souvent une bonne tenue au choc. Bien que leurs performances soient généralement satisfaisantes à température ambiante, les propriétés des thermoplastiques purs diminuent avec l'augmentation de la température d'utilisation [1].

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un thermoplastique de formule générale $-(CH_2-CHCl)_n-$ généralement considéré comme amorphe mais pouvant présenter des taux de cristallinités de l'ordre de 5% [2].

Le PVC est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle en masse, en suspension ou en émulsion. Une des particularités majeures du PVC est qu'il n'est pas soluble dans son propre monomère [3].

Par ailleurs, les argiles sont fréquemment utilisées dans la préparation des composites à base des polymères en raison de leur abondance naturelle, de leur coût abordable et de leurs excellentes propriétés.

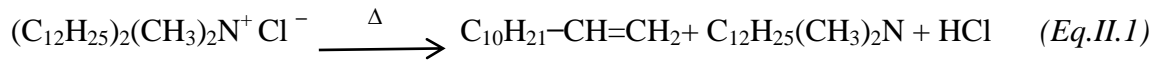
De plus, les nanocomposites (polymère/argile) ont suscité un intérêt considérable ces dernières années. En effet, l'incorporation de nanoparticules dans les polymères permet de modifier remarquablement les propriétés des matériaux de base, ce qui attire l'attention des chercheurs scientifiques et des industriels [4].

Durant les années passées et jusqu'à ce jour, de nombreuses études ont été menées sur les nanocomposites à base de matrice PVC. Parmi ces recherches, certaines se sont portées sur les nanocomposites renforcés par des argiles.

Dans le cadre de notre objectif, nous avons sélectionné les travaux les plus pertinents que nous présentons comme suit :

➤ Les recherches menées par Peprnicek et al. [5] ont porté sur l'étude de la dispersion de différentes argiles (sodiques et modifiées par échange cationique), et leur effet sur les propriétés thermiques et mécaniques d'un plastisol. Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) et thermogravimétrie (ATG) ont révélé que la modification organique de l'argile par l'ammonium quaternaire était nécessaire pour obtenir un état de dispersion exfolié et partiellement intercalé. Dans ce contexte, la transition mécanique T_α , mesurée lors de

l'analyse mécanique dynamique (DAM), augmente d'autant plus que les nanocharges sont bien dispersées. Cette tendance est également observée pour les modules élastiques. Cependant, des problèmes ont été soulevés concernant la stabilité thermique des nanocomposites. L'augmentation de la température a provoqué la dégradation du cation intercalé (dégradation de Hoffman présenté dans la réaction (Eq. II.1)), qui catalyse le dégagement de l'acide chlorhydrique (HCl), ainsi que la dégradation du PVC.



➤ Les propriétés de résistance au feu des silicates lamellaires ont été mises en évidence par l'étude menée par Beyer sur deux types de nanocharges (montmorillonite et hectorite) incorporées dans une matrice de PVC plastifié [6]. Les deux nanocharges ont été modifiées par un tensioactif à base de composés d'ammonium quaternaire. Les nanocomposites ainsi obtenus ont été testés dans un cône calorimètre. La figure II. 1 illustre comment les deux nanocharges réduisent de manière significative le taux de dégagement de chaleur (*Heat Release Rate (HRR)*), ainsi que la quantité de fumées émises (*Smoke production rates (RSP)*) par rapport au PVC plastifié. Ces résultats confirment le caractère protecteur des silicates lamellaires en raison de l'effet barrière qu'ils induisent [6].

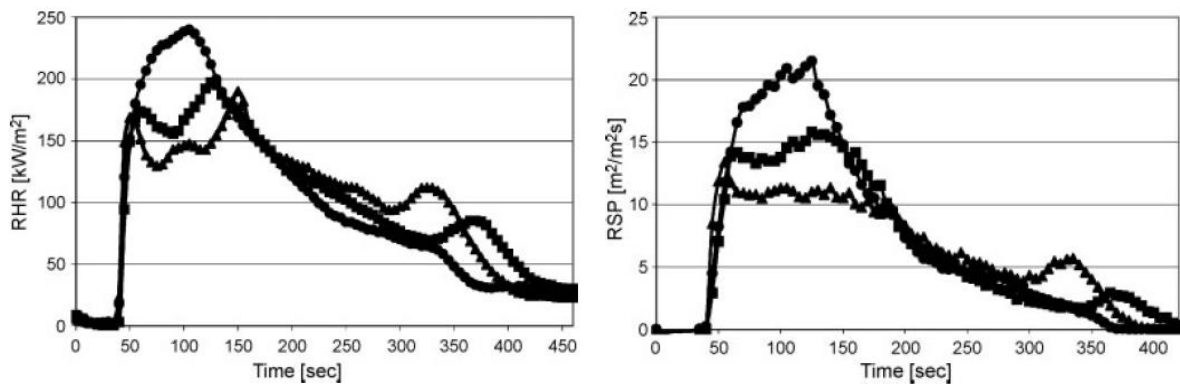


Figure II. 1 Taux de chaleur dégagée et la quantité de fumées émises pour : PVC plastifié (●), nanocomposites chargés à 5 pcr [de montmorillonite (▲) et de hectorite (■)] modifiés par un tensioactif à base de composés d'ammonium quaternaire [6].

➤ Les travaux de W. Xu et de ses collaborateurs [9] ont suivi l'effet de l'incorporation de la montmorillonite organophile (MMT-O) à différents taux sur les propriétés thermiques et structurales des nanocomposites (PVC/MMT-O). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé un pic de diffraction ($d_{001} = 3.21 \text{ nm}$) à ($2\theta = 3.82^\circ$), caractéristique de la montmorillonite organophile, calculée à partir de la loi de Bragg. En outre, les résultats ont

montré la disparition totale de ce pic dans tous les nanocomposites (PVC/MMT-O). Ces résultats confirment donc que les chaînes macromoléculaires du PVC sont intercalées dans les galeries de MMT-O et exfoliées (figure II. 2 a). Cependant, l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a révélé que la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites (PVC/MMT-O) est légèrement inférieure à celle du PVC pur. L'incorporation d'MMT-O dans le PVC joue le rôle d'un plastifiant interne, augmentant la distance entre les chaînes macromoléculaires du PVC. Le degré d'interactions entre les chaînes diminue, entraînant ainsi une diminution de la T_g (Figure II. 2 b).

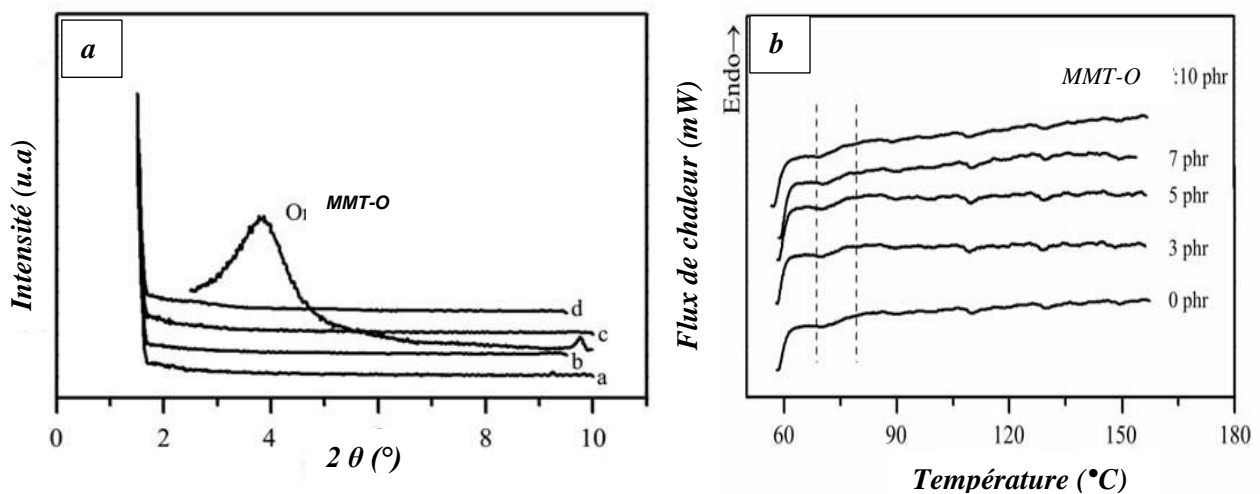


Figure II. 2 Diffractogrammes DRX et Thermogrammes DSC des nanocomposites (PVC/MMT-O) avec différentes taux en MMT-O [9].

➤ Cheng-Ho Chen et al. [10] ont étudié l'effet de l'ajout de dioctyl phthalate (DOP) sur les formulations à base de (PVC/montmorillonite organophile). A cet effet, plusieurs films ont été préparés avec différent quantité de DOP (0, 10, 20, 30, 40 et 50 pcr). Ces films ont ensuite été caractérisés à l'aide de différentes techniques d'analyse à savoir : le microscope électronique à transmission (MET), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des essais de traction.

- ✓ Les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission (MET) ont mis en évidence la présence de deux morphologies (intercalée et exfoliée) d'MMT-O dans les nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) à 0 et 30 pcr en DOP (Figure II. 3). Ces études ont démontré que l'ajout de DOP n'a pas d'effet significatif sur la dispersion de l'MMT-O dans les nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP).

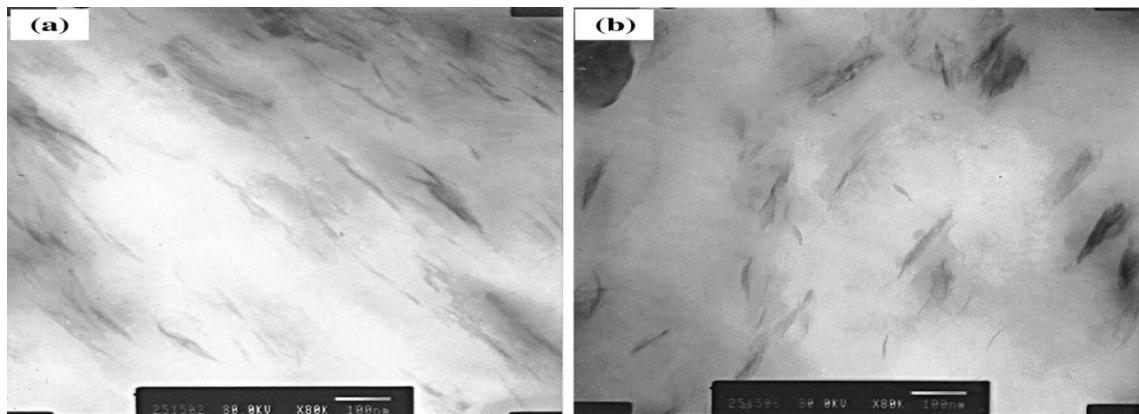


Figure II. 3 Image (MET) des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP): (a) 0 phr de DOP et (b) 30 phr de DOP [10].

- ✓ En ce qui concerne l'étude thermique des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) par DSC, les résultats sont présentés dans la figure II. 4. Ils ont observé que la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) diminue avec l'augmentation de la quantité de DOP. Ces études ont montré la bonne compatibilité du plastifiant (DOP) avec la matrice (PVC) en présence de la montmorillonite organophile (MMT-O).

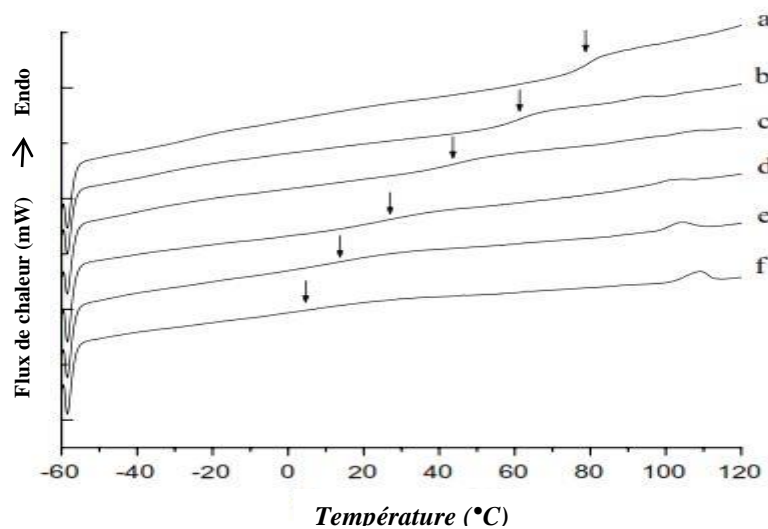


Figure II. 4 Thermogrammes DSC des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) contenant: (a) 0 phr de DOP, (b) 10 phr de DOP, (c) 20 phr de DOP, (d) 30 phr de DOP, (e) 40 phr de DOP et (f) 50 phr de DOP [10].

- ✓ Les résultats obtenus par l'essai de traction indiquant que l'allongement à la rupture des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) augmente avec l'augmentation de la

quantité de DOP de 10 à 50 pcr. En revanche, le module de Young et la contrainte à la rupture de ces nanocomposites diminuent (Figure II. 5). Ces constatations soulignent que le DOP agit comme un bon plastifiant pour le PVC, améliorant ainsi sa flexibilité.

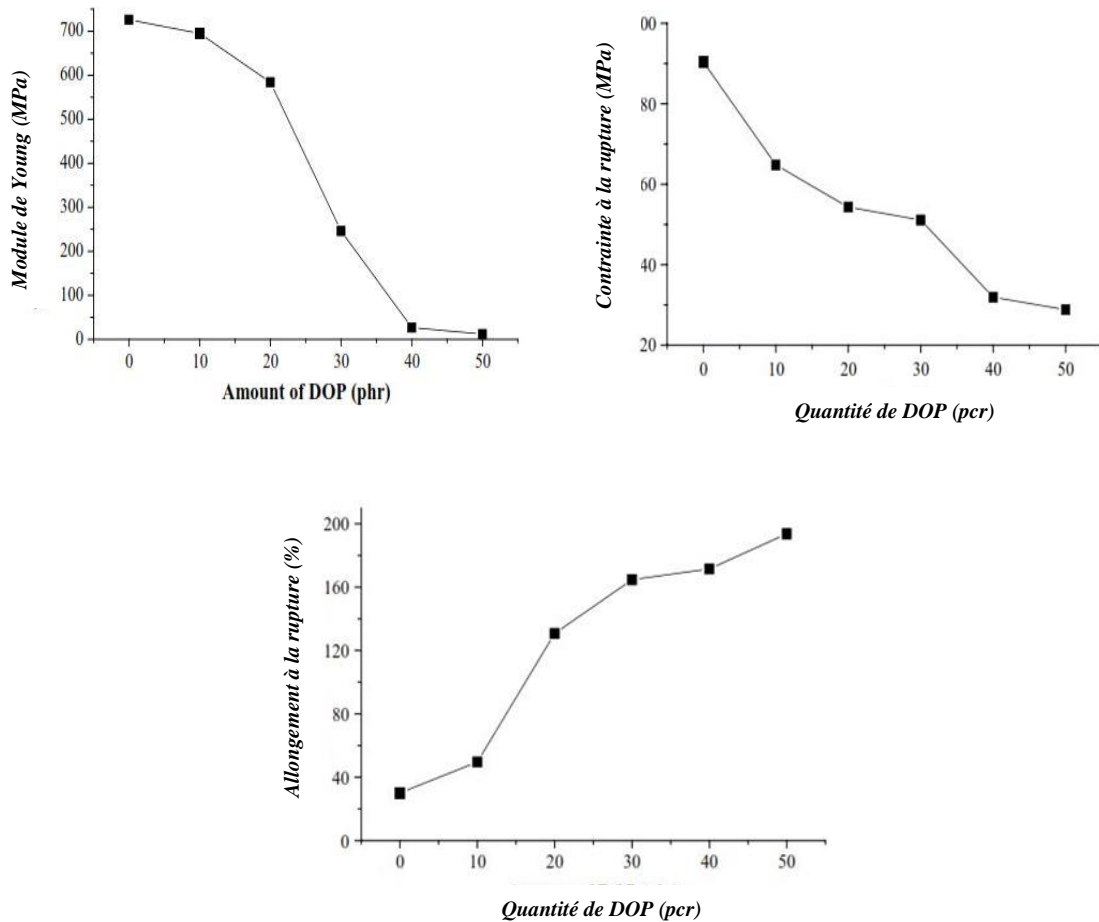


Figure II. 5 Effet de la quantité de DOP sur la contrainte et l'allongement à la rupture et le module de Young des nanocomposites (PVC/MMT-O/DOP) [10].

- L'équipe de Chao ying Wan [11] a axé son étude sur la comparaison entre différentes nanocomposites à base de montmorillonite (MMT) : le MMT sodique, noté (MMT- Na^+) et le MMT modifiée par l'alkyl ammonium quaternaire, noté (MMT-O). Leur étude a porté sur la stabilité thermique, les propriétés optiques et mécaniques des nanocomposites (PVC/MMT). Leurs recherches ont mis en évidence que, dans des conditions de traitement à l'état fondu identiques, lorsque la quantité d'MMT augmente de 0 à 5 pcr, les nanocomposites (PVC/MMT-O) changent de couleur, passant d'un jaune clair à un rose, tandis que les nanocomposites (PVC/MMT- Na^+) conservent une bonne stabilité thermique (Figure II. 6). La décoloration des

nanocomposites PVC/MMT-O est principalement due à la décomposition de l'alkyl ammonium quaternaire et à son effet catalytique sur la déshydrochloration du PVC.

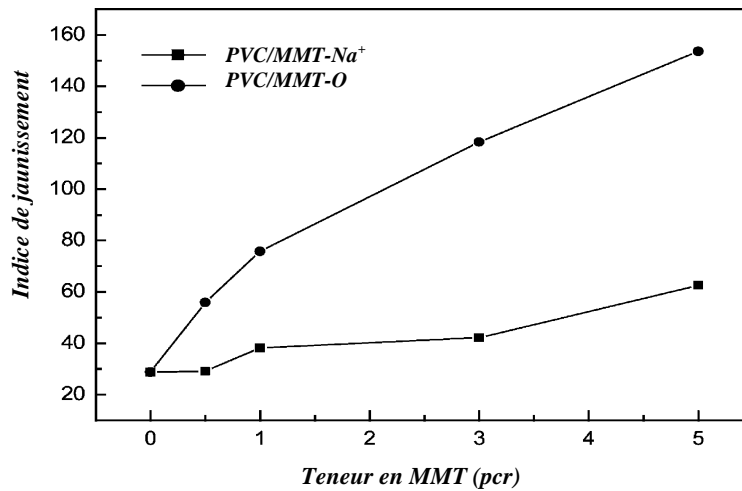


Figure II. 6 Evolution de l'indice de jaunissement en fonction de la teneur en MMT-Na⁺ et MMT-O [11].

- ✓ Les résultats des essais mécaniques, qu'il s'agisse d'essais de traction ou d'essais de choc, révèlent que les deux types de nanocharge MMT-Na⁺ et MMT-O, peuvent améliorer les propriétés mécaniques du PVC, même à faible taux de nanocharge (0.5 pcr). Cependant, les nanocomposites (PVC/MMT-O) présentent des meilleures propriétés mécaniques par rapport aux nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺). L'incorporation d'MMT-O dans la matrice de PVC génère un effet de plastification, ce qui peut considérablement améliorer la flexibilité des nanocomposites PVC/MMT-O (Figure II. 7).

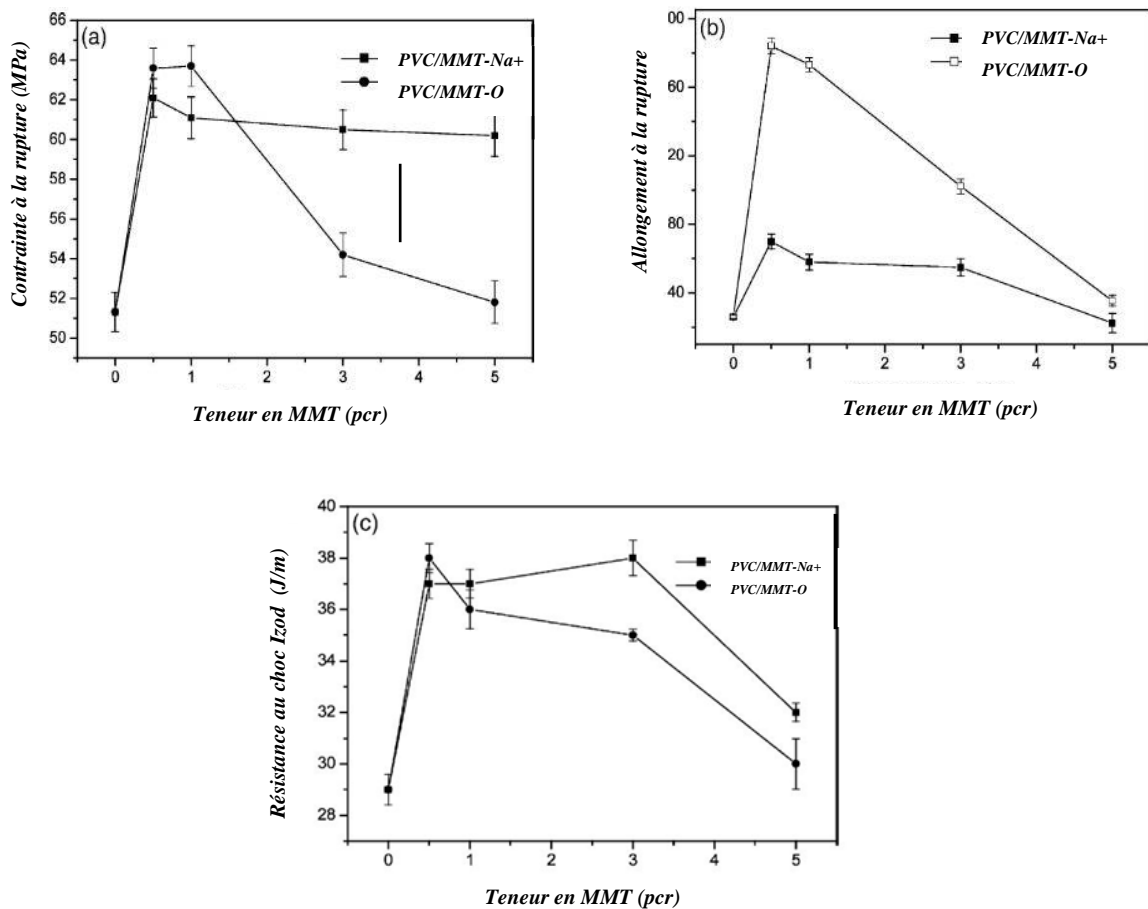


Figure II. 7 Les propriétés mécaniques des nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O): (a) contrainte à la rupture, (b) allongement à la rupture, et (c) résistance au choc en fonction de la teneur en MMT-Na⁺ et MMT-O (pcr) [11].

- ✓ Les résultats de la transmission de la lumière ainsi que les valeurs de indice de trouble des films des nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) sont exposés dans la figure II. 8. les valeurs de la transmission à la lumières des nanocomposites PVC/MMT-O sont inférieures au film PVC et au nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ (Figure II. 8 a), mais les nanocomposites PVC/MMT-O gardent une bonne clarté optique (lorsque la teneur en nanocharge varie de 0,5 à 5 pcr, tandis que les valeurs de trouble des nanocomposites PVC/MMT-O sont inférieures à celle du PVC/MMT-Na⁺ (Figure II. 8 b).

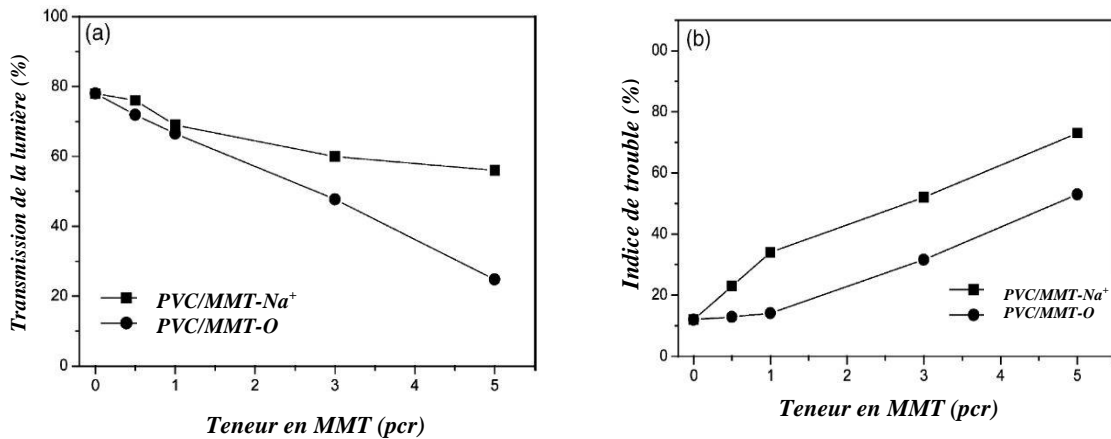


Figure II. 8 Les propriétés optiques des nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O): (a) transmission de la lumière et (b) valeurs de trouble en fonction de la teneur en argile [11].

✓ D'après les mêmes études, les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont révélé que la température de début de la première dégradation thermique du nanocomposite PVC/MMT-O (5 pcr) était supérieure d'environ 20 °C à celles du PVC et du nanocomposite PVC/MMT-Na⁺ (5 pcr). En revanche, la température de début de dégradation du nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ est était similaire à celle du PVC (Figure II. 9). L'équipe de recherche en a conclu que MMT-Na⁺ jouait un rôle dans l'amélioration de la stabilité thermique du PVC. Tandis que, le PVC se décolore évidemment en présence d'MMT-O pendant le traitement à l'état fondu (à cause de l'alkyl ammonium quaternaire), la dispersion à l'échelle nanométrique des couches d'MMT-O pouvait agir comme une barrière, empêchant la diffusion de la chaleur et des produits de décomposition volatils dans les nanocomposites. Cela améliore donc la stabilité thermique de ces nanocomposites.

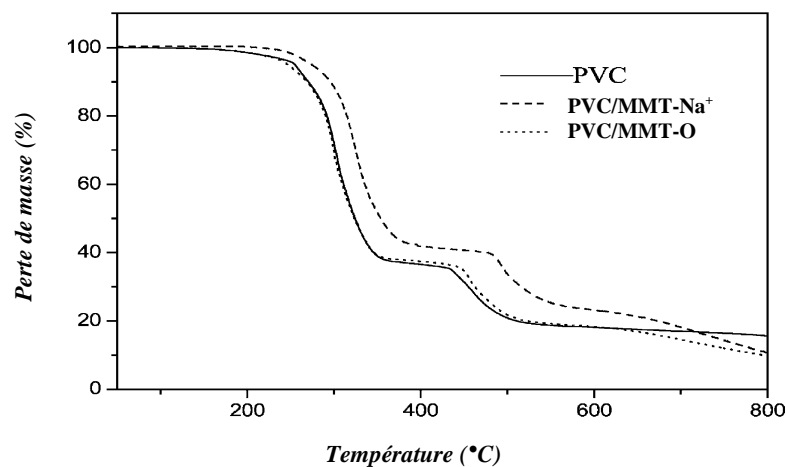


Figure II. 9 Thermogrammes ATG du PVC et des nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) à 5 pcr en nanocharge (MMT-Na⁺ et MMT-O) [11].

- ✓ - Les analyses effectuées à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont mis en évidence une forte bande d'absorption localisée à 1725cm^{-1} , observée dans le (IRTF) de film de PVC plastifiée et dans celui des nanocomposites. Cette bande est attribuée à la vibration du groupement carbonyle présent dans la structure des stabilisants organostannique (Figure II. 10).
- Les spectres IRTF des nanocomposites révèlent la présence d'un petit épaulement à 1667 cm^{-1} , résultant des vibrations d'élongation de double liaison (C=C), indiquant la coloration des films des nanocomposites et suggère la possibilité de l'existence des séquences de polyène conjugué (Figure II. 10).

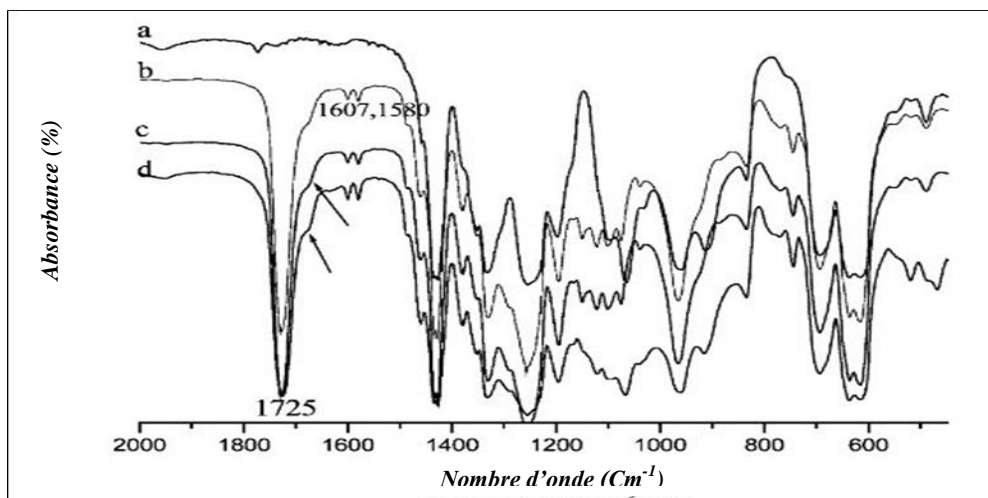


Figure II. 10 Spectre IRTF de : (a) PVC pur, (b) film de PVC, (c) PVC/MMT-Na⁺, et (d) PVC/MMT-O [11].

➤ Dans le but de surmonter les limitations associées à la faible stabilité thermique des ammoniums quaternaires, une autre technique de comptabilisation a été utilisée par Chen et al. [12] pour un nanocomposite à matrice PVC plastifié. Cette méthode consiste à préparer un mélange de (PMMA/argile sodique) par polymérisation in-situ du MMA, puis de mélanger ce dernier à l'état fondu avec le PVC plastifié. Le PMMA et le PVC étant compatibles [13], les feuillets d'argiles déjà exfoliés dans le mélange (PMMA/argile) conservent cette morphologie au sein de la matrice. En conséquence, cette approche confère de meilleures propriétés de barrière pour prévenir la migration du plastifiant.

➤ Lucie Kovarova et ses collaborateurs [14] ont étudié la structure des nanocomposites (PVC/montmorillonite) par : Diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET). Ils ont utilisé deux types de smectites : sodique sans traitement de

surface (Cloisite Na⁺) et traitée par chlorure de méthyl bis-2-hydroxyéthyl ammonium (Cloisite 30B). Les nanocomposites ont été préparés à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse mono vis avec deux temps de rétention (t et 2t).

- ✓ L'analyse par DRX de nanocharge (Cloisite Na⁺) a montré un pic à $2\theta = 7.8^\circ$, correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 1.2$ nm, calculé à partir la loi de Bragg. L'ajout de chlorure de méthyl bis-2- hydroxyéthyl ammonium (tensioactif) provoque un déplacement de ce pic vers les faibles angles ($d_{001} = 1.85$ nm à $2\theta = 4.83^\circ$). L'augmentation de la distance interfoliaire de 1.2 à 1.85 nm, est attribuée à l'intercalation de tension active dans la distance basale de la Cloisite B30, comme le montre la figure II. 11.

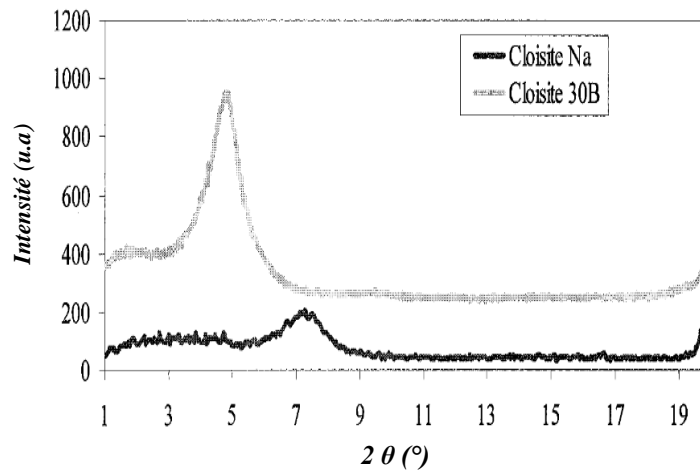


Figure II. 11 Diffractogrammes des rayons X de (Cloisite Na⁺) et (Cloisite 30 B) [14].

- ✓ L'étude par DRX des nanocomposites (PVC/Cloisite Na⁺) a révélé un décalage du pic caractéristique de la Cloisite Na⁺ vers les faibles angles à cause du long temps de rétention (2t). Kovarova et ses collaborateurs ont conclu que la grande distance basale pourrait être induite par le temps de mélangeage prolongé (notamment dans l'extrudeuse). D'autres parts, l'analyse par DRX des nanocomposites (PVC/Cloisite 30B) a montré deux pics à 2.1° et 4.64°, correspondant à des distances basales de 4.3 et 1.9 nm respectivement. Ces observations sont probablement dues à l'association entre l'intercalation des composés organiques (surfactant) et les chaînes de polymères dans les galeries de l'argile (Figure II. 12).

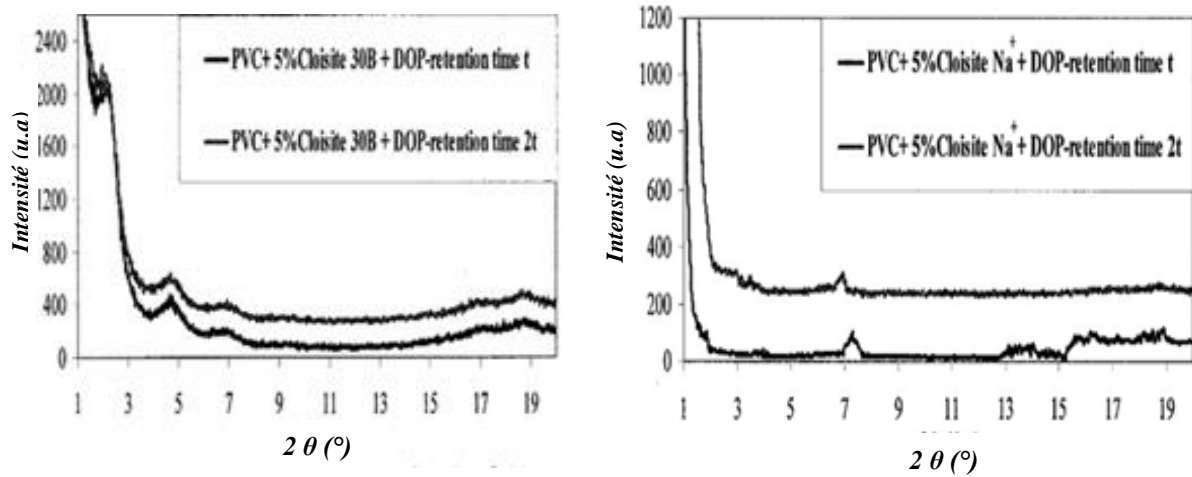


Figure II. 12 Diffractogrammes DRX des nanocomposites (PVC/Cloisite Na⁺) et (PVC/Cloisite) à deux temps de rétention (t et $2t$) [14].

- ✓ Les images obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) démontrent que la dispersion des particules de Cloisite Na⁺ dans la matrice PVC a entraîné la formation d'agrégats d'argile à deux temps de rétention différents (t et $2t$). En revanche, de nombreuses couches de Cloisite 30B sont exfoliées. Ce phénomène est probablement attribuable au temps de mélange prolongé dans l'extrudeuse, qui provoque une dispersion régulière des nanoparticules dans la matrice de PVC (Figure II. 13).

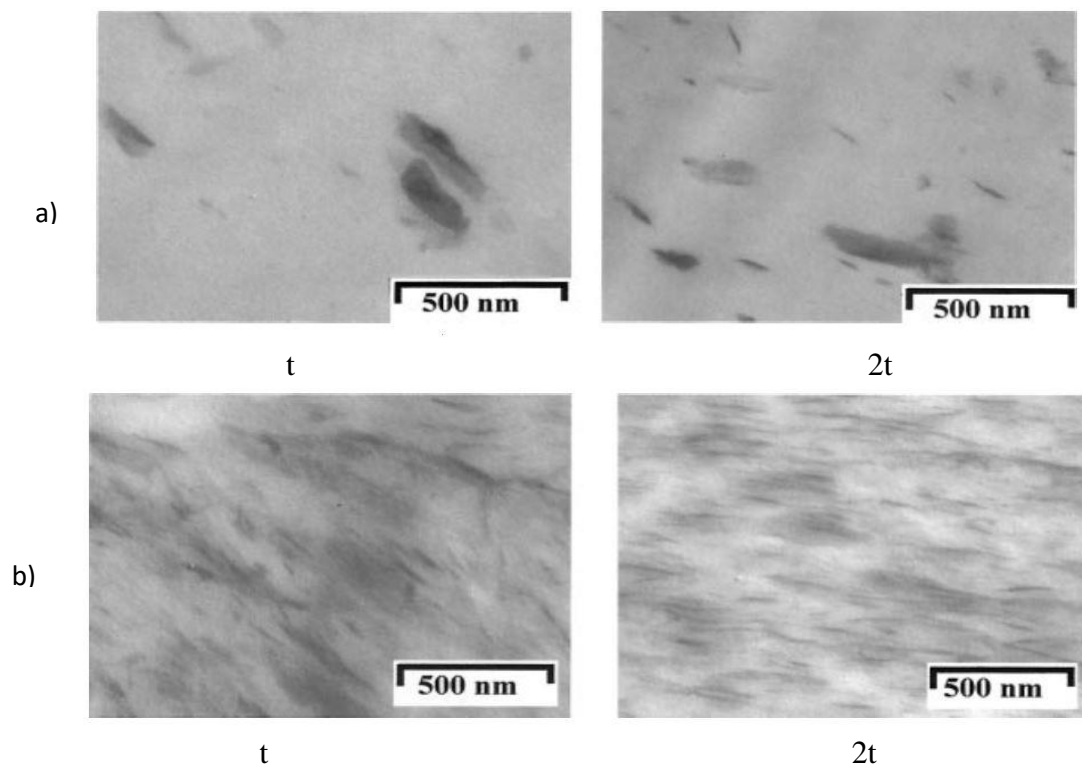


Figure II. 13 Micrographe MET de l'intercalation des nanocomposites : (a) (PVC/Cloisite Na⁺) et (b) (PVC/Cloisite 30B) à deux temps de rétention (t et $2t$) [14].

- Ishaq et al. [15] ont abordé l'amélioration des propriétés mécaniques (résistance à la traction et microdureté Vickers) des nanocomposites PVC/argile. L'ensemble (matrice PVC et la montmorillonite modifiée par dodecylamine) est préparé par voie solvant. Les films sont obtenus par évaporation du solvant (THF). Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau II. 1, récapitulant les différentes propriétés mécaniques des différents nanocomposites préparés. Les résultats indiquent que l'incorporation de la montmorillonite modifiée améliore la contrainte et l'allongement à la rupture, le module de Young ainsi que la microdureté Vickers des nanocomposites à faible taux de nanocharges (entre 1-5% en masse).

Tableau II. 1 Les propriétés mécaniques (traction et microdureté vickers) des nanocomposites PVC/montmorillonite organophile [15].

Argile (% m)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture	Module de Young (GPa)	Micro dureté Vickers (MPa)	Tg (°C)
0	38.87	0.072	1.58	117.49	69
1	44.29	0.084	1.84	122.12	76
2	51.22	0.072	2.38	123.55	85
3	51.63	0.067	2.11	125.32	81
4	50.69	0.078	2.10	126.86	76
5	50.70	0.037	1.89	128.74	73
6	50.65	0.033	1.73	133.90	72
8	50.28	0.039	1.72	144.55	73

Références bibliographiques

- [1] E. Reynaud. *Etude des relations Structure–Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques.*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2000.
- [2] M. Carrega. *Matériaux polymères.*, 2^{ème} éd: Dunod, Paris, France, 2007.
- [3] L. Augry. *Contrôle des mécanismes d'interactions nanocharge/polymère en milieu solvant: application aux revêtements à base de PVC et de PAI.*, Thèse de doctorat, École Doctorale Matériaux de Lyon, France, 2011.
- [4] O.K. Mallem. *Effets des nanocharges sur l'amélioration des propriétés du PVC: Elaboration et caractérisation des nanocomposites PVC/Nanocharges (Talc et kaolin).*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2022.
- [5] T. Peprnicek, J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J.F. Gerard et J. Simonik. *Poly(vinylchloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour.*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 1855-1860, 2006.
- [6] G. Beyer. *Organoclays as flame retardants for PVC.*, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 19, pp. 485-488, 2008.
- [9] W. Xu, M. Ge et W.P. Pan. *Glass polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites transition temperature and mechanical properties.*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78, pp. 91-99, 2004.
- [10] C.H. Chen, Y.L. Liou, C.F. Mao et W.T. Liao. *Effects of dioctyl phthalate on the properties of poly(vinylchloride)/organically modified montmorillonite nanocomposites.*, Polymer Bulletin, Vol. 78, pp.283-284, 2020.
- [11] C.C. Wan, X. Qiao et Y. Zhang. *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites.*, Polymer Testing, Vol. 22, pp. 453-463, 2003.
- [12] G. Chen, K. Yao et J. Zhao. *Montmorillonite clay/poly(methyl methacrylate) hybrid resin and its barrier property to plasticizer within poly(vinyl chloride) composite.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, pp. 425-430, 1999.
- [13] E. Fekete, E. Földes et B. Pukanszky. *Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends.*, European Polymer Journal, Vol. 41, pp. 727-736, 2005.
- [14] L. Kovarova, A. Kalendova, J.F. Gerard, J. Malac, J. Simonik et Z. Weiss. *Structure analysis of PVC nanocomposites.*, Macromolecular symposia, Vol. 221, pp. 105-114, 2005.

[15] I. Muhammad, B. Navida, I.S. Muhammad et A. Zahoor. *Mechanical and thermal properties of nanocomposites of poly(vinyl chloride) and co-poly(vinyl chloride – vinyl alcohol-vinyl acetate) with montmorillonite.*, Polymers and Polymer Composites, Vol. 15, pp. 313-319, 2007.

Chapitre III

Méthodologies

Expérimentales

et Techniques de

Caractérisations

III. 1 Produits chimiques utilisés

III. 1. 1 La résine

Le polymère utilisé dans cette étude est le polychlorure de vinyle (PVC 4000 M). C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda. C'est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le tableau III. 1 d'après la fiche technique fournie par le fabricant [1].

Tableau III. 1 Caractéristiques essentielles du poly (chlorure de vinyle) (4000 M) [1].

<i>Caractéristique</i>	<i>Unité</i>	<i>Spécification</i>	<i>Méthode de mesure</i>
<i>Aspect</i>	-	<i>Poudre blanche</i>	-
<i>Valeur K</i>	-	<i>65 à 67</i>	-
<i>Degré de Polymérisation</i>	-	<i>970 -1070</i>	-
<i>Viscosité propre</i>	<i>Cs</i>	<i>0,89-1,95</i>	<i>ASTM D - 1243-58T</i>
<i>Matière Volatile</i>	%	<i>0,2</i>	-
<i>Densité apparente</i>	<i>g/ml</i>	<i>0,5-0,54</i>	<i>ASTM D-1895-67</i>
<i>Granulométrie 63;230</i>	%	<i>95 ; 0,3</i>	-
<i>Yeux de poisson</i>	<i>Nbr</i>	<i>20</i>	<i>MTC</i>
<i>Résistivité cubique</i>	<i>S/cm³</i>	<i>3,5 ,10¹³</i>	<i>MTC</i>
<i>Temps d'absorption</i>	<i>Sec</i>	<i>60</i>	<i>MTC</i>
<i>Stabilité à la chaleur</i>	<i>Mni</i>	<i>65</i>	<i>ISO-R-182</i>
<i>Impuretés</i>	%	<i>5</i>	-
<i>Teneur en cendres</i>	%	<i>0,03</i>	-

III. 1. 2 Les additifs

Les additifs sont des substances chimiques incorporées aux polymères pour améliorer leurs propriétés finales et les rendre exploitables. Ils peuvent être utilisés pour obtenir un effet positif en phase de production, de stockage, de traitement, pendant et après la phase d'utilisation du produit [2].

Quatre types d'additifs sont utilisés dans ce travail à savoir: Le plastifiant, les stabilisants, le lubrifiant et la charge.

a) Les plastifiants

Sont des substances chimiques organiques, tels que les phtalates qui, une fois ajouté à une matière (généralement du plastique), génèrent un produit flexible, résistant et plus facile à manipuler [2].

La plastification peut être interne, par modification chimique du polymère ou par copolymérisation, ou externe. Cependant, l'abaissement de la température de transition vitreuse (T_g) est plus important en utilisant un plastifiant externe [3]. Ce type de plastification est donc souvent privilégié par les industriels. Ainsi, lors de la plastification externe, le plastifiant s'insère entre les chaînes de polymères et joue un rôle de solvant (Figure III. 1) [2]. Le plastifiant et le polymère sont alors liés par des interactions électrostatiques de type Van der Waals. Ces interactions s'effectuent entre les atomes de chlore du PVC et les groupements électrophiles des plastifiants, et leur intensité dépend notamment de la polarité du plastifiant [4, 5].

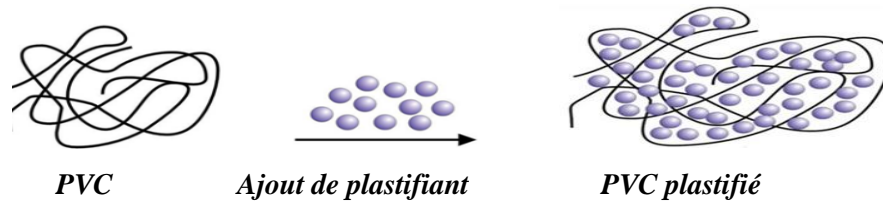
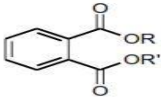
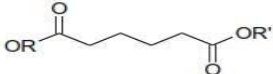
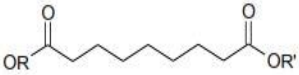
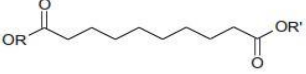

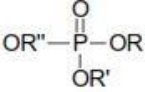


Figure III. 1 Schéma simplifié de plastification du PVC [2].

Les familles de plastifiants les plus couramment utilisées sont celles des phtalates, des esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques (adipates, azélates, sébacates), des époxydes et des phosphates.

Les formules générales des plastifiants ainsi que leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau III. 2. Les phtalates sont les plus répandus en raison de leurs performances en termes de plastification et de leur compatibilité avec le PVC, ainsi que de leur coût relativement faible. Parfois, ils sont combinés à d'autres plastifiants tels que les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques dans le but d'améliorer les propriétés à basses températures [2].

Tableau III. 2 Formules générales et utilisations des principaux plastifiants [2].

<i>Famille de plastifiant</i>		<i>Formule générale</i>	<i>Principales caractéristiques</i>
<i>Phtalates</i>			<i>Apportent de la flexibilité au PVC, peu volatiles, bonne stabilité UV et thermique, coût peu élevé</i>
<i>Ester d'acide aliphatique di-carboxylique</i>	<i>Adipates</i>		<i>Combinés aux phtalates en raison de leur coût peu élevé, ils améliorent les caractéristiques à basses températures.</i>
	<i>Azélates</i>		
	<i>Sébacates</i>		
<i>Epoxydes</i>			<i>Co-adjuvants pour la stabilisation thermique, rarement utilisés directement comme plastifiant à cause de leur coût élevé</i>
<i>Phosphates</i>			<i>Ignifugeants, utilisés dans les anciennes formulations du PVC</i>

b) Les stabilisants

Sont des additifs chimiques qui peuvent être ajoutés aux matériaux plastiques pour inhiber ou retarder leur dégradation. Le rôle des stabilisants est de fixer les chlorures d'hydrogène libérés lors de la déshydrochloruration, réaction autocatalytique due à la chaleur, à la lumière ou à l'oxygène [2].

Les stabilisants à base de plomb sont largement utilisés, mais ils sont progressivement éliminés de la formulation des PVC pour des raisons de toxicité [6]. Ils sont essentiellement remplacés par des stabilisants à base d'étain ou de mélanges calcium/zinc [7].

c) Les lubrifiants

Sont des produits utilisés en général pour faciliter la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation [2]. Il existe deux types de lubrifiants: externes et internes [8].

Les lubrifiants externes limitent l'adhérence et réduisent les frottements du PVC contre les parois métalliques de l'outil de mise en œuvre. Ils facilitent ainsi l'écoulement du PVC sur le métal chaud et évitent sa décomposition.

De plus, afin de limiter les interactions intermoléculaires au sein du PVC lors de sa transformation, qui peuvent engendrer une dégradation thermique, des dérivés d'alcool et d'ester d'acides gras, souvent l'acide stéarique, sont utilisés comme lubrifiants internes. Ces derniers sont compatibles avec le polymère afin de limiter leur risque de migration.

Le tableau III. 3 présente les additifs utilisés dans les nanocomposites étudiés.

Tableau III. 3 Additifs utilisés pour la réalisation des nanocomposites.

<i>Produit</i>	<i>Nature</i>	<i>Formules chimiques</i>	<i>Aspect</i>	<i>Producteur</i>
Stabilisant Thermique	Stéarate de Calcium	$C_{17}H_{35}COOCa$	Poudre blanche	PROLABO (France)
Stabilisant Thermique	Stéarate de Zinc	$C_{17}H_{35}COOZn$	Poudre blanche	SIGMA-ALDRICH (Germany)
Lubrifiant	Acide Stéarique	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	Ecailles blanches	SOGIS (Italy)
Plastifiant	Di-2-ethylehexyle Phtalate (DEHP)	$C_6H_4[COO(CH_2)_7CH_3]_2$	Liquide huileux limpide	BASF (Germany)

d) La charge (La montmorillonite)

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé [9].

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Cependant, de manière générale, les substances utilisables comme charges pour les matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- Compatibilité avec la résine de base : non-toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- Uniformité de qualité et de granulométrie.
- Bas prix de revient (sauf pour des applications bien spécifiques de haute performance : pour l'industrie aéronautique, par exemple).

Les charges existent sous deux formes : organiques et inorganiques (minérales). Les principaux avantages des charges inorganiques par rapport aux charges organiques résident dans le fait qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et offrent ainsi d'autres avantages selon le type de charge utilisée et l'application choisie. Dans cette classe, on trouve les carbonates, les silices, les talcs et les argiles, tels que le kaolin, le mica et la montmorillonite [9].

1. Montmorillonite brute (MMT-Brt)

L'argile utilisée dans cette étude est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel, provenant de Maghnia (Nord-Ouest de l'Algérie) (Figure III. 2). Sa composition chimique est donnée dans le tableau III. 4 [10]:



Figure III. 2 Représentation de la montmorillonite naturelle extraite du gisement de Roussel [10].

Tableau III. 4 Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) [10].

<i>Composés</i>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As
<i>% massique</i>	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05

L'analyse granulométrique de la montmorillonite brute (MMT-Br) a été effectuée à l'aide d'un tamis de marque (Retsch), ce qui a donné une taille moyenne des particules inférieure ou égale à 63 µm ($\leq 63 \mu\text{m}$).

2. Montmorillonite sodique (MMT-Na⁺)

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homogénéisation sodique vise non seulement à éliminer toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium uniformes [10]. Ce traitement consiste en un concassage mécanique dans le but de réduire d'une part, les blocs du minerai en fragments plus petits et d'autre part, de rendre l'opération de séchage plus aisée.

Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de particules assez grossières, mais dures, offrant la possibilité d'un broyage plus poussé en particules plus divisées.

Pour atteindre des tailles de particules encore plus fines, il devient nécessaire de procéder à un tamisage avant d'entreprendre le processus de purification.

Le procédé de purification se déroule comme suit :

- Une masse équivalente à 30 g de l'argile brute est dispersée dans 100 ml d'eau oxygénée (30 % en volume). Cette solution est soumise à une forte agitation pendant 30 minutes.
- Ensuite, le volume est complété à 1 L en utilisant de l'eau distillée. La solution est maintenue sous agitation pendant 2 heures.
- Après cette étape, la solution est centrifugée.
- L'argile ainsi récupérée est débarrassée de toutes les impuretés.

L'argile est rendue homoionique grâce à trois traitements successifs avec une solution de chlorure de sodium NaCl (1M), maintenue sous agitation pendant 24 heures. Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent donne une réaction négative [11].

La montmorillonite récupérée, débarrassée de tous les ions chlorures, est remise en suspension dans de l'eau distillée. Ensuite, elle est transférée dans des cylindres gradués à sédimentation de 2 L. Par cette méthode, nous récupérons la montmorillonite sodique dont le diamètre des particules est inférieur à 2 μm . En effet Cette fraction granulométrique constitue la couche gonflante sous-jacente du solide. Elle est siphonnée par-dessus de 10 cm de profondeur du cylindre. En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant.

Suite à chaque prélèvement, la fraction restante est réagitée avant de renouveler opération. La suspension est ensuite récupérée dans des godets de centrifugation et est centrifugée à 3000 tr/min, pendant 35 min. La montmorillonite sodique ainsi obtenue est séchée pendant 12 h à 80 °C, puis tamisée et conservée à l'abri de toute contamination. Nous la symboliserons dans la suite de ce travail par MMT-Na^+ . La figure III.3 donne l'organigramme des étapes de purification et sodification de l'argile [11].

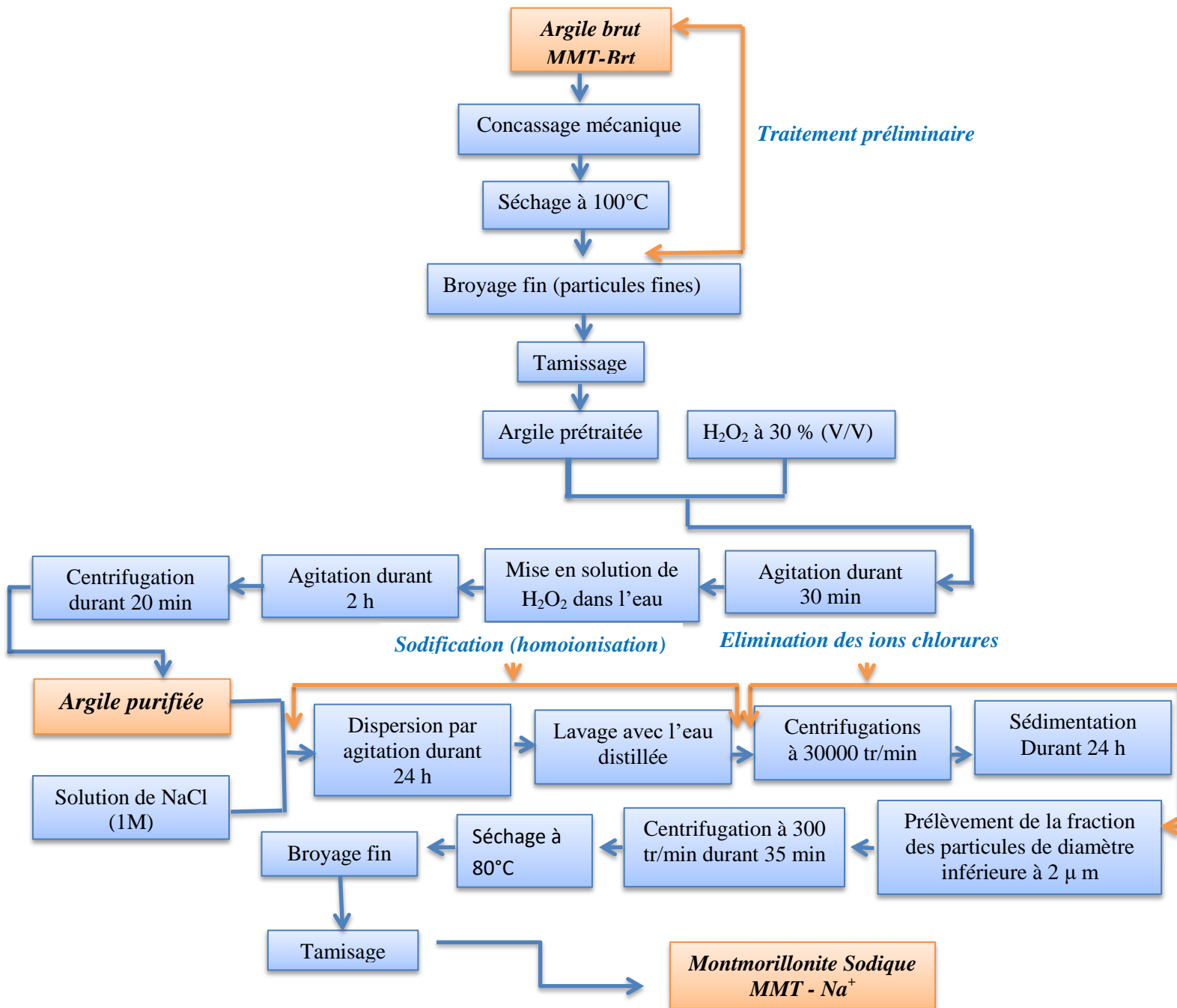


Figure III. 3 Organigramme décrivant les étapes préliminaires de purification et d'homoionisation sodique de l'argile brute.

3. Montmorillonite organophile (MMT-O)

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée en suivant le protocole de Loïc Le Pluart [12]. Le mode opératoire consiste à préparer une solution d'ions ammonium à partir de l'amine correspondante. Une masse de 2.41 g (soit 10^{-2} moles) d'hexadécylamine est ajoutée à un litre d'eau distillée acidifiée avec 10 mL d'acide chlorhydrique (1N). Cette solution est mise en agitation magnétique forte pendant 3 heures.

Après solubilisation et ionisation complète, une masse de 5 g de montmorillonite sodique est ajoutée à la solution de tensioactif. Le tout est ensuite agité pendant six heures pour réaliser l'échange entre l'ion sodium et l'ion alkylammonium. Après cette période, la suspension est centrifugée.

La montmorillonite organophile ainsi obtenue est récupérée et ensuite rincée six à sept fois de manière successive avec de l'eau chaude (à 80 °C) pour éliminer les cations inorganiques. L'efficacité des lavages est vérifiée en ajoutant quelques gouttes de nitrate d'argent. Si un précipité blanc de chlorure d'argent se forme, il est nécessaire de répéter les rinçages jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures.

Le précipité récupéré par filtration est débarrassé de tout l'excès de tensioactif par lavage au moyen d'un mélange eau/éthanol dans la proportion (50/50), préalablement chauffé à 60 °C. La suspension est filtrée totalement, puis séchée sommairement dans une étuve sous vide à 85 °C pendant 36 heures. L'échantillon ainsi obtenu est enfin broyé, tamisé et conservé à l'abri de toute contamination. Nous le désignerons dans la suite de cette étude par MMT-O [11, 13].

L'organigramme décrivant les étapes d'organophilisation de la montmorillonite par le chlorure d'hexadécylammonium est présenté dans la figure III. 4.

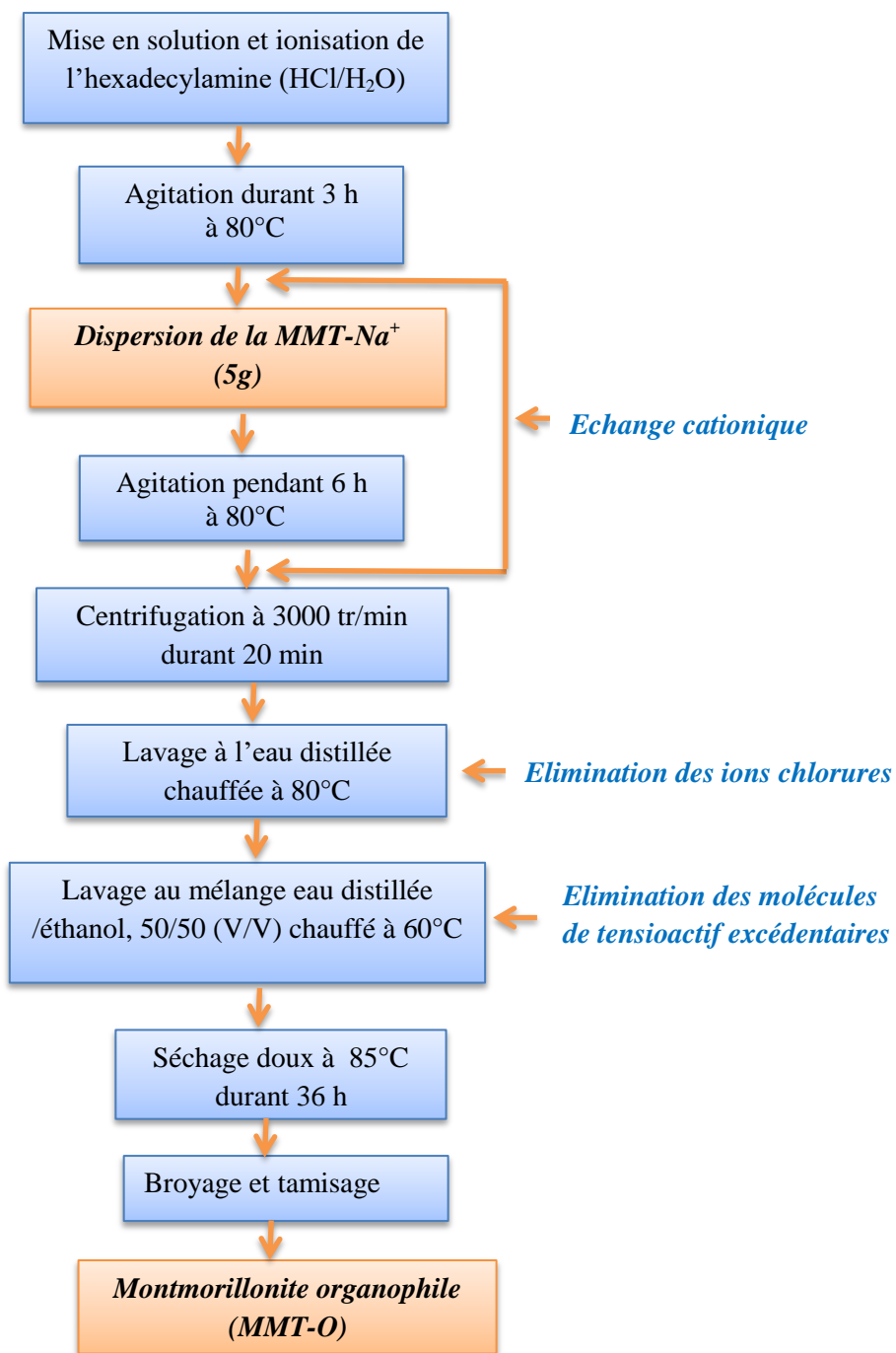


Figure III. 4 Organigramme décrivant les étapes d'organophilisation de la montmorillonite par le chlorure d'hexadécylammonium.

III. 1. 3 Autres Produits chimiques

a) Tensioactif

Les agents tensioactifs sont des agents chimiques, notamment très utilisés dans les produits d'entretien, avec une structure particulière: ils présentent une tête hydrophile et une partie hydrophobe (Figure III. 5). La partie hydrophile se liera donc facilement à l'argile, tandis que la partie hydrophobe présentera une certaine affinité avec la matrice, facilitant ainsi la dispersion. Leur formule générale est illustrée par [14] :

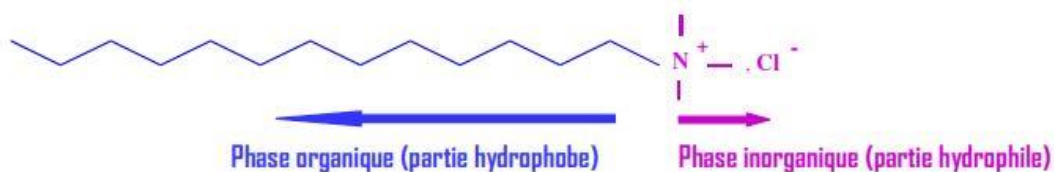


Figure III. 5 Structure générale des alkylammonium [11].

Le tensioactif sélectionné dans cette étude est l'hexadécylamine vendu par "Fluka Chemica", avec une pureté de 90%. Sa structure chimique est donnée par : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$. Les caractéristiques physiques les plus générales sont décrites dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5 Les caractéristiques physiques de l'hexadécylamine [15]

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Aspect</i>	<i>Solide onctueux</i>
<i>Couleur</i>	<i>Blanche</i>
<i>Masse molaire</i>	<i>241.46 g/mol</i>
<i>Pureté</i>	<i>90%</i>
<i>Densité</i>	<i>0.813</i>
<i>Poids spécifique à 80°C</i>	<i>0.840- 0.850</i>
<i>Point de fusion</i>	<i>80°C</i>
<i>Point d'ébullition</i>	<i>330°C</i>
<i>Point éclair</i>	<i>140°C</i>

b) La soude caustique

La soude caustique est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- Formule chimique : NaOH
- Etat Physique : Solide
- Masse molaire : $M = 40 \text{ g/mol}$

c) L'eau oxygénée

L'eau oxygénée est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- Formule : H_2O_2
- Etat Physique : Liquide
- Masse volumique : 1.45 g/cm^3
- Masse molaire : 34.0147 g/mol
- Point d'ébullition : $150.2 \text{ }^\circ\text{C}$
- La pureté : 30 %

d) Ethanol

L'éthanol est un produit fourni par Biochem-Chemopharma

- Formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- Etat Physique : Liquide
- Masse molaire : $M = 46.07 \text{ g/mol}$
- Densité (à 20°C) : 0.805 à 0.811
- Point de fusion : $-114 \text{ }^\circ\text{C}$
- Point d'ébullition : $78 \text{ }^\circ\text{C}$
- La pureté : 95%

III. 2 Elaboration des nanocomposites (PVC/Montmorillonite)

Les matériaux nanocomposites ouvrent actuellement des perspectives de recherche prometteuses. L'incorporation de nanoparticules d'argile dans une matrice polymère entraîne une amélioration notable de ses propriétés thermiques et mécaniques, ainsi que de celles liées à la résistance à l'eau et aux gaz. Cette amélioration est particulièrement marquée lorsque les nanoparticules sont exfoliées de manière à individualiser les feuillets d'argile, créant ainsi des interfaces multiples et importantes [16-18].

Ce chapitre a pour objectif de mettre en évidence l'incorporation des nanoparticules de type montmorillonite (modifiée et non modifiée) dans la matrice PVC (typiquement de 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en utilisant l'argile de Maghnia. Son but est également d'évaluer comment cette dispersion contribue à l'amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et morphologiques variées des nanocomposites obtenus.

L'élaboration des nanocomposites polymère/argile par voie fondue est très intéressante du point de vue industriel en raison de la facilité de mise en œuvre et ne nécessite pas de solvant organique [19-21].

Dans le cadre de cette étude, les nanocomposites (PVC/Montmorillonite) ont été préparés en utilisant un mélangeur à deux cylindres de type Rodolfo Busto Arsizio (Figure III. 6). La résine de PVC ainsi que les additifs tels que le plastifiant, les stabilisants, le lubrifiant et les nanocharges, ont été manuellement mélangés dans des récipients. Ensuite, ils ont été introduits dans le mélangeur à deux cylindres à une température de 160°C et à une vitesse de rotation des cylindres de 30 tr/min, afin d'assurer une homogénéisation complète entre la résine et les additifs. Cela a permis d'obtenir des films de nanocomposites d'épaisseur de (0.5 ± 0.1) mm, qui ont été retirés après une période de 10 minutes. Enfin, ces films ont été refroidis à l'air libre.

Les nanocomposites (PVC/Montmorillonite) obtenus sont nommés selon leur teneur en argile comme suit : les nanocomposites à argile brute (PVC/MMT-Br), les nanocomposites à montmorillonite sodique (PVC/MMT-Na⁺) et les nanocomposites à montmorillonite organophile (PVC/MMT-O).



Figure III. 6 *Élaboration des nanocomposites PVC/MMT à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres.*

Le tableau III. 6 regroupe les différentes formulations réalisées, dans lesquelles les quantités en résine PVC, plastifiant, stabilisants et lubrifiant ont été maintenues constants. Seul la teneur en nanocharge incorporée (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) a été varié dans les différentes formulations (de 1, 3, 5, 7 à 9 pcr).

Tableau III. 6 Les différentes formulations réalisées (Les teneurs sont exprimées en pcr)

FORMULATIONS	PVC	Acide stéarique	Stéarate de Ca/Zn (1/1)	Dioctyl phtalate (DOP)	MMT-Brt (0.0 pcr)	MMT-Na ⁺ (0.0 pcr)	MMT-O (0.0 pcr)
PVC	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(0)
PVC/MMT-Brt	100	1	1/1	30	(1)	(0)	(0)
	100	1	1/1	30	(3)	(0)	(0)
	100	1	1/1	30	(5)	(0)	(0)
	100	1	1/1	30	(7)	(0)	(0)
	100	1	1/1	30	(9)	(0)	(0)
PVC/MMT-Na⁺	100	1	1/1	30	(0)	(1)	(0)
	100	1	1/1	30	(0)	(3)	(0)
	100	1	1/1	30	(0)	(5)	(0)
	100	1	1/1	30	(0)	(7)	(0)
	100	1	1/1	30	(0)	(9)	(0)
PVC/MMT-O	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(1)
	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(3)
	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(5)
	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(7)
	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(9)

III. 3 Techniques de caractérisations

L'incorporation de montmorillonites (modifiées ou non modifiées) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) dans la matrice PVC a permis d'obtenir différents types de nanocomposites : (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O). Pour caractériser ces nanocomposites, une variété de techniques d'analyse a été utilisée, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, des tests mécaniques (traction et dureté

shore D), des évaluations de la dégradation thermique et des mesures de transmission de lumière ont été effectués.

La figure III. 7 représente l'organigramme descriptif de la méthode de réalisation des nanocomposites et les techniques de caractérisations utilisées.

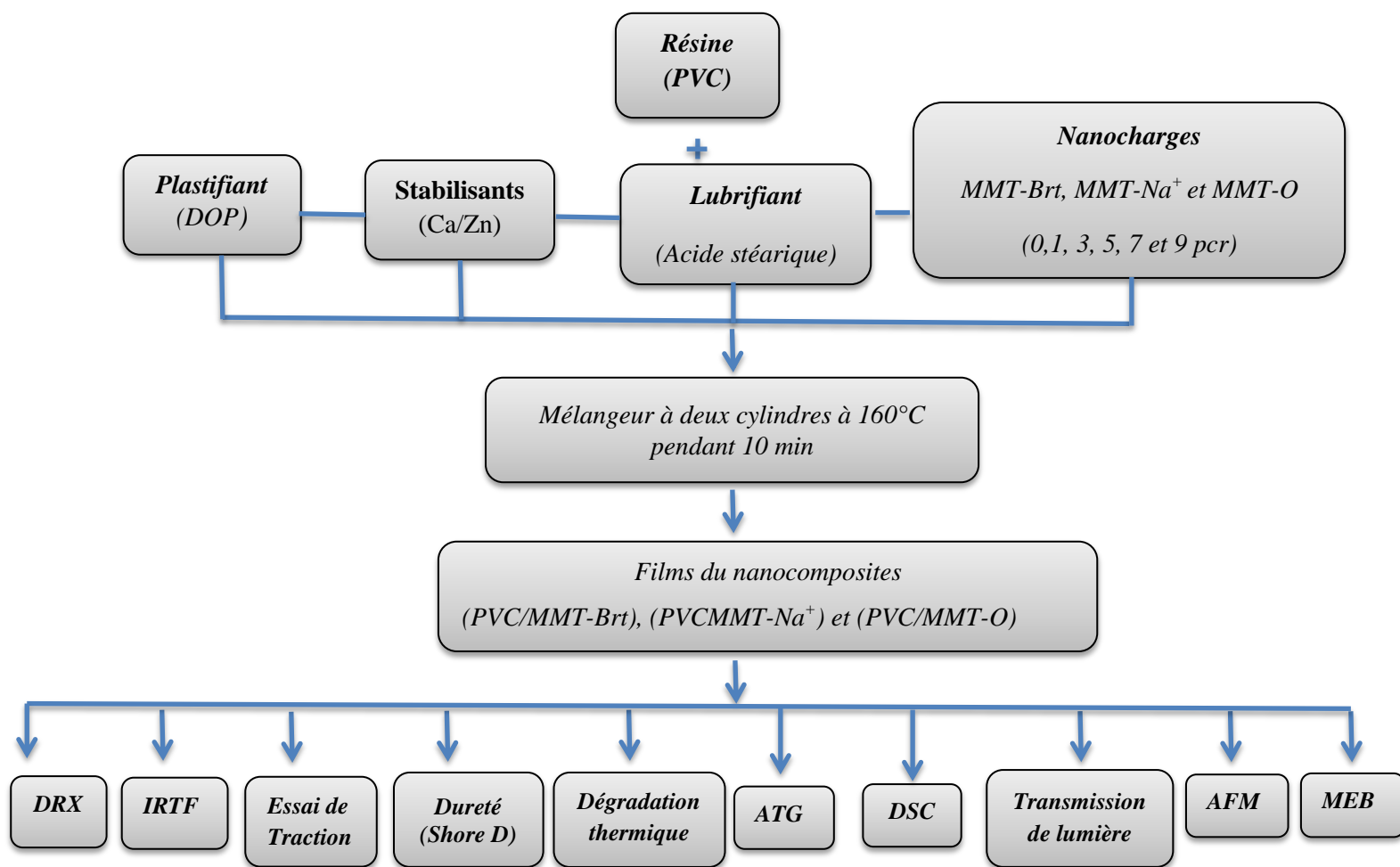


Figure III. 7 Organigramme descriptif illustrant le processus de fabrication des nanocomposites et les méthodes de caractérisation.

III. 3. 1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour évaluer l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère dans les nanocomposites (polymère/argile). La position du pic de diffraction correspondant au plan basal (001), qui indique l'empilement des feuillets d'argile,

permet d'estimer directement l'espace entre ces feuillets. Si l'argile est gonflée par le polymère, ce pic se déplace vers les angles de plus petites valeurs. Ainsi, Cette technique permet de suivre la distance entre feuillets pour l'argile seule, les composites ou pour les systèmes intercalés. Lorsque le nanocomposite est exfolié, les feuillets d'argile n'ont plus d'ordre et il n'y a plus de pic de diffraction à la position indiquée [22].

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre de type (BRUKER-AXE D8), en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde ($\lambda = 0,15406$ nm). L'angle de diffraction 2θ compris entre 1° et 40° pour tous les échantillons (nanocharge et nanocomposites). La distance entre les feuillets d_{001} est calculée à partir de la loi de Bragg [23, 24].

$$n\lambda = 2 d_{001} \sin \theta_{001} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

Où :

n : ordre de diffraction (nombre entier positif);

d_{001} : distance entre deux plans réticulaires;

λ : longueur d'onde du faisceau de Rayons-X;

θ_{001} : angle d'incidence des Rayons-X.

III. 3. 2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un outil analytique dont le principe repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. À cet effet, les spectres IRTF ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge du type (PERKIN ELMER 1000) sur un domaine de nombre d'ondes s'étalant de 4000 à 400 cm^{-1} , en utilisant une résolution égale à 2 cm^{-1} et un nombre de scans de 10. Pour cela, des films de nanocomposites ont été pressés en utilisant une machines d'essai de compression manuelles de type Controlab. Cette opération a été réalisée à une température de 170°C pendant une période de 3 minutes. Alors que les

nanocharges ont été analysées sous forme de pastilles réalisées à partir de mélanges avec le bromure de potassium (KBr) selon les concentrations (2/98) [22].

III. 3. 3 Essais mécaniques

a) Essai de traction

Le principe de l'essai consiste à étirer une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante (10 mm/min) à la température ambiante jusqu'à sa rupture. Les éprouvettes, préalablement découpées en forme d'haltères à l'aide d'un appareil de type CEAST 8010-020 selon la norme ASTM E8/E8M (voir annexe I), sont ensuite soumises à des tests à l'aide d'une machine de traction (Instron, ref. 33R4469, USA). Les courbes contrainte-déformation (voir Annexe II) nous permettent de mesurer la contrainte à la rupture (δr), l'allongement à la rupture (ϵr) et le module de Young (E).

b) Essai de la dureté (Shore D)

Il y a plus de 100 ans, Albert Ferdinand Shore a inventé le duromètre Shore, qui proposait différentes échelles pour mesurer la dureté de différents matériaux tels que les élastomères thermoplastiques, le caoutchouc vulcanisé (thermodurci) et les plastiques durs [25].

Un duromètre Shore est un instrument qui mesure généralement la dureté des élastomères et de certains polymères thermoplastiques. Il détermine la profondeur de pénétration d'un pénétrateur normalisé en appliquant simplement une force sur l'échantillon.

Les deux échelles les plus fréquemment utilisées pour mesurer la dureté Shore sont Shore A et Shore D. Elles présentent des configurations de mesure légèrement différentes, avec chacune une forme de pénétrateur et des charges de ressort spécifiques [26].

- **Type A:** Conformément à la norme ASTM D2240, le pénétrateur Shore A est une tige en acier trempé munie d'un cône tronqué présentant un angle de 35°, utilisé pour évaluer la dureté des matériaux plus tendres, tels que les caoutchoucs et autres polymères souples (Figure III. 8) [26].
- **Type D:** Conformément à la norme ASTM D2240, l'indenteur Shore D est une tige en acier trempé munie d'une pointe conique avec un angle de 30°, utilisée pour évaluer la dureté des matériaux durs et extrêmement résistants, tels que les vinyles épais et les caoutchoucs (Figure III. 8) [26].

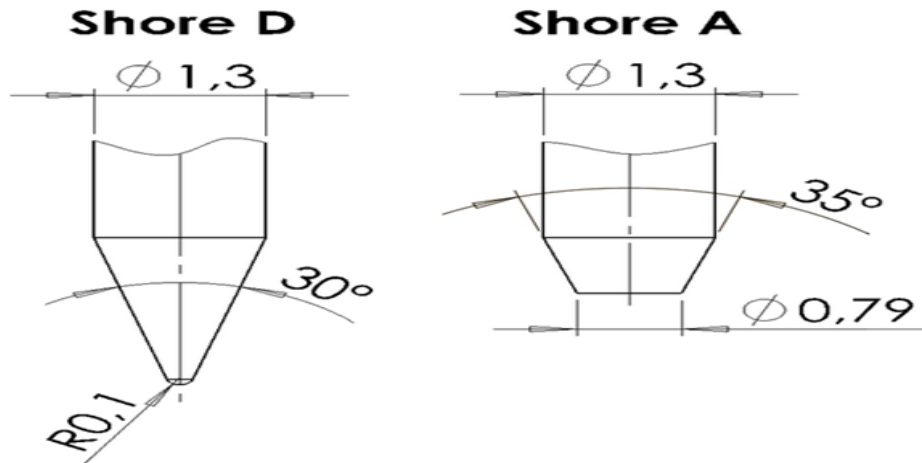


Figure III. 8 Pénétrateur utilisé pour les tests Shore A et D [25, 26].

La mesure de la dureté Shore D a été réalisée à l'aide d'un duromètre de type (DLGP 7416) conformément à la norme (ISO 48-4). Les essais doivent être réalisés dans des conditions bien définies, à savoir :

- L'éprouvette peut avoir une forme quelconque (carrée, rectangulaire, en disque), à condition que ses dimensions permettent au moins cinq mesures en des points distincts, espacés d'au moins 6 mm les uns des autres, et à une distance des bords de l'éprouvette d'au moins 12 mm.
- L'éprouvette peut être composée d'un empilement de feuilles plus minces pour atteindre l'épaisseur requise (3 cm).
- Les mesures sont effectuées dans des conditions normales de température et de pression, avec une charge appliquée de 5 kg.

III. 3. 4 Dégradation thermique

La dégradation thermique des films des nanocomposites (PVC/MMT) ont été effectuée dans une étuve à 160°C. Les films, sous forme rectangulaire (35 x 25 mm²), ont été disposés sur un plateau en aluminium. Six intervalles de temps ont été sélectionnés pour effectuer des échantillonnages, chacun d'une durée de 10 minutes, afin d'étudier l'évolution de la dégradation thermique des films des nanocomposites. Cela implique que pour chaque type des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O), une série d'échantillons

dégradés thermiquement à des moments différents a été préparée. Ces échantillons ont ensuite été comparés [27].

III. 3. 5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse lorsque le matériau se décompose [28].

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de thermogravimétrique SDTQ 600 (TA Instruments). Chaque échantillon de 10 mg a été placé dans une nacelle en platine. Tous les échantillons ont été soumis à des essais sur un intervalle de température allant de la température ambiante à 800 °C, sous un flux d'azote de 40 mL/min, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

III. 3. 6 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) est une technique qui permet de déterminer les propriétés thermiques des matériaux en caractérisant les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse de la phase amorphe et la fusion de la phase cristalline dans le cas des polymères semi-cristallins. Elle permet d'identifier et de quantifier les différentes phases cristallines présentes ainsi que leurs proportions dans le matériau. Cette méthode repose sur la mesure du flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence pendant des cycles de chauffage ou de refroidissement [11].

Les tests ont été effectués à l'aide d'un appareil de type DSC 200 F3 de la marque MEPZSTH. Des échantillons d'environ 10 mg ont été placés dans des creusets en aluminium. Les échantillons ont ensuite été chauffés de -35 à 200°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min, maintenus à cette température pendant 3 minutes, puis refroidis jusqu'à -50°C. Enfin, un second scan a été effectué jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min. Toutes les expériences ont été réalisées sous atmosphère d'azote.

III. 3. 7 Transmission de la lumière

La transmission de lumière mesure la capacité des ondes lumineuses à passer à travers un médium employé dans un système d'éclairage.

Si une onde traversant le médium A (par exemple l'air) frappe un médium B avec une épaisseur finie (par exemple une lentille ou un mur), elle est complètement ou partiellement réfléchi au point d'interface. Toute partie de l'onde traversant le médium peut être partiellement absorbée, la partie restante traverse et sort du côté opposé du médium B (Figure III. 9) [29].

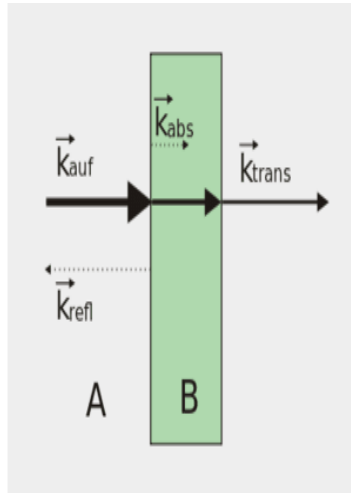


Figure III. 9 Réflexion, transmission et absorption d'une onde lumineuse à travers un médium B [29].

La mesure de la transmission de la lumière à travers des films de nanocomposites (PVC/MMT) a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre UV de modèle SHIMADZU UV-1800 (Japon). Les échantillons, ayant une forme carrée de dimensions ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) et une épaisseur de ($0.5 \pm 0.1 \text{ mm}$), ont été soigneusement préparés pour garantir des surfaces sensiblement planes et parallèles, sans la présence de poussière ni de vides internes [30]. Les résultats ont été acquis dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 1100 nm avec une résolution de 1 nm. Les pourcentages de transmission ont été obtenus automatiquement en utilisant le logiciel de l'appareil UV Probe.

III. 3. 8 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique qui permet de déterminer la morphologie des surfaces avec une résolution de l'ordre de la dimension des atomes. La microscopie AFM est une technique d'imagerie de surface très utilisée en raison de sa haute résolution et de la diversité des matériaux qu'elle peut cartographier. En plus de renseigner sur la topographie de surface, l'AFM permet de mesurer la rugosité et donne aussi une information

qualitative sur la viscoélasticité de surfaces hétérogènes. Le logiciel d'analyse et de présentation des images de l'appareil multimode contient des algorithmes puissants qui permettent de mesurer et de présenter les résultats des recherches incluant : l'analyse en coupe transversale, la mesure de la rugosité, l'analyse des profondeurs et l'analyse par histogrammes [31].

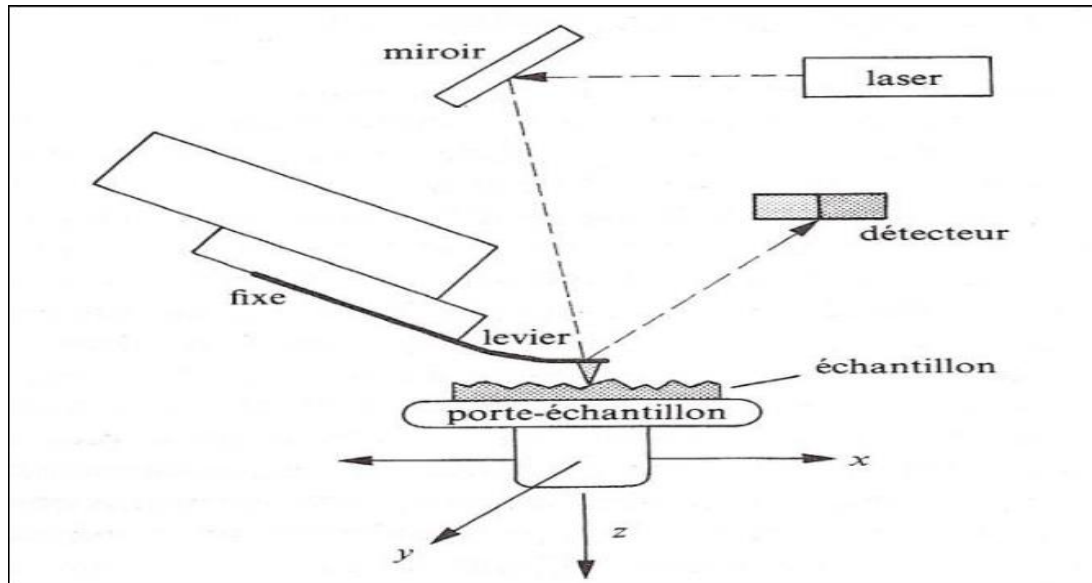


Figure III. 10 Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) [31].

La topographie de surface des nanocomposites a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) de marque Asylum Research, model MFP-3D, à température ambiante et une fréquence de résonance de 1 Hz.

III. 3. 9 Analyse par microscopie électronique à balayage (Mini-MEB)

La morphologie des nanocomposites a été analysée au moyen d'un microscope électronique à balayage pour des images micrométriques (Mini-MEB), en utilisant le modèle JEOL JCM-5000 Neo Scope. Ce microscope permet une imagerie numérique avec une résolution de 5 nm et un grossissement ajustable de 10 à 20 000 fois [32]. Les observations ont été réalisées sur des surfaces de rupture des échantillons d'épaisseur de (0.5 ± 0.1) mm après fracture à très basse température (trempe dans l'azote liquide). La surface des échantillons a été recouverte d'une fine couche d'or en utilisant un métalliseur de type DENTON. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 100 Ångströms.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique fournie par L'ENIP-Skikda.
- [2] A. Royaux. *Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés.*, Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise de Paris, France, 2017.
- [3] A. Elicequi, J.J. delval, V. Bellenger et J. Verdu. *A study of plasticization effects in poly(vinyl chloride).*, Polymer, Vol. 38, pp. 1647-1657, 1997.
- [4] N. Schmeling, R. Konietzny, D. Sieffert, P. Rölling et C. Claudia Staudt. *Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures.*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, Vol. 26, pp. 789-800, 2010.
- [5] P.H. Daniels. *A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC plasticizer interaction.*, Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 15, pp. 219-223, 2009.
- [6] G. Wypych. *PVC Degradation and Stabilization.*, 3rd ed: Chem Tec Publishing, Toronto, Canada, 2015.
- [7] J. Murph. *Additives for Plastics Handbook.*, 2nd ed: Elsevier, New York, USA, 2001.
- [8] J. Leadbitter, J.A. Day, et J.L. Ryan. *PVC: Compounds, Processing and Applications.*, ed: Smithers Rapra Publishing, Shawbury, USA, 1994.
- [9] C.A. Naudin et C.C. Clozza. *Les charges.*, Techniques de l'ingénieur, A3220, Paris, 1996.
- [10] I. Belbachir. *Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds.*, Thèse de doctorat, Université Abou-bekr belkaid de Tlemcen, Algérie, 2018.
- [11] Z. Guezzout. *Développement de nouvelles formulations polyoléfines/silicates stratifiés: spécificité des interactions à l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux.*, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2011.
- [12] L. Le pluart. *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphology à différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux.*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2002.
- [13] S. Boufassa. *Nanocomposites à base de système polymères/Renfort de structure lamellaire: conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux.*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2015.

- [14] G. Normand. *Nanocomposites a matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire étude de la relation procédé-structure.*, Thèse de doctorat, Université de Recherche Paris Sciences et Lettres de Paris, France, 2016.
- [15] *Fiche technique de l'hexadecylamine fournie par la compagnie 'Fluka Chemica'*, disponible sur le site web: <http://www.flu.chem.com>, 2012.
- [16] T.J. Pinnavaia et G.W. Beall. *Polymer-Clay Nanocomposites.*, ed: John Wiley, New York, USA, 2000.
- [17] Y. Kojim, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada et O. Kamigaito. *One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid.*, Journal of Polymer science part A: polymer chemistry, Vol. 31, 1755-1758, 1993.
- [18] S.S. Ray et M. Okamoto. *Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing.*, Progress in Polymer Science, Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [19] D.E. Kherroub. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites nylon 6/magnite et polyalcool furfurylique/magnite.*, Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bella d'Oran, Algérie, 2016.
- [20] H.R. Fischer, L.H. Gielgens et T.P.M. Koster, *Nanocomposites from polymers and layered minerals.*, Acta Polymerica, Vol. 50, pp. 122-126, 1999.
- [21] F. Zouai. *Préparation et fabrication de nouveaux types de fibres et filaments Polymères/Argile non traitée par la méthode RXR réversible crosslinking réaction et la technique extrusion réactive.*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2015.
- [22] F.L. Gong, C.G. Zhao, M. Feng, H.L. Qin et M.S. Yang. *Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite.*, Journal of Materials Science, Vol. 39, pp. 293-299, 2004.
- [23] C.H. Chen, C.C. Teng, M.S. Tsai et F.S. Yen. *Preparation and characterization of rigid poly (vinyl chloride)/MMT nanocomposites. II. XRD, morphological and mechanical characteristics.*, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, Vol. 44, pp. 2145-2154, 2006.
- [24] H. Ismail et M. Unusamy. *Polyvinyl chloride/organoclay nanocomposites: effects of filler loading and maleic anhydride.*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 26, pp. 1681-1694, 2007.
- [25] *Comment mesurer la dureté Shore.*, disponible sur le site web: <https://fr.defelsko.com>, 2021.
- [26] *Détermination de la dureté Shore.*, disponible sur le site web: <https://cdn.standards.iteh.ai>, 2021.

- [27] T. Peprnicek, †J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J. F. Gerard et J. Simonik. *Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior.*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 1855-1860, 2006.
- [28] A. Sbiai. *Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier: effet de l'oxydation au tempo sur les fibres.*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2011.
- [29] *La transmission de lumière.*, disponible sur site web: <https://www.sefar.com>, 2022.
- [30] Y. Ou, X. Ding et L. Zhang. *Synthesis and application of an alternative plasticizer di (2-éthylhexyl)-1, 2-cyclohexane dicarboxylate.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 131, pp. 1-5, 2014.
- [31] *Microscope à force atomique*, disponible sur le site web: https://www.google.com/microscopie_force_atomique, 2022.
- [32] *Mini Microscope électronique à balayage.*, disponible sur site web: https://www.google.com/zwzE_3MT_jnKO9_G&ust=1692952135510496&opi=89978449, 2022.

Chapitre IV

Résultats

et

Discussion

IV. Résultats et discussion

IV. 1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est utilisée pour étudier la structure de différents nanocomposites préparés, en suivant l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile. Puisque les argiles présentent un caractère bidimensionnel, les raies observées dans les spectres de diffraction des rayons X correspondent aux raies hko et ool [1].

Il faut souligner que la raie la plus intense est représentative des distances réticulaires d_{001} . Des travaux antérieurs [2-4] ont montré que l'argile de Maghnia est de type montmorillonite avec certaines impuretés.

Nous avons réalisé des analyses de diffraction des rayons X sur trois échantillons de montmorillonite : brute (MMT-Brt), sodique (MMT-Na⁺) et organophile (MMT-O), ainsi que sur une poudre de PVC. Le domaine d'observation de l'angle 2θ s'étend de 1° à 40° pour les quatre échantillons et également pour les différents nanocomposites élaborés.

Les diffractogrammes RX des échantillons (MMT-Brt, MMT-Na⁺, et MMT-O) sont présentés dans la figure IV. 1. La distance interfoliaire (d_{001}) a été déterminée en se basant sur la position du pic de diffraction (001) et a été calculée en utilisant l'équation de Bragg.

La comparaison des diffractogrammes RX des échantillons (**a**, **b** et **c**) (Figure IV.1) révèle que :

- Le pic situé à $2\theta = 26.59^\circ$ (0.3350 nm) est significatif de la présence du quartz [1, 5-7], tandis que les pics situés à $2\theta = 21.88^\circ$ (0.4059 nm) et $2\theta = 34.77^\circ$ (0.2578 nm) sont attribués à la présence d'une autre impureté, certainement de la silice tétragonale [7].
- L'élimination des impuretés génère un rétrécissement des raies caractéristiques de la montmorillonite. Cela implique que la fraction argileuse récupérée est constituée de la montmorillonite, élément principale de cette argile. Ce résultat est en accord avec ceux décrits dans la littérature [5].
- L'argile brute (MMT-Brt) présente un pic de diffraction à $2\theta = 7^\circ$, correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 1.2619$ nm. Pour la montmorillonite sodique (MMT-Na⁺), le pic se trouve à $2\theta = 6.95^\circ$, avec une distance interfoliaire $d_{001} = 1.2709$ nm [8]. L'addition des ions alkylammonium (ions chlorure d'hexadécylammonium) provoque un déplacement du pic (001) vers les petites angles ($2\theta = 3.27^\circ$) et par conséquent, un élargissement de l'espace interfoliaire ($d_{001} = 2.6999$ nm). Cette augmentation indique

qu'il y a une intercalation des ions chlorure d'hexadécylammonium dans les galeries interfoliaires de la MMT- Na^+ par simple échange cationique (Figure IV. 2).

Le choix du chlorure d'hexadécylammonium est justifié dans la littérature en raison du fait que les sels alkylammonium comportant des chaînes hydrocarbonées longues (structure large) permettent une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice polymère. Les chaînes hydrocarbonées longues induisent une augmentation de la contribution entropique de l'énergie d'adsorption. Cette augmentation favorise les interactions de Van Der Waals entre les feuillets de l'argile, ce qui permet une meilleure séparation des feuillets [7, 9, 10].

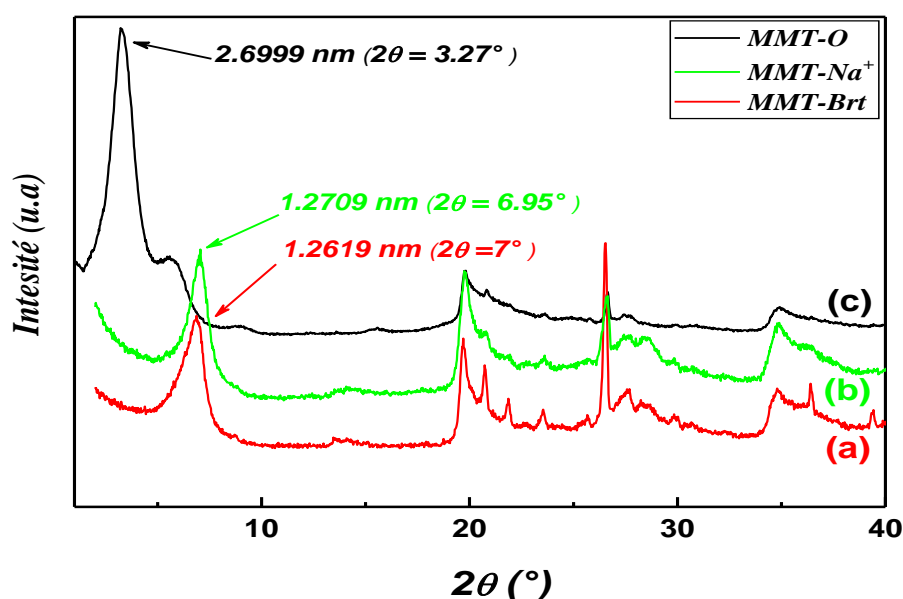


Figure IV. 1 Diffractogrammes RX de : (a) montmorillonite brute (MMT-Brt), (b) montmorillonite sodique (MMT- Na^+), et (c) montmorillonite modifiée par des ions chlorure d'hexadécylammonium (MMT-O).

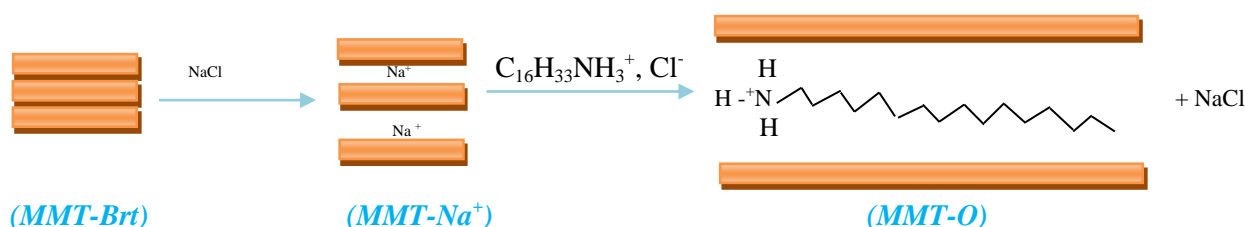
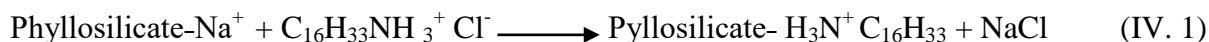


Figure IV. 2 Représentation schématique des feuillets dans la montmorillonite au cours du traitement chimique.



La réaction (IV. 1) correspond à une substitution électrophile de l'ion sodium (Na^+) par un ion alkylammonium (R-NH_3^+) et s'accompagne par la formation de chlorure de sodium (NaCl) [7].

La figure IV. 3 représente le diffractogramme RX de la poudre de PVC. En raison de la zone intégrée élevée, le poly (chlorure de vinyle) présente une structure partiellement cristalline (illustrée par la présence d'un pic large centré à $2\theta = 24,7^\circ$) [11-17].

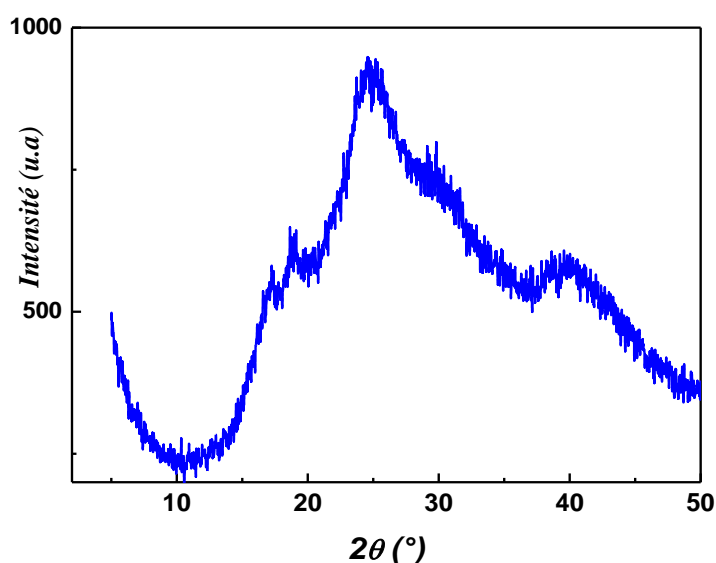


Figure IV. 3 Diffractogramme RX de la poudre PVC.

Les figures IV. 4, IV. 5 et IV. 6 représentent les diffractogrammes RX des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT- Na^+) et (PVC/MMT-O), respectivement.

La Figure IV.4 présente l'analyse par diffraction des rayons X des nanocomposites (PVC/MMT-Brt) préparés avec différents teneurs en MMT-Brt (1, 3, 5, 7 et 9 pcr). Les résultats démontrent que le pic (001) caractéristique de la montmorillonite brute dans les nanocomposites PVC/MMT-Brt subit un déplacement très limité lorsque l'incorporation de 1 à 5 pcr de MMT-Brt dans le PVC. Cela suggère que les chaînes de PVC n'ont pas pu s'intercaler dans l'espace interfoliaire du MMT-Brt.

De plus, un second pic de diffraction RX (001) de la MMT-Brt apparaît lorsque les teneurs atteignent 7 et 9 pcr, indiquant la présence de nanoparticules de MMT-Brt non encore intercalées dans la matrice de PVC (structure non miscible). Des observations similaires ont

été faites dans une étude antérieure menée par Ren et al. [18] lors de l'incorporation de 5 pcr de montmorillonite organophile dans la matrice PVC.

D'après la figure IV. 5, les diffractogrammes RX des nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ présentant différents teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en MMT-Na⁺ révèlent l'existence d'une structure intercalée dans tous les nanocomposites. Cela est justifié par le décalage significatif du pic (001), caractéristique de la MMT-Na⁺, dans tous les nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ vers des angles plus faibles par rapport au pic (001) de la montmorillonite sodique (Figure IV. 1).

De plus, lorsque la teneur en MMT-Na⁺ incorporée dans la matrice PVC est variée de 1, 3, 5, 7 et 9 pcr, les distances interfoliaire d_{001} sont respectivement de 1.6385, 1.6822, 1.5577, 1.4550 et 1.4479 nm. L'augmentation de la distance interfoliaire d_{001} de MMT-Na⁺ dans les nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ par rapport au d_{001} du MMT-Na⁺ indique l'insertion des chaînes de PVC dans les galeries interfoliaires de la MMT-Na⁺. Ces résultats concordent également avec d'autres études [19, 20].

Les diffractogrammes RX des nanocomposites PVC/MMT-O avec différents teneurs en MMT-O sont présentés dans la figure IV. 6. La montmorillonite organophile (MMT-O) révèle un pic situé à ($2\theta = 3.27^\circ$), correspondant à une distance basale de 2.71 nm (Figure IV. 1). Concernant les nanocomposites PVC/MMT-O, aucun pic de diffraction (001) n'apparaît entre 1.5 et 10° lorsque la teneur en MMT-O est variée de 1 à 7 pcr. Ces résultats indiquent que les feuillets de la montmorillonite modifiée sont exfoliés dans la matrice PVC. [20, 21].

Cependant, on observe sur le diffractogramme RX du nanocomposite PVC/MMT-O lors de l'incorporation de 9 pcr de MMT-O, l'apparition d'un pic à ($2\theta = 2.36^\circ$), correspondant à une distance basale de 3.75 nm. Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la teneur en MMT-O dans la matrice de PVC ($\text{MMT-O} \geq 9$ pcr) favorise la structure intercalée.

Nous pouvons conclure que, l'incorporation de la montmorillonite modifiée (MMT-O) dans la matrice PVC peut favoriser les deux structures (intercalées et exfoliées) des chaînes de PVC dans l'espace interfoliaire de la MMT-O. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Chen et al. [20].

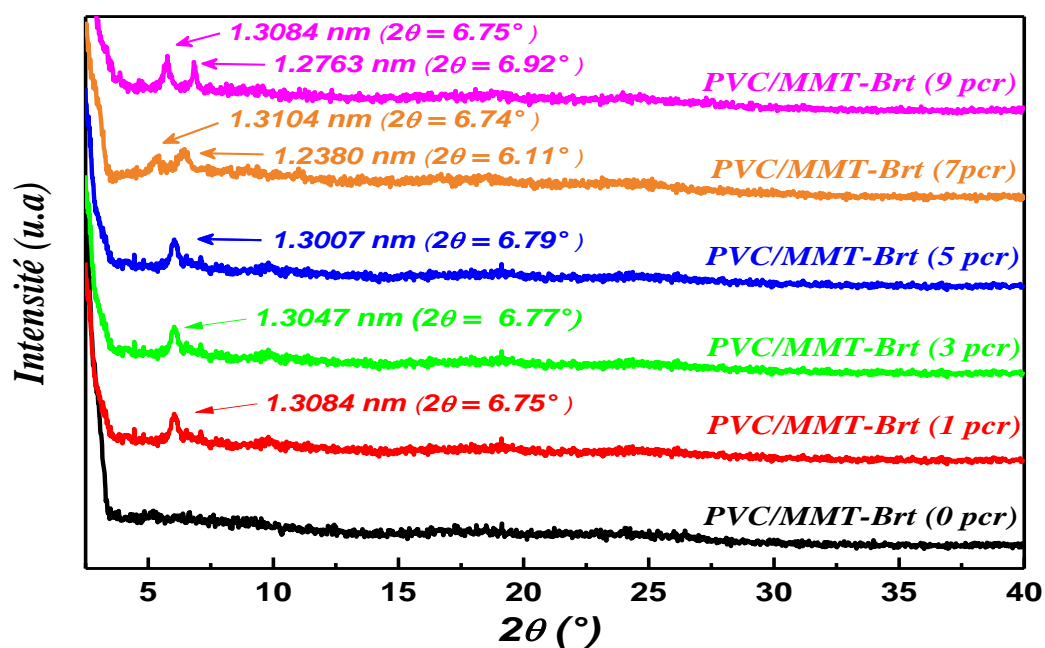


Figure IV. 4 Diffractogrammes RX de nanocomposites PVC/MMT-Brt avec différentes teneurs en MMT-Brt.

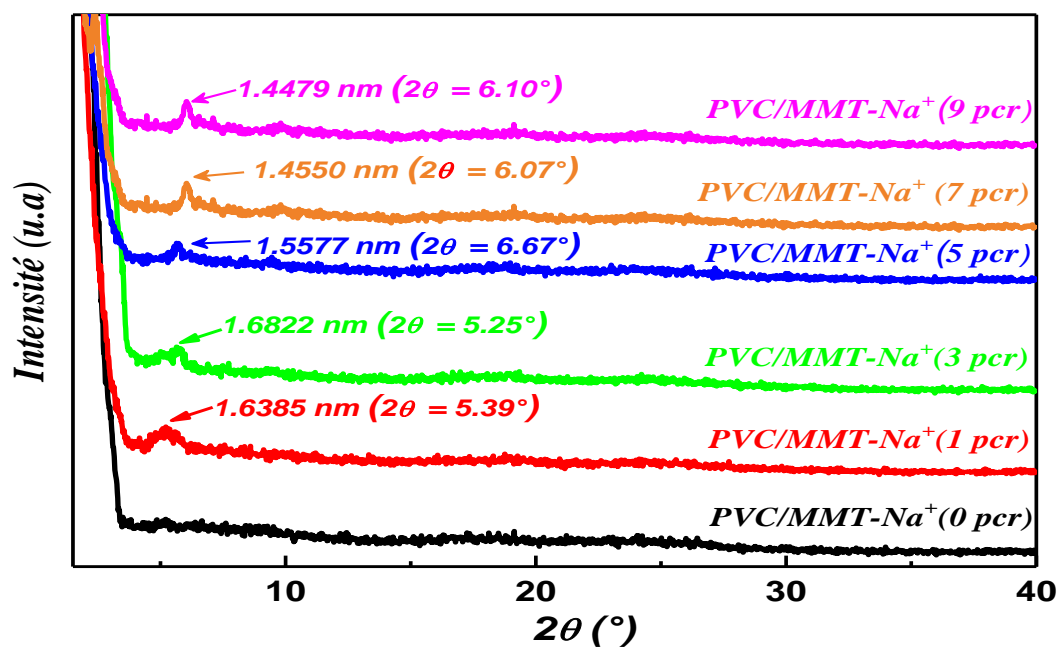


Figure IV. 5 Diffractogrammes RX de nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ avec différentes teneurs en MMT-Na⁺.

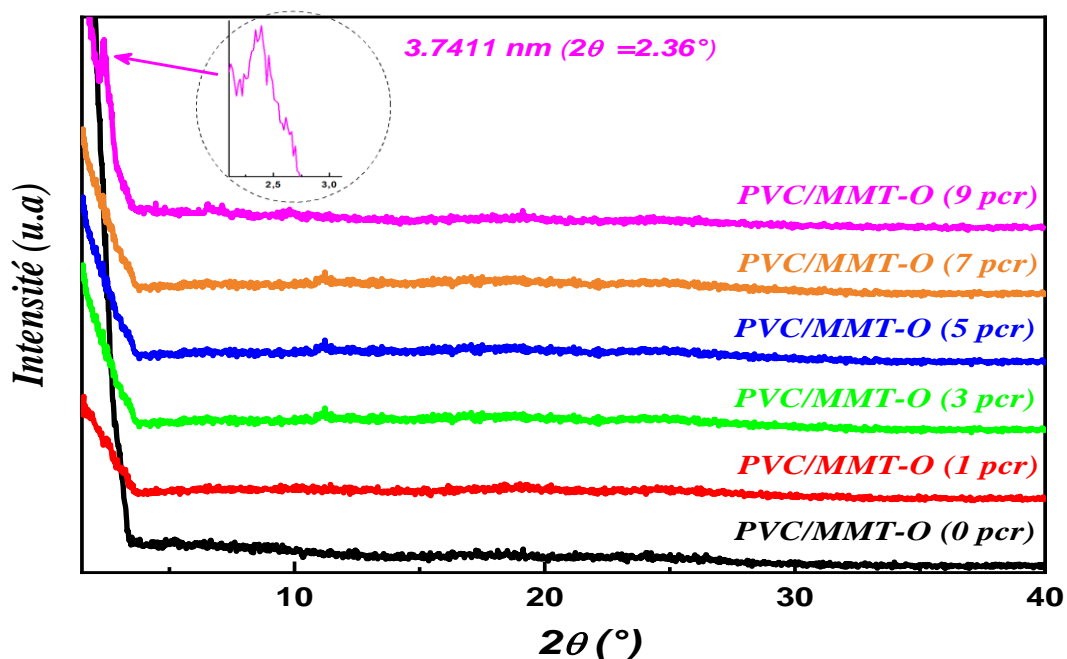


Figure IV. 6 Diffractogrammes RX de nanocomposites PVC/MMT-O avec différentes teneurs en MMT-O.

La figure IV. 7 (a-c) présente les diffractogrammes des rayons X des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O). On peut observer que la surface et l'intensité du pic situé à $2\theta = 24.7^\circ$ diminuent, en particulier lorsque les teneurs en MMT-O sont de 1 et 3 phr. Cette réduction s'accompagne d'une diminution du degré de cristallinité et d'une augmentation de la phase amorphe de ces nanocomposites. Ces résultats sont également en accord avec d'autres études [11, 12].

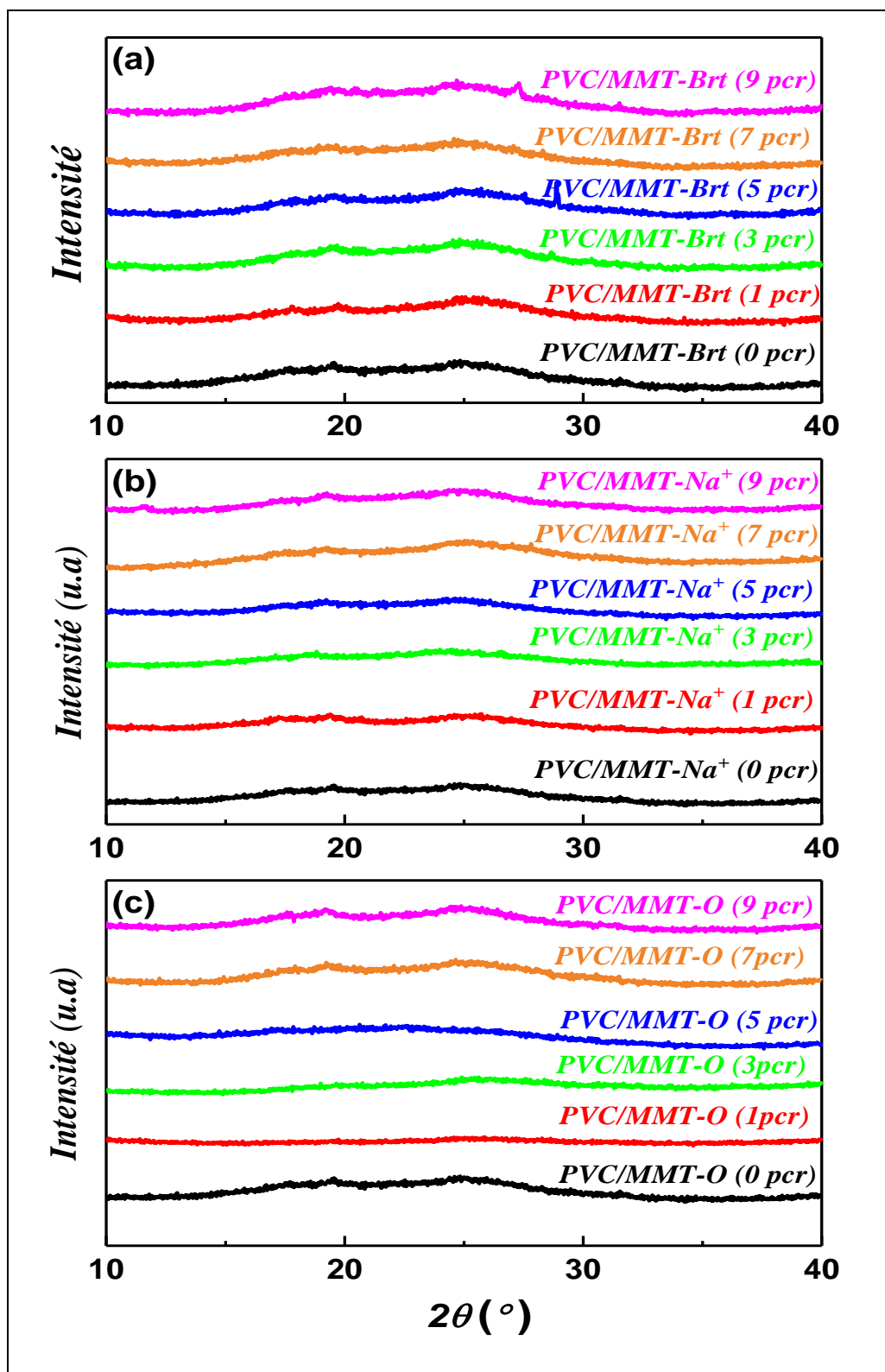


Figure IV. 7 Diffractogrammes RX des nanocomposites : (a) PVC/MMT-Br, (b) PVC/MMT- Na^+ et (c) PVC/MMT-O avec différentes teneurs en (MMT-Br, MMT- Na^+ et MMT-O).

IV. 2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La caractérisation par spectroscopie IRTF a été effectuée pour confirmer la modification organophile de l'argile et pour identifier la bande caractéristique de l'argile dans les différents nanocomposites élaborés.

Les spectres IRTF de l'argile brute (MMT-Brt), échangée avec du sodium (MMT-Na⁺) et modifiée avec l'ion chlorure d'hexadécylammonium (MMT-O) sont représentés dans la figure IV. 8. Les observations sont les suivantes :

- Dans la zone hydroxyles s'étendant de 3700 à 3200 cm⁻¹, deux bandes centrées à 3636 et 3416 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations de valence de la liaison O-H des groupes Al-OH/Si-OH et des O-H de l'eau absorbée physiquement (physisorbés) [7, 22, 23].
- Une bande à 1640 cm⁻¹ attribuée à la vibration de déformation des groupes OH de l'eau [22, 24, 25].
- La bande large détectée autour de 1089 cm⁻¹ est liée à la vibration d'élongation des liaisons Si-O du réseau argileux [7,10]. Certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, d'une part à la présence en quantité notable en site tétraédrique d'ions trivalents substitués au silicium et, d'autre part, à la présence en site octaédrique d'ions ferriques perturbant les vibrations Si-O [23, 26, 27]. Les bandes des vibrations de déformation des groupements Si-O-Si et Si-O-Al sont observées respectivement vers 690 et à 523 cm⁻¹ [22, 27-29].
- Les bandes de vibration de valence Al-Al-OH à 3636 cm⁻¹ et de déformation à 918.5 cm⁻¹ indiquent que cette argile est dioctaédrique [7].
- La montmorillonite modifiée par l'ion chlorure d'hexadécylammonium montre trois bandes additionnelles vers 2990, 2980 et 2830 cm⁻¹, attribuées aux vibrations de valence C-H des groupements méthyles et méthylènes présents dans le tensioactif (annexe III). La bande à 1480 cm⁻¹ est également associée aux vibrations de déformation des mêmes groupements, ceci implique que la molécule a été intercalée dans les galeries du silicate [7, 30].
- Les bandes positionnées à 1660, 1550 et 1480 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations de déformations symétrique et asymétrique du groupe ammonium NH₃⁺ [7,30].
- Les absorptions de faible intensité situées vers 3300 et 3030 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons N-H dans le groupement ammonium [7].

- La bande à 1250 cm^{-1} résulte également des vibrations de déformation des liaisons C-N d'une amine primaire [7, 23].
- La bande d'absorption assez intense à 525 cm^{-1} provient vraisemblablement des oscillations de torsion du groupe N-H dans l'ion NH_3^+ [7, 27].

Les spectres IRTF de la poudre de PVC sont présentés dans la figure IV. 9, on peut constater que :

- La présence de la bande d'absorption de $2849\text{-}2964\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H aliphatique.
- Le pic intense à 1425 cm^{-1} représente la vibration de déformation de la liaison C-H du groupement CH_2 .
- Les pics à 1328 cm^{-1} et 1252 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation de la liaison C-H associée au groupement CHCl [16].
- La vibration d'élongation à 1095 cm^{-1} correspond à celle de la liaison C-C de la chaîne principale du PVC, et la vibration de déformation de CH_2 est attribuée à 958 cm^{-1} .
- Enfin, les pics situés entre $600\text{ et }650\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation C-Cl [16, 31-35].

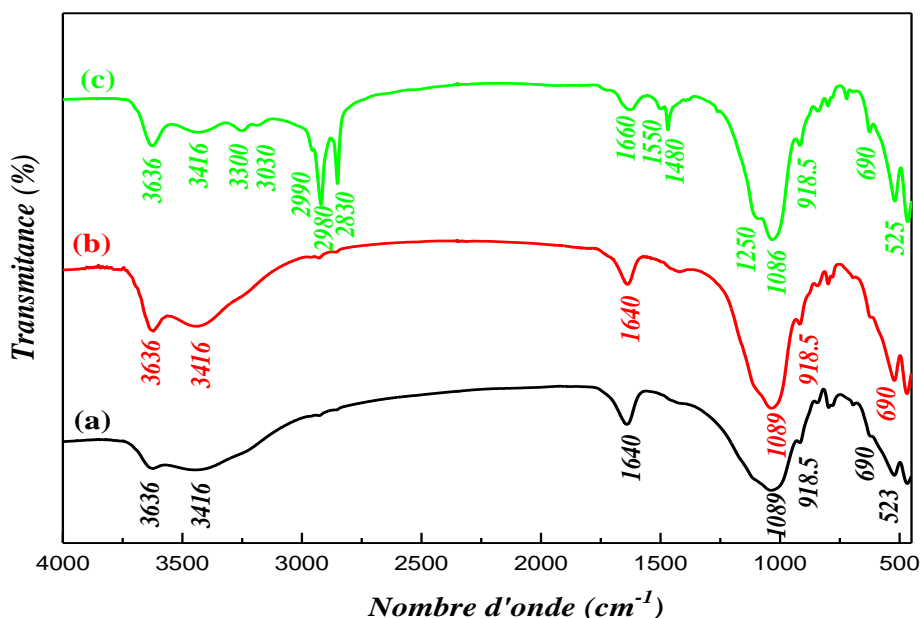


Figure IV. 8 Spectres IRTF de : (a) montmorillonite brute, (b) montmorillonite sodique et (c) montmorillonite modifié par l'ion chlorure d'hexadécylammonium.

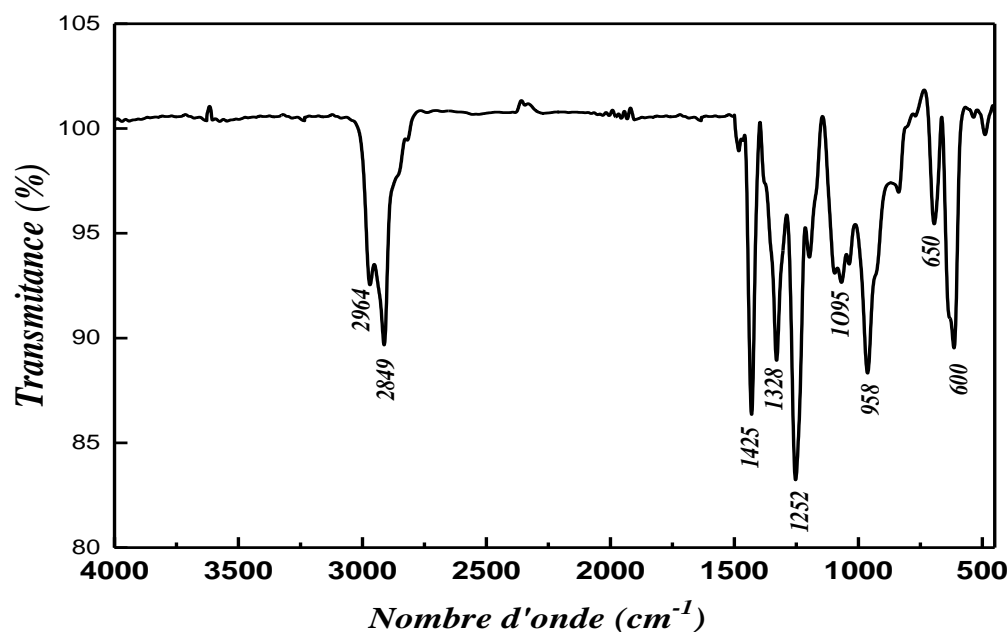


Figure IV. 9 Spectre IRTF de la poudre de PVC.

Les spectres IRTF du film de PVC non chargé ainsi que des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) avec différentes teneurs en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) sont représentés respectivement dans les figures (IV. 10), (IV. 11), (IV. 12) et (IV. 13).

A partir des résultats obtenus, nous pouvons observer les points suivants :

- ✓ Une forte bande d'absorption à 1725 cm⁻¹ est présente dans les spectres IRTF du film de PVC non chargé, ainsi que dans tous les nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) à différentes teneurs en MMT. Cette bande est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle C=O [19, 30]. Cependant, le spectre IRTF de la poudre de PVC (Figure IV. 9) ne montre pas cette bande vibrationnelle. Ceci est dû à l'ajout de stabilisants organostanniques aux formulations de PVC [30, 36].
- ✓ Les spectres IRTF du film de PVC non chargé, ainsi que des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) montrent la présence d'un petit épaulement à 1667 cm⁻¹, ce pic est attribué aux vibrations d'élongation de la double liaison (C=C), ce qui indique la formation de double liaison dans les nanocomposites élaborés [19, 30, 34, 37-39].

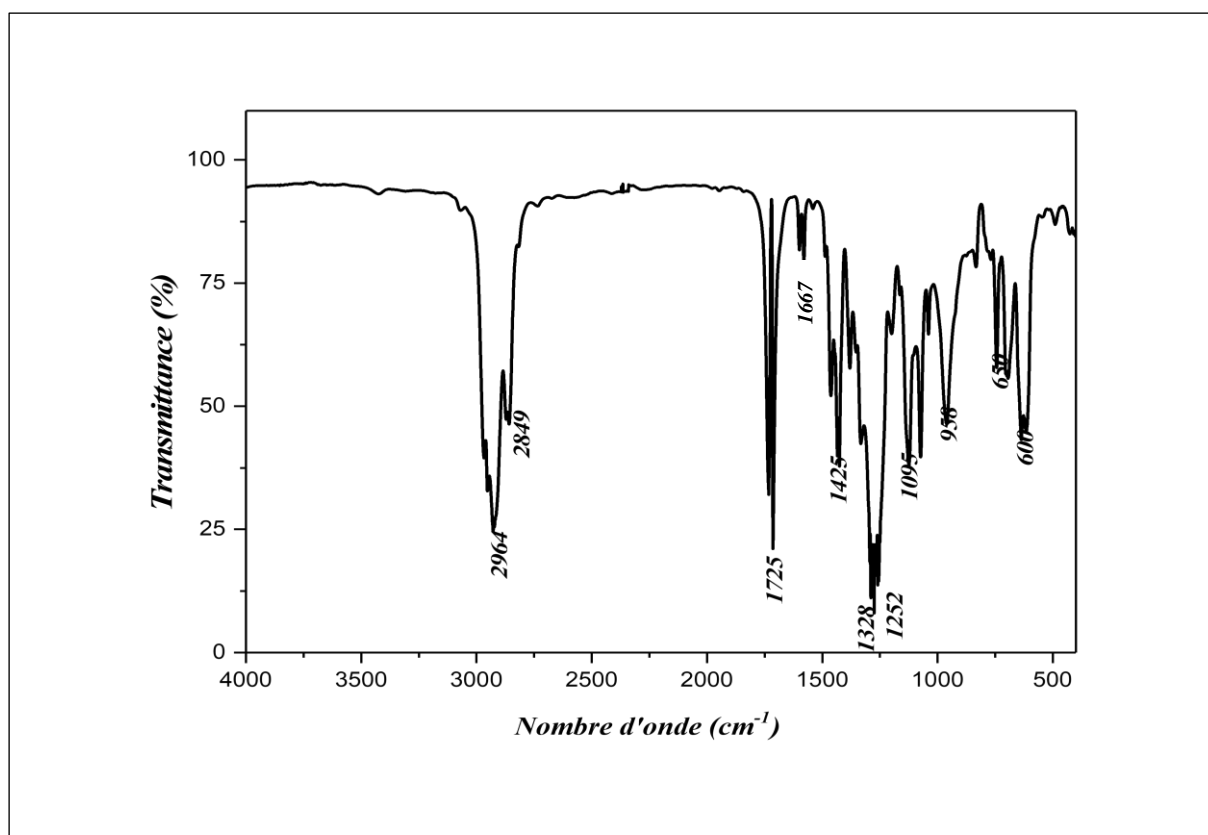


Figure IV. 10 Spectre IRTF du film de PVC.

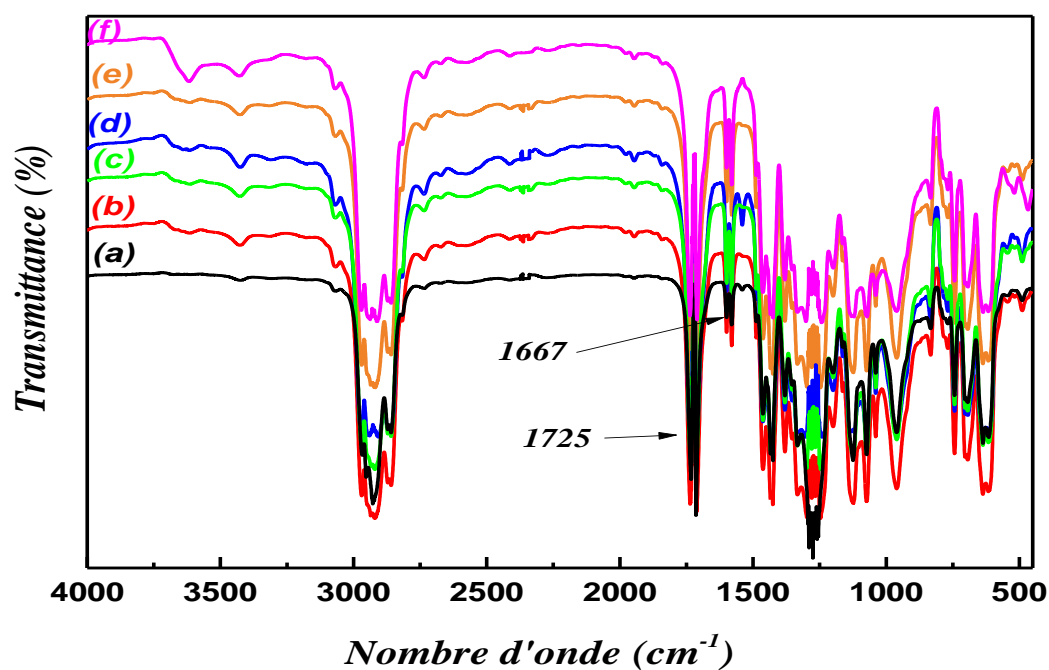


Figure IV. 11 Spectres IRTF de : (a) PVC/MMT-Brt (0phr), (b) PVC/MMT-Brt (1phr), (c) PVC/MMT-Brt (3phr), (d) PVC/MMT-Brt (5phr), (e) PVC/MMT-Brt (7phr) et (f) PVC/MMT-Brt (9phr).

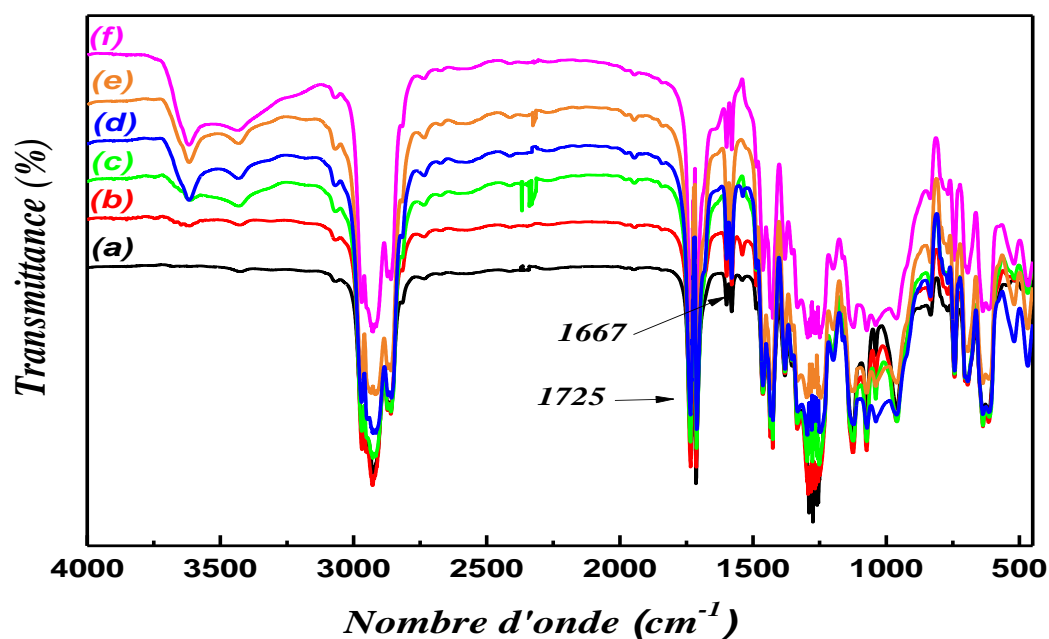


Figure IV. 12 Spectres IRFT de : (a) PVC/MMT-Na⁺ (0pcr), (b) PVC/MMT-Na⁺ (1pcr), (c) PVC/MMT-Na⁺ (3pcr), (d) PVC/MMT-Na⁺ (5pcr), (e) PVC/MMT-Na⁺ (7pcr) et (f) PVC/MMT-Na⁺ (9pcr).

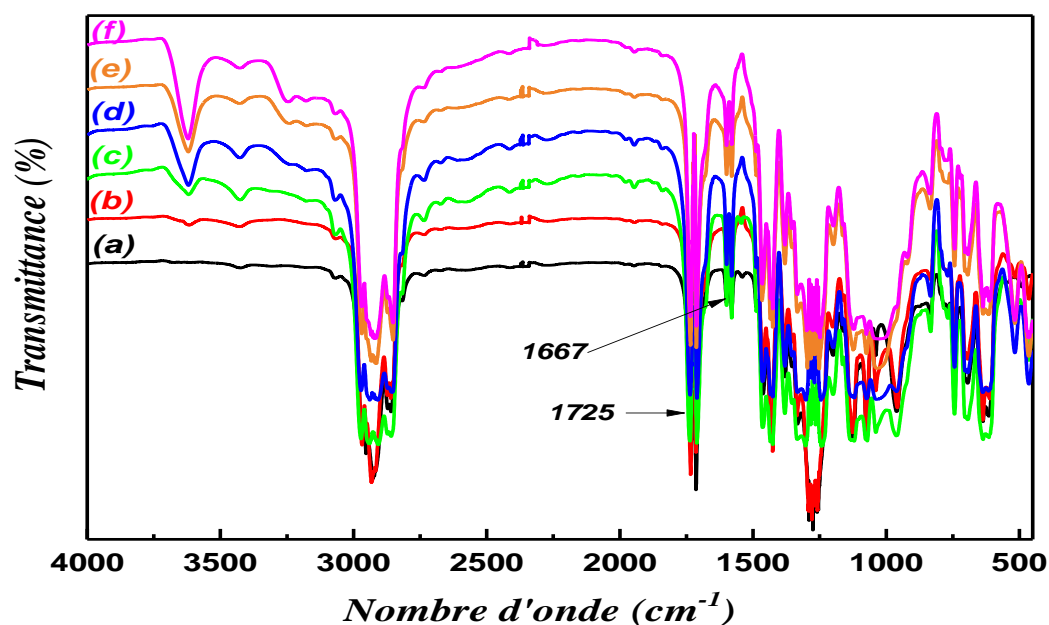


Figure IV. 13 Spectres IRFT de : (a) PVC/MMT-O (0pcr), (b) PVC/MMT-O (1pcr), (c) PVC/MMT-O (3pcr), (d) PVC/MMT-O (5pcr), (e) PVC/MMT-O (7pcr), et (f) PVC/MMT-O (9pcr).

IV. 3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques, notamment la résistance à la traction et la dureté Shore D, des nanocomposites (PVC/MMT-Br), (PVC/MMT-Na⁺), et (PVC/MMT-O), ont été évaluées en fonction de l'incorporation de la montmorillonite modifiée ou non modifiée à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) dans la matrice PVC, ainsi qu'en fonction de la nature de sa modification.

IV. 3. 1 Essai de traction

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

La figure IV. 14 (a-c) représente la variation de la contrainte à la rupture (δ_r), de l'allongement à la rupture (ϵ_r) et du module d'élasticité (E) des différents nanocomposites en fonction de l'incorporation de la montmorillonite modifiée ou non modifiée à différentes teneurs (1, 2, 3, 5, 7 et 9 pcr), respectivement.

Il est bien connu que le PVC non chargé est fragile [29]. Les résultats de notre étude confirment également que l'incorporation de nanocharges rend les nanocomposites (PVC/nanocharge) ductiles [29]. L'augmentation de la contrainte et de l'allongement à la rupture des nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) avec seulement 1 pcr de MMT-Na⁺ et MMT-O, comme le montre la figure IV. 14 (a et b), peut être expliquée par une meilleure dispersion de ces nanocharges dans la matrice PVC [40 - 42].

Dans les nanocomposites PVC/MMT-O (Figure IV. 14 a), on observe une augmentation progressive de la contrainte à la rupture jusqu'à atteindre une valeur maximale de $(32.98 \pm 0.11 \text{ MPa})$ lorsque la teneur en MMT-O atteint 3 pcr. Cette augmentation résulte de la dispersion homogène des particules de MMT-O dans la matrice PVC, ce qui favorise les interactions entre la montmorillonite modifiée (MMT-O) et la matrice PVC [43, 44]. Cependant, au-delà de cette teneur, la contrainte à la rupture de ce nanocomposite diminue à cause de la formation d'agglomérats de MMT-O dans le matériau, indiquant une mauvaise dispersion de MMT-O dans la matrice PVC [40, 43].

Selon certains auteurs [42, 45], l'amélioration des propriétés mécaniques à faible concentration de nanocharge résulte de la dispersion uniforme des nanoparticules d'argile dans la matrice. Cette dispersion uniforme favorise une meilleure répartition des charges et augmente les interactions entre les nanoparticules et la matrice. Cependant, à des concentrations élevées d'argile, des agglomérats se forment, créant des zones de concentration de contrainte. Lorsque le matériau est soumis à une déformation en tension, ces zones deviennent des points de faiblesse où des fissures peuvent se développer. Ceci conduit à une

déformation cassante du matériau et à une diminution de sa résistance à la traction, car les fissures se propagent plus facilement à travers les agglomérats d'argile.

Rahim et al. [40] ont étudié les propriétés mécaniques des nanocomposites [poly(chlorure de vinyle)/Poly(adipate butylène co- téréphtalate)/argile] et ont découvert que l'argile organophile à faible taux avait un bon effet de renforcement et une meilleure dispersion dans les mélanges de polymères. Ceci suggère que l'MMT-O agit comme un agent comptabilisant pour les mélanges binaires de polymères.

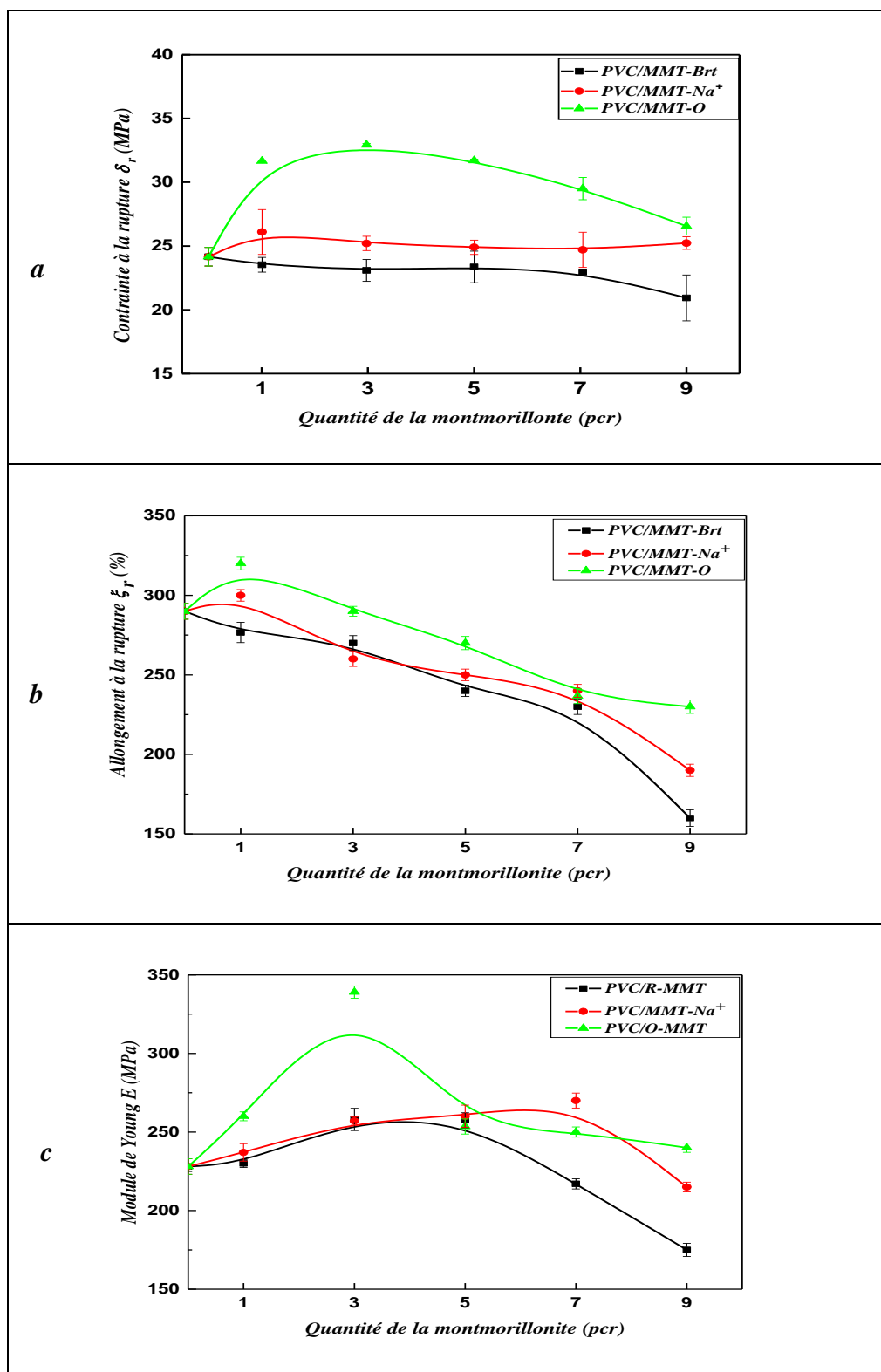
D'autres travaux réalisés par Shimpi et ses collaborateurs [46], ont porté sur la dispersion de nano CaCO_3 dans la matrice PVC et son influence sur les propriétés mécaniques des nanocomposites (PVC/nano CaCO_3). Leurs résultats ont montré que la contrainte et l'allongement à la rupture des nanocomposites augmentaient avec l'augmentation de la quantité de nano CaCO_3 (3, 6, 9 et 12 %), en raison de la dispersion uniforme des nanoparticules dans la matrice de PVC.

L'effet de l'incorporation de la montmorillonite modifiée et non modifiée à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) dans la matrice PVC sur le module d'élasticité des différents nanocomposites est représenté dans la figure IV. 14 (c). Le module d'élasticité (module de Young), exprime la rigidité d'un matériau au début d'un essai de traction et, en général, augmente fortement lorsqu'un nanocomposite est formé [45].

Le tableau IV. 1 résume les caractéristiques de traction, notamment la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le module d'élasticité des différents nanocomposites. On observe sur le tableau IV. 1 que le module de Young du film de PVC non chargé est de $(227.02 \pm 4.94 \text{ MPa})$. L'incorporation de 3 pcr de (MMT-Brt, MMT- Na^+ ou MMT-O) dans la matrice PVC permet d'améliorer de manière significative les valeurs du module de Young de ces nanocomposites, avec des augmentations respectives de 13.59 %, 13.82 % et 49.85 % par rapport à la matrice de base (voir annexe IV).

L'amélioration du module de Young dans le cas du nanocomposite PVC/MMT-O, par rapport aux nanocomposite contenant des montmorillonites non modifiée, est le résultat de l'intercalation des chaînes de polymère dans les galeries de MMT-O. Cette intercalation crée des interactions fortes entre le polymère et la montmorillonite modifiée, ce qui est responsable de l'augmentation spectaculaire de valeur du module de Young du nanocomposites PVC/MMT-O. Cependant, il convient de noter que l'observation des valeurs inférieures du module de Young pour les nanocomposites PVC/MMT-O, lors de l'incorporation de 5 à 9 pcr de MMT-O, sont attribuables à une mauvaise dispersion de MMT-O dans le polymère. Cela

peut résulter de la formation d'agglomérats ou d'une surcharge de MMT-O, ayant un effet négatif sur les propriétés mécanique de matériau [45, 47].



IV. 14 Effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Brт, MMT-Na⁺ et MMT-O) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) sur : (a) la contraite à la rupture (δ_r), (b) l'allongement à la rupture (ξ_r) et (c) le module de Young (E) des nanocomposites (PVC/MMT-Brт)(PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O).

Tableaux IV. 1 Propriétés de traction des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O à différentes teneurs en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O).

Code de d'échantillon	Teneurs en MMT (pcr)	Contrainte à la rupture δ_r (MPa)	Allongement à la rupture ϵ_r (%)	Module d'élasticité E (MPa)
PVC	0	24.15 (\pm 0.73)	290.29 (\pm 5.00)	227.02 (\pm 4.94)
PVC/MMT-Brt	1	23.60 (\pm 0.58)	278.00 (\pm 3.36)	231.50 (\pm 2.51)
	3	23.16 (\pm 0.86)	270.49 (\pm 4.67)	257.88 (\pm 7.07)
	5	23.41 (\pm 1.24)	240.53 (\pm 3.60)	256.22 (\pm 4.77)
	7	22.92 (\pm 0.21)	230.37 (\pm 4.88)	218.75 (\pm 3.21)
	9	21.08 (\pm 1.18)	160.35 (\pm 5.21)	175.70 (\pm 4.17)
PVC/MMT-Na ⁺	1	26.04 (\pm 1.76)	300.00 (\pm 3.66)	237.34 (\pm 5.56)
	3	25.25 (\pm 0.56)	260.33 (\pm 4.67)	258.39 (\pm 2.70)
	5	25.00 (\pm 0.56)	250.63 (\pm 3.60)	260.35 (\pm 7.07)
	7	24.76 (\pm 1.38)	240.07 (\pm 4.04)	270.62 (\pm 4.77)
	9	25.32 (\pm 0.49)	190.31 (\pm 3.83)	215.33 (\pm 3.11)
PVC/MMT-O	1	31.70 (\pm 0.07)	320.00 (\pm 3.94)	260.40 (\pm 2.84)
	3	33.00 (\pm 0.11)	290.75 (\pm 3.07)	340.20 (\pm 3.91)
	5	31.63 (\pm 0.11)	269.58 (\pm 4.16)	254.01 (\pm 4.82)
	7	29.52 (\pm 0.87)	236.08 (\pm 4.77)	249.57 (\pm 3.20)
	9	26.54 (\pm 0.70)	229.92 (\pm 4.22)	240.32 (\pm 2.92)

b) Effet de la modification de la montmorillonite

L'effet de la modification de la montmorillonite sur la contrainte à la rupture (δ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r) et le module d'élasticité (E) des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) est illustré dans la figure VI. 15 (a-c), respectivement. On constate que la modification de la montmorillonite avec des ions chlorure d'hexadécylammonium améliore significativement les propriétés de traction de ces nanocomposites par rapport aux nanocomposites contenant de la montmorillonite non modifiée. L'effet de renforcement de la matrice PVC par des nanoparticules de MMT-O à faible teneur (1 et 3 pcr) est remarquable dans les nanocomposites PVC/MMT-O (Figure IV. 15 (a-c)), par rapport aux effets observés avec le MMT-Brt et MMT-Na⁺.

Certains auteurs [47] ont constaté que l'incorporation de nanoargiles non modifiées dans la matrice PVC augmente le module d'élasticité du nanocomposite (PVC/nanoargile). Cependant, une augmentation significative du module d'élasticité est observée lorsque les nanoargiles ont été modifiées.

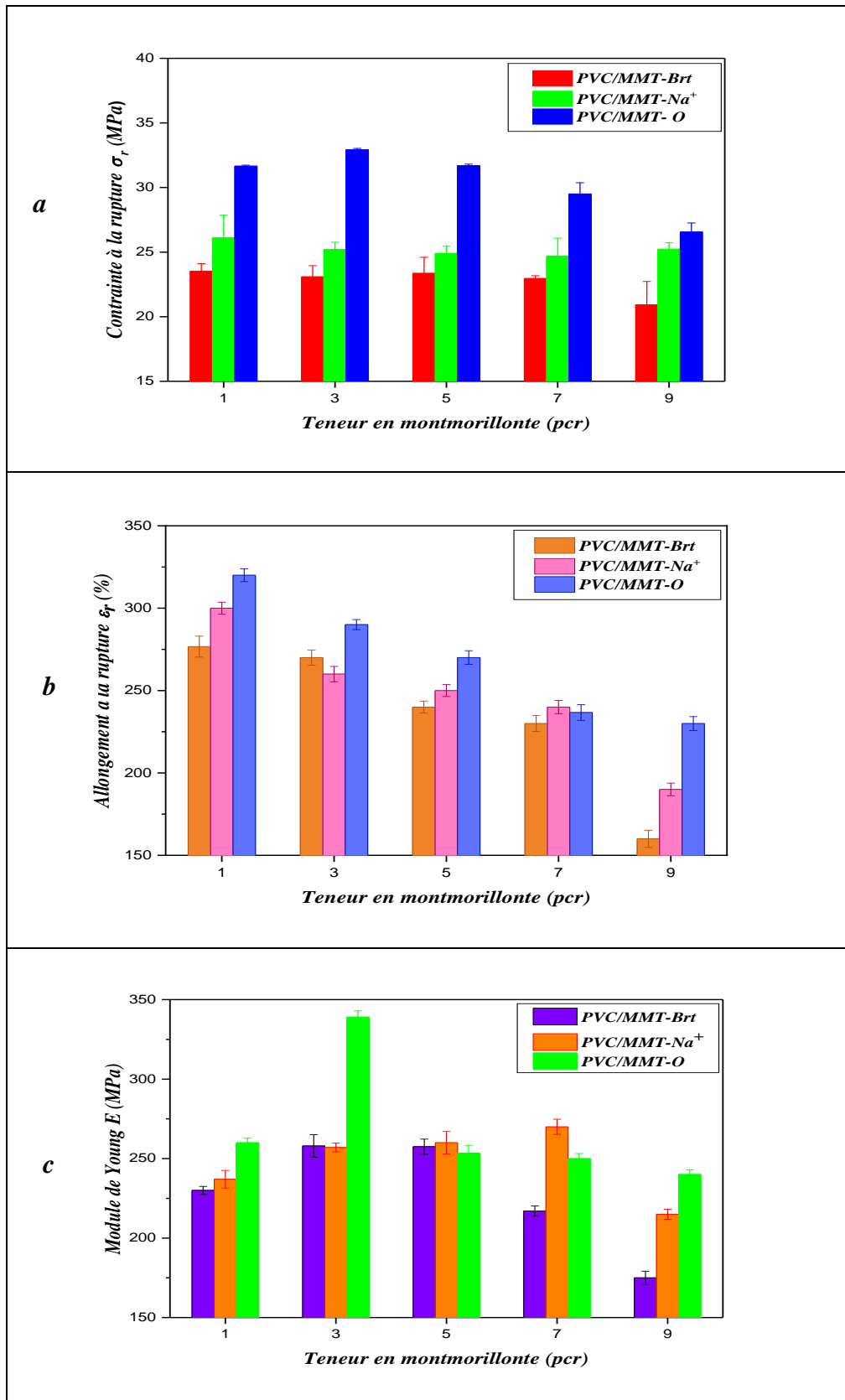


Figure IV. 15 Effet de la modification de la montmorillonite sur les propriétés de traction des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT- Na^+) et (PVC/MMT-O) : (a) contrainte à la rupture (δ_r), (b) allongement à la rupture (ϵ_r) et (c) le module de Young (E).

IV. 3. 2 Dureté Shore D

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

L'effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Br_t, MMT-Na⁺ et MMT-O) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) sur la dureté Shore D des nanocomposites (PVC/MMT-Br_t, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) est représenté dans la figure IV. 16.

À partir des résultats obtenus, on observe que la dureté Shore D des nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) augmente lorsque des nonocharges (MMT-Na⁺ ou MMT-O) sont incorporées dans les formulations à base PVC, en particulier à une teneur de 1 pcr de (MMT-Na⁺ ou MMT-O), en comparant avec la dureté shore D du film de PVC non chargé et des nanocomposites contenant de la montmorillonite brute. Cette augmentation s'explique par la bonne adhérence interfaciale entre le PVC et les montmorillonites (MMT-Na⁺ et MMT-O) [48].

D'autre part, dans le cas des nanocomposites PVC/MMT-O, on a observé que la dureté Shore D se stabilise lorsque la montmorillonite modifiée est incorporée à des teneurs comprises entre 3 et 9 pcr. Cette stabilité peut être attribuée à la nature rigide du PVC, ainsi qu'à l'insertion des chaînes de PVC entre les deux plaques de nanoargile, ce qui rend la surface des nanocomposites PVC/MMT-O très dure et empêche la pénétration de l'indenteur [49].

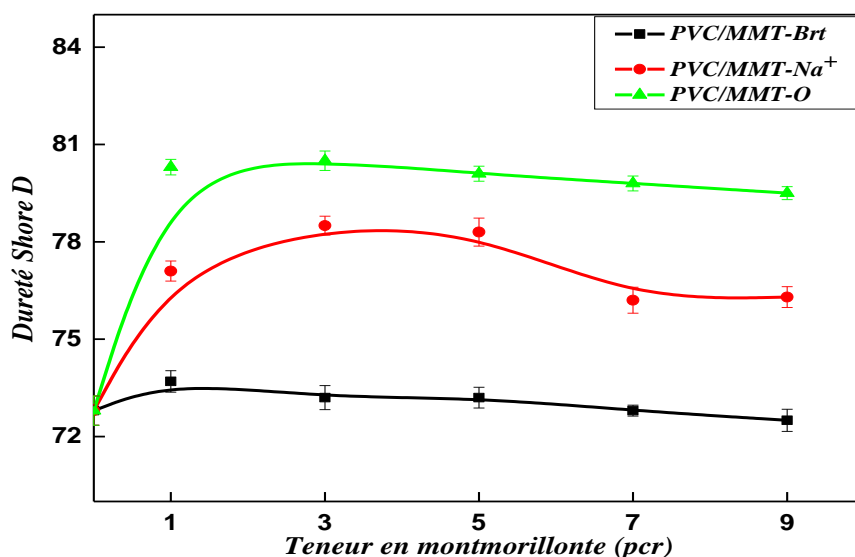


Figure IV. 16 Effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Br_t, MMT-Na⁺ et MMT-O) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) sur la dureté Shore D des nanocomposites (PVC/MMT-Br_t), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O).

b) Effet de la modification de la montmorillonite

D'après la figure IV. 17, on remarque que la modification de la montmorillonite augmente la dureté Shore D des nanocomposites PVC/MMT-O par rapport au nanocomposite contenant de la montmorillonite non modifié.

On observe que la valeur de la dureté Shore D du nanocomposite PVC/MMT-O atteint (80.5 ± 0.43), supérieure à celle du PVC/MMT-Brt et PVC-MMT- Na^+ , qui sont respectivement de (73.2 ± 0.35) et (78.5 ± 0.67), lors de l'incorporation de 3 pcr de (MMT-Brt, MMT- Na^+ ou MMT-O) dans les formulations à base PVC. Cette augmentation peut s'explique par la bonne adhérence interfaciale entre la matrice PVC et la montmorillonite après la modification.

Des travaux antérieurs réalisés par Deka et al. [47] ont également étudié la dureté Shore D des nanocomposites contenant de la montmorillonite modifiée par le bromure de cétyltriméthylammonium. Leurs résultats expérimentaux ont montré que l'incorporation de la montmorillonite modifiée augmentait la dureté Shore D des nanocomposites PVC/MMT-O. Cette augmentation est attribuée à la réduction de la mobilité des chaînes de PVC intercalées.

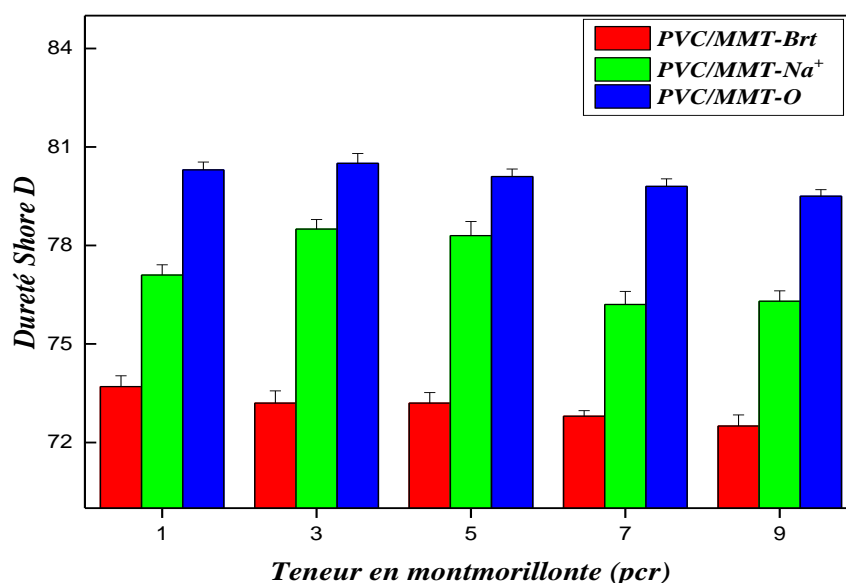


Figure IV. 17 Effet de modification de la montmorillonite sur la dureté shore D des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT- Na^+) et (PVC/MMT-O).

IV. 4 Propriétés thermiques

IV. 4. 1 Dégradation thermique

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

L'étude de la dégradation thermique a été effectuée en raison de l'importance des résultats obtenus pour les échantillons de PVC [50, 51]. Pour étudier la dégradation thermique des échantillons des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) contenant différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en nanocharge (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O), ces échantillons ont été soumis à un traitement thermique à 160°C dans un four électrique. Les échantillons de dimensions (30 x 25 mm²) ont été placés dans le four et retirés après des périodes de temps définies. En d'autres termes, pour chaque type d'échantillon de nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) ou (PVC/MMT-O), une série d'échantillons soumis à une dégradation thermique pendant des durées différentes a été préparée. Ces échantillons ont ensuite été comparés à l'aide des figures IV. 18-20.

L'étude de la stabilité thermique des différents nanocomposites a été réalisée en observant les changements de couleur dans les échantillons, en suivant une approche similaire à celle employée par Peprinicek et ses collaborateurs [52].

Les Figures IV.18, IV.19 et IV.20 présentent les résultats de cette expérience, montrant que la température a une influence sur la couleur des différents échantillons de nanocomposites, et cette influence varie en fonction du type de nanocharge utilisé [52].

Les résultats des essais de la stabilité thermique des nanocomposites PVC/MMT-Brt (Figure IV. 18) montrent que, lors d'un traitement thermique de 60 minutes, le changement de couleur des échantillons de PVC/MMT-Brt avec différentes teneurs en MMT-Brt est presque identique à celui observé pour le PVC non chargé. Ces observations indiquent que l'incorporation de montmorillonite non modifiée dans la matrice PVC n'a pas d'effet significatif sur la stabilité thermique de ces nanocomposites. De plus, il est à noter que le premier changement de couleur sombre dans les échantillons de PVC non chargé et les nanocomposites PVC/MMT-Brt survient à 60 minutes de traitement thermique.

D'autre part, on observe que les nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O (Figure IV.19 et IV.20) sont plus stables thermiquement au fil du temps par rapport au film de PVC non chargé et aux nanocomposites à montmorillonite brute PVC/MMT-Brt.

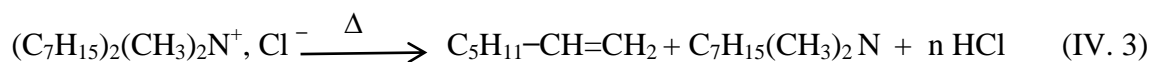
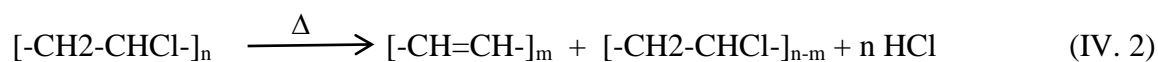
D'après la figure IV. 20, on peut observer que lorsque la teneur en montmorillonite modifiée (MMT-O) varie de 1 à 5 pcr et en même temps de prélèvement (10, 20, 30, 40, 50 et

60 min), la couleur des échantillons des nanocomposites PVC/MMT-O évolue du rose clair au brun. Tandis que une coloration sombre est apparaît lorsque la teneur en MMT-O augmente de manière significative (7 et 9 pcr). Ces observations suggèrent que la modification de la montmorillonite par l'alkylammonium présent dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée, qui est moins stable thermiquement, est responsable sur la coloration des différents échantillons des nanocomposites PVC/MMT-O. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Wan et al. [41], Peprnicek et al. [52], et ont également été confirmés par notre analyse IRTF.

Certaines études [53-55] ont constaté que l'incorporation de la montmorillonite améliore la stabilité thermique des nanocomposites (PVC/argile). Cependant, cette amélioration dépend de divers facteurs tels que la teneur en argile, la teneur et le type du composé organique utilisé pour la modification de la montmorillonite, les plastifiants, les conditions d'élaboration des nanocomposites, et le temps de recuit,...etc.

b) Effet de la modification de la montmorillonite

L'effet de la modification de la montmorillonite par des ions chlorure d'hexadécylammonium sur la stabilité thermique des nanocomposites PVC/MMT-O est remarquable. L'incorporation de la montmorillonite modifiée dans la matrice PVC améliore la stabilité thermique des différents échantillons à faibles teneurs (1 et 3 pcr en MMT-O). Cependant, aux taux d'incorporation élevés, les nanocomposites PVC/MMT-O se dégradent sous l'effet de la chaleur, libérant de l'acide chlorhydrique (déhydrochloruration du PVC), ainsi que sous l'effet de la décomposition du cation intercalé qui catalyse le dégagement de HCl (dégradation de Hoffman) [19]. Ces processus sont présentés par les deux réactions suivantes :



Temps (min) Code de Formulation	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
PVC/MMT- Brt (0 pcr)							
PVC/MMT- Brt (1 pcr)							
PVC/MMT- Brt (3 pcr)							
PVC/MMT- Brt (5 pcr)							
PVC/MMT- Brt (7 pcr)							
PVC/MMT- Brt (9 pcr)							

Figure IV. 18 Changement de couleur des échantillons de nanocomposites PVC/MMT-Brt au cours du temps de prélèvements.

Temps (min) Code de Formulation	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
PVC/MMT- Na ⁺ (0 per)							
PVC/MMT- Na ⁺ (1 per)							
PVC/MMT- Na ⁺ (3 per)							
PVC/MMT- Na ⁺ (5 per)							
PVC/MMT- Na ⁺ (7 per)							
PVC/MMT- Na ⁺ (9 per)							

Figure IV. 19 Changement de couleur des échantillons de nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ au cours du temps de prélèvements.











































Temps (min) Code de Formulation	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
PVC/MMT-O (0 pcr)							
PVC/MMT-O (1 pcr)							
PVC/MMT-O (3 pcr)							
PVC/MMT-O (5 pcr)							
PVC/MMT-O (7 pcr)							
PVC/MMT-O (9 pcr)							

Figure IV. 20 Changement de couleur des échantillons de nanocomposites PVC/MMT-O au cours du temps de prélèvements.

IV. 4. 2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier l'effet de l'incorporation de différentes nanocharges (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) sur la stabilité thermique des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O).

D'après l'analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre de PVC (Figure IV. 21), on observe que la dégradation du PVC se produit entre 185 et 420 °C avec une masse

résiduelle (R%) égale à 12.6 %. La première étape de dégradation, dans l'intervalle de température allant de 185 à 350 °C, provoque une perte de poids de 66.7 %. Cette perte est due aux réactions de déshydrochloruration du PVC, formant ainsi des séquences polyéniques. En revanche, la deuxième étape survient à des températures plus élevées (> 350 °C) et s'accompagne d'une perte de poids de 19.4 %. Cette étape correspond au craquage et à la décomposition thermique des polyènes conjugués, impliquant la scission des chaînes hydrocarbonées [16, 43, 46, 56].

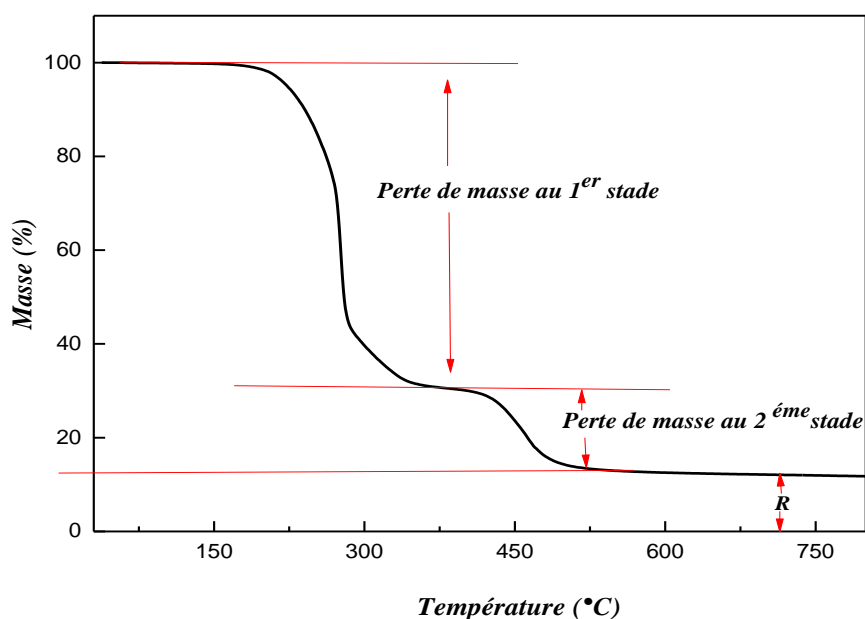


Figure IV. 21 Thermogrammes (ATG) de la poudre du PVC.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des différentes montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) est présentée dans la Figure IV. 22.

D'après cette figure, on observe que les courbes ATG des montmorillonites (brute et sodique) présentent deux inflexions de perte de masse :

- La première zone, de 80 °C à 140 °C, avec une perte de masse de 1.28 %, correspond à la vaporisation de l'eau libre présente dans la montmorillonite, à l'intérieur des pores interparticulaires, entre les agrégats et dans les galeries interfoliaire.
- La seconde zone, entre 140 et 700 °C, accompagnée d'une perte de masse égale à 3.09 %, correspond à la libération de l'eau chimiquement liée lors de la recombinaison des groupements hydroxyles situés à la surface des feuillets. Cette réaction conduit à la formation des liaisons siloxanes tout en libérant de l'eau [57, 58].

La courbe thermogravimétrique de la montmorillonite modifiée par des ions chlorure d'hexadécylammonium (Figure IV. 22) révèle trois zones d'inflexion ou trois pertes de masse significatives.

- La première zone, située entre 80 °C et 140 °C avec une perte de masse de 5.03 %, correspond à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite [58, 59].
- Une deuxième zone de perte de masse se situe entre 140 °C et 350 °C (21.8 %), est due à la décomposition des ions alkylammonium (les ions alkylammonium physisorbés sur les particules et des ions fortement liés aux feuillets) [58, 59].
- En outre, une inflexion est également observée dans l'intervalle de température de (350-650) °C, accompagnée d'une perte de masse égale à 7.5% due à la destruction et à la recristallisation du réseau silicaté [59].

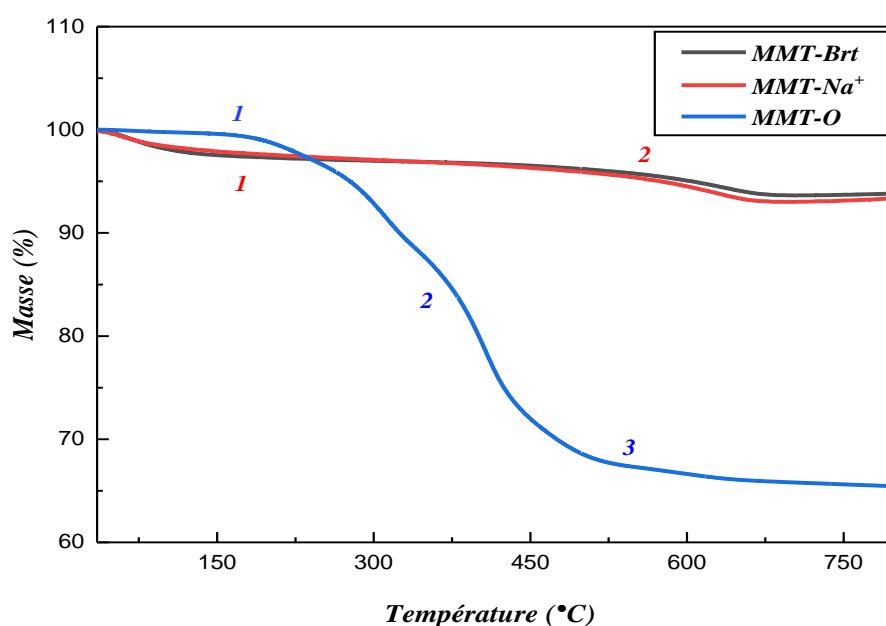


Figure IV. 22 Thermogrammes (ATG) des différentes montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O).

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

Les thermogrammes des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) présentent différentes teneurs en nanocharges (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en nanocharges (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) sont montrés dans les figures IV. 23 (a-c) (courbes TG) et IV. 24 (a-c) (courbes DTG), respectivement. Le tableau IV. 2 résume les données de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des différents nanocomposites au premier

et au deuxième stade de dégradation. Les caractéristiques thermiques étudiées ont été, la température à 1% de perte poids ($T_{1\%}$), qui est la température au début de la dégradation, les températures de dégradation maximale ($T_1 \text{ max}$ et $T_2 \text{ max}$), qui sont les températures de la dégradation thermique maximales obtenues à partir des pics de DTG dans le premier et le deuxième stade, respectivement. Les vitesses maximales de dégradation sont désignées par $V_1 \text{ max}$ et $V_2 \text{ max}$, la température à 50% de perte de masse ($T_{50\%}$) et le résidu (R) qui est la masse restante à la fin du test fixé à 600 °C.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) effectuée sur différents nanocomposites (Figure IV. 23 (a-c)) révèlent que le film de PVC non chargé ainsi que tous les nanocomposites se décomposent en deux étapes de dégradation [9, 10]. La première étape se situe dans l'intervalle de température comprise entre 175 et 350 °C avec une perte de poids majeure de tous les échantillons, attribués à la déshydrochloruration du PVC (dégagement de molécule chlorure d'hydrogène (HCl) suivis par formation des séquences de polyènes conjugués). La deuxième étape survient à des températures supérieures à 400 °C et correspond à la réticulation des chaînes contenant des liaisons C=C. Ce processus de dégradation thermique des polyènes implique la cyclisation et le fractionnement des chaînes [60, 61].

De plus, les thermogrammes (ATG) des nanocomposites PVC/MMT-O révèlent que l'incorporation de différentes teneurs de la montmorillonite modifiée (MMT-O) dans les formulations à base de PVC a nettement amélioré la stabilité thermique de ces nanocomposites par rapport au PVC non chargé, ainsi que par rapport aux nanocomposites (PVC/MMT-Brt) et (PVC/MMT-Na⁺), respectivement (Figure IV. 23). Ces résultats indiquent que la dispersion à l'échelle nanométrique des charges de MMT-O à faibles teneurs peut jouer un rôle de barrière en limitant la diffusion de la chaleur et des produits de décomposition volatils. Par conséquent, cela se traduit par une amélioration significative de la stabilité thermique de ces nanocomposites [41].

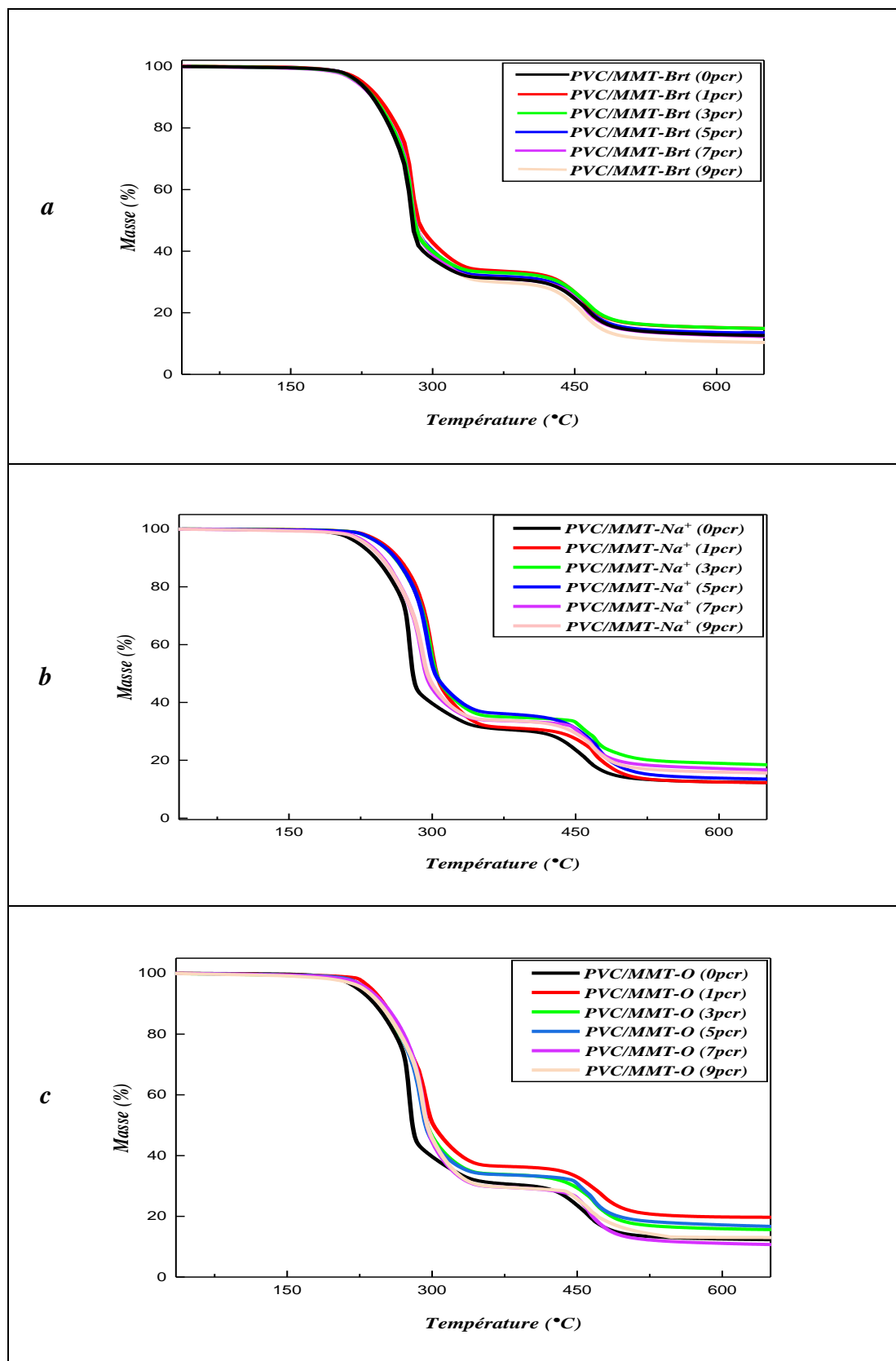


Figure IV. 23 Thermogrammes (ATG) des nanocomposites:(a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na⁺ et (c) PVC/MMT-O à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 phr) en (MMT-Brt MMT-Na⁺ et MMT-O).

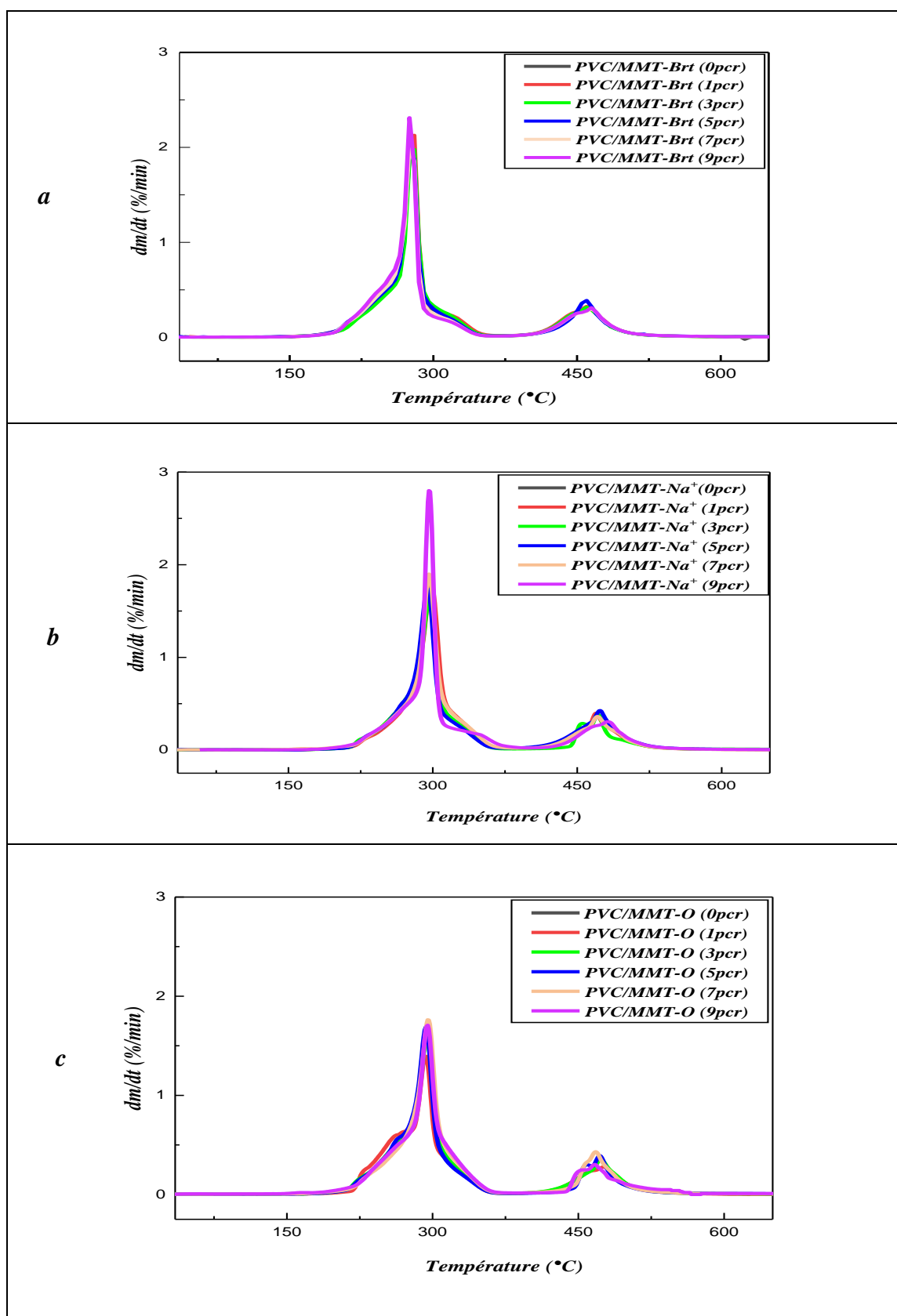


Figure IV. 24 Thermogrammes (DTG) des nanocomposites : (a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na⁺ et (c) PVC/MMT-O à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 phr) en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O).

Tableau IV. 2 Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de film de PVC et des différents nanocomposites.

Code de d'échantillon	1 ^{er} Stade					2 ^{ème} Stade			(R %) à 600°C
	T 1% (°C)	T ₁ max (°C)	V ₁ max (%/°C)	T 50% (°C)	Perte de masse (%)	T ₂ max (°C)	V ₂ max (%/°C)	Perte de masse (%)	
PVC (0 pcr de MMT)	180	280	1.914	285	67	465	0.3169	18.8	12.8
PVC/MMT-Br _t (1pcr)	181	280	2.128	285.5	70.8	450	0.327	18.8	13.2
PVC/MMT-Br _t (3pcr)	180	280	1.9780	284	66	460	0.3173	18.8	13.5
PVC/MMT-Br _t (5pcr)	175	275	2.019	281	68.8	460	0.3884	18	13
PVC/MMT-Br _t (7pcr)	175	275	2.023	279.5	68.8	464	0.302	15.8	12.7
PVC/MMT-Br _t (9pcr)	175	275	2.313	277	67.8	465	0.3133	18.4	12.5
PVC/MMT-Na ⁺ (1pcr)	197	298	1.79	302.6	69.4	470	0.3993	18.4	12
PVC/MMT-Na ⁺ (3pcr)	197	297	1.677	302	64.8	471	0.3838	16	19
PVC/MMT-Na ⁺ (5pcr)	193	295	1.741	300	63.8	474	0.4265	23	13
PVC/MMT-Na ⁺ (7pcr)	191	294	1.886	299	69.8	468	0.3633	18.8	11.2
PVC/MMT-Na ⁺ (9pcr)	188	276	2.801	280	69.4	461	0.3061	17.6	12.8
PVC/MMT-O (1pcr)	205	298	0.999	304	63	474	0.2777	16.8	20
PVC/MMT-O (3pcr)	201	298	1.301	302.8	65.3	473	0.3040	17	17.5
PVC/MMT-O (5pcr)	199	295	1.619	299.7	66.8	472	0.3124	16.2	16.8
PVC/MMT-O (7pcr)	196	295	1.7620	299.5	74	468	0.3116	15.8	10
PVC/MMT-O (9pcr)	190	295	1.7070	299.8	74	467	0.3031	16	13

b) Effet de la modification de la montmorillonite

À partir des résultats présentés dans le tableau IV. 2, on remarque que la température au début de la dégradation (T 1%) du nanocomposite PVC/MMT-O (1 pcr) est de 205 °C, supérieure à celle du PVC non chargé (180°C). De plus, cette valeur est supérieure d'environ 24°C et 8°C par rapport aux nanocomposites PVC/MMT-Br_t (1 pcr) et PVC/MMT-Na⁺ (1 pcr), respectivement. De manière similaire, la température à 50 % de perte de masse (T 50%) de PVC/MMT-O (1 pcr) est de 304 °C, supérieure à celle du PVC non chargé (285°C). De plus, Cette valeur est supérieure d'environ 18.5 °C et 1.4 °C par rapport aux nanocomposites PVC/MMT-Br_t (1pcr) et PVC/MMT-Na⁺ (1pcr), respectivement. Ces observations suggèrent que l'incorporation de montmorillonite modifiée dans les formulations à base de PVC peut jouer le rôle d'un stabilisant thermique dans les nanocomposites PVC/MMT-O. Ces résultats concordent avec ceux présentés dans les travaux de Wan et al. [41], Mingliang et al. [43] et Wu et al. [56].

D'autre part, l'augmentation de la teneur en MMT-O de (1 à 9 pcr) provoque une diminution des températures (T1% et T50%) des nanocomposites (PVC/MMT-O). Cette diminution peut résulter soit de la décomposition de l'alkylammonium présent entre les couches de MMT-O, soit de la dehydrochloruration du PVC [41].

D'après les résultats trouvés par ATG et DTG des différents échantillons des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) dans les deux stades de la dégradation (Tableau IV. 2), on peut conclure que la stabilité thermique des nanocomposites est améliorée lorsque la montmorillonite modifiée est incorporée dans les formulations à base PVC. L'effet le plus important est obtenu à des faibles teneurs (à 1 et 3 pcr) de MMT-O (les températures T1%, T50%, T₁ max et T₂ max sont supérieures à celles du PVC non chargé et aux nanocomposites à montmorillonite non modifiée). En revanche, on trouve que les vitesses maximales de dégradation (V₁ max et V₂ max) des nanocomposites (PVC/MMT-O) sont inférieures à celle des nanocomposites PVC/MMT-Brt et PVC/MMT-Na⁺, et aussi pour la perte de masse.

IV. 4. 3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des nanocomposites ont été analysées par DSC afin d'observer l'effet de l'incorporation de la montmorillonite modifiée et non modifiée sur les températures de transition vitreuse (Tg) des différents nanocomposites élaborés.

Les thermogrammes de DSC du film de PVC non chargé et des nanocomposites (PVC/MMT-Brt), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) sont représentés dans les figures IV. 25-27 respectivement, et les valeurs de Tg de tous les échantillons sont illustrées dans le tableau IV.3.

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

A partir des résultats de DSC, on constate que le PVC non chargé (0 pcr de MMT) montre une Tg autour de 64.31°C, lorsque la teneur en MMT-Brt varie de 1 à 9 pcr, les valeurs de Tg des nanocomposites PVC/MMT-Brt sont presque identiques à celle du film de PVC non chargé (les valeurs de Tg sont illustrées dans le tableau IV. 3). Cela indique que l'incorporation de la montmorillonite non modifiée (MMT-Brt) avec différents teneurs dans les formulations à base de PVC n'affecte pas la Tg de ces nanocomposites.

D'autre part, les températures de transition vitreuse (Tg) des nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O sont inférieures à celle du PVC non chargé, ainsi qu'à celles des nanocomposites PVC/MMT-Brt lorsque la teneur en (MMT-Na⁺ et MMT-O) est

incorporée entre 1 et 9 pcr. Cette observation indique que l'incorporation de MMT- Na^+ ou MMT-O dans le PVC agit comme plastifiant, ce qui entraîne une augmentation de la distance entre les chaînes de PVC. Cette augmentation conduit à une diminution des interactions entre les molécules de PVC et, par conséquent, à une diminution des valeurs de T_g de ces nanocomposites [21, 43].

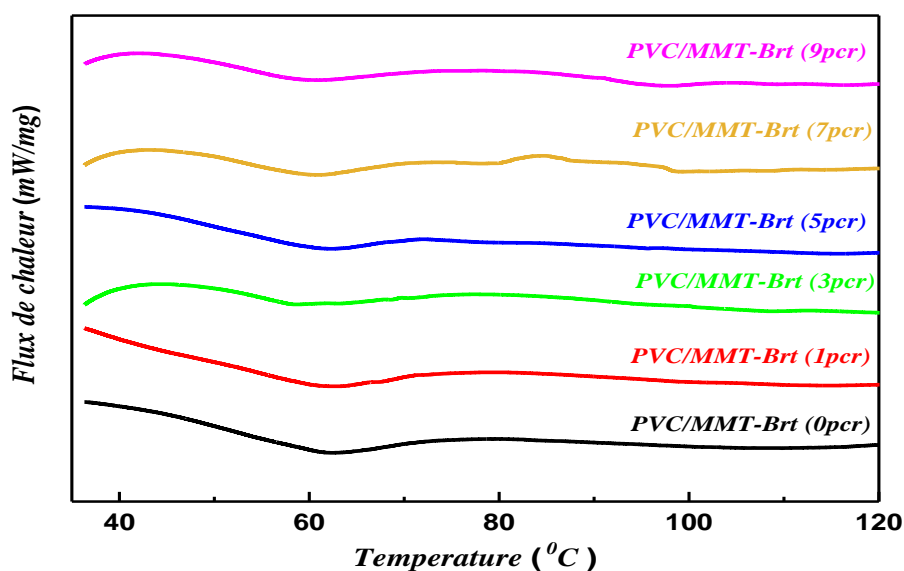


Figure IV. 25 Thermogrammes (DSC) du PVC et des nanocomposites PVC/MMT-Brt à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Brt).

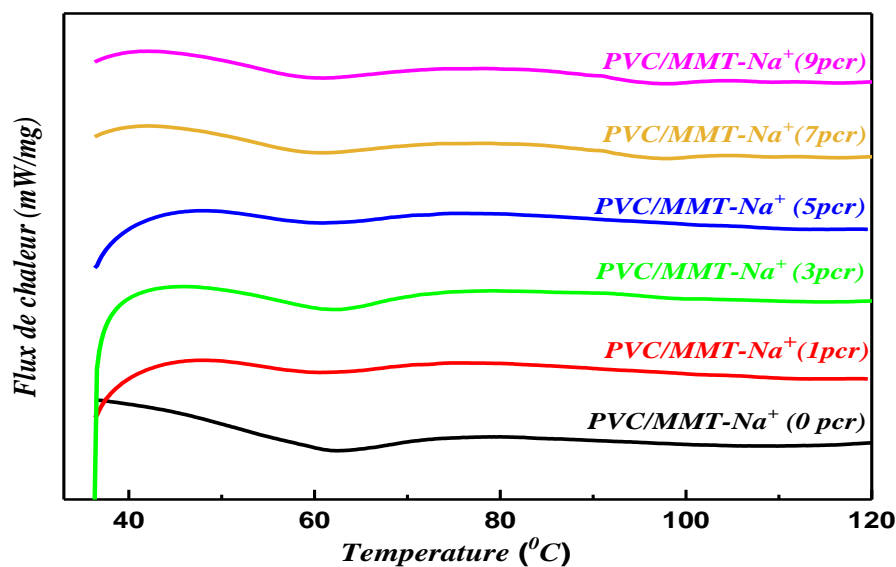


Figure IV. 26 Thermogrammes (DSC) du PVC et des nanocomposites PVC/MMT- Na^+ à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT- Na^+).

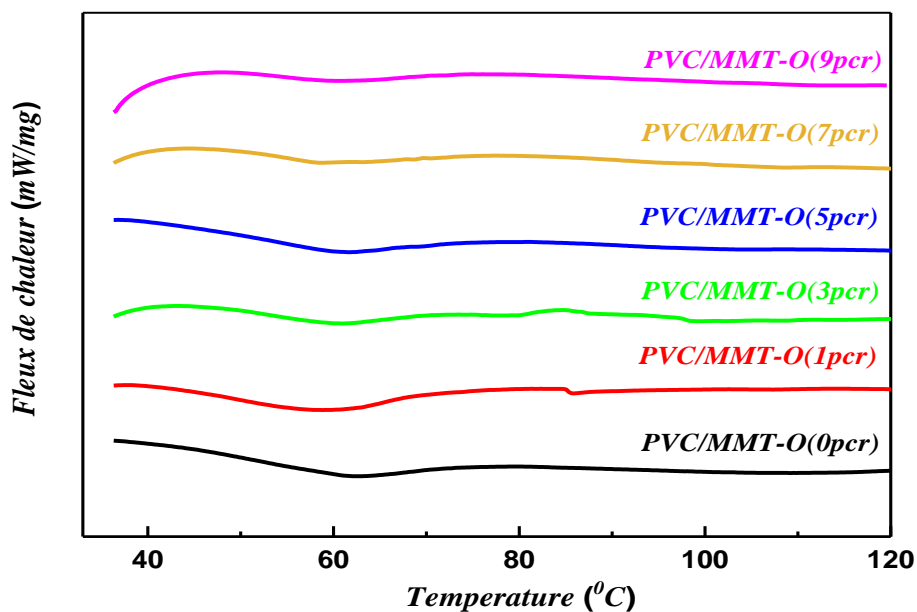


Figure IV. 27 Thermogrammes (DSC) du PVC et des nanocomposites PVC/MMT-O à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 phr) en (MMT-O).

Tableau IV. 3 Résultats de l'analyse DSC (température de transition vitreuse) du film de PVC et des différents nanocomposites.

Code de l'échantillon	Teneur de MMT (phr)	Tg (°C)
PVC	0	64.31
PVC/MMT-Brt	1	62.81
	3	62.57
	5	63.56
	7	64.06
	9	64.30
PVC/MMT-Na ⁺	1	61.07
	3	60.11
	5	61.81
	7	63.30
	9	64.22
PVC/MMT-O	1	57.56
	3	58.31
	5	58.81
	7	59.31
	9	61.81

b) Effet de la modification de la montmorillonite

L'effet de la modification de la montmorillonite par des ions chlorure d'hexadécylammonium sur la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites PVC/MMT-O est remarquable. L'incorporation de la montmorillonite modifiée dans la matrice PVC diminue les T_g de ces nanocomposites par rapport aux nanocomposites à montmorillonite non modifiée. Cette diminution s'explique par l'effet des couches de MMT-O en tant que plastifiant, augmentant la distance entre les chaînes de PVC et réduisant les interactions entre elles. En conséquence, la T_g de ces nanocomposites diminue. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs menés par Xu et al. [21], Mingliang et al. [43], ainsi que Yang et al. [62].

Cependant, des résultats contradictoires ont été observés dans l'étude réalisée par Gong et ses collaborateurs [63]. Ils ont proposé l'hypothèse que les chaînes de PVC dans les nanocomposites pourraient être immobilisées à l'intérieur ou sur les couches d'argile, limitant ainsi le mouvement des segments des chaînes polymères [64].

IV. 5 Propriété optique (Transmission de la lumière)

La transmission de la lumière (%) est l'étude de la diffusion des radiations électromagnétiques à travers des films nanocomposites sur une partie du spectre : dans l'ultraviolet (longueurs d'onde de 200 à 400 nm), le domaine visible (de 400 à 750 nm) et l'infrarouge (de 750 à 1000 nm). Pour cela, nous avons sélectionné la transmission presque à la moitié de chaque domaine de transmission pour observer les différences entre les différents nanocomposites élaborés. Autrement dit, nous avons pris la transmission à 300 nm pour l'UV, 550 nm pour le domaine visible et 900 nm pour l'IR, comme le montre le tableau IV. 4.

La figure IV. 28 (a-c) représente la variation de la transmission de la lumière (%) des différents nanocomposites (PVC/MMT-Br^t), (PVC/MMT-Na⁺) et (PVC/MMT-O) en fonction de la longueur d'onde. Il est observé que toutes les courbes de transmission (film de PVC non chargé et chargé avec différentes nanocharges (MMT-Br^t, MMT-Na⁺ et MMT-O) et à différentes teneurs) ont la même allure.

Le PVC est un polymère optiquement transparent dans le domaine visible [12, 65]. Les résultats de notre étude montrent clairement que la transmission de la lumière à travers un film de PVC non chargé dépasse 70% dans le domaine visible (Tableau IV. 4). D'autre part, l'incorporation de 1 pcr de montmorillonite organophile (MMT-O) dans la formulation à base PVC améliore considérablement la transmission de la lumière de ce nanocomposite, avec des augmentations respectives de 54.83%, 78.43% et 98.53% dans les trois domaines de

transmission : ultraviolet, visible et infrarouge par rapport au film de PVC non chargé. Cette amélioration provient de la dispersion homogène et uniforme de la montmorillonite modifiée au sein de la matrice PVC.

Une augmentation de la transmission de la lumière est observée en dessous de 300 nm (à 240 nm) pour tous les nanocomposites. Cette bande de transmission est associée à la liaison C–Cl de PVC [65, 66].

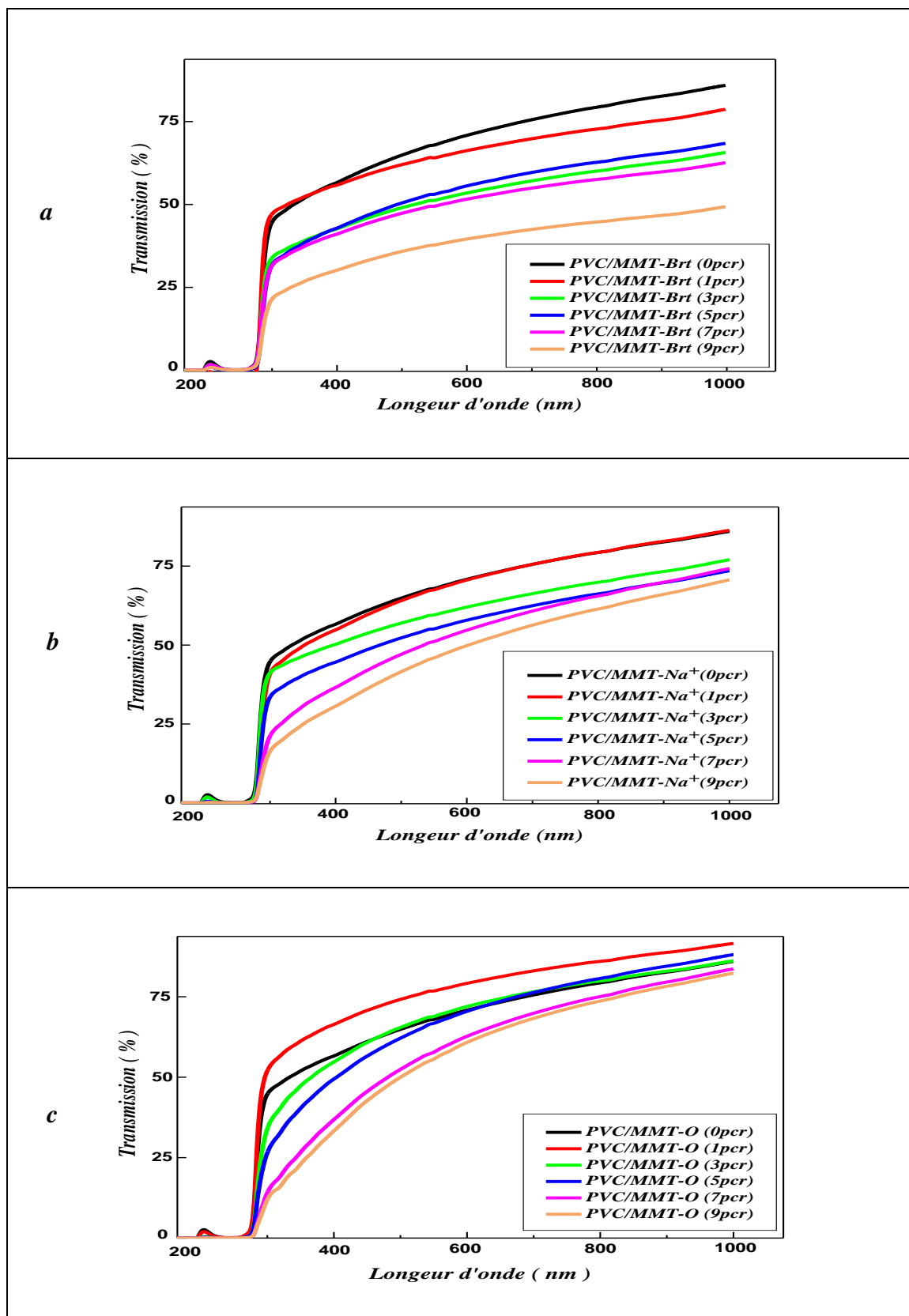


Figure IV. 28 Variation de la transmission de la lumière du film de PVC et des nanocomposites (a) PVC/MMT-Brt, (b) PVC/MMT-Na⁺ et (c) PVC/MMT-O en fonction de la longueur d'onde.

Tableau IV. 4 Transmission de la lumière du film de PVC et des différents nanocomposites.

Code de l'échantillon	Teneur en MMT (pcr)	Transmission (%)		
		UV (300 nm)	Visible (550 nm)	IR (900 nm)
PVC	0	46.44	70.21	82.77
PVC/MMT-Br ^t	1	46.22	64.43	76.43
	3	33.75	52.72	63.19
	5	33.08	54.68	66.74
	7	32.77	49.39	61.26
	9	23.69	37.56	45.84
PVC/MMT-Na ⁺	1	44.23	69.84	82.92
	3	41.82	65.37	73.73
	5	33.52	55.75	69.84
	7	22.91	50.48	69.19
	9	19.75	46.94	64.64
PVC/MMT-O	1	54.83	78.43	98.53
	3	38.86	69.56	82.83
	5	29.93	66.72	84.93
	7	17.98	59.94	81.25
	9	15.92	56.83	80.48

Afin d'étudier l'effet de l'incorporation de différentes teneurs de nanocharges (MMT-Br^t, MMT-Na⁺ et MMT-O), ainsi que l'effet de la modification de la montmorillonite sur la transmission de la lumière des différents nanocomposites élaborés, les figures IV. 29 (a-c) et IV. 30 (a-c) sont tracées pour chaque domaine de transmission en basant sur les résultats présentés dans le tableau IV. 4.

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

La figure IV. 29 (a-c) représente la variation de la transmission de la lumière des différents nanocomposites (PVC/MMT-Br^t, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) en fonction de la teneur en nanocharges (MT-Br^t, MMT-Na⁺ et MMT-O) incorporées dans la matrice PVC, respectivement.

Les essais de transmission de la lumière ont révélé que l'incorporation de MMT-Br^t de 1 à 9 pcr réduisait la transmission de la lumière dans ces nanocomposites par rapport au film de PVC non chargé, en raison de la mauvaise dispersion de ces charges dans la matrice PVC. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Pagacz et al [19], Wan et al [41], ainsi qu'El Sayed et al [65].

Cependant, une amélioration significative de la transmission de la lumière a été observée dans les nanocomposites PVC/MMT-O, notamment à une teneur de 1 pcr de MMT-O. Cette

amélioration couvrait les trois domaines de transmission (ultraviolet, visible, infrarouge) par rapport au film de PVC non chargé, ainsi qu'aux nanocomposites à montmorillonite non modifiée. Elle est attribuée à la dispersion uniforme et homogène de la MMT-O dans la matrice PVC, favorisant ainsi une meilleure transparence. D'autre part, à des teneurs supérieures à 1 pcr en MMT-O, les nanocomposites PVC/MMT-O ont montré une diminution de la transmission de la lumière à cause de la décomposition de l'alkylammonium présent dans les galeries interfoliaire de la montmorillonite modifiée, ce qui pourrait entraîner une opacification progressive des échantillons. Ces résultats sont en accord avec l'étude de pagacz et al. [19], qui ont observé une détérioration de la clarté optique avec l'augmentation de la teneur en argile, en particulier pour la MMT-O, en raison de la décomposition partielle de l'ammonium.

Cependant, des résultats opposés ont été rapportés par Wan al. [41], qui ont constaté que les nanocomposites PVC/MMT-O maintenaient une bonne clarté optique même avec l'augmentation de la teneur en MMT-O de 0.5 à 3 %.

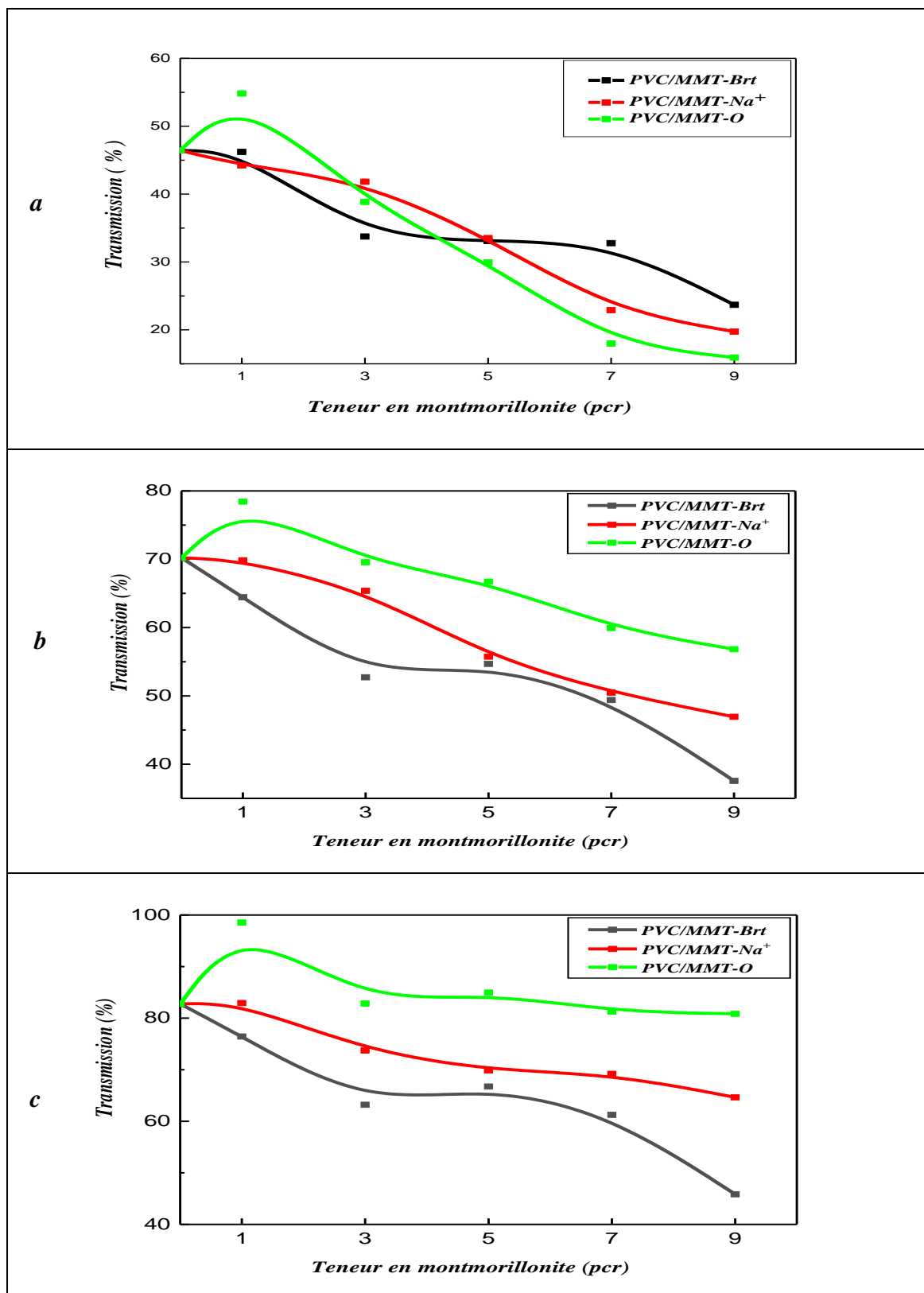


Figure IV. 29 Effet de l'incorporation des montmorillonites (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) avec différentes teneurs sur la transmission de la lumière des nanocomposites PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O dans: (a) ultraviolet, (b) visible et (c) infrarouge.

b) Effet de la modification de la montmorillonite

Pour mieux visualiser l'effet de la modification de la montmorillonite sur la transmission de la lumière des différents nanocomposites, les résultats du tableau IV. 4 sont représentés sous forme d'histogrammes dans la figure VI. 30 (a-c).

D'après cette figure, on peut observer que la modification de la montmorillonite entraîne une augmentation de la transmission de la lumière dans les trois domaines de transmission, en comparaison avec les nanocomposites contenant de la montmorillonite non modifiée, notamment à une teneur de 1 pcr de MMT-O.

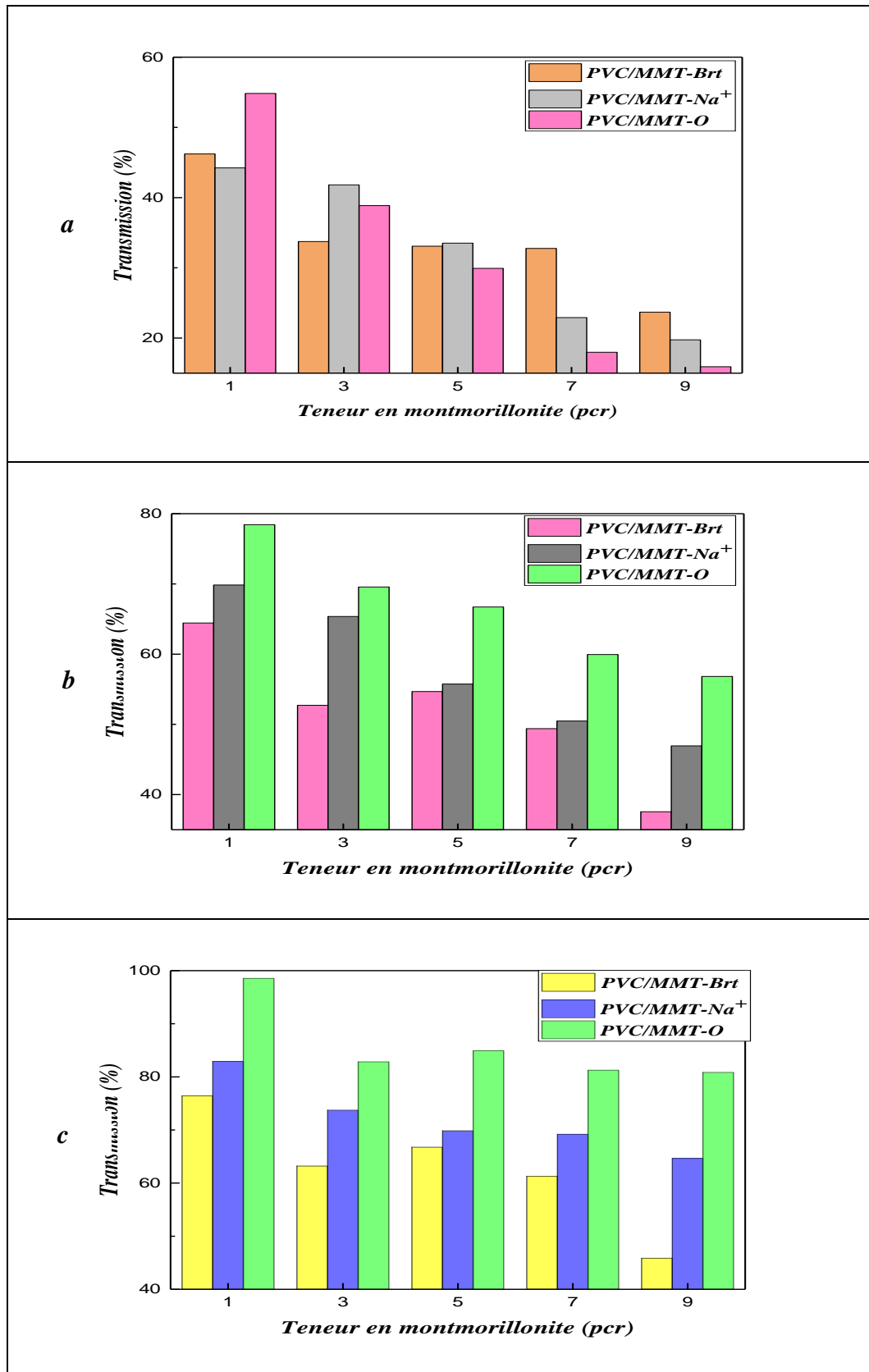


Figure IV. 30 Effet de la modification de la montmorillonite sur la transmission de la lumière des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) dans : (a) ultraviolet, (b) visible et (c) infrarouge.

IV. 6 Caractérisation morphologique

IV. 6. 1 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique microscopique qui permet d'obtenir des informations morphologiques sur les nanocomposites (polymères/argile), telles que la forme, la taille et l'orientation des particules.

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

La Figure IV. 31 présente la morphologie de surface du film de PVC, ainsi que des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) avec des teneurs en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O) varié de 1, 3 et 5 pcr, respectivement.

On peut observer sur la figure IV. 31 que le film de PVC non chargé présente une surface topographique irrégulière, caractérisée par la présence de bosses et de creux sur sa surface. Cependant, les images topographiques des nanocomposites PVC/MMT-Brt révèlent la formation d'agrégat à la surface, lorsque la teneur en MMT-Brt varie de 1 à 5 pcr, ce qui génère une surface plus rugueuse par rapport au film de PVC non chargé. Tandis que, la rugosité de surface des nanocomposites PVC/MMT-Na⁺ augmentait avec l'augmentation de la teneur en MMT-Na⁺ [67].

De plus, On peut également observer que les nanocomposites PVC/MMT-O, en particulier à 1 pcr de MMT-O (Figure IV. 31 (h)) présentent une image topographique moins rugueuse en comparaison avec le film de PVC et les nanocomposites contenant des montmorillonites non modifiées (les valeurs de la rugosité de surface (RMS) sont données dans le tableau IV. 5). Les dimensions uniformes des plaques de MMT-O permettent aux chaînes de PVC de s'intercaler entre elles de manière régulière. Par conséquent, les chaînes de PVC s'insèrent entre les deux plaques de MMT-O, favorisant ainsi une dispersion homogène et une répartition régulière de la montmorillonite modifiée au sein de la matrice de PVC [49].

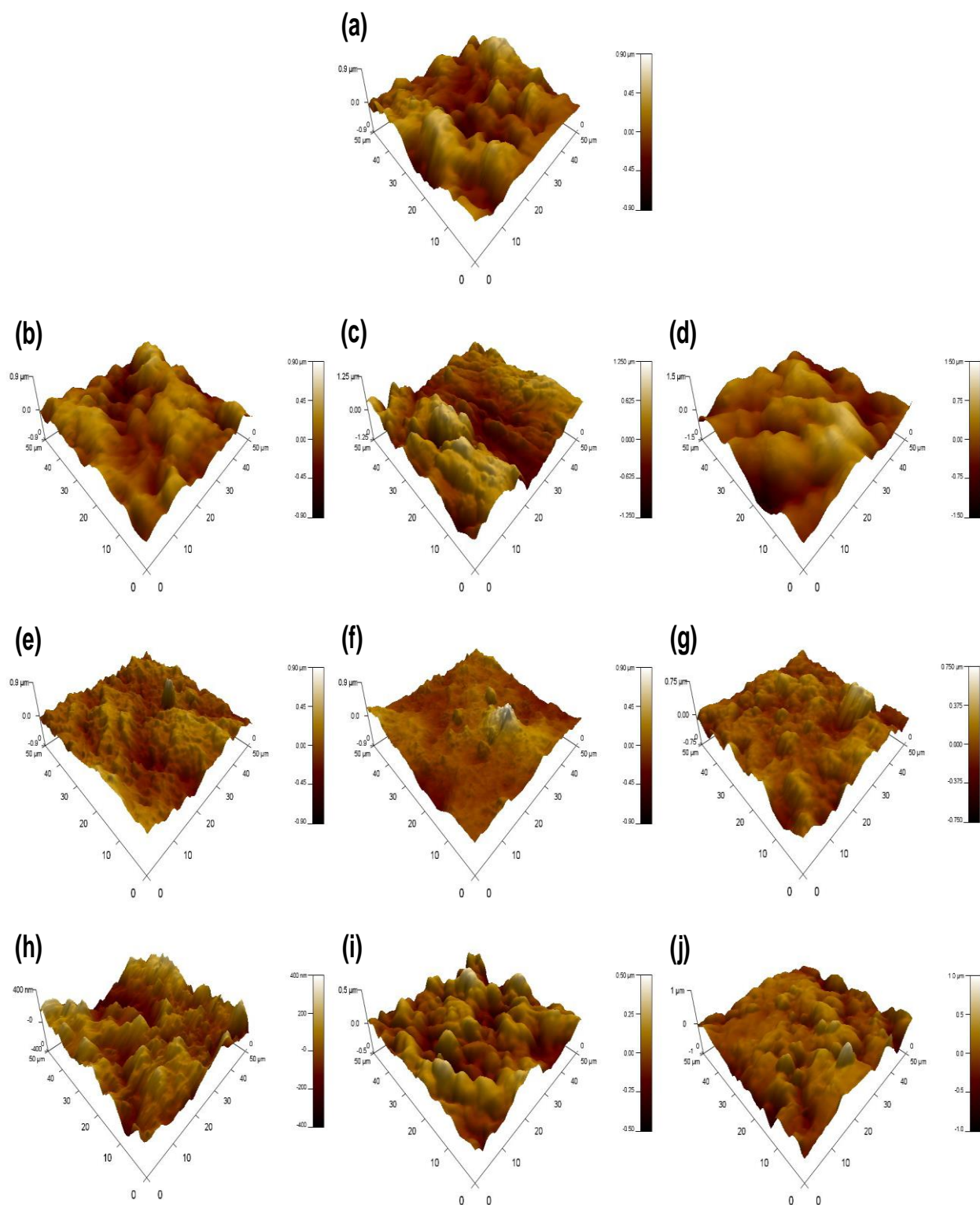


Figure IV. 31 Micrographies AFM de : (a) film de PVC (0 pcr de MMT), (b) PVC/MMT-Brt (1 pcr), (c) PVC/MMT-Brt (3 pcr), (d) PVC/MMT-Brt (5 pcr), (e) PVC/MMT-Na⁺ (1 pcr), (f) PVC/MMT-Na⁺ (3 pcr), (g) PVC/MMT-Na⁺ (5 pcr), (h) PVC/MMT-O (1 pcr), (i) PVC/MMT-O (3 pcr) et (j) PVC/MMT-O (5 pcr).

Tableau IV. 5 Valeurs de la rugosité de surface (RMS) du PVC et des différents nanocomposites.

<i>Code de l'échantillon</i>	<i>RMS (nm)</i>
<i>PVC (0 pcr)</i>	<i>183.263</i>
<i>PVC/MMT-Br^t (1 pcr)</i>	<i>178.513</i>
<i>PVC/MMT-Br^t (3 pcr)</i>	<i>283.236</i>
<i>PVC/MMT-Br^t (5 pcr)</i>	<i>292.940</i>
<i>PVC/MMT-Na⁺ (1 pcr)</i>	<i>123.963</i>
<i>PVC/MMT-Na⁺ (3 pcr)</i>	<i>128.081</i>
<i>PVC/MMT-Na⁺ (5 pcr)</i>	<i>132.293</i>
<i>PVC/MMT-O (1 pcr)</i>	<i>89.608</i>
<i>PVC/MMT-O (3 pcr)</i>	<i>106.900</i>
<i>PVC/MMT-O (5 pcr)</i>	<i>109.853</i>

b) Effet de la modification de la montmorillonite

D'après les résultats du tableau IV. 5, on observé que :

À 1 pcr de MMT-Br^t et MMT-Na⁺, les nanocomposites PVC/MMT-Br^t et PVC/MMT-Na⁺ présentent une rugosité de surface de 178.513 et 123.963 nm, respectivement. En revanche, le nanocomposite PVC/MMT-O (1pcr) montre une rugosité de surface de 89.608 nm. Cette valeur est inférieure à celle du film de PVC non chargé (183.263 nm), ainsi qu'à celle des nanocomposites contenant de la montmorillonite non modifiée. D'après ces résultats, il est clair que la modification de la montmorillonite diminue la rugosité de surface de ce nanocomposite. Ceci peut être attribué à l'augmentation de l'adhérence interfaciale de MMT-O avec la matrice PVC [68].

IV. 6. 2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un instrument très utilisé pour évaluer l'état de dispersion, la taille ainsi que la distribution des charges au sein de la matrice.

Les surfaces fracturées des films des nanocomposites ont été étudiées par microscopie électronique à balayage pour des images micrométriques (Mini-MEB) à une échelle de 20 µm, comme présenté dans la figure IV. 32.

a) Effet de l'incorporation de la montmorillonite à différentes teneurs

La Figure IV. 32(a) illustre la morphologie de la surface du film en PVC, révélant une surface rugueuse, caractérisée par des irrégularités visibles. De plus, on peut observer la présence de vides à l'interface entre les particules de PVC non fondues et la matrice de PVC. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs [18, 69-71], qui ont également remarqué la présence de particules de résine de PVC de moins de 0.5 μm de taille, et ont expliqué que ces particules n'ont pas complètement fondu ni fusionné lors des étapes de malaxage.

En outre, les films de nanocomposites PVC/MMT-Brt présentent des surfaces irrégulières et non homogènes à cause de la présence de particules de la MMT-Brt de grande taille à la surface de ces films lorsqu'une faible teneur (de 1 à 5 pcr) de MMT-Brt est incorporée (Figure IV. 32 (b-d)). De plus, on peut observer l'apparition de sphères à la surface des films de nanocomposites PVC/MMT-Brt, composées d'un ensemble de particules de MMT-Brt, indiquant une agglomération de MMT-Brt. Cette observation est indicative d'une morphologie non miscible. Ces constatations sont en accord avec les observations précédemment réalisées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie à force atomique (AFM).

Cependant, la disparition du MMT- Na^+ dans la matrice PVC se présente sous forme de petits agrégats brisés en surface, et aucune agglomération n'a été remarquée sur la surface des nanocomposites PVC/MMT- Na^+ lors de l'incorporation de 1 à 5 pcr de MMT- Na^+ , comme le montre la figure IV. 32(e-g).

D'autre part, la montmorillonite organophile (MMT-O) se disperse de manière uniforme et homogène lors de l'incorporation de 1, 3 et 5 pcr de MMT-O dans la matrice PVC. Les nanocomposites PVC/MMT-O présentent une surface moins rugueuse que le film de PVC et les nanocomposites PVC/MMT-Brt et PVC/MMT- Na^+ . Cela crée de petits espaces entre les particules de PVC et les particules de MMT-O (micro-vides) dus aux feuillets de MMT-O qui empêchent la fusion des particules de PVC (Figure IV. 32 (h, i et j)).

Chen et al. [20] ont étudié la morphologie de la surface de rupture des nanocomposites PVC/MMT- Na^+ avec différents taux en MMT- Na^+ . Ils ont observé que cette surface était plus irrégulière et poreuse que celle du PVC. Cependant, la montmorillonite modifiée (MMT-O) agit comme un lubrifiant interne, réduisant l'énergie de friction entre les particules de PVC. Cette réduction conduit à la formation de cavités observées par l'analyse MEB.

L'étude menée par Gong et son équipe [72] a examiné la morphologie de la surface des nanocomposites PVC/MMT-O. Leurs résultats indiquent que dans ce système, les couches de

MMT-O empêchent la fusion des particules de PVC, favorisant ainsi de nombreux microvides entre ces particules. En conséquence, la taille finale des particules diminue, et la porosité augmente.

b) Effet de la modification de la montmorillonite

L'effet de la modification de la montmorillonite est clairement visible sur les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des différents nanocomposites préparés. Les résultats mettent en évidence que l'incorporation de la montmorillonite modifiée dans la matrice en PVC améliore considérablement la dispersion du MMT-O dans le PVC par rapport aux nanocomposites contenant de la montmorillonite non modifiée. D'autre part, les images obtenues par MEB des nanocomposites PVC/MMT-O révèlent une dispersion uniforme de la MMT-O dans la matrice PVC, sans la présence d'agglomérats en surface du matériau. Cependant, les microphotographies des nanocomposites PVC/MMT-Brt mettent en évidence une dispersion irrégulière de la MMT-Brt dans le polymère, accompagnée de la formation de grosses particules et d'agglomérats à la surface du matériau.

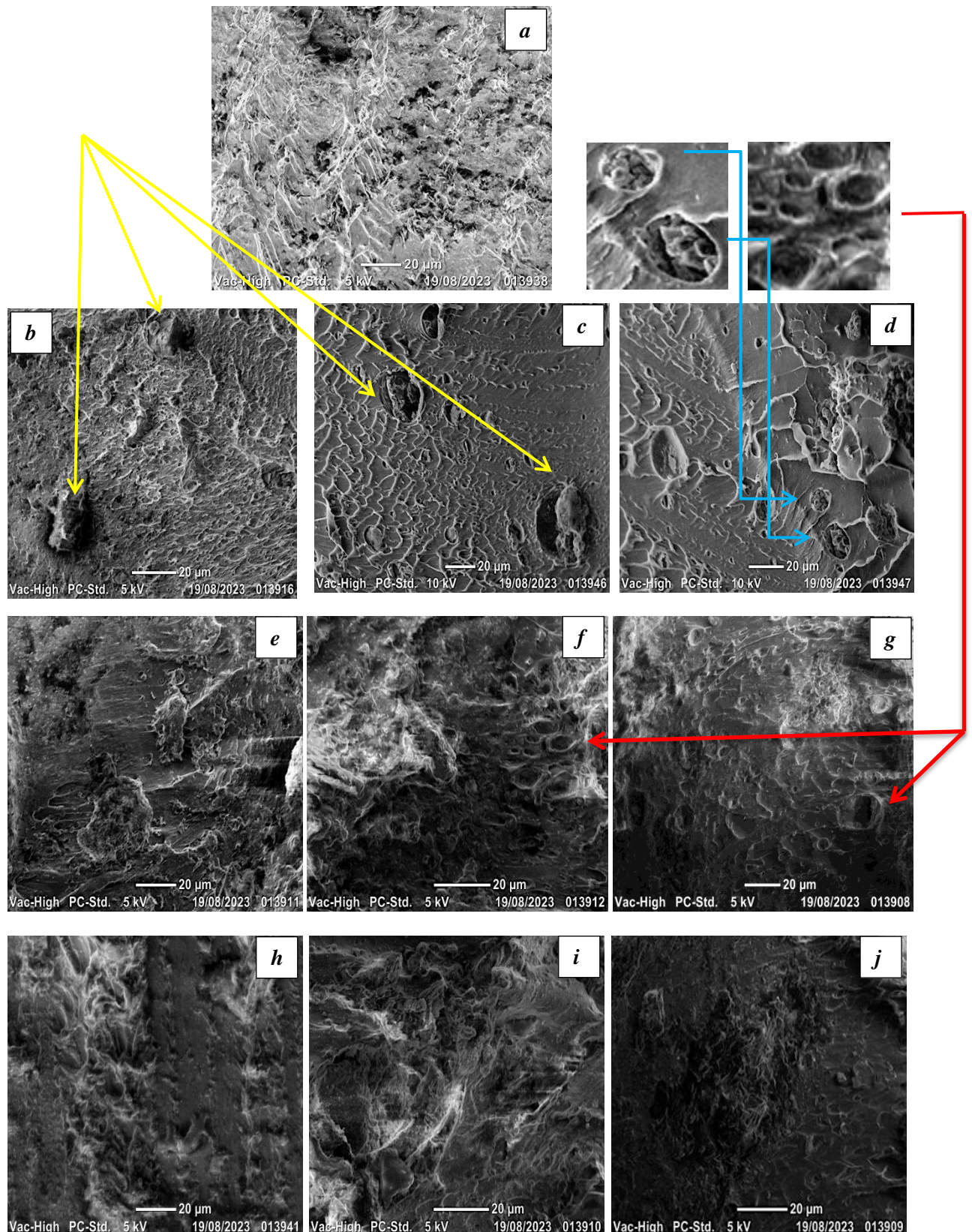


Figure IV. 32 Microscopies MEB de: (a) film de PVC (0 pcr de MMT), (b) PVC/MMT-Brt (1pcr), (c) PVC/MMT-Brt (3pcr), (d) PVC/MMT-Brt (5pcr), (e) PVC/MMT-Na⁺ (1pcr), (f) PVC/MMT-Na⁺ (3pcr), (g) PVC/MMT-Na⁺ (5pcr), (h) PVC/MMT-O (1pcr), (i) PVC/MMT-O (3pcr) et (j) PVC/MMT-O (5pcr).

Références bibliographiques

- [1] C.K. Bendeddouche, M. Adjdir, H. Benhaoua. *Stereoselective cyclopropanation under solvent free conditions: catalyzed by a green and efficient recyclable Cu-exchanged bentonite.*, Letters in Organic Chemistry, Vol. 13, pp. 217-223, 2016.
- [2] A.Z. Meçabih, S. Kacimi et B. Bouchikhi. *Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II).*, Revue des sciences de l'eau: Journal of Water Science, Vol.19, pp. 23-31, 2006.
- [3] B.D. Haffad. *Valorisation des bentonites algérienne: Application au raffinage du sucre roux.*, Mémoire de magistère, Université de Sidi bel Abbes, Algérie, 1990.
- [4] C.F. Mokhtri. *Synthèse et caractérisation d'argiles pontées à l'aluminium et au titane.*, Mémoire de magistère, Université d'Oran, Algérie, 1990.
- [5] A. Ayyapan, G.N. Subbanna R.S. Gopalan et C.N. Rao. *Nanoparticles of nickel and silver produced by the polyol reduction of the metal salts intercalated in montmorillonite.*, Solid State Ionics, Vol. 84, pp. 271-281, 1996.
- [6] I. Belbachir et B. Makhoukhi. *Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions.*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 75 , pp. 105-111, 2017.
- [7] Z. Guezout. *Développement de nouvelles formulations polyoléfines/silicates stratifiés: spécificité des interactions à l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux.*, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2011.
- [8] M. Lahouari, R. Meghabar et M. Belbachir. *The characteristics of poly propylene oxide/montmorillonite nanocomposites.*, Journal of Nanomedicine and Nanotechnology, Vol. 6, pp. 1-7, 2015.
- [9] N. Karakehya et S. Bilgic. *Surface characterization of montmorillonite/PVC nanocomposites by inverse gas chromatography.*, International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 51, pp. 140-147, 2014.
- [10] D.E. Kheebou, M. Belbachir et S. Lamouri. *Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite).*, Research on Chemical Intermediates, Vol.41, pp. 5217-5228, 2015.
- [11] I.S. Elashmawi, N.A. Hakeem, L.K. Marei et F.F. Hanna. *Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites.*, Physics B: Condensed Matter, Vol. 405, pp. 4163-4169, 2010.

- [12] T. Abdel-Baset, M. Elzayat et S. Mahrou. *Characterization and optical and dielectric properties of polyvinyl chloride/Silica nanocomposites films.*, International Journal of Polymer Science, Vol. 2016, pp. 1-13, 2016.
- [13] A.S. Abouhaswa, et T.A. Taha. *Tailoring the optical and dielectric properties of PVC/CuO nanocomposites.*, Polymer Bulletin, Vol. 77, pp. 6005-6016, 2020.
- [14] T.A. Taha et A. Saleh. *Dynamic mechanical and optical characterization of PVC/fGO polymer nanocomposites.*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 124, pp. 1-12, 2018.
- [15] G.W. Brindley et M. Nakahira. *The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase.*, Journal of American Ceramic Society, Vol. 42, pp. 311-324, 1959.
- [16] O.K. Mallem. *Effets des nanocharges sur l'amélioration des propriétés du PVC: Elaboration et caractérisation des nanocomposites PVC/nanocharges (Talc et kaolin).*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2022.
- [17] M. Moghri, E.N. Dragoi, A. Salehabadi, D.K. Shukla et Y. Vasseghian. *Effect of various formulation ingredients on thermal characteristics of PVC/clay nanocomposite foams: experimental and modeling.*, e-Polymers, Vol. 17, pp. 119-128, 2017.
- [18] T. Ren, J. Yang, Y. Huang, J. Ren et Y. Liu. *Preparation Characterization, and properties of poly(vinyl chloride)/compatibilizer/Organophilic-Montmorillonite nanocomposites.*, Polymer Composites, Vol. 27, pp. 55-64, 2006.
- [19] J. Pagacz et K. Pielichowski. *Preparation and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposites-A Review.*, Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 15, pp. 61-76, 2009.
- [20] C.H. Chen, C.H. Teng, M. Tsai et F. Yen. *Preparation and characterization of rigid poly(vinyl chloride)/MMT nanocomposites. II. XRD, morphological and mechanical characteristics.*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 44, pp. 2145-2154, 2006.
- [21] W.B. Xu, M.L. Ge, W.P. Pan et Z.F. Zhou. *Poly vinyl chloride/montmorillonite nanocomposites glass transition temperature and mechanical properties.*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78, pp. 91-99, 2004.
- [22] F. Bouzidi, M. Guessouma, M. Foiss et N. Haddaoui. *Viscoelastic, thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and copper modified nanoclay.*, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 32, pp. 496-515, 2018.

- [23] M.B. Ahmad, W.H. Hoidy, N. Azowa et E.A.J. Al-Mulla. *Modification of montmorillonite by new surfactants.*, Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 4, pp. 184-188, 2009.
- [24] D. Dai et M. Fan. *Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier transform infrared spectroscopy.*, Vibrational Spectroscopy, Vol. 55, pp. 300-306, 2011.
- [25] S. Bouhank et S. Nekkaa. *Effects of chemical treatments on the structural, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/spartium junceum fiber composites.*, Cellulose Chemistry and Technology, Vol. 49, pp. 375-385, 2015.
- [26] J. B. Goodenough. *Handbook of solid state batteries and capacitors.*, ed: World Scientific Publishing Company, New York, USA, 1995.
- [27] A. A. El-Zahhar, M. M. Alghamd et M.A. Badriah. *Poly (vinyl chloride)-MMT composite membranes with enhanced properties and separation performance.*, Desalination and Water Treatment, Vol. 155, pp. 381-389, 2019.
- [28] B.J. Saikia, G. Parthasarathy. *Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and meghalaya, Northeastern India.*, Journal of Modern Physics, Vol. 1, pp. 206-210, 2010.
- [29] H.C. Öteyaka¹ et M. Öteyaka. *Chemical and mechanical properties analysis of extruded polyvinyl chloride (PVC)/sepiolite composite.*, Journal of Science, Vol. 23, 63-640, 2019.
- [30] C. Wan, Y. Zhang et Y. Zhang. *Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites.*, Polymer Testing, Vol. 23, pp. 299-306, 2004.
- [31] N.S. Alghunaim. *Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing COCl₂.*, Results in Physics, Vol. 5, pp. 331-336, 2015.
- [32] B. Cao, Y. Sun, J. Guo, S. Wang, J. Yuan, S. Esakkimuthu, B. B.Uzoejinwa, C. Yuan, A. Abomohra, L. Qian, L. Liu, B. Li, Z. He et Q. Wang. *Synergistic effects of co-pyrolysis of macroalgae and polyvinyl chloride on bio-oil/bio-char properties and transferring regularity of chlorine.*, Fuel, Vol. 246, pp. 319-329, 2019.
- [33] O. Chellil, N. Belhaneche-Bensemra, D. Lopez-Garcia, M. Fernandez-Garcia et M.T. Benaniba. *Preparation of epoxidized sunflower oil metal soap derivatives and their use as heat stabilizers for polyvinyl chloride.*, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 43, pp. 582-593, 2019.
- [34] G.M.F. Fangling, Z. Chungui, Z. Shimin et Y. Mingshu. *Thermal properties of poly(vinyl chloride)/ montmorillonite nanocomposites.*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 84, 289-294, 2003.

- [35] D.I. Bower et W.F. Maddams. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers.*, ed: Cambridge University Press, New York, USA, 1989.
- [36] H. Andreas. *Plastics Additives Handbook.*, ed: Hanser Publishers, Cincinnati, USA, 1993.
- [37] K.C. Mensker, G.T. Fedoseeva. *The degradation and stabilization of PVC.*, ed: Chemistry Press, , 1979.
- [38] G. Scott et M. Tahan. *Effect of some additives on the photooxidation of rigid PVC.*, European Polymer Journal, Vol. 11, pp. 535-539, 1975.
- [39] G. Scott, M. Tahan et J. Vyvoda. *The effect of thermal processing on PVC-III. Photo-oxidation of unstabilized PVC.*, European Polymer Journal, Vol. 14, pp. 1021-1026, 1978.
- [40] M.N.M. Rahim, N.A. Ibrahim, J. Sharif et W.M.Z. Wan Yunus., *Mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) clay nanocomposites.*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 29, pp. 3219-3225, 2010.
- [41] C. Wan, X. Qiao, et Y. Zhang. *Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites.*, Polymer Testing, Vol. 22, pp. 453-463, 2003.
- [42] M.Z.A. Razak, A. Arsad, A.R. Rahmat et H. Azman. *Influence of MMT as reinforcement on rheological behavior, mechanical and morphological properties of recycled PET/ABS the plastic nanocomposites.*, Journal of Polymer Engineering, Vol. 32, pp. 177-183, 2012.
- [43] G.E. Mingliang et J.I.A. Demin. *Influence of organoclay prepared by solid state method on the morphology and properties of polyvinyl chloride organoclay nanocomposites.*, Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 40, pp. 223-234, 2008.
- [44] C.Y. Wan, Y. Zhang, Y.X. Zhang, X.Y. Qiao et G.M. Tang. *Morphology and fracture behavior of toughening-modified Poly(vinyl chloride)/organophilic montmorillonite composites.*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 42, pp. 286-295, 2004.
- [45] J. K. Mishra, G. H. Kim, I.L. Kim, I.J. Chung et C.S. Ha. *A new thermoplastic vulcanizate (TPV)/ organoclay nanocomposite: preparation, characterization, and properties.*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 42, pp. 2900-2908, 2004.
- [46] G. Shimpi, J. Verma et S. Mishra. *Dispersion of nano CaCO₃ on PVC and its influence on mechanical and thermal properties.*, Journal of Composite Materials, Vol. 44, pp. 211-219, 2010.

- [47] B.K. Deka et T.K. Maji. *Study on the properties of nanocomposite based on high density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and wood.*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 42, pp. 686-693, 2011.
- [48] P. Kaushal, S. Singh, V. Verma et K.N. Pandey. *Mechanical and thermal properties of epoxy/PVC: Organo-modified clay nanocomposite.*, Applied Polymer Composites, Vol. 1, pp. 93-102, 2013.
- [49] G. Shimpi et S. Mishra. *Studies on effect of improved d-spacing of montmorillonite on properties of poly (vinyl chloride) nanocomposites.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 119, pp. 148-154, 2011.
- [50] A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente et E. Ranzi. *Thermal degradation of poly(vinyl chloride).*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 70, pp. 519-553, 2003.
- [51] J.C. Garcia-Quesada, A. Marcilla et M. Gilbert. *Thermal degradation of silane crosslinked unplasticized PVC.*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 60, pp. 159-177, 2001.
- [52] T. Peprnicek, J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J.F. Gerard et J. Simonik. *Poly(vinylchloride)/ clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour.*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 1855-1860, 2006.
- [53] D. Wang, D. Parlow, Q. Yao et C. Wilkie. *PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties.*, Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 7, pp. 203-213, 2001.
- [54] D. Wang, D. Parlow, Q. Yao et C. Wilkie, *Melt blending preparation of PVC-sodium clay nanocomposites.*, Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 8, pp. 139-150, 2002.
- [55] D. Wang et C. Wilkie. *Preparation of PVC- Clay Nanocomposites by Solution Blending.*, Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 8, pp. 238-248, 2002.
- [56] B. Wu, S. Qi et X. Wang. *Thermal behaviour of poly(vinyl chloride) treated with montmorillonite-silica-3-triethoxysilyl-1-propanamine(K-Si-MMT) nanocomposites.*, Polymer Testing, Vol. 29, pp. 717-722, 2010.
- [57] H. Pedro, J.R. Massinga, W.W. Focke, L.P. Vaal et M. Atanasova. *Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite.* Applied Clay Science, Vol. 49, pp. 142-148, 2010.
- [58] S. Boudjemaa. *Structural and thermal decomposition of organo-montmorillonites (OMMT) studied by XRD, TGA and DSC: the role of surfactant agent concentration.*, Revue Roumaine de Chimie, Vol. 64, pp. 35-44, 2019.

- [59] N. Bensid, Y. Berredjem, Z. Hattab, R. Djellabi, O. Khiereddine, F. Hailaimia, P. Magri et A. Boulmouk. *Adsorption of Benzoic and Salicylic Acids Using Sodium and Intercalated Bentonite in Aqueous Solution*. Sensor Letters, Vol. 14, pp. 1-11, 2016.
- [60] P. Jia, C. Bo, L. Hu, M. Zhang et Y. Zhou. *Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly (vinyl chloride)*., Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 22, pp. 514-519, 2016.
- [61] Y. Yang, J. Huang, R. Zhang et J. Zhu. *Designing bio-based plasticizers: Effect of alkyl chain length on plasticization properties of isosorbide diesters in PVC blends*. Materials and Design, Vol. 126, pp. 29-36, 2017.
- [62] D.Y. Yang, Q. X. Liu, X.L. Xie et F.D. Zeng. *Structure and thermal properties of exfoliated PVC/layered silicate nanocomposites via in situ polymerization*., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 84, pp. 355-359, 2006.
- [63] G.M. Chen, S.H. Liu, S.J. Chen et Z.N. *FTIR spectra, thermal properties, and dispersibility of a polystyrene/montmorillonite nanocomposite*., Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 202, pp. 1189-1193, 2001.
- [64] F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang et M. Yang. *Thermal properties of poly(vinyl chloride) /montmorillonite nanocomposites*., Polymer Degradation and Stability, Vol. 84, pp. 289-295, 2004.
- [65] A.M. El Sayed, S. El-Sayed, W.M. Morsi, S. Mahrous et A. Hassen. *Synthesis, characterization, optical, and dielectric properties of polyvinyl chloride/cadmium oxide nanocomposite films*., Polymer Composites, Vol. 35, pp. 1842-1851, 2014.
- [66] B. Bouchoul et M.T. Benaniba. *Assessment of derived sunflower oil as environmentally friendly plasticizers in Poly Vinyl Chloride*., Polímeros, Vol. 31, pp. 1-9, 2021.
- [67] B. Liu, J. Chen, X. Du et L. Xue. *Poly (vinyl chloride)/montmorillonite hybrid membrane for total- heat recovery ventilation*., Journal of Membrane Science, Vol. 443, pp. 83-92, 2013.
- [68] M. Mondragón, S. Sánchez-Valdés, M.E. Sanchez-Espíndola et J.E. Rivera-López. *Morphology, mechanical properties, and thermal stability of rigid PVC/clay nanocomposites*., Polymer Engineering & Science, Vol. 51, pp. 641-646, 2011.
- [69] Y. Hamid, A. Aznizam et N.Deirram. *Mechanical and morphological properties of waste eurycoma longifolia fiber/montmorillonite reinforced poly(vinyl chloride) hybrid composites*., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 128, pp. 1170-1175, 2012.

[70] D. Wu, X. Wang, Y. Song et R. Jin. *Nanocomposites of poly(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, pp. 2714-2723, 2004.

[71] C.H. Chen, R.D. Wesson, J.R. Collier et Y.W. Lo. *Studies of rigid poly (vinyl chloride) (PVC) compounds. I. Morphological characteristics of poly (vinyl chloride)/chlorinated polyethylene (PVC/CPE) blends.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 58, pp. 1087-1091, 1995.

[72] F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang et M. Yang., *Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization.*, Polymer Testing, Vol. 23, pp. 847-853, 2004.

Conclusion
générale et
perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux nanocomposites à matrice PVC renforcée par l'incorporation de nanoparticules de montmorillonite. Pour cette étude, trois échantillons de montmorillonite ont été utilisés : la montmorillonite brute (MMT-Br), la montmorillonite échangée au sodium (MMT-Na⁺), et la montmorillonite modifiée avec des ions chlorure d'hexadécylammonium (MMT-O). Ces montmorillonites ont été incorporées à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) dans la matrice de PVC par voie fondue, en présence de dioctyl phtalate (DOP).

Les nanocomposites élaborés ont été caractérisés par plusieurs techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), des essais mécaniques (traction et dureté Shore D), ainsi que la transmission de la lumière, afin d'évaluer leurs performances.

En se basant sur l'ensemble des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des différents nanocomposites élaborés révèle des structures distinctes :

- Une structure mixte exfoliée-intercalée est observée dans les nanocomposites à base de montmorillonite modifiée. La première, avec des teneurs variant de 1 à 7 pcr en MMT-O, est caractérisée par la disparition totale du pic (001) dans les nanocomposites (PVC/MMT-O). La seconde présente un déplacement du pic (001) vers des angles plus faibles (à $2\theta = 2.36^\circ$) avec une augmentation significative de leur distance interfoliaire ($d_{001} = 3.7411$ nm).
- Tous les nanocomposites (PVC/MMT-Na⁺) présentent une morphologie intercalée lorsque la teneur en MMT-Na⁺ dans la matrice PVC varie de 1 à 9 pcr. Cette morphologie est caractérisée par un déplacement du pic (001) vers des angles plus faibles, ainsi qu'une augmentation de leurs espaces interfoliaires (d_{001}). Ces augmentations sont le signe de l'intercalation des chaînes de PVC entre les couches de MMT-Na⁺.

- Les diffractogrammes RX des différents nanocomposites (PVC/MMT-Brt) ont mis en évidence une structure microcomposite conventionnelle lorsque la teneur en MMT-Brt varie de 1 à 9 pcr. Cette structure est caractérisée par un déplacement très limité du pic (001) à des teneurs de 1 et 5 pcr de la montmorillonite brute. D'autre part, l'apparition d'un second pic de diffraction RX (001) de la MMT-Brt à 7 et 9 pcr suggère la présence de nanoparticules de MMT-Brt qui ne sont pas encore intercalées dans la matrice de PVC.
- Les spectres IRTF du film de PVC non chargé, ainsi que des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) montrent la présence d'un petit épaulement à 1667 cm⁻¹, ce pic est attribué aux vibrations d'élongation de la double liaison (C=C), ce qui indique la formation de double liaison dans les nanocomposites élaborés.

L'incorporation de la montmorillonite (modifiée ou non modifiée) dans la matrice PVC a une influence sur les propriétés mécaniques (résistance à la traction et dureté shore D) des différents nanocomposites élaborés. Les nanocomposites contenant de faibles teneurs en MMT-O (1 et 3 pcr) montrent une amélioration de leur résistance à la rupture, de leur allongement à la rupture, de leur module de Young et de leur dureté Shore D. Cette amélioration est due à une répartition uniforme de la MMT-O dans la matrice de PVC. Cependant, lorsque la teneur en MMT-O dépasse 3 pcr, des agrégats d'argile se forment dans les nanocomposites, créant des points de concentration de contraintes. Lorsqu'ils sont soumis à une tension, les matériaux ont tendance à se casser, ce qui entraîne une réduction de leur résistance à la traction.

L'étude de la dégradation thermique des différents nanocomposites a été effectuée dans un four chauffé à 160 °C. Les résultats obtenus montrent que pendant une période de prélèvements allant de 10 à 60 minutes, le changement de couleur observé dans les nanocomposites (PVC/MMT-Brt) est pratiquement similaire à celui du PVC non chargé. Ces observations montrent que l'incorporation de montmorillonite non modifiée n'a pas d'effet significatif sur la stabilité thermique de ces nanocomposites. Tandis que, les nanocomposites contenant de la montmorillonite modifiée présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux nanocomposites à montmorillonite non modifiée.

Au cours des mêmes périodes de prélèvement (10, 20, 30, 40 ou 50 minute) et à différentes teneurs de MMT-O (1, 3 et 5 pcr), la couleur des échantillons des nanocomposites (PVC/MMT-O) évolue d'un rose clair au brun. Tandis que, une coloration sombre apparaît lorsque la teneur en MMT-O augmente de manière significative (à 7 et 9 pcr). Cette observation suggère que la modification de la montmorillonite par l'alkylammonium présent dans l'espace interfoliaire de la MMT-O, qui est moins stable thermiquement, est responsable de la variation de couleur observée dans les différents échantillons de nanocomposites (PVC/MMT-O).

L'analyse thermogravimétrique des différentes nanocomposites à montrer que le PVC non chargé, ainsi que les nanocomposites, se décomposent en deux étapes distinctes. La première étape se déroule dans l'intervalle de température de (175-350 °C), avec une perte de poids significative pour tous les nanocomposites. Cette perte de poids est principalement due à la déshydrochloruration du PVC, suivie de la formation de séquences de polyènes conjugués. La deuxième étape se produit à des températures supérieures à 400 °C, ce qui correspond à la réticulation des chaînes contenant des liaisons (C = C). Ce processus de dégradation thermique des polyènes implique la cyclisation et le fractionnement des chaînes.

De plus, l'incorporation de la MMT-O dans la matrice PVC a eu un effet positif sur la stabilité thermique de ces nanocomposites par rapport au PVC non chargé, ainsi qu'aux nanocomposites (PVC/MMT-Brt) et (PVC/MMT-Na⁺). Ceci montre que la dispersion à l'échelle nanométrique des nanocharges de MMT-O peut agir comme une barrière, limitant la diffusion de la chaleur et des produits de décomposition volatile. Par conséquent, cela favorise l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PVC/MMT-O.

L'analyse des propriétés thermiques des nanocomposites par DSC a révélé que les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites PVC/MMT-Brt sont presque identiques à celle du PVC non chargé. Cela indique que l'incorporation de la montmorillonite brute dans la matrice PVC n'affecte pas la T_g de ces nanocomposites. En revanche, les nanocomposites contenant de la montmorillonite modifiée (MMT-O) montrent une diminution des valeurs de T_g lorsque les teneurs en MMT-O varient de 1 à 9 pcr. Les couches de MMT-O peuvent agir comme plastifiants, augmentant la distance entre les chaînes de PVC. Cette augmentation conduit à une diminution des interactions entre les molécules de PVC, ce qui se traduit par une diminution de la valeur de T_g pour les nanocomposites PVC/MMT-O.

Les essais de transmission de la lumière ont révélé que l'incorporation de MMT-Brt de 1 à 9 pcr réduisait la transmission de la lumière dans ces nanocomposites par rapport au film de PVC non chargé, en raison de la mauvaise dispersion de ces charges dans la matrice PVC. Cependant, une amélioration significative de la transmission de la lumière a été observée dans les nanocomposites PVC/MMT-O, notamment à une teneur de 1 pcr de MMT-O. Cette amélioration couvrait les trois domaines de transmission (ultraviolet, visible, infrarouge) par rapport au film de PVC non chargé, ainsi qu'aux nanocomposites à montmorillonite non modifiée. Elle est attribuée à la dispersion uniforme et homogène de la MMT-O dans la matrice PVC, favorisant ainsi une meilleure transparence. Cependant, à des teneurs supérieures en MMT-O, les nanocomposites PVC/MMT-O ont montré une diminution de la transmission de la lumière. Cette diminution est probablement due à la décomposition de l'alkylammonium présent dans les galeries interfoliaire de la montmorillonite modifiée, ce qui pourrait entraîner une opacification progressive des échantillons.

Les résultats de la microscopie à force atomique (AFM) ont révélé que le film de PVC non chargé présentait une topographie irrégulière. D'autre part, les images topographiques des nanocomposites PVC/MMT-Brt ont montré une augmentation de la rugosité de surface avec l'incorporation de 1 à 5 pcr de MMT-O. Cette augmentation est due à l'agglomération des particules de MMT-Brt. Cependant, les nanocomposites PVC/MMT-O ont présenté une diminution de la rugosité de surface, en particulier à 1 pcr en MMT-O. Elle peut être attribuée à une augmentation des interactions interfaciales entre la montmorillonite modifiée et la matrice, car les dimensions des plaques de MMT-O sont uniformes. Par conséquent, les chaînes de PVC s'insèrent entre les deux plaques de MMT-O, ce qui donne une surface plus lisse et moins rugueuse.

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélée des surfaces irrégulières et non homogènes dans les films de nanocomposites PVC/MMT-Brt. Cette irrégularité est attribuée à la présence de particules de grandes tailles ainsi que de sphères composées d'un ensemble de particules sur la surface des matériaux, lors de l'incorporation de faibles teneurs (de 1 à 5 pcr) en MMT-Brt. Ces observations mettent en évidence une morphologie non miscible entre la montmorillonite (MMT-Brt) et la matrice en PVC, ce qui signifie que la MMT-Brt et le PVC ne se mélangent pas de manière homogène. En revanche, les nanocomposites contenant de la montmorillonite modifiée semblent présenter une surface plus

homogène et régulière. Ces observations montrent une meilleure intégration entre la montmorillonite modifiée et la matrice en PVC.

Perspectives

En termes de perspectives, il serait donc indispensable de compléter ces travaux par les études suivantes :

- ✓ Etudier les propriétés rhéologiques des différents nanocomposites.
- ✓ Mener des analyses en microscopie électronique en transmission (MET).
- ✓ Examiner la migration de plastifiants dans les différents matériaux.

Annexes

Annexe I

Éprouvette type H

NF T 51-034

- 4 -

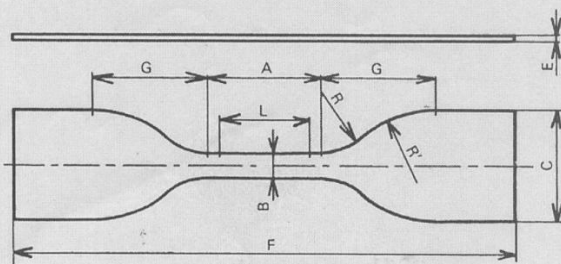


Figure 2 — Éprouvette-type « H »

Tableau annexe à la figure 2

Dimensions en millimètres

Types d'éprouvettes	L	A	B	E	F	C	G	R	R'
H 1	20	25 ± 0,5	6 ± 0,1	1,5 à 3	110 ⁺²⁰	25 ± 1	25 ± 0,1	14 ± 0,1	25 ± 0,3
H 2 (1)	20	25 ± 0,5	4 ± 0,1	1,5 à 3	75 ± 2	12,5 ± 1	12,5 ± 0,1	8 ± 0,3	12,5 ± 0,3
H 3 (1)	10	17 ± 0,5	4 ± 0,1	1,5 à 3	50 ± 2	8,5 ± 1	8,5 ± 0,1	7,5 ± 0,3	10 ± 0,3

(1) Les éprouvettes H 2 et H 3 ne sont pas prévues dans l'ISO/R 527.

4.1.4 Lorsque l'épaisseur du produit est supérieure à 10 mm, réduire cette épaisseur à moins de 10 mm par usinage symétriquement sur les deux faces puis découper des éprouvettes comme il est dit ci-dessus.

4.1.5 En aucun cas, les épaisseurs des éprouvettes ne doivent être inférieures à 0,5 mm.

4.1.6 Si, pour une raison quelconque, il n'est pas possible de réaliser des éprouvettes conformément aux indications qui précèdent, et à défaut de tout accord sur un type particulier d'éprouvette, on réalisera des éprouvettes homothétiques de l'éprouvette ISO (figure 1), en choisissant de préférence le rapport d'homothétie 1/2 ou 1/5 (voir dimensions au tableau 1 A, figure 1).

Pour des essais comparatifs, utiliser des éprouvettes identiques.

4.2 NOMBRE D'ÉPROUVETTES

4.2.1 Détermination du module d'élasticité

Prévoir cinq éprouvettes au moins pour chaque échantillon de matière isotrope, ces éprouvettes ne pourront pas servir pour déterminer d'autres caractéristiques.

4.2.2 Détermination des autres caractéristiques

Prévoir cinq éprouvettes au moins pour chaque échantillon de matière isotrope.

4.2.3 Dans le cas d'essai de matières anisotropes, doubler les nombres indiqués ci-avant, de façon à avoir un jeu dans chacun des deux axes principaux d'anisotropie.

4.2.4 Supprimer et remplacer les éprouvettes dont la rupture ne se serait pas produite à l'intérieur de la longueur de référence ou aurait été provoquée par quelque défaut visible (bulle, fissure, etc.).

4.3 CONDITIONNEMENT DES ÉPROUVETTES

Sauf spécifications contraires utiliser le mode de conditionnement prescrit par la norme NF T 51-014 (quatre vingt six à cent six heures à 23°C ± 2°C et 50 % ± 5 % d'humidité relative).

Annexe II

Courbe contrainte-déformation des nanocomposites (PVC/MMT-Brt, PVC/MMT-Na⁺ et PVC/MMT-O) avec différentes teneurs (0, 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en (MMT-Brt, MMT-Na⁺ et MMT-O), respectivement.

PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F1

Client : BADRA BOUCHEREB

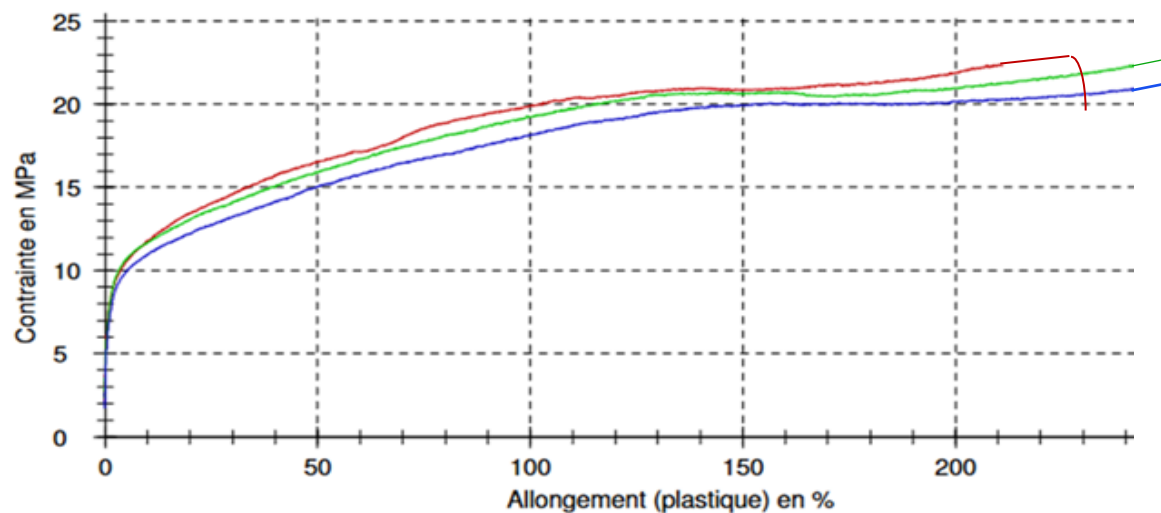
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	23,48	230,9	23,48	230,9	5,85	0,47	2,75	223
	25	330	25	330	5,85	0,47	2,75	252
	23,97	309,97	23,97	309,97	5,85	0,49	2,87	236

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F2

Client : BADRA BOUCHEREB

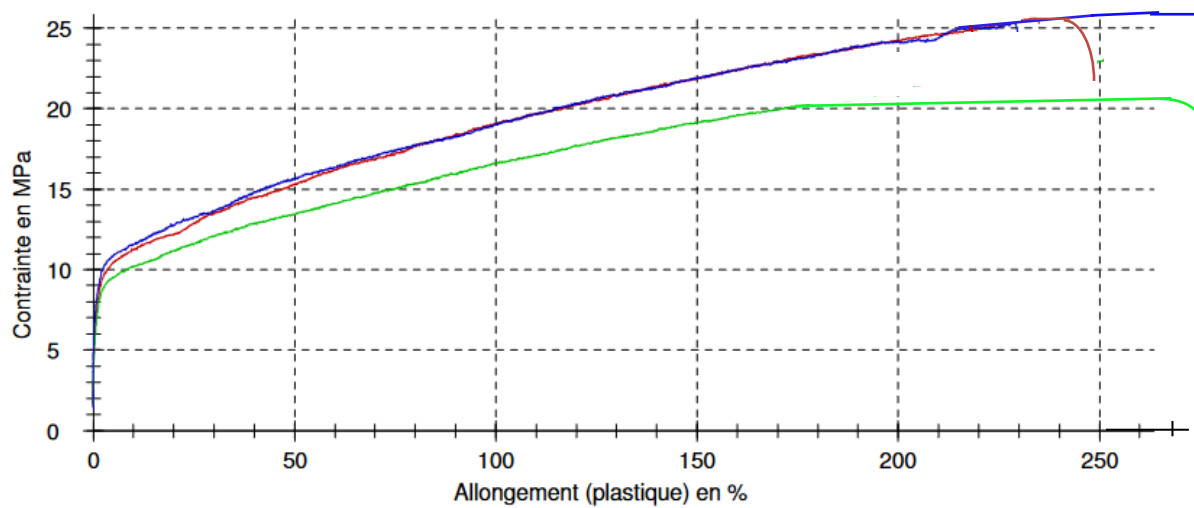
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	25	250	25	250	5,84	0,35	2,04	252
	20,6	290,45	20,6	290,45	5,85	0,39	2,28	233
	25,2	293,55	25,2	293,55	5,87	0,32	1,88	240

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F3

Client : BADRA BOUCHEREB

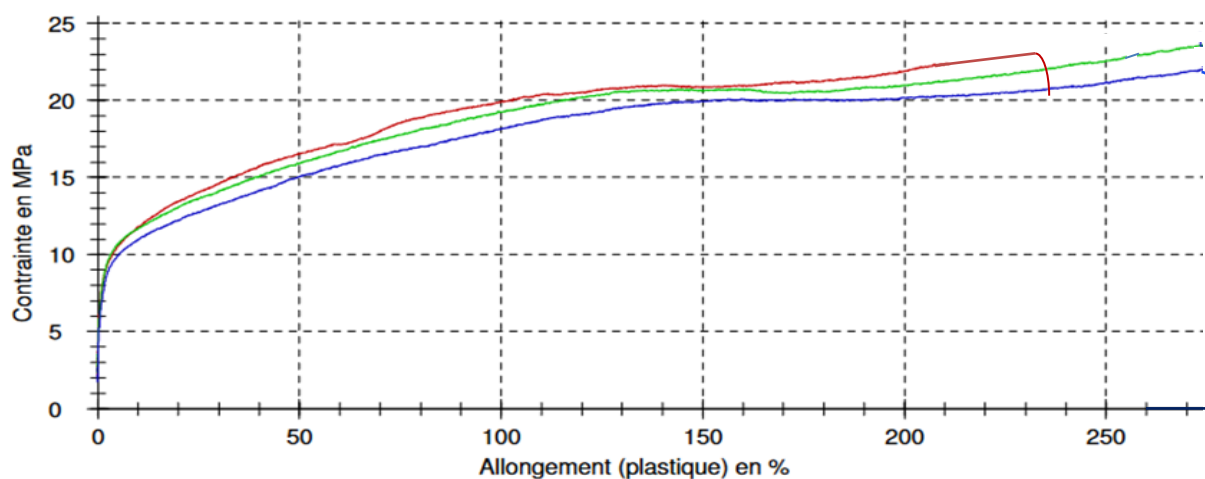
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	23,23	240,22	23,23	240,22	5,85	0,47	2,75	268
	23,27	285,74	23,27	285,74	5,85	0,47	2,75	261
	22,98	285,51	22,98	285,51	5,85	0,49	2,87	248

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F4

Client : BADRA BOUCHEREB

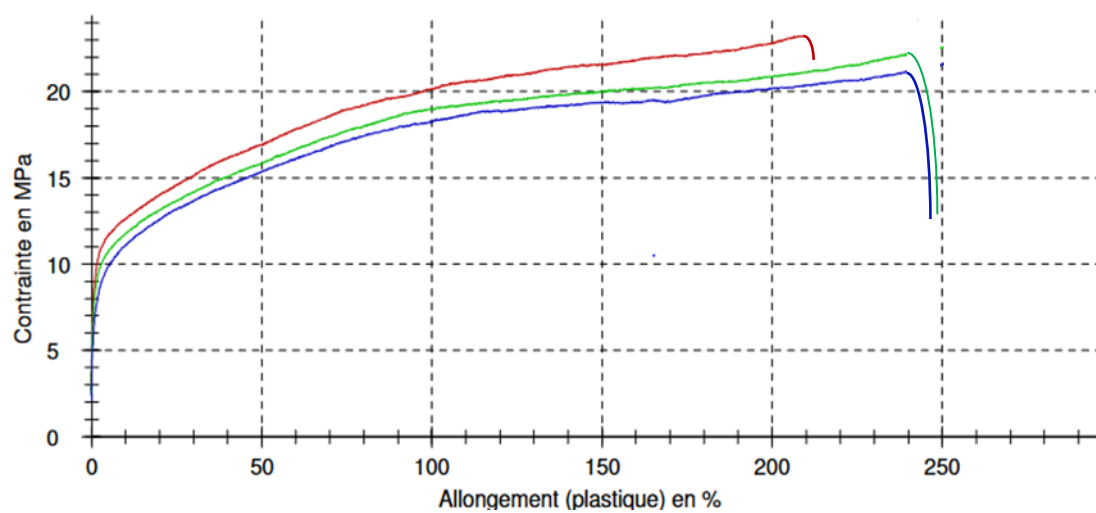
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	24,3	221,59	24,3	221,59	24,1	0,51	2,92	264
	23,2	250	23,2	250	23,3	0,53	3,12	262
	22,73	250	22,73	250	23,1	0,55	3,19	258

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F5

Client : BADRA BOUCHEREB

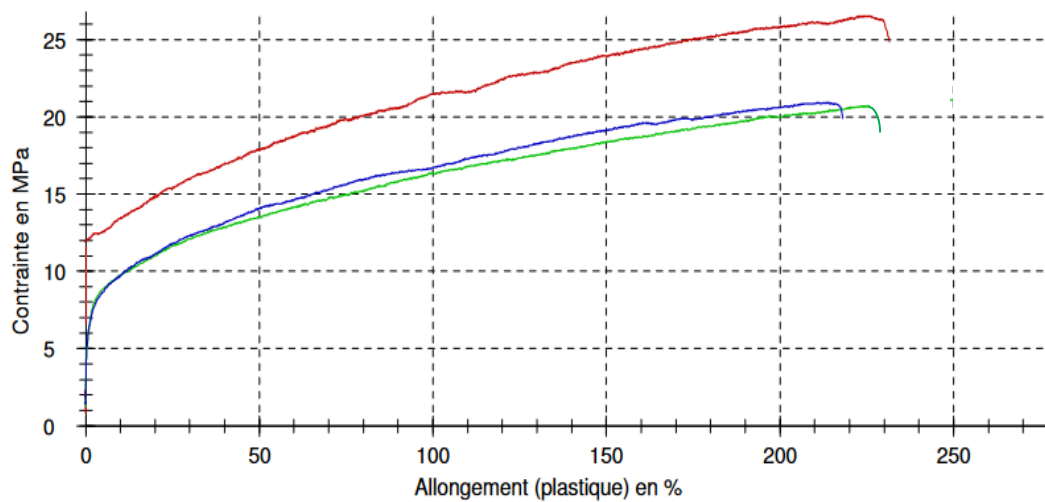
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ε_M %	σ_B MPa	ε_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	25,91	235,61	25,91	235,61	5,87	0,32	1,88	225
	21,55	223,2	21,55	223,2	5,86	0,41	2,40	220
	21,3	232,3	21,3	232,3	5,99	0,42	2,52	216

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F6

Client : BADRA BOUCHEREB

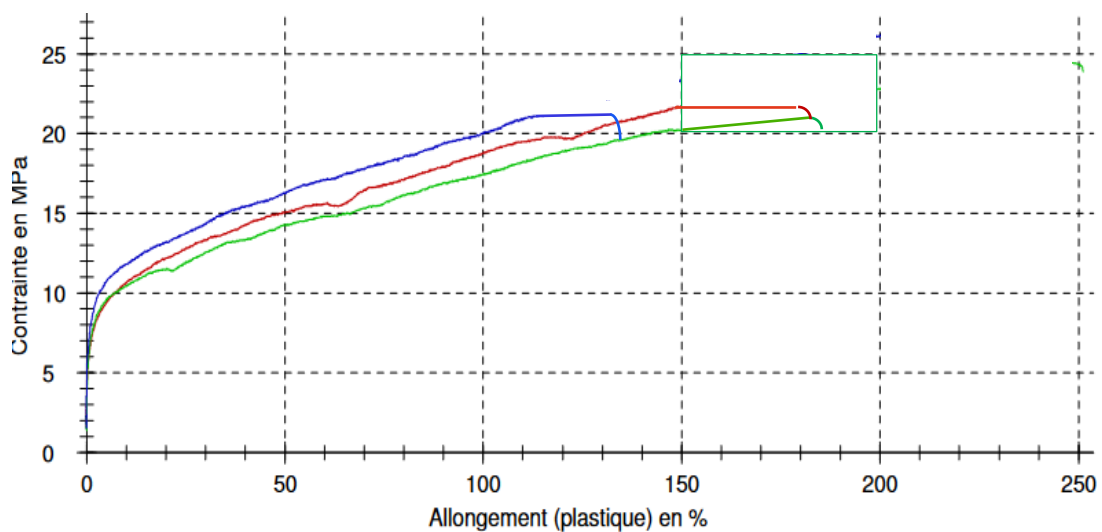
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ε_M %	σ_B MPa	ε_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	21,54	170,3	21,54	170,3	5,59	0,53	2,96	180
	20,4	180,1	20,4	180,1	5,85	0,57	3,33	177
	21,3	130,65	21,3	130,65	4,7	0,64	3,01	180

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F7

Client : BADRA BOUCHEREB

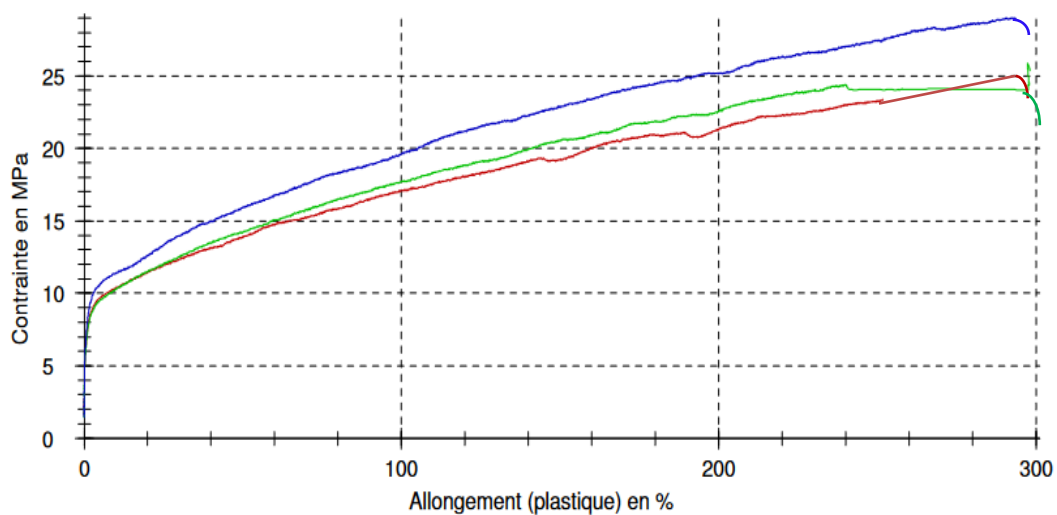
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	25,44	300	25,44	300	5,86	0,41	2,41	242
	24,54	297,9	24,54	297,9	5,87	0,41	2,40	236
	28,14	302,1	28,14	302,1	5,82	0,36	2,10	247

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F8

Client : BADRA BOUCHEREB

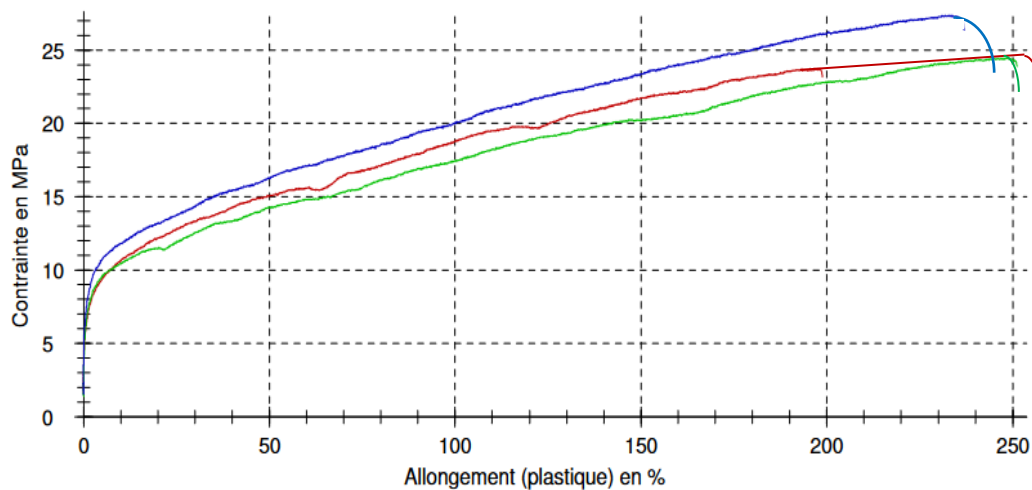
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ε_M %	σ_B MPa	ε_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	23,85	270,2	23,85	270,2	5,91	0,37	2,19	257
	24,5	260,6	24,5	260,6	0,39	5,83	2,27	259
	27,4	250,19	27,4	250,19	5,9	0,33	1,95	264

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F9

Client : BADRA BOUCHEREB

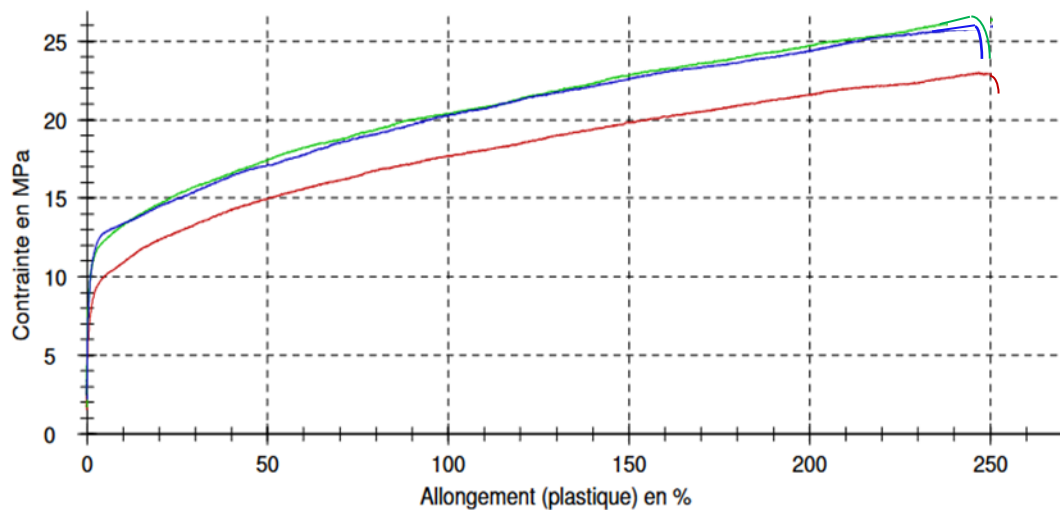
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ε_M %	σ_B MPa	ε_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	22,8	251,69	22,8	251,69	5,79	0,6	3,47	261
	26,2	250,2	26,2	250,2	5,77	0,53	3,06	266
	26	250	26	250	5,78	0,56	3,24	264

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F10

Client : BADRA BOUCHEREB

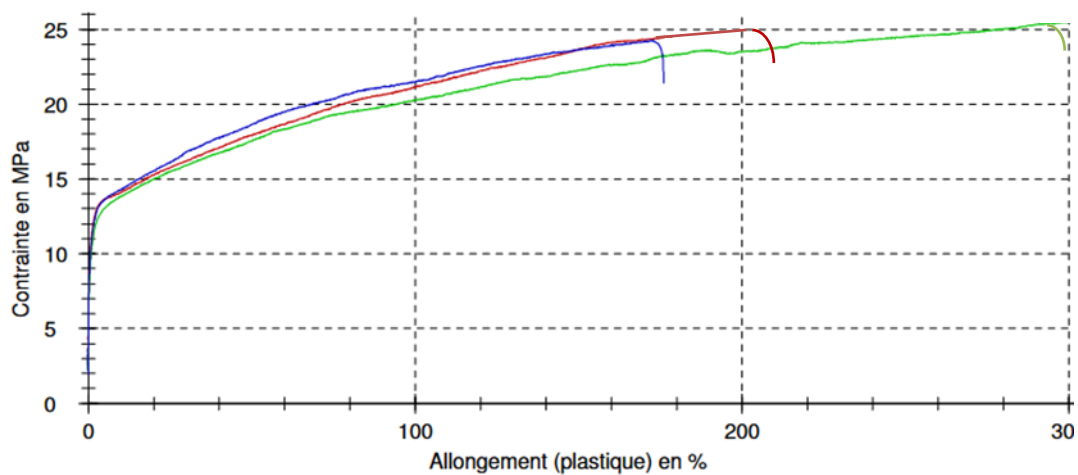
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	24,45	239,6	24,45	239,6	5,84	0,57	3,33	274
	25,87	300,05	25,87	300,05	5,78	0,59	3,41	276
	23,96	180,56	23,96	180,56	5,81	0,53	3,08	269

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F11

Client : BADRA BOUCHEREB

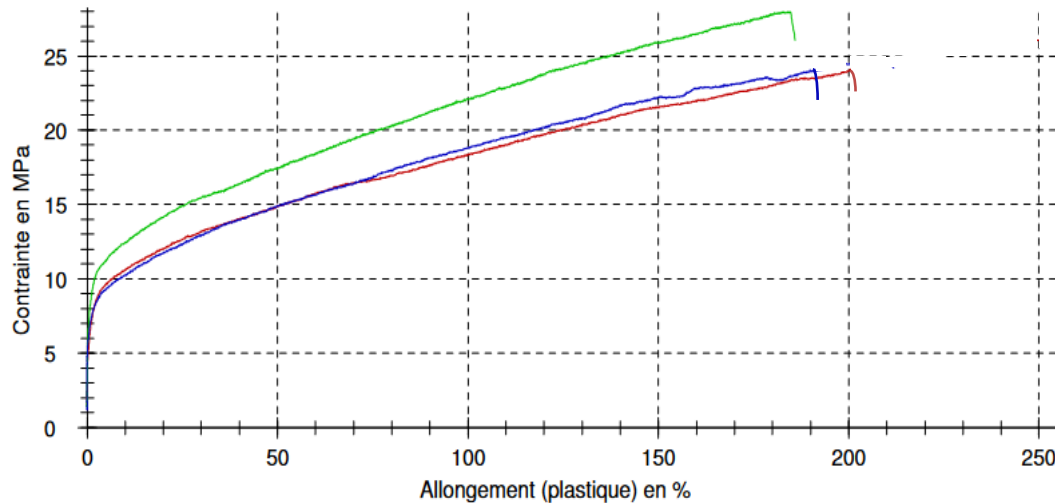
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	23,49	204,7	23,49	204,7	6,04	0,4	2,42	213
	27,91	178,2	27,91	178,2	5,84	0,37	2,16	233
	24,56	188	24,56	188	5,84	0,41	2,39	227

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F12

Client : BADRA BOUCHEREB

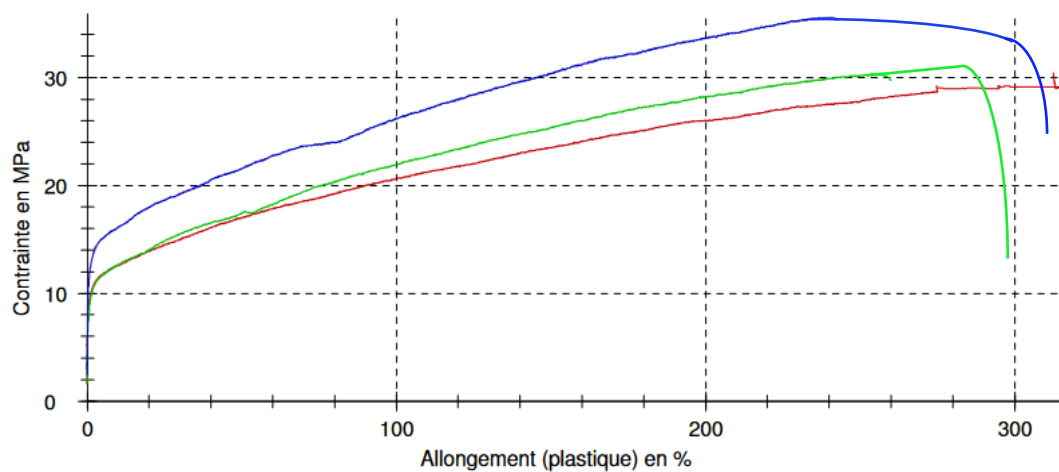
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	29,84	332,54	29,84	332,54	5,79	0,43	2,49	263
	31,3	300	31,3	300	5,81	0,4	2,32	266
	33,96	327,46	33,96	327,46	5,5	0,36	1,98	271

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F13

Client : BADRA BOUCHEREB

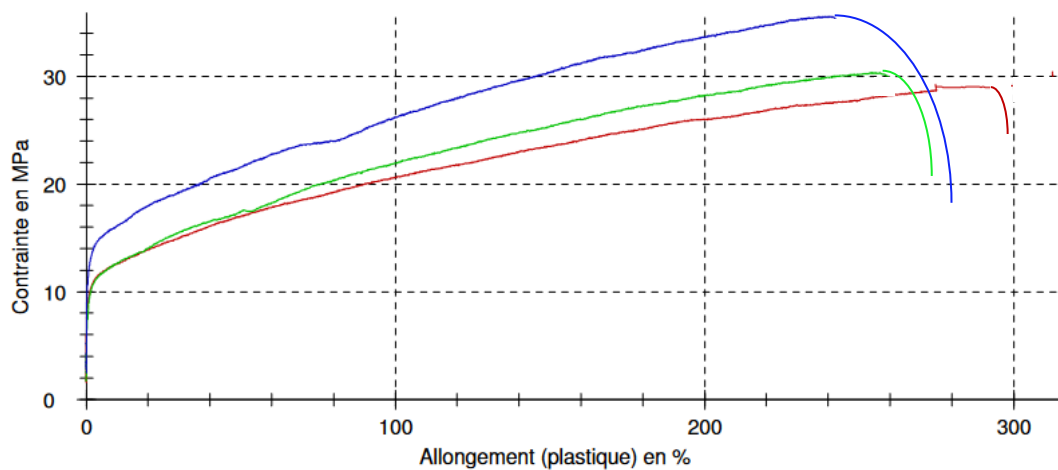
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	Et MPa
	31,38	304,61	31,38	304,61	5,79	0,43	2,49	341
	32,17	281,01	32,17	281,01	5,81	0,4	2,32	343
	35,45	286,63	35,45	286,63	5,5	0,36	1,98	355

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F14

Client : BADRA BOUCHEREB

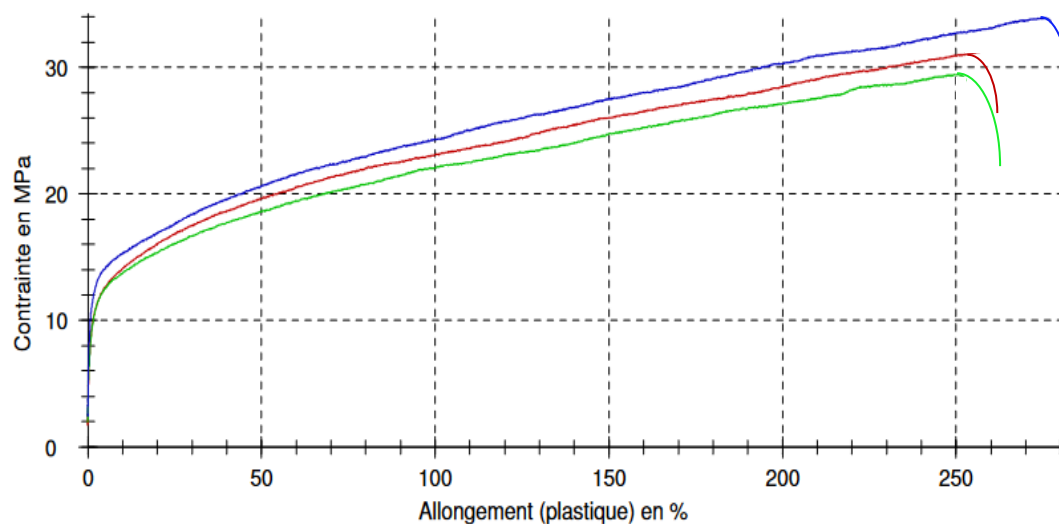
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	31,45	262,1	31,45	262,1	5,81	0,41	2,38	257
	29,59	263,58	29,59	263,58	5,83	0,41	2,39	254
	33,85	283,06	33,85	283,06	5,87	0,37	2,17	259

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F15

Client : BADRA BOUCHEREB

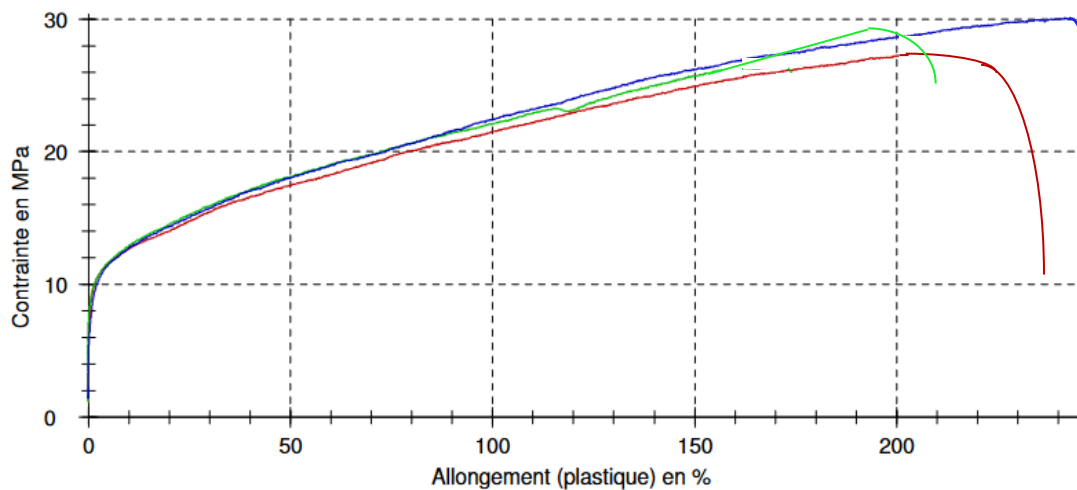
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	28,2	238,7	28,2	238,7	5,85	0,42	2,46	251
	29,77	224,02	29,77	224,02	5,83	0,4	2,33	252
	30,59	245,52	30,59	245,52	5,82	0,4	2,33	253

Graphique de séries:



PV de l'essai

Titre : PV de l'essai




Echantillon : F16

Client : BADRA BOUCHEREB

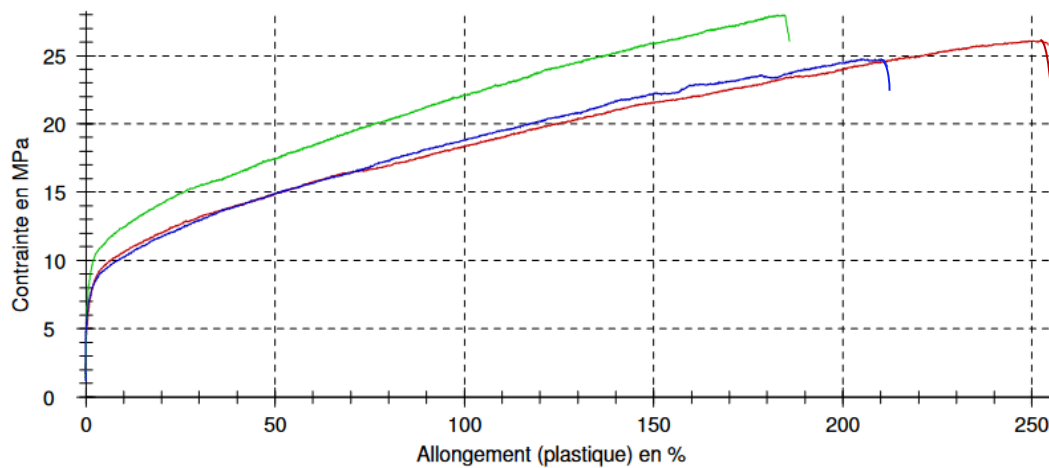
Opérateur : ANANE

Matériau : PVC/NANOCHARGE

Résultats d'essai:

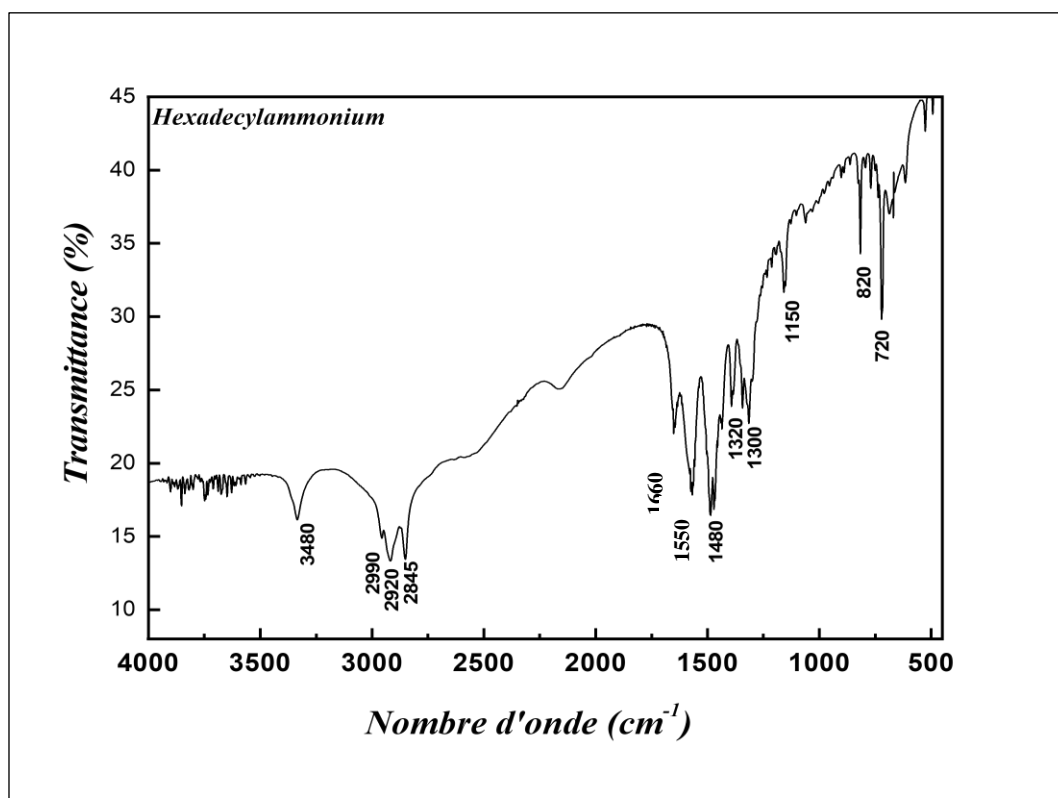
	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %	b mm	h mm	A ₀ mm ²	E _t MPa
	26,8	259,93	26,8	259,93	6,07	0,4	2,42	244
	27,92	200,4	27,92	200,4	5,86	0,37	1,16	246
	24,9	229,43	24,9	229,43	5,84	0,41	1,39	241

Graphique de séries:



ANNEX III

Spectre IRTF d'hexadecylammonium



Annex IV

- Exemple de calcul de module de Young (E) :

F12 : PVC/MMT-O (1pcr)

$$E_1 = \tan \alpha_1 = \Delta\delta/\Delta\varepsilon = (30.5 - 3.2) \text{ MPa}/(8 - 0) \% = 27.3/0.08 = 341.25 \text{ MPa}$$

$$E_2 = \tan \alpha_2 = \Delta\delta/\Delta\varepsilon = (30.5 - 3.0) \text{ MPa}/(8-0) \% = 27.5/0.08 = 343.75 \text{ MPa}$$

$$E_3 = \tan \alpha_3 = \Delta\delta/\Delta\varepsilon = (32 - 8.5) \text{ MPa}/(7-0) \% = 23.5/0.07 = 335.6 \text{ MPa}$$

$$\bar{E} = 341.25 + 343.75 + 335.6/3 = 340.20 \text{ MPa}$$

- L'amélioration du module de Young en % est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\text{Amélioration de module de young en (\%)} = ((E_{\text{nanocomposite}} - E_{\text{base}}) / E_{\text{base}}) * 100$$

$E_{\text{nanocomposite}}$: Module de Young des nanocomposites;

E_{base} : Module de Young du matériau de la matrice.

Par exemple :

$$E_{\text{base}} = E_{\text{PVC}} = 227.02 \text{ MPa}$$

$$E_{\text{nanocomposite}} (\text{PVC/MMT-O (1pcr)}) = 340.20 \text{ MPa}$$

$$\text{Amélioration (\%)} = (340.20 - 227.02 / 227.02) * 100$$

$$= 49.85 \%$$

Effect of montmorillonite addition (modified and unmodified) on the structural, mechanical, thermal, and morphological properties of nanocomposites based poly (vinyl chloride)

Badra Bouchareb^{1,*}, Nacerddine Haddaoui¹, and Sarwat Zahra²

¹ Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Ferhat Abbas University, 19000 Sétif, Algeria

² Department of Physics, Division of Science & Technology, University of Education, Lahore, Pakistan

Received: 5 July 2021 / Accepted: 2 February 2022

Abstract. Poly (vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites were prepared using a melt mixing technique. For this purpose, three montmorillonite samples (MMT) namely, raw montmorillonite (R-MMT), sodium montmorillonite (Na⁺-MMT) and organically modified montmorillonite (O-MMT) were used with different contents (0, 1, 3, 5, 7 and 9 phr) in the presence of dioctyl phthalate (DOP). X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and mechanical testing were used to investigate the physical properties of nanocomposites (PVC/MMT). The results of XRD show that macromolecule chains of PVC may be intercalated or exfoliated into the gallery of modified montmorillonite (Na⁺-MMT and O-MMT). Microcomposites structure is formed on the PVC/R-MMT nanocomposites when the unmodified montmorillonite (R-MMT) content is added from 1 to 9 phr. However, the glass transition temperature (T_g) of PVC/O-MMT nanocomposites is shifted slightly to lower temperatures. Furthermore, O-MMT plays the role of an internal plasticizer hence increases the distance between macromolecule chains of the polymer. Consequently, the degree of interactions between the chains decreases inducing a decrease in T_g. Synergy effect is also observed on the PVC/O-MMT nanocomposites with the increase in the amount of O-MMT. The morphological study by AFM shows a reduction in surface roughness under the effect of montmorillonite modified, and particularly with (1 phr) of O-MMT.

Keywords: poly (vinyl chloride) / modified nanoclay / unmodified nanoclay / nanocomposites / physical properties

Résumé. Effet de l'ajout de la montmorillonite (modifiée et non modifiée) sur les propriétés structurelles, mécaniques, thermiques et morphologiques des nanocomposites à base de poly (chlorure de vinyle). Des nanocomposites poly (chlorure de vinyle)/montmorillonite ont été préparés à l'aide d'une technique de mélange à l'état fondu. À cet effet, trois échantillons de montmorillonite (MMT) à savoir la montmorillonite brute (R-MMT), la montmorillonite sodique (Na⁺-MMT) et la montmorillonite organophile (O-MMT) ont été utilisés avec des quantités différentes (0, 1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en présence de dioctyle phtalate (DOP). La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les tests mécaniques ont été utilisés pour étudier les propriétés physiques des nanocomposites (PVC/MMT). Les résultats de DRX montrent que les chaînes macromolécules de PVC peuvent être intercalées ou exfoliées dans les galeries de la montmorillonite modifiée (Na⁺-MMT et O-MMT). Une structure microcomposite se forme sur les nanocomposites PVC/R-MMT lorsque la quantité en montmorillonite non modifiée (R-MMT) est ajoutée de 1 à 9 pcr. Cependant, la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites PVC/O-MMT est légèrement déplacée vers les températures plus basses. De plus, l'O-MMT joue le rôle de plastifiant interne et augmente ainsi la distance entre les chaînes macromoléculaires du polymère. Par conséquent, le degré d'interactions entre les chaînes diminue induisant une diminution de T_g. Un effet synergétique est également observé sur les nanocomposites PVC/O-MMT avec l'augmentation de la quantité d'O-MMT. L'étude morphologique par l'AFM montre une diminution de la rugosité de surface sous l'effet des montmorillonites modifiées, et notamment avec (1 phr) d'O-MMT.

Mots clés : poly (chlorure de vinyle) / nanoargile modifiée / nanoargile non modifiée / nanocomposites / propriétés physiques

* e-mail: badra2019bouchareb@gmail.com

1 Introduction

Nanocomposites based polymers represent a relatively new class of composites materials. Several studies were carried out using layered silicates, especially montmorillonite, to reinforce many polymers [1–4]. Poly (vinyl chloride) (PVC) is one of the important thermoplastic commercial commodities used in industry for many years because of its low cost and valuable properties [5–7]. However, the low thermal stability is a drawback of this polymer and therefore limits its use in many applications [2]. The addition of a small amount of montmorillonite (0.5–3 wt%) to the polymer can improve the thermal, mechanical, electrical, optical and barrier properties of its nanocomposites [5,8–14]. MMT also decreases plasticizer migration and retards the chain-stripping degradation of PVC/MMT nanocomposites [2,4,8,14]. The natural origin of the filler, its concentration, particle size and homogeneity of its distribution in the polymer matrix and its aspect ratio determines the properties of PVC composites with natural fillers [15–19]. The classification of nanocomposites (polymer/layered silicate) structures is based on exfoliation and level of intercalation of polymer chains into the clay galleries. Several parameters comprise clay nature, polymer matrix; preparation methodology and organic modifier of nanocomposite are effective on the exfoliation and intercalation. Different main types of (polymer/layered silicate) composites can be obtained:

- Microcomposites structure: when the unmodified inorganic clay interacts with an organic polymer, the polymer is not able to interpolate within the clay layers and particles accumulate with layers within the polymer matrix or the clay is spread as aggregates. The final composite structure is called “phase-separated”.
- Intercalated structure: when interlayer space is inserted with one or more polymer chains and caused the increase of interlayer spacing.
- Exfoliated structure: when the polymer chains are inserted with clay galleries, causes isolation of layers and individual layers then disperses in a polymer matrix, which is called exfoliated or delaminated structure (Fig. 1) [20,21].

The purpose of this work is to investigate the effect of addition of modified and unmodified Algerian montmorillonite to the physical properties of PVC matrix and also to make a comparative study between the different nanocomposites prepared. The PVC/MMT nanocomposites films were examined by using atomic force microscopy, tensile testing, differential scanning calorimetry, shore D hardness, and X-ray diffraction.

2 Material and methods

2.1 Material

The polymer matrix used in this investigation is commercial PVC supplied by ENIP-Skikda (Algeria) with a K value of 65–67 (Standard DIN 53-726). Zinc stearate stabilizer was supplied by Aldrich and Calcium stearate

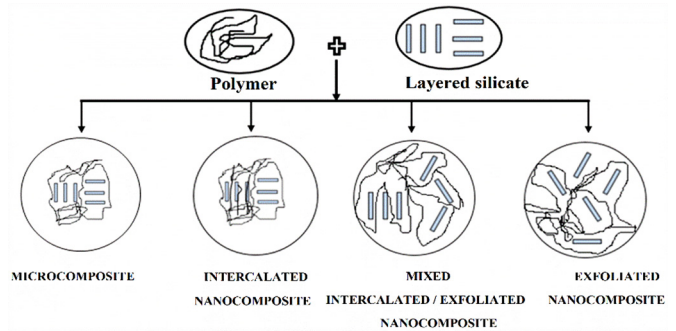
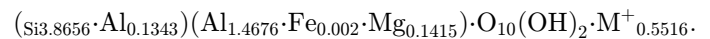


Fig. 1. Different types of composites (polymer/layered silicate).

Fig 1. Différents types des composites (polymère/silicate).

stabilizer from Prolabo. Di (2-Ethylhexyl) phthalate (DEHP) was provided by BASF, and stearic acid from SOGIS was used as a lubricant.

The Raw Montmorillonite R-MMT used in this experiment (Maghnite) was supplied by Roussel (Maghnia, Algeria). The chemical formula as deduced from the chemical analysis is:



The sodium montmorillonite Na^+ -MMT was obtained from the R-MMT after washing the latter with a mixture of oxygenated and distilled water. It was then filtered to eliminate impurities. Amount of Na^+ -MMT (30 g) was dispersed in (1 L) of sodium chloride (NaCl) solution (1 N), the mixture was stirred for 24 h. This process was performed four times. Distilled water was used to wash the obtained suspension several times, as far as the chloride ions disappeared completely. The suspension was left again for 48 h to be decanted. The suspension was dried and centrifuged after sedimentation and the solid (Na^+ -MMT) obtained was crushed and stored for further use.

The obtained powder Na^+ -MMT (5 g) was poured into a hot solution having 2.3 g of hexadecylamine at 80 °C. The mixture was then stirred for 3 h. The final suspension was washed with a mixture of water and ethanol (50/50) at 60 °C to eliminate the organic cations. Before crushing, the obtained organophilic montmorillonite O-MMT was dried for 36 h and stored for further use.

2.2 Preparation of PVC/MMT nanocomposites

The films were synthesized by the mixture of PVC resin and other additives given in Table 1 (Ca and Zn stearate, stearic acid, DOP and MMT) in a two-roll mixer (Busto Arsizio) at 160 °C for 8 minutes and under a hydraulic pressure of 20 tons at mixing rate of 30 rpm/min.

3 Methods

3.1 X-ray diffraction (XRD)

A BRUKER-AXE spectrometer D8 with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) was used to carry out the X-ray diffraction (XRD) analysis at room temperature. The

Table 1. Formulations realized with R-MMT, Na⁺-MMT and O-MMT.**Tableau 1.** Formulations réalisées avec R-MMT, Na⁺-MMT et O-MMT.

Formulations	PVC	Stearic acid	Ca/Zn Stearat (1/1)	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	R-MMT (0.0 phr)	Na ⁺ -MMT (0.0 phr)	O-MMT (0.0 phr)
1	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(0)
2	100	1	1/1	30	(1)	(0)	(0)
3	100	1	1/1	30	(3)	(0)	(0)
4	100	1	1/1	30	(5)	(0)	(0)
5	100	1	1/1	30	(7)	(0)	(0)
6	100	1	1/1	30	(9)	(0)	(0)
7	100	1	1/1	30	(0)	(1)	(0)
8	100	1	1/1	30	(0)	(3)	(0)
9	100	1	1/1	30	(0)	(5)	(0)
10	100	1	1/1	30	(0)	(7)	(0)
11	100	1	1/1	30	(0)	(9)	(0)
12	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(1)
13	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(3)
14	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(5)
15	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(7)
16	100	1	1/1	30	(0)	(0)	(9)

scanning was performed at 2θ values ranging between 1 and 40° for all samples. The following Bragg's equation was used to calculate the interlayer distance of MMT in nanofillers from (001) peak.

$$\lambda = 2d_{001} \cdot \sin\theta_{001},$$

where d_{001} is the spacing (nm) between two lattice planes, λ (nm) is X-ray wavelength and θ_{001} is the incident angle.

3.2 Tensile test

Tensile strength, Young's modulus and elongation at break of PVC/MMT nanocomposites were determined according to ASTM-D 412-80 standards. A universal testing machine (Model Instron 1011) was used to obtain stress-strain curves. The tests were carried out at room temperature with a strain rate of 10 mm/min. The sample was 20, 4 and 3 mm in length, width and thickness, respectively. Five mean values of measurement for each sample were taken.

3.3 Hardness

Zwick 7206 Hardness Tester was used to carry out the Shore D hardness tests of 6 mm thickness sheets according to ISO 7619. To obtain an average value, all measurements were performed on eight spots of the sheet. The measurements were made under normal conditions of temperature and pressure.

3.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were performed using a NETZSCH DSC 200 F3 device. Samples of 10 mg of the manufactured composites

were heated from 35°C to 120°C under a nitrogen atmosphere at the rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.5 Atomic Force Microscopy (AFM)

Surface topography and roughness of nanocomposites was determined using Asylum Research-ModelMFP-3D atomic force microscope at room temperature and resonance, frequency of 1.5 Hz. Image analysis was performed using Argyle image processing software. The measurements were carried on the surface of samples.

4 Results and discussion

4.1 X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) of PVC powder is shown in Figure 2. The poly (vinyl chloride) (PVC) is partially crystalline with a broad peak located at $2\theta = 24.7^\circ$ due to the highly integrated area [22–26].

The XRD diffractograms of the R-MMT, Na⁺-MMT, and O-MMT are given in Figure 3. The interlayer spacing (d_{001}) was calculated according to Bragg's equation. The R-MMT shows a peak at $2\theta = 7^\circ$, corresponding to a basal spacing of 1.2619 nm. For Na⁺-MMT, the basal spacing (d_{001}) is 1.2709 nm at $2\theta = 6.95^\circ$ [27]. The addition of hexadecylamine caused a shift of characteristic (001) diffraction peak of MMT to lower angles and therefore, there is an increase in interlayer spacing d_{001} from 1.2709 nm ($2\theta = 6.95^\circ$) to 2.6999 nm ($2\theta = 3.27^\circ$). The increase in basal spacing of MMT after modification of Na⁺-MMT with the surfactant reveal that the hexadecylammonium chloride ions with a large molecule structure have intercalated into the layer of MMT [28].

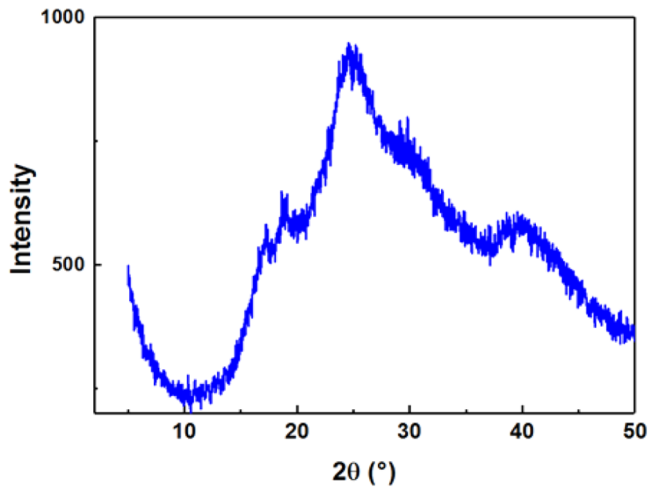


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of PVC powder.

Fig 2. Diffractogramme des rayons X de poudre de PVC.

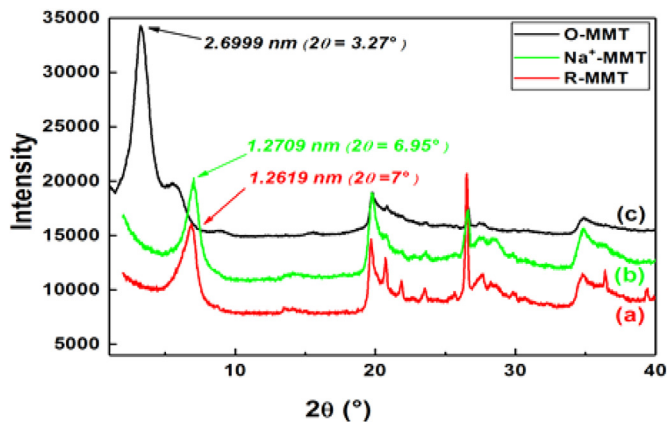


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) raw montmorillonite, (b) sodium montmorillonite and (c) organically modified montmorillonite by hexadecylammonium chloride ions.

Fig 3. Diffractogrammes des rayons X des (a) montmorillonite brute, (b) montmorillonite de sodium et (c) et modifiée par les ions chlorure d'hexadécylammonium.

Figure 4 shows the XRD patterns of PVC/R-MMT nanocomposites having different contents of R-MMT (0, 1, 3, 5, 7 and 9 phr). The XRD patterns of R-MMT shows that diffraction peak (001) at 7° corresponding to the basal spacing of 1.2619 nm calculated from the Bragg's equation as shown in Figure 3. For PVC/R-MMT nanocomposites, a very weak displacement of characteristic diffraction peak (001) for R-MMT in PVC/R-MMT nanocomposites to smaller angles is observed for R-MMT content of 1, 3 and 5 phr, and the difference between the interlayer d-spacing (distance among the basal layers of MMT clay) of R-MMT nanoparticle and the R-MMT in PVC/R-MMT nanocomposites were 0.0465, 0.0428 and 0.0388 nm respectively. This suggests there is a difficulty in intercalating the PVC chains into the silicate layers. Therefore a microcomposite structure is obtained.

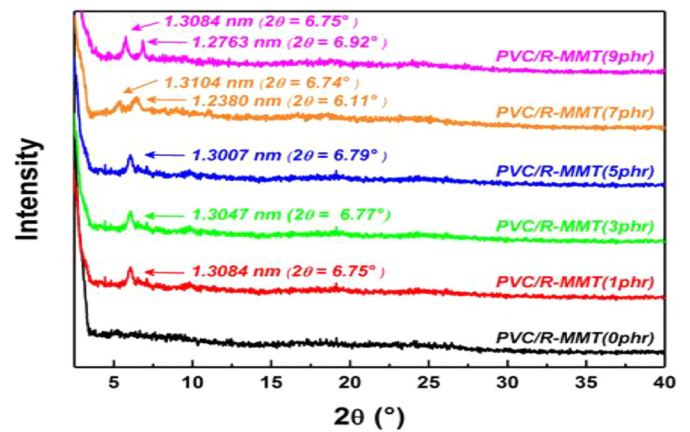


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PVC/R-MMT nanocomposites with different contents of R-MMT.

Fig 4. Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites PVC/R-MMT avec différentes quantités en R-MMT.

Moreover, we can notice in Figure 4, the appearance of two peaks in PVC/R-MMT (7 phr) nanocomposites and two peaks in PVC/R-MMT (9 phr) nanocomposites, corresponding respectively to interlayer spacing of 1.238 and 1.3104 nm for PVC/R-MMT (7 phr) nanocomposites, 1.2763 and 1.3084 nm for PVC/R-MMT (9 phr) nanocomposites. This indicates that nanoparticles of R-MMT are not fully dispersed. Ren et al. analyzed the influence of O-MMT on the structure of PVC/O-MMT nanocomposites by WAXD test [3]. It was observed the appearance of two peaks of OMMT in PVC/O-MMT nanocomposites. The experimental results indicated that some unintercalated OMMT particles in the PVC matrix.

The XRD patterns of PVC/Na⁺-MMT nanocomposites with diverse Na⁺-MMT contents are shown in Figure 5. It is observed that the (001) plane diffraction peak of Na⁺-MMT appears around 2θ value of 6.95°, correspond to an interlayer distance of 1.2709 nm (Fig. 3). The characteristic diffraction (001) peak of Na⁺-MMT in PVC/Na⁺-MMT nanocomposites increased in intensity and shifted to lower angles with decreasing of Na⁺-MMT content (Fig. 5). On the other hand, when the content of Na⁺-MMT in PVC/Na⁺-MMT nanocomposites varies from 1, 3, 5, 7 to 9 phr, the interlayer distance of Na⁺-MMT in PVC/Na⁺-MMT nanocomposites was 1.6385, 1.6822, 1.5577, 1.4550 and 1.4479 nm, respectively. This indicates that chains of PVC have intercalated into the layers of Na⁺-MMT. Similar kind of results have already been reported [20,29].

Figure 6 shows the XRD patterns of PVC/O-MMT nanocomposites with different contents of O-MMT (0, 1, 3, 5, 7 and 9 phr). The XRD of O-MMT shows that (001) peak is located at 2θ value of 3.27°, and corresponds to the basal spacing of 2.6999 nm according to Bragg's equation as shown in Figure 3. However, no diffraction peak appeared from 1.5 to 10° for the PVC/O-MMT nanocomposites when the content of O-MMT is increased from 1 to 7 phr. The disappearance of the d₀₀₁ peak of O-MMT in XRD patterns of PVC/O-MMT nanocomposites is observed. This phenomenon implies that the exfoliated structures are

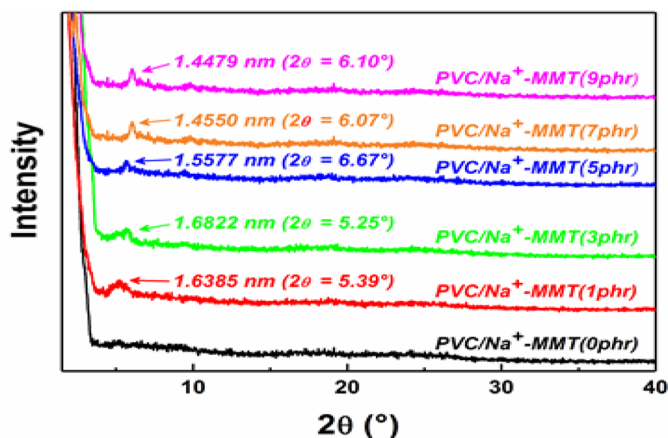


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PVC/Na⁺-MMT nanocomposites with different contents of Na⁺-MMT.

Fig 5. Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites PVC/Na⁺-MMT avec différentes quantités en Na⁺-MMT.

formed in PVC/O-MMT nanocomposites [2,29]. Moreover, the appearance of peak at 2θ value of 2.36° in PVC/O-MMT (9 phr) nanocomposite, corresponds to the d-spacing of 3.7411 nm. This indicates that increasing a load of O-MMT content in PVC (O-MMT \geq 9 phr) favors probably the intercalation structure of PVC chains into the interlayers of O-MMT. Thus, we may conclude that the addition of modified clay O-MMT to the PVC matrix favors both intercalation and exfoliation of PVC chains into the interlayer of modified montmorillonite O-MMT in PVC/O-MMT nanocomposites [29].

Figures 7a–7c shows the wide-angle X-ray diffraction patterns of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites, respectively. It can also be observed that the intensity and area of a peak located at $2\theta = 24.7^\circ$ decreases, especially at 1 and 3 phr of O-MMT, which implies the decrease in the degree of crystallization and an increase in the amorphous region of PVC/O-MMT nanocomposites. These results are also in agreement with the previous studies [22,23].

4.2 Tensile test

Figures 8–10 show the influence of modified and unmodified MMT loadings on the tensile strength and the elongation at break and Young's modulus of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT, and PVC/O-MMT nanocomposites. It is well known that unfilled PVC is brittle [19]. The results also confirm that with the addition of a small quantity of MMT powder to the PVC matrix, the nanocomposites have shown ductile behavior. The increase in tensile stress and elongation at break at 1 phr of O-MMT can be explained by the improvement of the dispersion between the modified montmorillonite and the PVC matrix in PVC/O-MMT nanocomposites [4,30,31].

The tensile strength of PVC/O-MMT nanocomposites increases up to the maximum values when the O-MMT content is 3 phr, the reason of the increase in the tensile strength of these nanocomposites is the strong interfacial

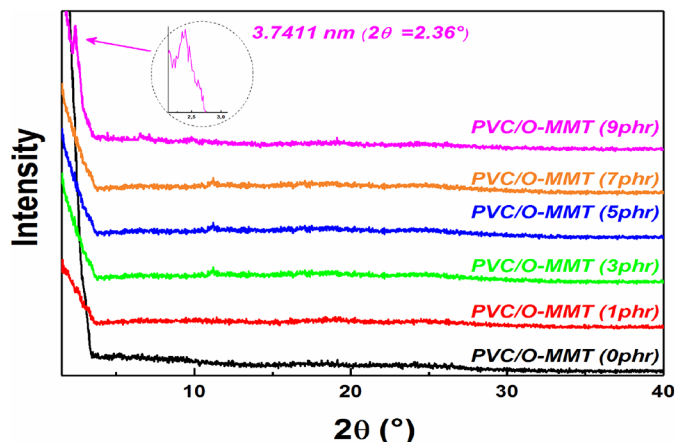


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PVC/O-MMT nanocomposites with different contents of O-MMT.

Fig 6. Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites PVC/O-MMT avec différentes quantités en O-MMT.

interaction between O-MMT and PVC matrix. On the other side, the tensile strength of PVC/O-MMT nanocomposites decreases when the O-MMT content is more than 5 phr. This is because of the content of O-MMT that is so higher to disperse O-MMT unevenly [32].

The tensile strength of all the PVC/O-MMT nanocomposites is higher than virgin PVC and also higher than the tensile strength of PVC/R-MMT and PVC/Na⁺-MMT nanocomposites. Many studies [19,30,33,34] have shown that the increase in the tensile strength of the nanocomposite (polymer/O-MMT) depends on several factors, such as the dispersion of organically modified montmorillonite inside the polymer matrix, the interaction of the nanoclay with the matrix, and the filler-filler interaction.

We may also notice that the reinforcing effect of O-MMT in Figures 8 and 9 is better than R-MMT and Na⁺-MMT. The enhanced tensile strength and elongation at break at 1 phr of O-MMT could be explained by the improvement of dispersion between the modified montmorillonite O-MMT and the PVC matrix in PVC/O-MMT nanocomposites [4,30,31]. Intercalation of the polymer inside the nanoclay layers facilitates the polymer-nanofiller interaction. In addition, the high aspect ratios of organically modified montmorillonite improve the tensile strength of the nanocomposite by increasing the contact area of the nanoclay with the polymer matrix [31]. Whereas, the results (Figs. 8 and 9) indicate that the reinforcement effect of PVC/O-MMT nanocomposites decreases with higher nanoclay content (7 and 9 phr), clay agglomeration is formed into the matrix causing stress concentration points, during the deformation, the materials tend to deform in a brittle manner and have relatively lower tensile strength and elongation at break [33,35].

The dispersion of nano CaCO₃ on PVC and its influence on mechanical and thermal properties was studied by Shimpi et al. [36]. They found that the tensile strength and elongation at break increased with an increased in the amount of loading of nano CaCO₃ because of uniform dispersion of nanoparticles into the PVC matrix.

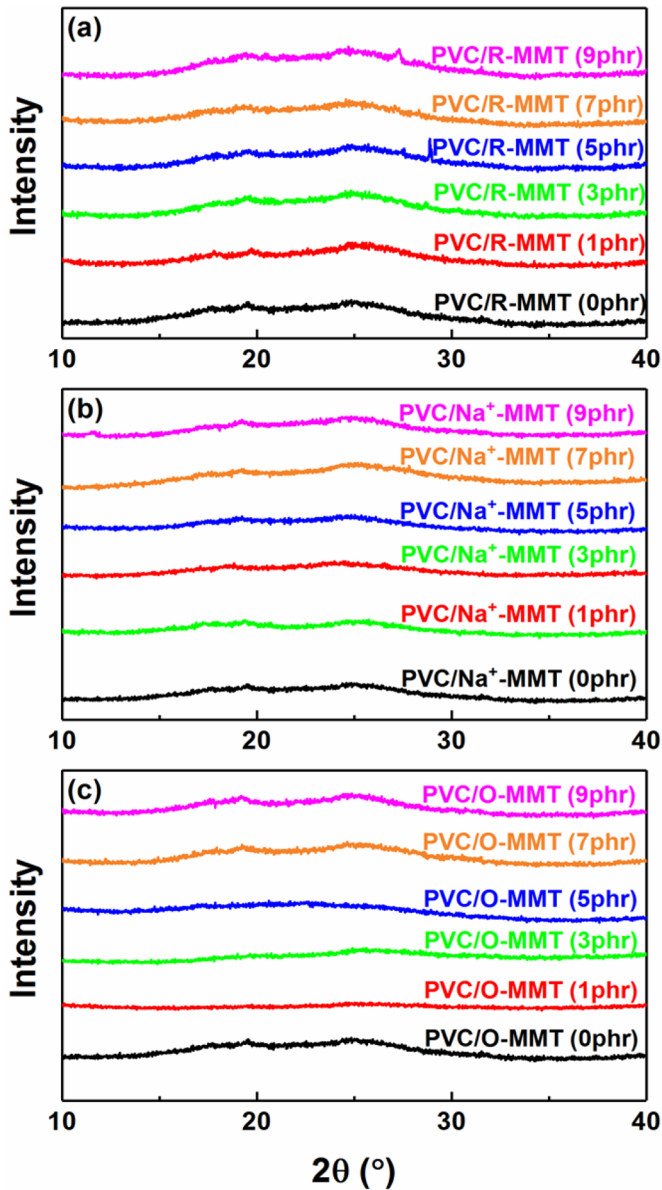


Fig. 7. Wide-angle X-ray diffraction patterns of (a) PVC/RMMT, (b) PVC/Na⁺-MMT and (c) PVC/O-MMT nanocomposites having different content of MMT.

Fig 7. Diffractogrammes des rayons X aux grands angles des nanocomposites (a) PVC/RMMT, (b) PVC/Na⁺-MMT et (c) PVC/O-MMT à différentes quantités en MMT.

Figure 8 reveals that O-MMT loading varies from 1 to 9 phr in PVC matrix, a synergy effect is observed on the PVC/O-MMT nanocomposite when comparing with the effect of R-MMT and Na⁺-MMT loading in PVC. Wan et al. analyzed the influence of the addition of an impact modifier (methyl methacrylate-graft-acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymer) on the mechanical properties of PVC nanocomposites [30]. Their results indicate that in the presence of the ABS-based material, a synergistic effect of clay and resin on the strength of the PVC nanocomposites is observed.

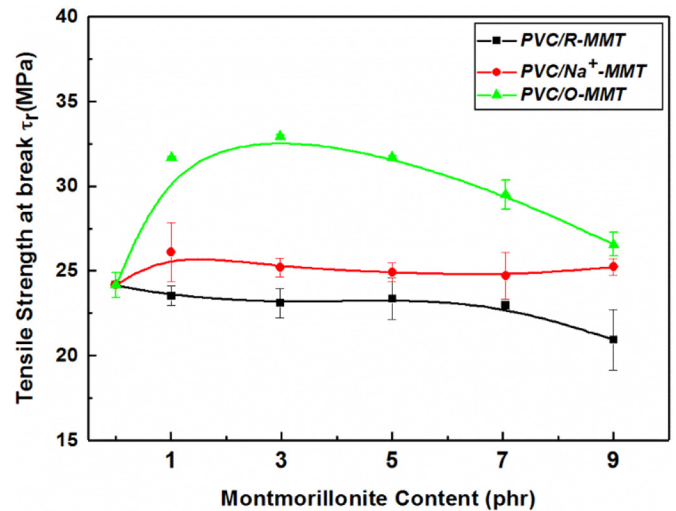


Fig. 8. Effect of montmorillonite (content and modification) on the tensile strength at break of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites.

Fig 8. Effet de la montmorillonite (quantité et modification) sur la contrainte à la rupture des nanocomposites PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT et PVC/O-MMT.

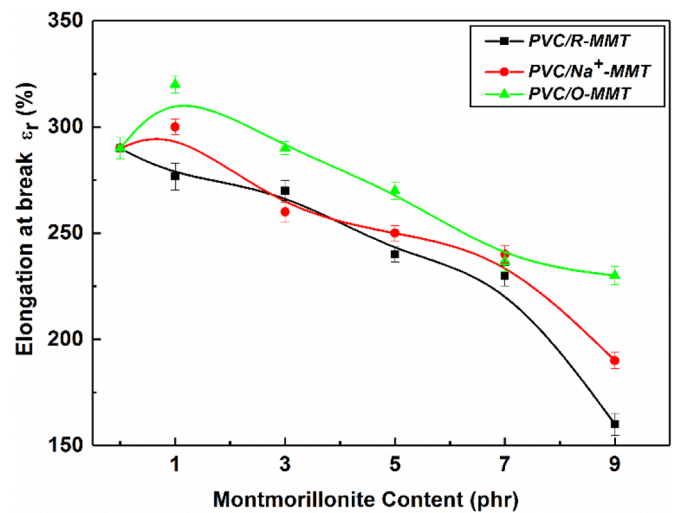


Fig. 9. Effect of montmorillonite (content and modification) on elongation at break of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites.

Fig 9. Effet de la montmorillonite (quantité et modification) sur l'allongement à la rupture des nanocomposites PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT et PVC/O-MMT.

Mechanical properties tests were performed on PVC/MMT nanocomposites with MMT loadings varying from 0 to 9 phr, and the results are summarized in Table 2. In general, the tensile modulus (Young's modulus) expresses the stiffness of material at the start of a tensile test and increases when a nanocomposite has formed [33]. The effect of the addition of modified or unmodified nanoclay on the tensile modulus of different PVC/MMT

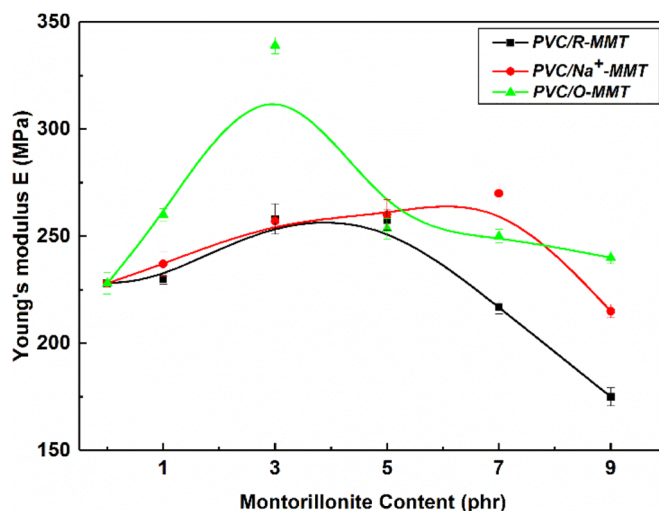
Table 2. Tensile properties of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites with modified and unmodified MMT.**Tableau 2.** Propriétés de traction des nanocomposites PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT et PVC/O-MMT avec MMT modifié et non modifié.

Sample code	MMT content (phr)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (MPa)
PVC	0	24.15 (± 0.73)	290.29 (± 5.00)	227.02 (± 4.94)
PVC/R-MMT	1	23.60 (± 0.58)	278.00 (± 3.36)	231.50 (± 2.51)
	3	23.16 (± 0.86)	270.49 (± 4.67)	257.88 (± 7.07)
	5	23.41 (± 1.24)	240.53 (± 3.60)	256.22 (± 4.77)
	7	22.92 (± 0.21)	230.37 (± 4.88)	218.75 (± 3.21)
	9	21.08 (± 1.18)	160.35 (± 5.21)	175.70 (± 4.17)
PVC/Na ⁺ MMT	1	26.04 (± 1.76)	300.00 (± 3.66)	237.34 (± 5.56)
	3	25.25 (± 0.56)	260.33 (± 4.67)	258.39 (± 2.70)
	5	25.00 (± 0.56)	250.63 (± 3.60)	260.35 (± 7.07)
	7	24.76 (± 1.38)	240.07 (± 4.04)	270.62 (± 4.77)
	9	25.32 (± 0.49)	190.31 (± 3.83)	215.33 (± 3.11)
PVC/O-MMT	1	31.70 (± 0.07)	320.00 (± 3.94)	260.40 (± 2.84)
	3	33.00 (± 0.11)	290.75 (± 3.07)	340.20 (± 3.91)
	5	31.63 (± 0.11)	269.58 (± 4.16)	254.01 (± 4.82)
	7	29.52 (± 0.87)	236.08 (± 4.77)	249.57 (± 3.20)
	9	26.54 (± 0.70)	229.92 (± 4.22)	240.32 (± 2.92)

nanocomposites is shown in Figure 10. We observe that the tensile modulus of PVC/O-MMT nanocomposites is higher than PVC/R-MMT and PVC/Na⁺-MMT nanocomposites. The tensile modulus of PVC/(3 phr) O-MMT nanocomposite is 50% higher than the virgin PVC and also higher than the tensile modulus of PVC/(3 phr) Na⁺-MMT and PVC/(3 phr) R-MMT nanocomposites which is respectively 32 and 31%. This increase in the tensile modulus value of the nanocomposites samples with modified montmorillonite originates from the intercalation of PVC matrix inside the nanofiller facilitates the polymer-filler interaction. And, also the high aspect ratio of organically modified montmorillonite O-MMT improves the tensile modulus of (PVC/O-MMT) nanocomposites by increasing the contact of O-MMT surface with PVC matrix. Also, the observation of the lower value of modulus in unmodified nanoclay (R-MMT) loaded nanocomposites might be due to the agglomeration and poor dispersion of nanoclay in the system [37].

Deka et al. [37] reported the addition of unmodified nanoclay to PVC matrix is increased the strength and modulus values. But a significant increase in these values has been obtained when organically modified nanoclay is added. This may be due to the low mobility of PVC chains intercalated between the interlayers of unmodified nanoclay.

It can be seen clearly that the modification of MMT clay increases the tensile properties of PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites, compare to the nanocomposites of unmodified montmorillonite (Figs. 8–10). The results indicate that the reinforcing effect at a lower concentration of O-MMT or Na⁺-MMT is better when compared to the R-MMT (unmodified montmorillonite), this is probably attributed to a better dispersion between the modified montmorillonite and PVC matrix.

**Fig. 10.** Effect of montmorillonite (content and modification) on Young's modulus of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites.**Fig 10.** Effet de la montmorillonite (quantité et modification) sur le module de Young des nanocomposites PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT et PVC/O-MMT.

Rahim and et al. studied the effect of organoclay layers addition on mechanical properties of poly (vinyl chloride)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) clay nanocomposites [4]. It was also observed that the organoclay layers have a good reinforcement effect and better dispersion at a lower clay load. It' was also reported that the O-MMT plays the role of a compatibilizer for poly (vinyl chloride) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) mixture.

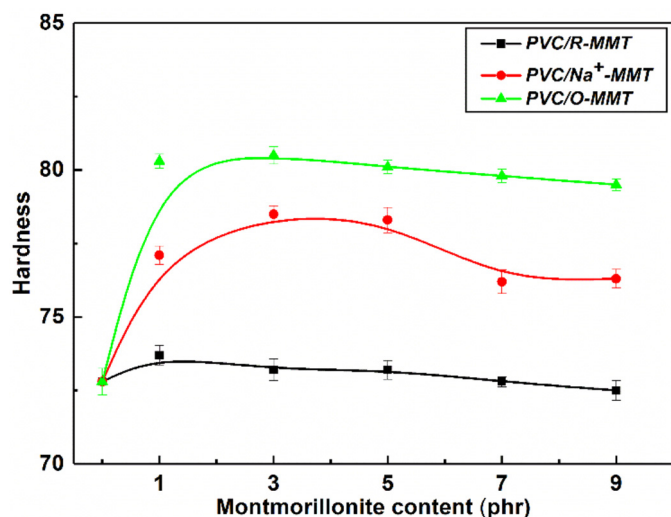


Fig. 11. Effect of montmorillonite (content and modification) on the Shore D hardness of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites.

Fig 11. Effet de la montmorillonite (quantité et modification) sur la dureté Shore D des nanocomposites PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT et PVC/O-MMT.

4.3 Hardness test

It is observed in Figure 11 that the addition of modified or unmodified montmorillonite increases the shore D hardness of these nanocomposites as compared to pure PVC films, particularly at 1 phr. A continuous increment in shore D hardness for PVC/O-MMT and PVC/Na⁺-MMT nanocomposites with an increasing amount of MMT up to 5 phr of O-MMT or Na⁺-MMT has been observed. This may be due to the homogeneous and uniform dispersion of modified montmorillonite in the PVC matrix [38].

Moreover, the hardness values of the nanocomposites decrease when MMT content is superior to 5 phr. Agglomeration and poor dispersion of MMT may be responsible for the lower value of hardness [37].

It is observed that the modification of MMT increases shore D hardness of the PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites, compared to the nanocomposites of unmodified MMT. PVC/O-MMT nanocomposites at 3 phr exhibit the highest value of shore D hardness (80.5), compared to the PVC/Na⁺-MMT (78.5) and PVC/R-MMT (73.2). This improvement in Shore D hardness of the PVC/O-MMT nanocomposites is due to the exfoliation of PVC chains between two plates of O-MMT with the hard nature of PVC (rigid), which makes the surface of PVC/O-MMT nanocomposites very hard [39].

The hardness of PVC/OMMT nanocomposites was tested by Deka et al. [37]. Their experimental results showed that the addition of modified clay improves the hardness of PVC/OMMT nanocomposites. This improvement is due to the reduction in mobility of intercalated PVC chains.

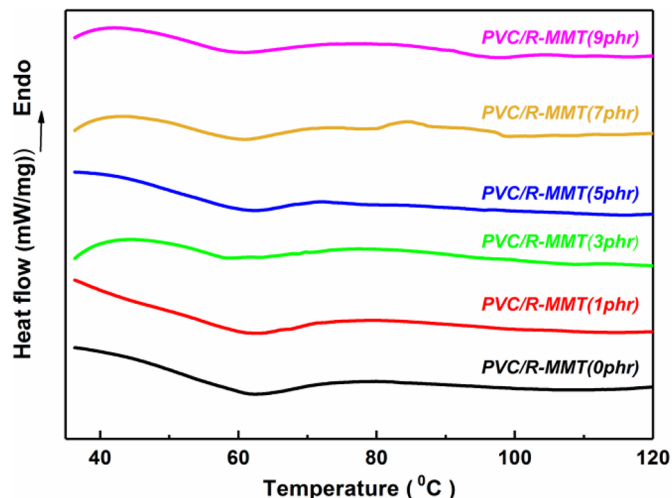


Fig. 12. DSC thermograms of PVC/R-MMT nanocomposites.

Fig 12. Thermogrammes DSC des nanocomposites PVC/R-MMT.

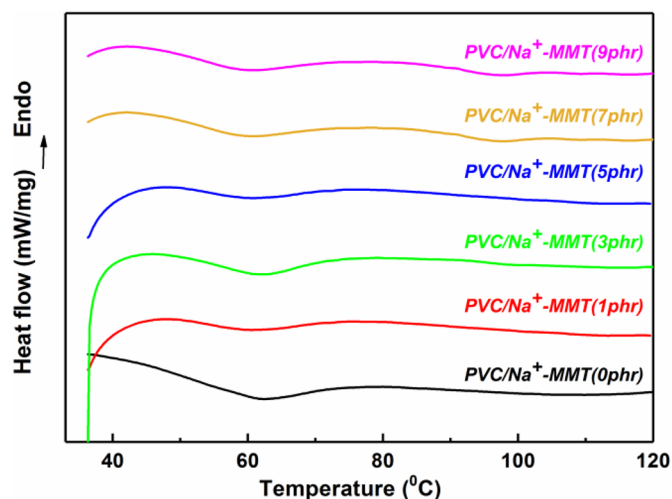


Fig. 13. DSC thermograms of PVC/Na⁺-MMT nanocomposites.

Fig 13. Thermogrammes DSC des nanocomposites PVC/Na⁺-MMT.

4.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

An overlay of DSC thermograms of PVC film, PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT and PVC/O-MMT nanocomposites with different (modified and unmodified) montmorillonite contents (0, 1, 3, 5, 7, and 9 phr) are presented in Figures 12–14 respectively. It can be noticed in these figures that the PVC film exhibits a T_g at 64.31 °C, the T_g values of the PVC/R-MMT nanocomposite are almost identical to PVC film when the contents of R-MMT vary from 1 to 9 phr (Tab. 3). This indicates that the addition of small amount of R-MMT to PVC is insignificant to

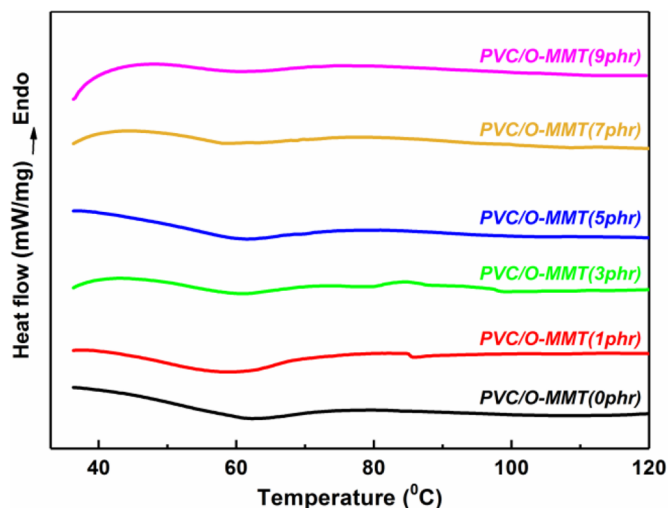


Fig. 14. DSC thermograms of PVC/O-MMT nanocomposites.

Fig 14. Thermogrammes DSC des nanocomposites PVC/O-MMT.

influence the Tg [9]. On the other hand, the glass transition temperature of PVC/O-MMT and PVC/Na⁺-MMT nanocomposites is slightly lower than the pure PVC film as content of O-MMT and Na⁺-MMT varies from 1 to 9 phr. Furthermore, O-MMT and Na⁺-MMT reacts as an internal plasticizer and enhances the distance between macromolecule chains of polymer. As a consequence, the degree of interactions between the chains decreases inducing a decrease in Tg. These results are consistent with the previous ones [2,40].

The influence of organoclay prepared by solid state method on the morphology properties of poly (vinyl chloride) /organoclay nanocomposites was studied by Mingliang et al. [32]. They found that the glass transition temperature of nanocomposites PVC/OMMT was decreased by increasing the OMMT content. The OMMT may act as a plasticizer to enhance the distance between the chains of polymer, resulting in the reduction of the interaction between the PVC molecules and the decrease of the Tg of PVC/OMMT nanocomposites [2,32].

According to Figures 12–14, a graph of glass transition temperature vs. contents of R-MMT, Na⁺-MMT, and O-MMT is obtained, as shown in Figure 15. It can be found that the glass transition temperature (Tg) of PVC/O-MMT nanocomposites is lower than that of PVC/R-MMT and PVC/Na⁺-MMT nanocomposites when R-MMT, Na⁺-MMT or O-MMT loading varies from 1 to 9 phr in PVC matrix. The interlayer of O-MMT plays a role of internal plasticizer, increasing the distance between macromolecule chains of PVC resulting in a decrease of the interaction force between PVC molecules and leads to the lower Tg of PVC/O-MMT nanocomposite [2].

4.5 Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic force microscopy has been used to analyze the morphologies of nanocomposites surfaces in a scanning area of 50 μm × 50 μm. The PVC film (Fig. 16) shows an

Table 3. Results of DSC analysis (glass transition temperature) of PVC films and its nanocomposites.

Tableau 3. Résultats de l'analyse DSC (température de transition vitreuse) des films PVC et de ses nanocomposites.

Samples	MMT content (phr)	Tg (°C)
PVC	0	64.31
PVC/R-MMT	1	62.81
	3	62.57
	5	63.56
	7	64.06
	9	64.30
PVC/Na ⁺ -MMT	1	61.07
	3	60.11
	5	61.81
	7	63.30
	9	64.22
PVC/O-MMT	1	57.56
	3	58.31
	5	58.81
	7	59.31
	9	61.81

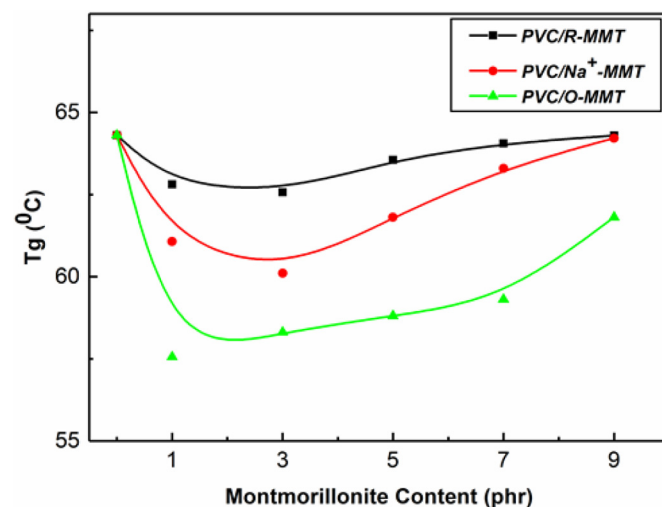


Fig. 15. Evolution of Tg vs. R-MMT, Na⁺-MMT, and O-MMT contents of PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT, and PVC/O-MMT nanocomposites.

Fig 15. Évolution de la Tg en fonction des quantités en R-MMT, Na⁺-MMT et O-MMT des nanocomposites PVC/R-MMT, PVC/Na⁺-MMT et PVC/O-MMT.

irregular topographic image (the film surface is composed of humps and hollows). However, the topographic images of PVC/R-MMT nanocomposites show the formation of agglomeration on the surface of films when the R-MMT content varied from 1, 3 and 5 phr, which generates a rougher surface as compared to the AFM image of PVC film.

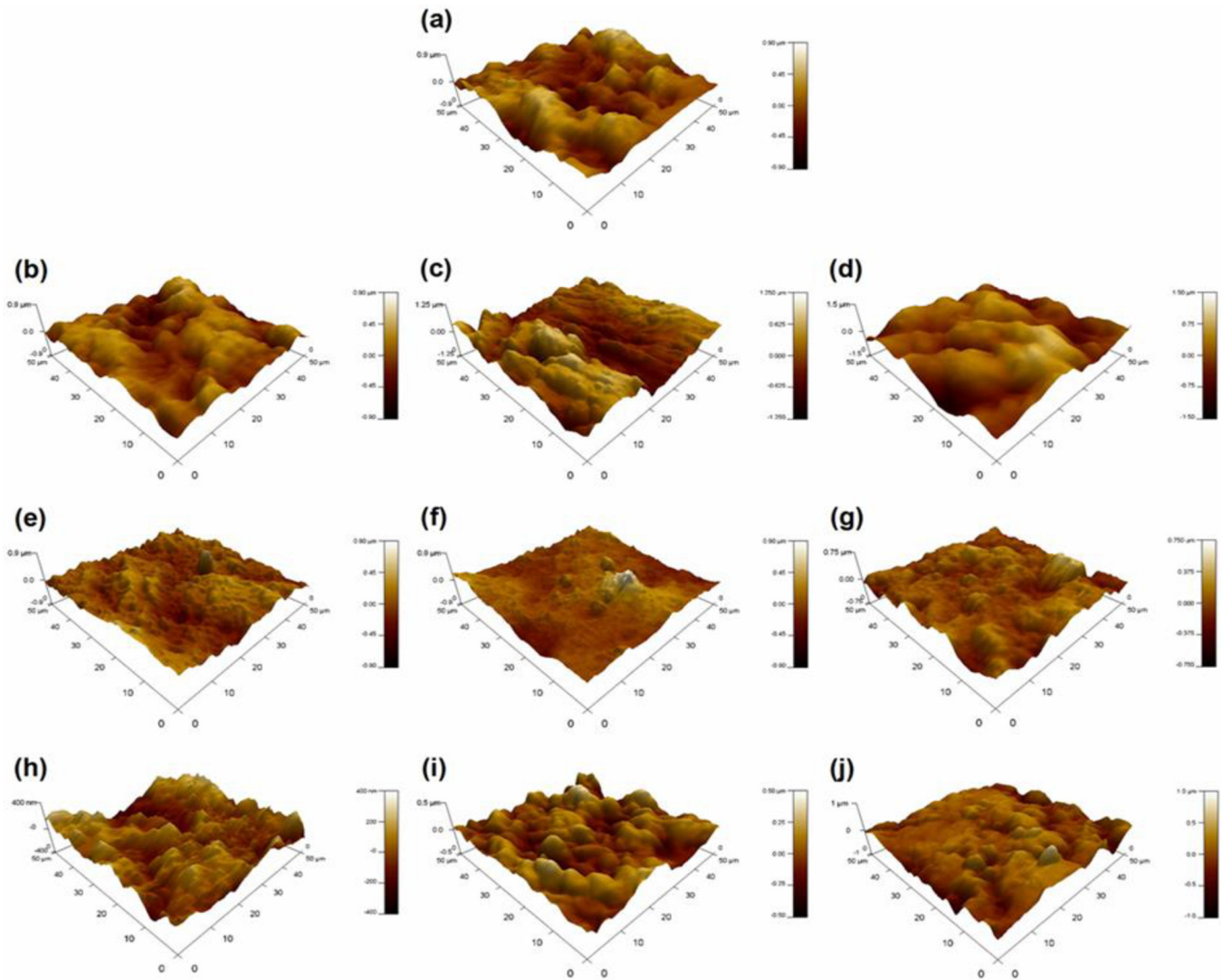


Fig. 16. AFM image of (a) PVC film, (b) PVC/R-MMT (1 phr), (c) PVC/R-MMT (3 phr), (d) PVC/R-MMT (5 phr), (e) PVC/Na⁺-MMT(1 phr), (f) PVC/Na⁺-MMT (3 phr), (g) PVC/Na⁺-MMT (5 phr), (h) PVC/O-MMT (1 phr), (i) PVC/O-MMT (3 phr) and (j) PVC/O-MMT (5 phr).

Fig 16. Image AFM de (a) film PVC, (b) PVC/R-MMT (1 phr), (c) PVC/R-MMT (3 phr), (d) PVC/R-MMT (5 phr), (e) PVC/Na⁺-MMT(1 phr), (f) PVC/Na⁺-MMT (3 phr), (g) PVC/Na⁺-MMT (5 phr), (h) PVC/O-MMT (1 phr), (i) PVC/O-MMT (3 phr) et (j) PVC/O-MMT (5 phr).

The roughness of PVC/Na⁺-MMT nanocomposites surface increases with the increasing Na⁺-MMT content [41]. On the other hand, the AFM images of PVC/O-MMT nanocomposites show a reduction in surface roughness under the effect of nanoclay modification, and particularly with (1 phr) of O-MMT (values shown in Tab. 4). O-MMT is uniformly distributed in PVC matrix because the size of O-MMT plates is uniform. As a result, the PVC chains are exfoliated between the two O-MMT plates [39].

The PVC/R-MMT (1 phr) nanocomposite has a roughness value of 178.513 nm. For the nanocomposites with modified nanoclay PVC/Na⁺-MMT (1 phr) and PVC/O-MMT (1 phr), the values are 123.936 and 89.608 nm, respectively. These results clearly exhibit that the surface roughness decreases with the surface modification of nanocomposites. This could be

Table 4. RMS values of different nanocomposites.

Tableau 4. Valeurs RMS de différents nanocomposites.

Samples	MNT content (phr)	RMS (nm)
PVC	0	183.263
PVC/R-MMT	1	178.513
	3	283.236
	5	292.940
PVC/Na ⁺ -MMT	1	123.936
	3	128.081
	5	132.293
PVC/O-MMT	1	89.608
	3	106.900
	5	109.853

corresponding to an increase in interfacial adherence between the MMT and PVC matrix.

5 Conclusion

The effects of the addition of montmorillonite (Maghnite) to PVC matrix are investigated here. Three different samples of the MMT are used. First, XRD measurements demonstrate the intercalation or exfoliation of the PVC chains into the interlayers of modified montmorillonite Na⁺-MMT and O-MMT. Whereas, no intercalated or exfoliated PVC chain is observed with unmodified montmorillonite R-MMT. Therefore, a microcomposite structure is obtained. In addition, the results from the mechanical properties show that the addition of O-MMT to PVC matrix reveals the increase in the stress and elongation at break, as well as Young's modulus and shore D hardness, particularly at 1 phr of the O-MMT. Furthermore, synergy effect is observed on the PVC/O-MMT nanocomposite when the content of O-MMT varies from 1 to 9 phr. and the thermal properties presented by DSC analysis show that the values of glass transition temperatures of the PVC films decrease when organophilic montmorillonite is added. This observation indicates the role of O-MMT as an internal plasticizer. Finally, morphological investigations indicate that the incorporation of the small content of the O-MMT (1 phr) has a significant impact on the surface roughness.

References

1. Y. Fukushima, S. Inagaki, Synthesis of intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *J. Incl. Phenom.* **5**, 473–482 (1987)
2. W.B. Xu, M.L. Ge, W.P. Pan, et al., Poly vinyl chloride/montmorillonite nanocomposites glass transition temperature and mechanical properties, *J. Therm. Anal. Calorimetr.* **78**, 91–99 (2004)
3. T. Ren, J. Yang, Y. Huang, et al., Preparation, characterization, and properties of poly (vinyl chloride)/Organophilic-Montmorillonite nanocomposites, *Polym. Compos.* **27**, 55–64 (2006)
4. M.N.M. Rahim, N.A. Ibrahim, J. Sharif, et al., Mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) clay nanocomposites, *J. Reinforc. Plastics Compos.* **29**, 3219–3225 (2010)
5. C. Liu, Y.E. Luo, Z.X. Jia, et al., Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethacrylate-grafted halloysite nanotube, *Express Polym. Lett.* **5**, 591–603 (2011)
6. A. Kalendova, D. Merinska, J.F. Gerard, et al., Polymer/Clay nanocomposites and their gas barrier properties, *Polym. Compos.* **34**, 1418–1424 (2013)
7. C.H. Chen, Y.L. Liou, C.F. Mao, et al., Effects of dioctyl phthalate on the properties of poly(vinyl chloride)/organically modified montmorillonite nanocomposites, *Polym. Bull.* **78**, 283–294 (2021)
8. T. Peprnicek, J. Ducht, L. Kovarova, et al., Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior, *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1855–1860 (2006)
9. M. Pan, X. Shi, X. Li, et al., Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 277–286 (2004)
10. Q. Kong, Y. Tang, Y. Hu, et al., Thermal stability and flame retardance properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/poly (vinyl chloride) /organophilic Fe-montmorillonite nanocomposites, *J. Polym. Res.* **19**, 9751–9759 (2012)
11. A. Dasari, S.H. Lim, Z.Z. Yu, Toughening, thermal stability, flame retardancy, and scratch-wear resistance of polymer-clay nanocomposites, *Austral. J. Chem.* **60**, 496–518 (2007)
12. L. Madani, K.S. Belkhir, S. Belkhiat, Experimental study of electric and dielectric behavior of PVC composites, *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* 5233–5236 (2020)
13. A.A. Noudehi, S.M.A. Mousavian, S. Afsaneh, et al., A Comparative study on the properties of ABS/Clay nanocomposites prepared by direct melt intercalation and in-situ emulsion polymerization techniques, *Iran. Polym. J.* **16**, 185–193 (2007)
14. S. Pavalidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progr. Polym. Sci.* **33**, 1119–1198 (2008)
15. L. Klapiszewski, F. Pawlak, J. Tomaszewska, et al., Preparation and characterization of novel PVC/silica-ling in composites, *Polymers* **7**, 1767–1788 (2015)
16. R. Wirawan, E.S. Zainudin, S.M. Sapuan, Mechanical properties of natural fibre reinforced PVC composites: A review, *Sains Malays.* **38**, 531–535 (2009)
17. M. Kociszewski, C. Gozdecki, A. Wilczynski, Effect of industrial wood particle size on mechanical properties of wood-polyvinyl chloride composites, *Eur. J. Wood Wood Prod.* **7**, 113–118 (2012)
18. A. Mekroud, D. Benachour, S. Saad, Influence of organoclay filler on the properties of polystyrene/low-density polyethylene blend, *Compos. Interf.* **22**, 809–822 (2015)
19. M. ÖzgürÖteyaka, C.H. Öteyaka, Chemical and mechanical properties analysis of extruded polyvinyl chloride (PVC)/Sepiolite composite, *J. Sci.* **23**, 633–640 (2019)
20. J. Pagacz, K. Pielichowski, Preparation and characterization of PVC/Montmorillonite nanocomposites-A Review, *J. Vinyl Addit. Technol.* **15**, 61–76 (2009)
21. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials, *Mater. Sci. Eng.* **28**, 1–63 (2002)
22. I.S. Elashmawi, N.A. Hakeem, L.K. Marei, et al., Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites, *Phys. B: Condensed Matter* **405**, 4163–4169 (2010)
23. T. Abdel-Baset, M. Elzayat, S. Mahrou, Characterization and optical and dielectric properties of polyvinyl chloride/Silica nanocomposites films, *Int. J. Polym. Sci.* **2016**, 1–13 (2016)
24. L. Hubert, G.V. Bonilla, Handbook of plastics analysis, Marcel Dekker, New York, 2003
25. A.S. Abouhaswa, T.A. Taha, Tailoring the optical and dielectric properties of PVC/CuO nanocomposites, *Polym. Bull.* **77**, 6005–6016 (2020)
26. T.A. Taha, A. Saleh, Dynamic mechanical and optical characterization of PVC/fGO polymer nanocomposites, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **124**, 1–12 (2018)

27. M. Lahouari, R. Meghabar, M. Belbachir, The characteristics of Poly Propylene Oxide/Montmorillonite nanocomposites, *Nanomed. Nanotechnol.* **6**, 1–7 (2015)
28. N. Karakehya, S. Bilgic, Surface characterization of montmorillonite/PVC nanocomposites by inverse gas chromatography, *Int. J. Adhes. Adhesiv.* **51**, 140–147 (2014)
29. C.H. Chen, C.H. Teng, M. Tsai, et al., Preparation and characterization of rigid poly(vinyl chloride)/MMT nanocomposites, II. XRD, Morphological and Mechanical Characteristics, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **44**, 2145–2154 (2006)
30. C. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites, *Polym. Test.* **22**, 453–463 (2003)
31. M.Z.A. Razak, A. Arsad, A.R. Rahmat, et al., Influence of MMT as reinforcement on rheological behavior, mechanical and morphological properties of recycled PET/ABS the plastic nanocomposites, *J. Polym. Eng.* **32**, 177–183 (2012)
32. G.E. Mingliang, J.I.A. Demin, Influence of organoclay prepared by solid state method on the morphology and properties of polyvinyl chloride organoclay nanocomposites, *J. Elastom. Plastics* **40**, 223–234 (2008)
33. J.K. Mishra, C.H. Kim, I.L. Kim, et al., A new thermoplastic vulcanizate (TPV)/organoclay nanocomposites: preparation, characterization, and properties, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42**, 2900–2908 (2004)
34. W.S. Chow, Z.A. MohdIshak, U.S. Ishiaku, The effect of organoclay on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 175–189 (2004)
35. T.H. Ferrigno, Principles of filler selection and use, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987
36. G. Shimpi, J. Verma, S. Mishra, Dispersion of nano CaCO₃ on PVC and its influence on mechanical and thermal properties, *J. Compos. Mater.* **44**, 211–219 (2010)
37. B.K. Deka, T.K. Maji, Study on the properties of nanocomposite based on high density polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and wood, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **42**, 686–693 (2011)
38. P. Kaushal, S. Singh, V. Verma, et al., Mechanical and thermal properties of epoxy/PVC: Organo-modified clay nanocomposite, *Appl. Polym. Compos.* **1**, 93–102 (2013)
39. G. Shimpi, S. Mishra, Studies on effect of improved d-spacing of montmorillonite on properties of poly (vinyl chloride) nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **119**, 148–154 (2011)
40. J. Pagacz, K. Pielichowski, PVC/MMT nanocomposites DSC with stochastic temperature modulation study at glass transition region, *J. Therm. Anal. Calorim.* **111**, 1571–1575 (2013)
41. B. Liu, J. Chen, X. Du, et al., Poly (vinyl chloride)/montmorillonite hybrid membrane for total- heat recovery ventilation, *J. Membr. Sci.* **443**, 83–92 (2013)

Cite this article as: Badra Bouchareb, Nacerddine Haddaoui, Sarwat Zahra, Effect of montmorillonite addition (modified and unmodified) on the structural, mechanical, thermal, and morphological properties of nanocomposites based poly (vinyl chloride), *Matériaux & Techniques* **110**, 103 (2022)

Summary

The poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites were prepared by melt mixing. Three types of montmorillonite were used: raw montmorillonite (MMT-Brt), sodium montmorillonite (MMT-Na⁺), and montmorillonite modified with hexadecylammonium chloride ions (MMT-O). These montmorillonites were incorporated into the PVC matrix at different contents (1, 3, 5, 7, and 9 phr) in the presence of dioctyl phthalate (DOP). Mechanical, thermal, optical, structural, and morphological properties were characterized using various techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), light transmission, atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results indicate that PVC chains can be exfoliated and intercalated into the galleries of MMT-O and MMT-Na⁺, respectively. However, PVC/MMT-Brt nanocomposites exhibit an immiscible structure when the MMT-Brt content is incorporated from 1 to 9 phr in the PVC matrix. FTIR analysis identified small peaks at 1667 cm⁻¹ in all nanocomposites, attributed to the elongation vibrations of the double bond (C=C), suggesting coloration of the prepared nanocomposite films. The glass transition temperature (T_g) of PVC/MMT-O nanocomposites is lower than that of nanocomposites containing MMT-Brt and MMT-Na⁺, indicating that MMT-O acts as a plasticizer by increasing the spacing between polymer chains. This increase in spacing reduces intermolecular interactions, resulting in a lower T_g. The incorporation of MMT-O at various contents in PVC improved the thermal stability of these nanocomposites compared to unfilled PVC and nanocomposites containing MMT-Brt and MMT-Na⁺. This suggests that the dispersion of MMT-O acts as a barrier, hindering the diffusion of heat and volatile decomposition products. A significant improvement in light transmission was observed in PVC/MMT-O nanocomposites in three regions (ultraviolet, visible, and infrared) due to the homogeneous and uniform dispersion of MMT-O in the matrix. AFM analysis revealed a reduction in surface roughness due to the modification of MMT, especially at 1 phr of MMT-O. SEM analysis showed the appearance of large particles and spheres composed of MMT-Brt particles on the surface of the materials, indicating an immiscible structure. In contrast, nanocomposites containing modified montmorillonite exhibited a homogeneous and regular surface, suggesting better integration between MMT-O and the PVC matrix.

Key words: PVC, unmodified montmorillonite, modified montmorillonite, nanocomposites, physical properties.

Résumé

Les nanocomposites poly(chlorure de vinyle)/montmorillonite ont été préparés par mélange à l'état fondu. Trois types de montmorillonite ont été utilisés : la montmorillonite brute (MMT-Brt), la montmorillonite sodique (MMT-Na⁺), et la montmorillonite modifiée par des ions chlorure d'hexadécylammonium (MMT-O). Ces montmorillonites ont été incorporées dans la matrice PVC à différentes teneurs (1, 3, 5, 7 et 9 pcr) en présence de dioctyle phtalate (DOP). Les propriétés mécaniques, thermiques, optiques, structurales et morphologiques ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la transmission de la lumière, la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats par DRX indiquent que les chaînes de PVC peuvent être exfoliées et intercalées dans les galeries de MMT-O et de MMT-Na⁺, respectivement. Cependant, les nanocomposites PVC/MMT-Brt montrent une structure immiscible lorsque la teneur en MMT-Brt est incorporée de 1 à 9 pcr dans la matrice PVC. L'analyse FTIR a identifié de petits épaulements à 1667 cm⁻¹ dans tous les nanocomposites, attribués aux vibrations d'élongation de la double liaison (C=C), suggérant une coloration des films nanocomposites élaborées. La T_g des nanocomposites PVC/MMT-O est inférieure à celle des nanocomposites contenant MMT-Brt et MMT-Na⁺, ce qui suggère que MMT-O agit comme un plastifiant en augmentant l'espacement entre les chaînes de polymères. Cette augmentation de l'espacement diminue les interactions intermoléculaires, ce qui se traduit par une T_g plus basse. L'incorporation de MMT-O à différentes teneurs dans le PVC a amélioré la stabilité thermique de ces nanocomposites par rapport au PVC non chargé et aux nanocomposites contenant MMT-Brt et MMT-Na⁺. Cela suggère que la dispersion de MMT-O agit comme une barrière entravant la diffusion de la chaleur et des produits de décomposition volatils. Une amélioration significative de la transmission de la lumière a été observée dans les nanocomposites PVC/MMT-O dans trois domaines (ultraviolet, visible et infrarouge) en raison de la dispersion homogène et uniforme de MMT-O dans la matrice. L'analyse AFM a révélé une réduction de la rugosité de surface sous l'effet de la modification de MMT, en particulier à 1 pcr de MMT-O. L'analyse MEB a montré l'apparition de grosses particules et des sphères composées d'un ensemble de particules de MMT-Brt à la surface des matériaux, indiquant une structure immiscible. En revanche, les nanocomposites contenant de la montmorillonite modifiée présentaient une surface homogène et régulière, suggérant une meilleure intégration entre MMT-O et la matrice de PVC.

Mots clé: PVC, montmorillonite non modifié, montmorillonite modifié, nanocomposites, propriétés physique.

ملخص

تم تحضير المركبات النانوية بولي (كلوريد الفينيل)/المونتموريلونيت باستخدام تقنية خلط الذوبان. لهذا الغرض، تم استخدام ثلاثة أنواع من المونتموريلونيت: المونتموريلونيت الخام (MMT-Brt)، ومونتموريلونيت الصوديوم (MMT-Na⁺)، والمونتموريلونيت المعدل بأيونات كلوريد سداسي سيلاونيوم (MMT-O). تم دمج هذه المونتموريلونيت في محتويات مختلفة (1، 3، 5، 7 و 9 pcr) في وجود ثنائي أوكثيل فثالات (DOP). تمت دراسة الخواص الحرارية والميكانيكية والوضوئية والمورفولوجية باستخدام تقنيات مختلفة مثل حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، الاختبار الميكانيكي، اختبار التلويين، قياس السرعات الحرارية بالمسح التفاضلي (DSC)، قياس الحرارة الوزنية. تحليل (TGA)، انتقال الضوء، مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB). تظهر نتائج XRD أن سلاسل PVC يمكن تفكيكها وإحامها في معرض MMT-O MMT-Na⁺، على التوالي. يتم تشكيل بنية غير قابلة للامتزاج في مركبات PVC/MMT-Brt عندما يتم دمج محتوى MMT-Brt من 1 إلى 9 pcr. ومع ذلك، حدد تحليل FTIR كثفًا صغيرًا عند 1667 سم-1 في جميع المركبات النانوية. تُعزى هذه الذروة إلى اهتزازات الرابطة المزدوجة (C=C)، مما يشير إلى أن أفلام المركبات النانوية قد خضعت للتلويين. تكون درجة حرارة التزجج (T_g) للمركبات النانوية PVC/MMT-O أقل من درجة حرارة المركبات النانوية التي تحتوي على MMT-Brt و MMT-Na⁺، مما يشير إلى أن MMT-O يعمل كملدن عن طريق زيادة المسافة بين بولييمرات السلاسل. تؤدي هذه الزيادة إلى تقليل التفاعلات بين السلاسل، مما يؤدي إلى انخفاض T_g. أدى دمج MMT-O بمحتويات مختلفة في PVC إلى تحسين الاستقرار الحراري لهذه المركبات النانوية مقارنة بالمركبات النانوية غير المملوءة بمادة PVC والمركبات النانوية المحتوية على MMT-Brt و MMT-Na⁺. يشير هذا إلى أن التشتت النانوي للحشوات النانوية MMT-O يعمل كحاجز يعيق انتشار الحرارة ومنتجات التحلل المتطايرة. أظهر اختبار انتقال الضوء أن دمج MMT-Brt من 1 إلى 9 pcr قلل من انتقال الضوء لهذه المركبات النانوية بسبب ضعف تشتت MMT-Brt في مصفوفة PVC. ومع ذلك، لوحظ تحسن كبير في انتقال الضوء في المركبات النانوية PVC/MMT-O، في نطاقات الأشعة فوق البنفسجية الثلاثة والمرئية والأشعة تحت الحمراء، عندما تم دمج 1 pcr فقط من MMT-O. ويعزى هذا التحسن إلى التشتت الموحد والمتجانس لـ MMT-O في مصفوفة PVC. أظهرت الدراسة المورفولوجية بواسطة AFM انخفاضًا في خشونة السطح تحت تأثير تعديل المونتموريلونيت، وخاصة عند (1 pcr) من MMT-O والتحليل بواسطة MEB أظهر وجود جسيمات ذات حجم كبير وكريات مكونة من جزئيات MMT-Brt على سطح المواد، مما يشير إلى وجود سطح غير قابل للامتزاج بين MMT-Brt والمصفوفة. من ناحية أخرى، فإن المركبات النانوية التي تحتوي على المونتموريلونيت المعدل تقدم سطحًا متجانسًا ومنتظمًا، مما يشير إلى تكامل أفضل بين المونتموريلونيت المعدل ومصفوفة PVC.

الكلمات المفتاحية: PVC، المونتموريلونيت غير المعدل، المونتموريلونيت المعدل، المركبات النانوية، الخواص الفيزيائية.