

N° d'ordre : 04 / 2010-M / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
"HOUARI BOUMEDIENE"
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Macromoléculaire**

Par : M^{lle} **KADI Souad**

Sujet :

**Elaboration et caractérisation de *nanoblends* à base de
polyoléfines**

Soutenu publiquement le 28/10/2010, devant le jury composé de:

Mr CHATER Mohamed	Professeur à L'USTHB	Président
Mr DJADOUN Saïd	Professeur à L'USTHB	Directeur de mémoire
Mr BENABOURA Ahmed	Professeur à L'USTHB	Examineur
Mme HADJ-HAMOU A.S	Maître de Conférences. A à L'USTHB	Examinatrice

LABORATOIRE DES MATERIAUX POLYMERES
FACULTE DE CHIMIE -USTHB-

Mémoire de Magister

Présenté par :

M^{elle} KADI Souad

Sujet :

**Elaboration et caractérisation de *nanoblends* à base de
polyoléfines**

Directeur de Mémoire : Mr Saïd DJADOUN
Professeur à L'USTHB

Remerciements

Je tiens tout d'abord remercier en premier lieu, le Bon Dieu, le Tout Puissant, de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour atteindre ce but.

*La réalisation de ce travail a été effectuée au Laboratoire des Matériaux Polymères, de la faculté de chimie (USTHB), sous la direction de Monsieur le Professeur **Saïd Djadoun**. Je tiens à lui adresser tout particulièrement mes vifs remerciements et ma reconnaissance de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, de l'encadrement et surtout pour ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Je lui suis reconnaissante de la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce travail et de la disponibilité dont il a pu faire preuve malgré son état de santé critique. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Mohamed Chater** Professeur à l'USTHB qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Ahmed Benaboura** Professeur à la faculté de chimie (USTHB) et Madame **Assia Sihem Hadj Hamou** Maître de Conférences à la faculté de chimie (USTHB), pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en prenant part à ce jury. Leurs critiques et suggestions seront certainement constructives.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Omar Arous** Docteur au CRAPC de nous avoir effectué les analyses par FTIR.*

*Un grand merci à Monsieur **Kamel Ouaad** pour les analyses qu'il nous a fait pendant son stage à Nice, je tiens à lui témoigner toute ma gratitude.*

*Je remercie Monsieur **Amar Dajdoun** Maître de Conférences à la faculté des Sciences de la terre (USTHB), pour son aide concernant la réalisation des analyses par DRX.*

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers mes amis et collègues du Laboratoire des Matériaux Polymères qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents **Ali** et **Fatima**, qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont tout donné pour aller toujours de l'avant dans mes études.*

Je les remercie pour leur compréhension, leur confiance et surtout pour tout le soutien qu'ils m'ont toujours témoigné pendant mes études. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

*Ma très chère sœur **Zoulikha***

*Mes très chers frères : **Rachid** et **Mouloud***

*Ma grand-mère **Taous** que j'aime énormément*

*Mon adorable cousine **Lila***

*Mon amie **Yasmina** qui m'est très chère. Je n'oublierai jamais les bons moments passés en ta compagnie. Nos discussions, ton soutien dans les moments les plus difficiles et tes précieux et judicieux conseils m'ont permis non seulement d'aller au bout de ces études mais en plus de rendre le parcours agréable.*

Je te suis reconnaissante pour toute l'aide et l'amitié dont tu as fait preuve pendant ces années. Les moments passés en ta compagnie à la cité d'El Alia et à l'USTHB resteront parmi les meilleurs souvenirs de ma vie. On va se séparer maintenant mais j'espère que, toi comme moi, on gardera cette amitié.

*Mes très chers **amis***

Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Sommaire

Titre	Page
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques.....	2
 Chapitre I Partie Théorique	
Introduction.....	5
I-1- Généralités sur les argiles (silicates lamellaires).....	5
I-1-1-Charges minérales de type phyllosilicates.....	6
I-1-2- Exemple de phyllosilicates.....	6
I-1-2-1- La Montmorillonite (MMT).....	6
I-1-2-1-1- Origine.....	6
I-1-2-1-2- Structure cristalline de la montmorillonite.....	7
I-1-2-1-3- Microstructure de la montmorillonite.....	8
I-1-2-1-4- Méthodes de modification de la montmorillonite.....	8
I-2- Nanomatériaux polymère/argile.....	9
I-2-1- Voies d'élaboration des nanomatériaux polymère/argile.....	9
I-2-2- Morphologie des nanomatériaux polymère/argile.....	12
I-2-3- Propriétés les plus recherchées dans les nanomatériaux polymère/argile.....	13
I-2-3-1- Propriétés thermiques.....	13
I-2-3-1-1- La stabilité thermique.....	13
I-2-3-1-2- La tenue au feu.....	14
I-2-3-2- Propriétés barrières.....	14
I-2-3-3- Comportement mécanique.....	15
I-2-4- Quelques domaines d'application des nanomatériaux polymère/argile.....	15
Références bibliographiques.....	16

Chapitre II	
Partie Expérimentale	
II-1- Synthèse des copolymères et des nanomatériaux.....	18
II-1-1- Réactifs et solvants.....	18
II-1-2- Argile.....	18
II-1-2-1- Origine.....	18
II-1-2-2- Composition chimique.....	18
II-1-2-3- Préparation de l'argile organiquement modifiée (OBT).....	19
II-1-3- Synthèses des copolymères.....	20
II-1-4- Synthèses des matériaux (EMAN-x/OBT-y).....	21
II-2- Caractérisation des différents matériaux synthétisés.....	23
II-2-1- Par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	23
II-2-1-1- Caractérisation des deux bentonites (BT) et (OBT) par (FTIR).....	23
II-2-2- Par diffraction des rayons X (DRX).....	24
II-2-2-1- Caractérisation des deux bentonites brute et modifiée par (DRX).....	25
II-2-3- Par analyse différentielle calorimétrique à balayage (DSC).....	26
II-2-4- Etude par analyse thermogravimétrique (ATG).....	26
II-2-4-1- Caractérisation de la bentonite organophile par (ATG).....	27
II-2-5- Par viscosimétrie.....	29
II-2-6- Par microscopie électronique à transmission (TEM).....	30
II-2-7- Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H).....	30
Références bibliographiques.....	31
Chapitre III	
Résultats et Discussion	
III-1- Caractérisation des copolymères poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile).....	32
III-1-1- Par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	32
III-1-2- Par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H)...	34
III-1-2-1- Caractérisation qualitative.....	34

III-1-2-2- Caractérisation quantitative.....	37
III-1-2-2-1- Calcul théorique de la composition des copolymères.....	37
III-1-2-2-2- Calcul expérimental de la composition des copolymères.....	38
III-1-3- Par viscosimétrie.....	39
III-1-3-1- Détermination de la viscosité intrinsèque des copolymères (EMAN-x) dans le THF.....	39
III-1-3-2- Détermination de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique (Mv) du copolymère (EMAN1) dans la Butanone.....	42
III-1-4- Etude de la stabilité thermique des copolymères (EMAN-x) par analyse thermogravimétrie (ATG).....	44
III-1-5- Par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	46
Références bibliographiques.....	47
III-2- Caractérisation des matériaux (EMAN-x/OBT-y).....	48
III-2-1- Par (FTIR).....	48
III-2-2- Par Diffraction des Rayons X (DRX).....	51
III-2-2-1- Le copolymère (EMAN1) et le matériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.....	51
III-2-2-2- Le copolymère (EMAN2) et le matériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.....	52
III-2-2-3- Le copolymère (EMAN2) et les matériaux (sEMAN2/OBT4%), (sEMAN2/OBT2%) préparés par mélange en solution.....	53
III-2-2-4- Le copolymère (EMAN3) et le matériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.....	54
III-2-2-5- Le copolymère (EMAN3) et les matériaux (sEMAN3/OBT2%), (sEMAN3/OBT4%) préparés par mélange en solution.....	55
III-2-3- Morphologie des matériaux (EMAN2/OBT4%) préparés par deux méthodes différentes.....	57
III-2-3-1- Le matériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.....	57
III-2-3 2 - Le matériau (sEMAN2/OBT4%) préparé en solution.....	61
III-2-4- Etude du comportement thermique des nanomatériaux (EMAN-x/OBT-y) par analyse thermogravimétrique (ATG).....	65

III-2-4-1- Comportement thermique des nanomatériaux préparés par mélange en solution.....	65
III-2-4-2- Comportement thermique des nanomatériaux préparés par polymérisation in situ.....	70
III-2-5 - Caractérisation des nanomatériaux (EMAN-x/OBT-y) par (DSC).....	74
Références bibliographiques	78
Conclusion Générale	79

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Caractéristiques physico-chimiques des deux bentonites de Maghnia et de Mostaganem.....	6
2	La composition chimique de la bentonite brute (BT).....	19
3	Les conditions de la copolymérisation.....	21
4	Les conditions de synthèse des matériaux par polymérisation in situ.....	22
5	Les conditions de préparation des différents matériaux en solution.....	23
6	Les angles de diffraction et les distances interlamellaires calculés pour les deux bentonites (BT) et (OBT).....	26
7	Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la bentonite organophile (OBT).....	29
8	Les déplacements chimiques (δ) des différents groupements présents dans le copolymère poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile).....	34
9	Les fractions molaires dans le copolymère calculées théoriquement.....	38
10	Les valeurs des fractions molaires initiales et des fractions molaires dans le copolymère.....	39
11	Les viscosités intrinsèques caractéristiques des différents copolymères (EMAN-x).....	41
12	La viscosité intrinsèque et la masse moléculaire moyenne viscosimétrique du copolymère (EMAN1) dans la butanone.....	43
13	Les angles de diffraction et les distances interfoliaires calculés pour les différents matériaux à 2 et 4% en masse d'OBT.....	56
14	Les températures de dégradation caractéristiques pour 10%, 20%, 50% et 80% de perte en masse des matériaux.....	73
15	Les températures de transition vitreuses des copolymères et des nanomatériaux correspondants.....	77

Liste des figures

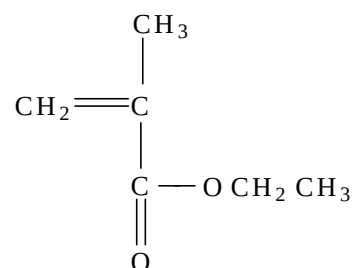
Figure	Titre	Page
1	La structure cristalline de la montmorillonite.....	7
2	Structure multi échelles de la montmorillonite.....	8
3	Elaboration des nanomatériaux par polymérisation in situ.....	10
4	Elaboration des nanomatériaux par mélange en solution.....	11
5	Elaboration des nanomatériaux par mélange à l'état fondu.....	11
6	Représentation des différentes structures d'un nanomatériau à matrice polymère.....	13
7	Chemin de diffusion des produits volatils de décomposition dans (a) le nanomatériau PS/argile et (b) le polystyrène PS.....	14
8	Spectres (FTIR) de la bentonite brute (BT) et de la bentonite organophile (OBT).....	24
9	Spectres (DRX) des deux bentonites brute (BT) et organophile (OBT).....	25
10	Le thermogramme (TG) de la bentonite organiquement modifiée (OBT).....	27
11	Le thermogramme d(TG)/dT de la bentonite organiquement modifiée (OBT).	28
12	Spectres (FTIR) des copolymères (EMAN-x).....	33
13	Spectre (RMN ¹ H) du copolymère (EMAN3).....	35
14	Spectre (RMN ¹ H) du copolymère (EMAN2).....	36
15	La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des copolymères (a) (EMAN1), (b) (EMAN2) et (c) (EMAN3) dans le THF.....	41
16	La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les copolymères : (a) (EMAN1) et (b) (EMAN2) dans la butanone.....	40
17	Les mécanismes de dégradation thermique du poly (méthacrylate de méthyle)	44
18	Les thermogrammes (TG) des trois copolymères (EMAN-x).....	45
19	Les thermogrammes d(TG)/dT des trois copolymères (EMAN-x).....	45
20	Les thermogrammes (DSC) des copolymères (EMAN-x).....	46
21	Spectres (FTIR) du copolymère (EMAN1) et du matériau (sEMAN1/OBT4%).....	48
22	Spectres (FTIR) du copolymère (EMAN2) et des matériaux (sEMAN2/OBT2%), (sEMAN2/OBT4%) et (iEMAN2/OBT4%).....	49

23	Spectres (FTIR) du copolymère (EMAN3) et des matériaux (sEMAN3/OBT2%), (iEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%).....	50
24	Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN1) et du matériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.....	51
25	Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN2) et du matériau (iEMAN20/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.....	52
26	Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN2) et des matériaux (sEMAN2/OBT2%), (sEMAN2/OBT4%) préparés par mélange en solution.....	53
27	Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN3) et du matériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.....	54
28	Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN3) et des matériaux (sEMAN3/OBT2%), (sEMAN3/OBT4%) préparés par mélange en solution.....	55
29	Clichés (TEM) du matériau (iEMAN2/OBT4%) à l'échelle du micron.....	58
30	Clichés (TEM) du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.....	60
31	Clichés (TEM) à l'échelle du micron du matériau (sEMAN2/OBT4%) élaboré par mélange en solution.....	62
32	Clichés (TEM) du matériau (sEMAN2/OBT4%) préparé en solution.....	64
33	Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.....	66
34	Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.....	66
35	Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN2) et des nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%) et (sEMAN2/OBT4%) préparés en solution.....	67
36	Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN2) et des nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%) et (sEMAN2/OBT4%) préparés en solution.....	68
37	Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN3) et des nanomatériaux (sEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%) préparés en solution.....	69
38	Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN3) et des nanomatériaux (sEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%) préparés en solution.....	69

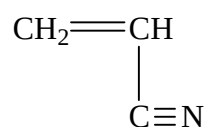
39	Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN2) et du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.....	70
40	Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN2) et du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.....	71
41	Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN3) et du nanomatériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.....	71
42	Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN3) et du nanomatériau (iEMAN3/OBT2%) préparés par polymérisation in situ.....	72
43	Thermogrammes (DSC) du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%).....	74
44	Thermogrammes (DSC) du copolymère (EMAN2) et des nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%), (sEMAN2/OBT4%) et (iEMAN2/OBT4%).....	75
45	Thermogrammes (DSC) du copolymère (EMAN3) et des nanomatériaux (sEMAN3/OBT2%), (iEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%).....	76

Liste des abréviations

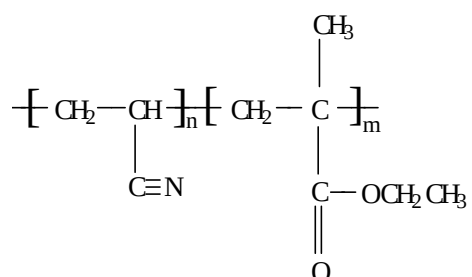
EM : méthacrylate d'éthyle



AN: acrylonitrile



(EMAN-x) : poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile). (x) représente le numéro de l'échantillon.



OBT: bentonite organophile.

BT: bentonite brute.

(sEMAN-x/OBT-y) : les matériaux préparés par mélange en solution. (y) représente le pourcentage de bentonite.

(iEMAN-x/OBT-y) : les matériaux préparés par polymérisation in situ.

Introduction

Introduction

La nanotechnologie constitue un domaine de recherche important et un tournant majeur dans le développement industriel du 21^{ème} siècle par la mise au point des nanomatériaux polymère/nanocharge [1,2].

L'argile est la nanocharge la plus utilisée dans l'élaboration des nanomatériaux à base de polymères. Ces nanomatériaux reposent sur la dispersion des nanoparticules d'argile au sein d'une matrice polymère [3-7].

Deux résultats principaux ont stimulé la renaissance de l'intérêt des nanomatériaux polymère/argile. D'abord, le rapport du groupe de recherche de Toyota sur le nanomatériau nylon-6/montmorillonite, dans lequel un très faible taux de silicates lamellaires a conduit à des améliorations prononcées des propriétés thermiques et mécaniques. Ensuite, Giannelis et ses collaborateurs avaient observé qu'il était possible de mélanger à l'état fondu des polymères avec des silicates lamellaires, sans utilisation de solvants organiques [6, 8].

Comparés aux polymères et aux composites conventionnels, ces matériaux présentent des propriétés nettement améliorées à des concentrations en nanocharge très faibles (de 1 à 5% en masse) [9-14]. Cette amélioration des propriétés concerne aussi bien les propriétés thermiques (la stabilité thermique et la tenue au feu), de barrières aux gaz, que les propriétés mécaniques (module de Young, contrainte à l'écoulement) [15-19]. Ces améliorations laissent entrevoir de nombreuses applications dans des domaines comme l'automobile, le biomédical et les emballages etc.... [2, 8, 20, 21].

Lors de l'élaboration de ces matériaux, on peut obtenir trois types de systèmes différents : un composite classique, un système intercalé et un système exfolié [17-19, 22]. L'incorporation de la nanocharge au sein de la matrice polymère peut être effectuée par des voies différentes : polymérisation in situ, mélange en solution ou à l'état fondu [20-26].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux thermoplastique/nanocharge et plus précisément à l'incorporation de la bentonite de Maghnia (2 et 4% en masse), organiquement modifiée avec le chlorure d'hexadecyl triméthyle ammonium, dans une matrice poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile), avec comme objectif l'étude de la morphologie et du comportement thermique de ces matériaux.

Ainsi, nous avons dans une première étape, synthétisé des copolymères (EMAN-x) de différentes compositions en comonomère acrylonitrile et avons élaboré des matériaux par la méthode de mélange en solution, à base de ces copolymères et de la bentonite organophile. Nous avons, dans une deuxième étape, synthétisé des matériaux par polymérisation radicalaire in situ, utilisant l'AIBN comme amorceur et le THF comme solvant en présence de la bentonite organophile.

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les deux bentonites (brute et organophile), les copolymères et les différents matériaux élaborés, notamment la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (TEM), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et la viscosimétrie.

Le présent manuscrit est subdivisé essentiellement en trois chapitres :

Chapitre I décrit des généralités sur les argiles et les nanomatériaux polymère/argile ainsi que des rappels bibliographiques.

Chapitre II comporte la partie expérimentale dans laquelle sont donnés les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisations des deux bentonites brute et organophile, des copolymères poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) (EMAN-x) et des matériaux poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile)/bentonite organophile élaborés par deux méthodes différentes.

Chapitre III est consacré à la discussion des différents résultats relatifs à la caractérisation des copolymères et des matériaux élaborés.

Enfin, une conclusion générale clôturera ce travail.

Références bibliographiques

1. D.R. Paul, L.M. Robeso, *Polymer* 49 (2008) 3187–3204.
2. S. N. Bhattacharya, R. K. Gupta, M. R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Editeur : Hanser Verlag (2008) 383.
3. A.D. Pomogailo, *Polym. Sci. Ser. C* 48 (2006) 85–111.
4. A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson, *Polymer* 48 (2007) 1490-1499.
5. G. Choudalakis, A. D. Gotsis, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 967-984.
6. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuranchi, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1179-1184.
7. P. Meneghetti, S. Qutubuddin, *Thermochim. Acta* 442 (2006) 74-77.
8. R. A. Vaia, H. Ishili, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1694-1696.
9. A. Ophir, L. Zonder, P. F. Rios, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1168-1176.
10. B. N. Jang, C. A. Wilkie, *Polymer* 46 (2005) 9702-9713.
11. M. Xu, Y. S. Choi, K. H. Wang, J. H. Kim, I. J. Chung, *Macromol. Res.* 11 (2003) 410-417.
12. M.W. Spencer, L. Cui, Y. Yoo, D.R. Paul, *Polymer* (2010), doi: 10.1016/j.Polymer.2009.12.047.
13. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* 8 (1996) 29-35.
14. N. G. Vidal, S. M. Guerra, A. M. de Ilarduya, S. Benali, S. Peeterbroeck, P. Dubois, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 156–164.
15. R. Pfaendner, *Polym. Degrad. Stabil.* 95 (2010) 369-373.
16. P. Etelaaho, K. Nevalainen, R. Suihkonen, J. Vuorinen, K. Hanhi, P. Jarvela, *Polym. Eng. Sci.* 49(2009) 1438-1446.
17. I. V. Khudyakov, R. D. Zopf, N. J. Turro, *Designed Monomers and Polymers* 12(2009) 279-290.
18. L. Cauvin, N. Bhatnagar, M. Brieu, D. Kondo, C. R. *Mecanique* 335 (2007) 702-707.
19. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.* 28 (2000) 1-63.
20. M. Okamoto, *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications* 1 (2005) 1–45.
21. Z. Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, *Polymer* 43 (2002) 4251-4260.
22. S. Tzavalas, V. G. Gregoriou, *Vib. Spectrosc.* 51 (2009) 39–43.

23. C. Y. Lew, W. R. Murphy, G. M. McNally, Polym. Eng. Sci. 44 (2004) 1019-1026.
24. J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J. E. T. Brown, S. Lomakin, 43rd International SAMPE Symposium (1998) 1053-1066.
25. H. Akat, M. A. Tasdelen, F. D. Prez, Y. Yagci, Eur. Polym. J. 44 (2008) 1949-1954.
26. X. Yuan, X. Li, E. Zhu, J. Hu, S. Cao, W. Sheng, Carbohydrate Polymers 79 (2010) 373-379.

Rappels
bibliographiques

Rappels bibliographiques

Introduction :

Dans cette partie seront présentées tout d'abord des généralités sur les argiles et plus précisément sur la Montmorillonite qui présente aujourd'hui un intérêt particulier.

Nous exposerons ensuite, les trois voies d'élaboration des nanomatériaux polymère/argile ainsi qu'une brève synthèse bibliographique. Nous donnerons les propriétés recherchées par l'incorporation des silicates lamellaires dans les matrices polymères et quelques domaines d'applications des nanomatériaux polymère/argile.

I-1- Généralités sur les argiles (silicates lamellaires) :

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles peuvent être classées en trois groupes : type 1 :1, 2 :1 et 2 :1 :1 [1].

Le type (1 :1) : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium.

Le type (2 :1) : les feuillets des minéraux de type 2 :1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium.

Le type (2 :1 :1) : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets 2 :1 et de couches octaédriques interfoliaires.

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 qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [2]. Les phyllosilicates (ou silicates lamellaires) [3, 4] sont parmi les nanoparticules inorganiques les plus utilisés.

I-1-1- Charges minérales de type phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicatés, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre [3, 5].

I-1-2- Exemple de phyllosilicates :

I-1-2-1- La Montmorillonite (MMT) :

I-1-2-1-1- Origine :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de « bentonite », relatif au gisement situé près de Fort Benton (USA). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [6, 7].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent dans le Nord-Ouest Algérien ; ces bentonites sont riches en montmorillonite. La première bentonite provient des gisements de Hammam Bouhrara (Maghnia), c'est une bentonite sodique, de couleur blanche. La seconde bentonite provient des gisements de M'Zila (Mostaganem). C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, légèrement bleuâtre à l'état sec et verdâtre à l'état humide. Le tableau 1 présente quelques caractéristiques de ces bentonites [7, 8].

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux bentonites de Maghnia et de Mostaganem [8].

Bentonites	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cation échangeable (méq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ⁺	Na ⁺	K ⁺
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	86,2	9,5
Mostaganem	65	9,1	46,7	8,1	37	6

I-1-2-1-2- Structure cristalline de la montmorillonite :

La montmorillonite est le silicate lamellaire le plus utilisé dans l'élaboration des nanomatériaux polymère/silicate lamellaire [9, 10].

La montmorillonite appartient à la famille des phyllosilicates de type 2:1. La désignation 2:1 vient du fait que les constituants de base sont des feuillets composés d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie comprise entre deux couches tétraédriques de silice, de telle sorte que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (fig. 1) [11].

La formule chimique d'une demi-maille pour l'argile de type smectite est :

$[M_x (Al_{4-x} Mg_x) Si_8O_{20} (OH)_4]$ [12].

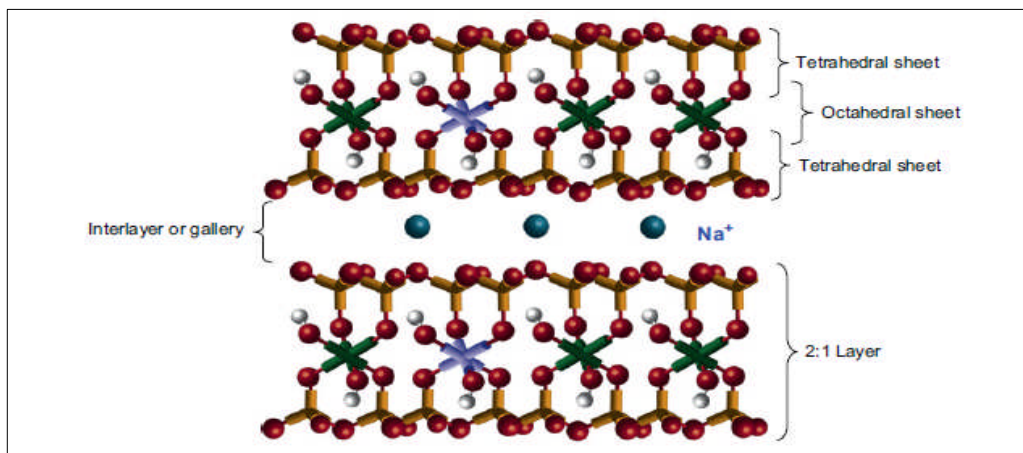


Figure 1: La structure cristalline de la montmorillonite [13].

I-1-2-1-3- Microstructure de la montmorillonite :

La montmorillonite se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules primaires dont la taille est de 8 à 10 nm.

Ces particules primaires sont elles-mêmes constituées par un empilement régulier de 5 à 10 feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire.

Le feuillet est assimilable à une plaque d'une épaisseur de 1 nm avec des dimensions latérales de plusieurs centaines de nanomètres [14].

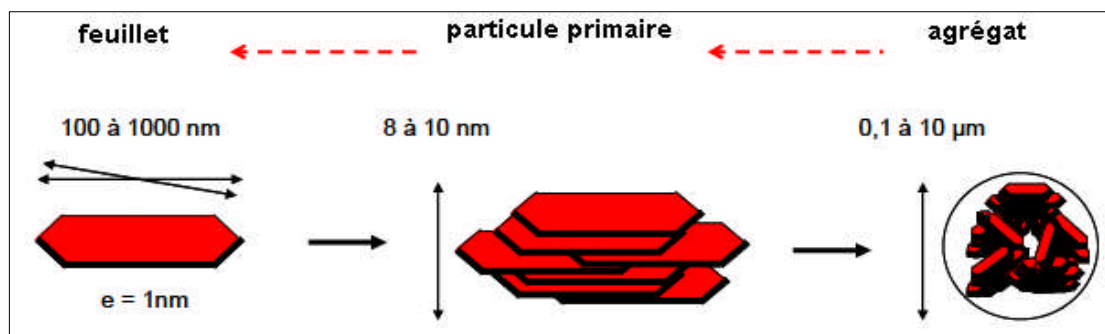


Figure 2 : Structure multi échelles de la montmorillonite [14].

I-1-2-1-4- Méthodes de modification de la montmorillonite :

A l'état naturel, la présence de cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc difficile ; il convient alors de modifier cette propriété si nous voulons disperser la montmorillonite dans une matrice polymère [15-17].

Différentes méthodes sont utilisées pour la modification organophile de la montmorillonite. Parmi ces méthodes, l'échange cationique est la méthode la plus utilisée [18, 19].

Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de l'argile par des cations porteurs de chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkyle ammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants, conférant une meilleure stabilité thermique [20, 21].

La modification organique de la montmorillonite est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkyle ammonium au sein des galeries. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkyle ammonium à la surface des feuillets confère à cette argile un caractère organophile [22].

La première conséquence de l'échange des cations compensateurs par des chaînes alkyles est l'augmentation de la distance interfoliaire [23, 24].

I-2- Nanomatériaux polymère/argile :

En général, les nanomatériaux polymère/argile sont réalisés par la dispersion de faibles quantités de nanoparticules d'argile dans une matrice polymère [5, 25].

I-2-1- Voies d'élaboration des nanomatériaux polymère/argile :

Quelle que soit la méthode utilisée, l'élaboration des systèmes nanomatériaux polymère/argile se fait, en général, en deux étapes distinctes :

La première étape doit rendre compatible le polymère avec les lamelles minérales pour favoriser l'interaction polymère/nanocharge. Elle consiste en l'échange cationique des cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes alkyles.

La seconde étape doit conduire à la dispersion des feuillets au sein de la matrice polymère. Il existe différentes méthodes pour la réaliser. Parmi celles-ci, on peut citer trois voies principales que l'on rencontre le plus souvent : la polymérisation in situ, le mélange en solution et l'intercalation à l'état fondu.

- la polymérisation in situ : où la séparation des feuillets se passe durant la polymérisation des monomères dans l'espace entre les feuillets, conduisant à la séparation de ces derniers [12, 26].

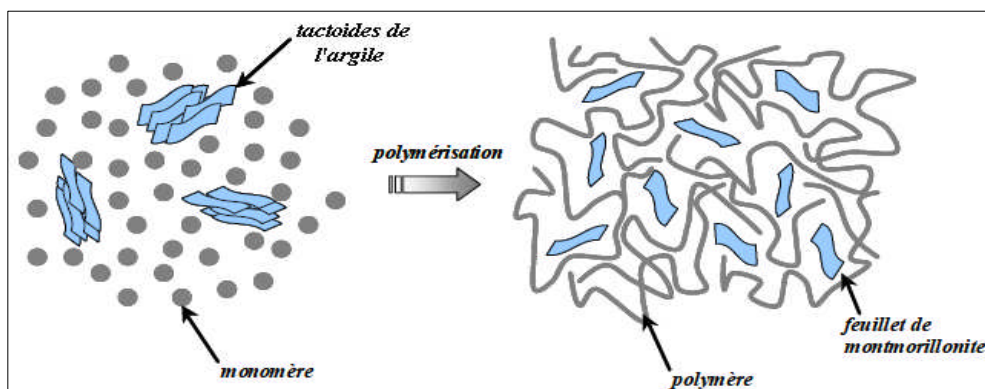


Figure 3 : Elaboration des nanomatériaux par polymérisation in situ [27].

Le processus de polymérisation in situ a été la première méthode utilisée pour l'élaboration des nanomatériaux polymère/argile [1]. En 1993, Usuki et al ont préparé, pour la première fois, un hybride exfolié à base du nylon-6/argile organophile par polymérisation in situ du l'ε –caprolactame [28].

En 2005, H. W. Wang et al., ont synthétisé des nanomatériaux poly (styrène-co-acrylonitrile)/montmorillonite organophile (OMMT) via la polymérisation in situ. Comparés aux copolymères purs, les nanomatériaux ainsi élaborés ont des propriétés meilleures, des Tg et des températures de dégradation thermique élevées et une augmentation de la constante diélectrique [29].

Par la suite, T. Yu et al., ont élaboré des nanomatériaux polyacrylonitrile/Na-montmorillonite /silice (SiO₂) par polymérisation in situ. Les résultats des analyses par DRX et TEM ont montré qu'une structure exfoliée est obtenue. Ces nanomatériaux ont une stabilité thermique et des propriétés mécaniques meilleures [30].

Un an après, M. S. Kim et al., ont étudié les propriétés des nanomatériaux poly (méthacrylate d'éthyle)/Na-MMT synthétisés par polymérisation in situ. Ils ont obtenu des nanomatériaux avec des propriétés améliorées [31].

- le mélange en solution : l'utilisation de solvant dans lequel l'argile est dispersée avant l'introduction dans une solution de polymère. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation [16, 26].

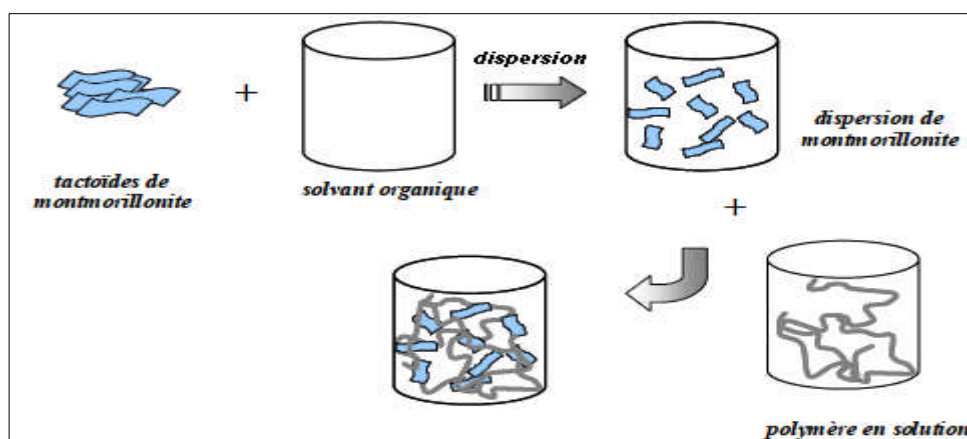


Figure 4 : Elaboration des nanomatériaux par mélange en solution [32].

En 2003, Y. Li et al., ont mené une étude comparative entre deux nanomatériaux, l'un à base du polystyrène et l'autre à base du poly (méthacrylate d'éthyle) . Ils ont trouvé que lors du mélange en solution il y a une compétition entre les interactions polymère-surfactant, surfactant-solvant et polymère-solvant. Ces interactions jouent un rôle important sur l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile [33].

- l'intercalation à l'état fondu : lorsque l'argile est mélangée directement dans un polymère fondu à l'aide d'un outil de mélange [5].

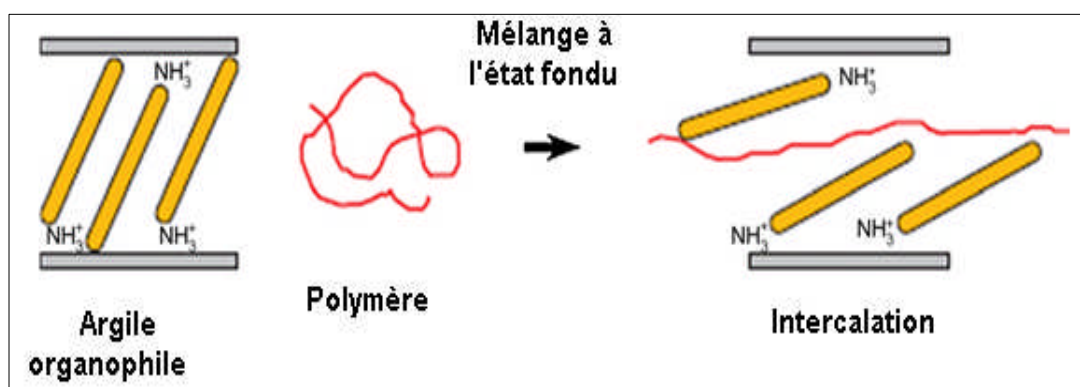


Figure 5 : Elaboration des nanomatériaux par mélange à l'état fondu [5].

M. B. Ko et al., ont étudié l'effet de l'agent intercalant sur la dispersion des feuillets silicates dans les nanomatériaux poly (styrène-co-acrylonitrile)/argile. Ils ont conclu que lorsque la fraction du surfactant dans l'argile organophile est élevée, le copolymère (SAN) est

difficile à intercaler dans l'espace interfoliaire. Les nanomatériaux obtenus montrent une faible dispersion des feuillets [34].

La même année, M. B. Ko et al., ont réalisé des nanomatériaux poly (styrène-co-acrylonitrile)/argile avec deux argiles différentes. Ils ont étudié l'effet du taux d'acrylonitrile sur les propriétés des nanomatériaux. Ils ont observé que le comonomère acrylonitrile accélère l'intercalation du copolymère entre les feuillets de l'argile organophile [35].

En 2001, S. S. Lee et al., ont préparé par mélange à l'état fondu des matériaux à base d'une argile organophile et de copolymères poly (styrène-co-acrylonitrile) à différents taux en acrylonitrile. Ils ont étudié l'effet des interactions spécifiques entre le silicate lamellaire et le copolymère [36].

B. N. Jang et al., ont examiné l'effet de l'argile sur le comportement thermique du copolymère PSAN. La dégradation thermique des nanomatériaux poly (styrène-co-acrylonitrile)/argile a été étudiée par les techniques ATG/FTIR et GC/MS [37].

Deux ans après, Y. Cai et al., ont élaboré et caractérisé des nanomatériaux poly (styrène-co-acrylonitrile)/argile. Ils ont trouvé que le copolymère (SAN) forme un composite classique avec l'argile pure et un nanomatériau avec l'argile organophile. Les analyses par ATG ont montré que les nanomatériaux ont une meilleure stabilité thermique. Une augmentation des températures de transition vitreuses et du module de Young ont été observés [38].

I-2-2- Morphologie des nanomatériaux polymère/argile :

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 structures différentes : composites classiques, systèmes intercalés et systèmes exfoliés.

- **Composites classiques :** dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries de l'argile, le matériau présente deux phases distinctes, une phase organique, le polymère et une phase inorganique, la nanocharge [22].
- **Système intercalé :** dans ce système, les chaînes de polymères sont insérées dans l'espace interlamellaire. Cela conduit à une augmentation de la distance interfoliaire.

- **Système exfolié** : où l'insertion des chaînes polymériques conduit à la destruction de la structure cristalline de l'argile. Les feuillets se retrouvent alors individuellement dispersés dans la matrice polymère [26, 39].

Les morphologies citées ci-dessus constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanomatériaux est beaucoup plus complexe. Très souvent, les nanomatériaux résultent de la combinaison de structures intercalées et exfoliées [26].

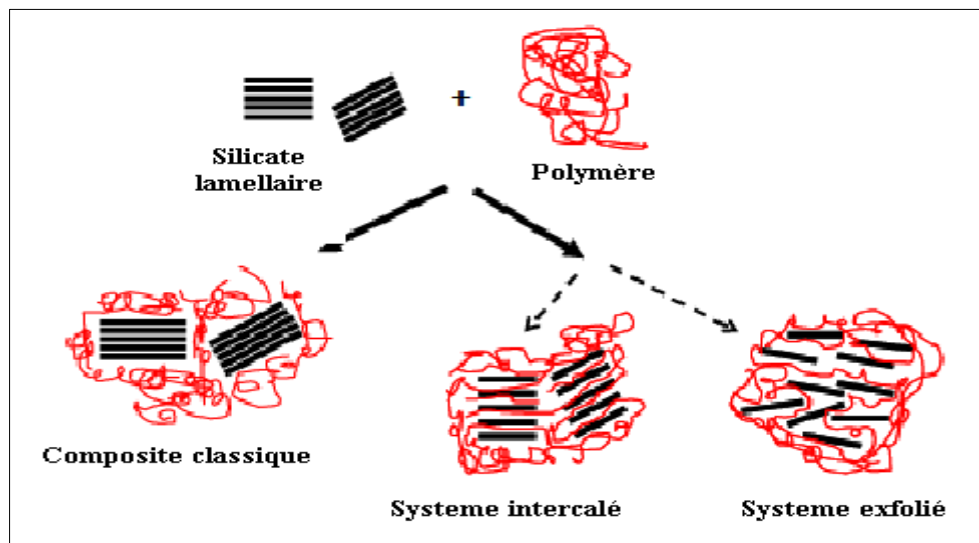


Figure 6 : Représentation des différentes structures d'un nanomatériau à matrice polymère [27].

I-2-3- Propriétés les plus recherchées dans les nanomatériaux polymère/argile :

I-2-3-1- Propriétés thermiques :

L'amélioration du comportement thermique est l'une des propriétés les plus recherchées lors de l'élaboration de nanomatériaux à charge lamellaire. Ces propriétés sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

I-2-3-1-1- La stabilité thermique :

La stabilité thermique d'un matériau, est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG), où la perte de masse de l'échantillon, due à la volatilisation des produits de dégradation, est suivie en fonction de la température.

Plusieurs auteurs ont rapporté que la stabilité thermique dans les nanomatériaux polymère/argile est due au fait que les feuillets de la nanocharge retardent la diffusion de volatiles et aident à la formation d'une couche carbonisée [22].

I-2-3-1-2- La tenue au feu :

Il y a une demande constante dans l'industrie des polymères pour des retardateurs de flamme efficaces.

Wang et al., ont confirmé que l'aluminosilicate s'accumule sur la surface du polystyrène et ceci peut donner lieu à un effet barrière pour protéger le polymère contre la flamme. Les gaz de décomposition peuvent directement passer de A à B dans la matrice polystyrène PS mais dans le nanomatériau, l'argile joue un rôle de barrière dans la matrice PS et ralentit ainsi la décomposition du matériau par augmentation de la tortuosité du chemin [14].

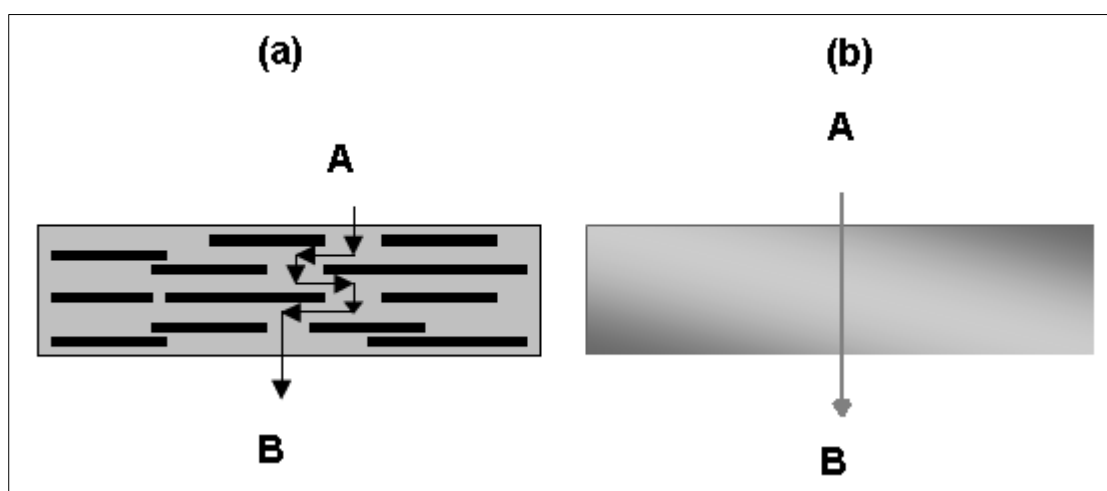


Figure 7 : Chemin de diffusion des produits volatils de décomposition dans (a) le nanomatériau PS/argile et (b) le polystyrène PS.

I-2-3-2- Propriétés barrières :

La capacité des nanomatériaux polymère/argile à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz (oxygène, hydrogène, dioxyde de carbone) a été mise en évidence.

Le facteur de forme (Longueur/épaisseur) élevé de la montmorillonite finement dispersée dans la matrice polymère réduit considérablement la perméabilité des polymères aux gaz et aux liquides [22].

I-2-3-3- Comportement mécanique :

De nombreuses études sur le comportement mécanique de nanomatériaux polymère/argile ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans la matrice polymère.

Le module de Young, qui caractérise la rigidité des matériaux augmente lorsque le nanomatériau présente une morphologie exfoliée [22].

I-2-4- Quelques domaines d'application des nanomatériaux polymère/argile :

Les propriétés optimales de certains nanomatériaux laissent déjà entrevoir plusieurs applications industrielles :

- Automobiles (pare-choc, baguettes de protection latérales) ;
- Aérospatiale (panneaux ignifuges et composants haute performances) ;
- Electricité et électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés) ;
- Sport et loisirs (balles de tennis Wilson à double noyau) ;
- Construction (section d'édifices et panneaux structuraux) ;
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules) [13].

Références bibliographiques :

1. M. H. Avila, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007).
2. F. Z. Azzouz, Mémoire de magister, Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen (2006).
3. M. Alexandre, P. Dubois, Mater. Sci. Eng. 28 (2000) 1-63.
4. M. Okamoto, Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications 1 (2005) 1–45.
5. S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 1119–1198.
6. J. H. Thomassin, G. Didier, D. Proust, A. Pantet, C. Fontaine, N. Danger, C. Laforest, XXVI^e Rencontres Universitaires de Génie Civil, Nancy (2008).
7. A. Bouras, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
8. L. Youcef, S. Achour, Larhyss J. 04 (2005) 129-140.
9. A. Botana, M. Mollo, P. Eisenberg, R. M. T. Sanchez, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 263-270.
10. L. Madaleno, J. S. Thomsen, J. C. Pinto, Compos. Sci. Technol. xxx (2010) xxx-xxx.
11. G. Choudalakis, A. D. Gotsis, Eur. Polym. J. 45 (2009) 967-984.
12. D. Chu, Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University (2006).
13. D. R. Paul, L. M. Robes, Polymer 49 (2008) 3187–3204.
14. N. T. T. Van, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007).
15. K. S. Sivudu, S. Thomas, D. Shailaja, Appl. Clay Sci. 37 (2007) 185-192.
16. A. P. Kumar, D. Depan, N. S. Tomer, R. P. Singh, Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 479-515.
17. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. L. Cuesta, P. Dubois, Mater. Sci. Eng. 63 (2009) 100-125.
18. R. Pfaendner, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010) 369-373.
19. L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Diaz, Appl. Clay Sci. 42 (2008) 8–24.
20. M. V. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov, P. Pissis, A. Spanoudaki, I. V. Sukha, V. I. Tomilo, Y. P. Gomza, Polymer 46 (2005) 12226-12232.
21. J. M. H. Alonso, Z. Sedlakova, E. Marand, J. Membr. Sci. 349 (2010) 251-257.

22. L. le Pluart, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
23. H. Akat, M. A. Tasdelen, F. D. Prez, Y. Yagci, Eur. Polym. J. 44 (2008) 1949-1954.
24. F. Zhao, X. Bao, A. R. McLauchlin, J. Gu, C. Wan, B. Kandasubramanian, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 249-256.
25. P. Meneghetti, S. Qutubuddin, Thermochim. Acta 442 (2006) 74-77.
26. M. W. Lertwimolnun, Thèse de Doctorat, Ecoles des Mines de Paris (2006).
27. J. Soulestin, J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, Matériaux (2002) 1-4.
28. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuranchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 8 (1993) 1174-1179.
29. H. W. Wang, K. C. Chang, H. C. Chu, Polym. Int. 54 (2005) 114-119.
30. T. Yu, J. Lin, J. Xu, T. Chen, S. Lin, X. Tian, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 3219–3225.
31. M. S. Kim, J. K. Jun, H. M. Jeong, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 1919–1926.
32. S. Hibon, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
33. Y. Li, H. Ishida, Polymer 44 (2003) 6571-6577.
34. M. B. Ko, M. Park, J. Kim, C. R. Choe, Korea Polym. J. 8 (2000) 95-101.
35. M. B. Ko, Polym. Bull. 45 (2000) 183-190.
36. S. S. Lee, C. S. Lee, M. H. Kim, S. Y. Kwak, M. Park, S. Lim, C. R. Choe, J. Kim, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 39 (2001) 2430–2435.
37. B. N. Jang, C. A. Wilkie, Polymer 46 (2005) 2933–2942.
38. Y. Cai, Y. Hu, S. Xuan, Y. Zhang, H. Deng, X. Gong, Z. Chen, W. Fan, J. Mater. Sci. 42 (2007) 5524–5533.
39. A. A. Silva, K. Dahmouche, B. G. Soares, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 414-420.

Partie expérimentale

Partie Expérimentale

II-1- Synthèse des copolymères et des nanomatériaux :

II-1-1- Réactifs et solvants :

Le méthacrylate d'éthyle (EM) et l'acrylonitrile (AN) commercialisés par Fluka ont été purifiés par distillation sous pression réduite avant leur utilisation.

L'azobisisobutyronitrile (AIBN) utilisé comme amorceur a été purifié par recristallisation dans une solution de méthanol.

Le tétrahydrofurane 99,9% (THF) (Sigma-Aldrich), le méthanol 99,5% (Fluka) et l'éthanol 96% (Fluka) ont été utilisés sans purification préalable.

Autres réactifs : Nitrate d'argent (AgNO_3), Chlorure d'hexadecyl triméthyle ammonium $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-]$.

II-1-2- Argile :

II-1-2-1- Origine :

La bentonite (BT) utilisée dans ce travail provient des gisements de Hammam Bouhrara (Maghnia). Elle a été offerte par Bentonite Company of Algeria.

II-1-2-2- Composition chimique :

La composition chimique de la bentonite brute de Maghnia a été déterminée par le laboratoire central (ENOF) utilisant la fluorescence des rayons-X, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : La composition chimique de la bentonite brute (BT).

Composition chimique	(%)
SiO ₂	55 - 65
Al ₂ O ₃	12 - 18
Fe ₂ O ₃	1 - 3
Na ₂ O	1 - 3
CaO	1 - 5
K ₂ O	0,76 – 1,75
MgO	2 - 3

II-1-2-3- Préparation de l'argile organiquement modifiée (OBT) :

La bentonite de caractère hydrophile est organiquement modifiée dans le but de la rendre compatible avec la matrice polymère. La modification de la bentonite est réalisée via la méthode d'échange cationique, utilisant le Chlorure d'hexadecyl triméthyle ammonium.

Le protocole de la modification est le suivant [1] :

➤ **Dispersion de la bentonite :**

Une quantité de 7,5g de bentonite est dispersée dans 600 ml d'eau distillée à 80 °C, le mélange est laissé sous agitation vigoureuse pendant 20 mn.

➤ **Dissolution du sel d'ammonium :**

Une quantité de 5,7g du chlorure d'hexadecyl triméthyle ammonium est dissoute dans 150 ml d'eau distillée chauffée à une température de 80°C, le mélange est laissé sous agitation pendant 20 mn.

La solution obtenue est rajoutée à la suspension (bentonite/eau) maintenue à la même température (80°C). Le tout est laissé sous agitation vigoureuse pendant 1 heure.

Le mélange obtenu est ensuite filtré et rincé avec un mélange (eau/éthanol) (50/50 % en volume) jusqu'à l'élimination totale du chlore (test négatif avec AgNO_3). La bentonite organiquement modifiée (OBT) ainsi obtenue, est maintenue dans une étuve sous vide, à une température de 60°C pendant plusieurs jours. Après séchage, la bentonite est broyée et tamisée.

II-1-3- Synthèses des copolymères :

Les copolymères poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) (EMAN-x) de différentes compositions en comonomère acrylonitrile, ont été synthétisés par voie radicalaire, utilisant l'AIBN comme initiateur et le THF comme solvant.

La synthèse des différents copolymères a été effectuée selon le protocole suivant :

Après avoir introduit des quantités appropriées de monomères, de solvant, d'amorceur dans un ballon tricol de 250 ml muni d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant, un barbotage de la solution par un courant d'azote est effectué pendant vingt minutes (20 mn) afin de chasser l'oxygène de l'air vers l'extérieur du ballon.

Le ballon contenant le mélange réactionnel est ensuite introduit dans un bain thermostaté à une température de 60°C. Dès que la solution devient visqueuse, la réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement avec l'eau du robinet. Le copolymère est précipité dans un excès de non solvant de volume 8 fois plus que celui de la solution polymérique, puis isolé par filtration. Une redissolution dans un solvant adéquat suivie d'une seconde précipitation sont effectuées afin d'assurer une bonne purification du copolymère obtenu.

Les copolymères synthétisés sont séchés dans une étuve sous vide à 60°C pendant plusieurs jours. Le tableau 3 regroupe les conditions de la copolymérisation.

Tableau 3 : Les conditions de la copolymérisation.

Copolymères	EM (g)	AN (g)	AIBN (g)	Solvant (g)	Précipitant	t (h)	T (°C)	R (%)
EMAN1	90	10	0,1	THF 50	Méthanol	4	60	19
EMAN2	80	20	0,1	THF 50	Méthanol	4	60	18
EMAN3	75	25	0,1	THF 50	Méthanol	4	60	16

II-1-4- Synthèses des matériaux (EMAN-x/OBT-y) :

Les matériaux (EMAN-x/OBT-y) ont été synthétisés par deux méthodes : la polymérisation in situ et le mélange en solution.

➤ **La polymérisation in situ :**

Les systèmes (iEMAN2/OBT4%) et (iEMAN3/OBT2%) ont été synthétisés selon le protocole suivant :

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit une faible quantité d'OBT dans 50ml de THF et on laisse le mélange sous agitation pendant 24h à température ambiante. A l'aide de l'ampoule à brome on rajoute des quantités appropriées des deux monomères et on laisse le tout sous agitation pendant 24h. Après l'addition de l'agent initiateur (AIBN), la solution est laissée sous agitation pendant 3h à la température 60°C sous barbotage d'azote.

Les matériaux ainsi synthétisés sont récupérés par précipitation dans le méthanol de volume 8 fois plus que celui de la solution polymérique. La purification des matériaux ainsi obtenus s'est effectuée de la même manière que celle des copolymères ci-dessus. Ce dernier est séché dans l'étuve sous vide à la température 60°C pendant 5 jours [2].

Le tableau 4 regroupe les conditions de synthèse des matériaux par polymérisation in situ.

Tableau 4 : Les conditions de synthèse des matériaux par polymérisation in situ.

Matériaux	EM (g)	AN (g)	OBT (g)	AIBN (g)	THF (ml)	T (°C)	t (h)	R (%)
iEMAN2/OBT4%	80	20	4	0,1	50	60	3	14,7
iEMAN3/OBT2%	75	25	2	0,1	50	60	3	15,2

➤ **Mélange en solution :**

Les matériaux (sEMAN-x/OBT-y) ont été préparés via la méthode de mélange en solution en utilisant le THF comme solvant.

Dans deux béchers, on fait dissoudre le copolymère et on disperse l'OBT dans des volumes appropriés de THF et on laisse les deux solutions sous agitation pendant 24h. Ensuite, on rajoute la suspension (OBT/THF) à la solution du copolymère et on laisse le mélange sous agitation pendant 24h. On étale la solution obtenue sous forme d'un film et après évaporation du solvant à l'air libre, le matériau obtenu est séché dans l'étuve sous vide à 60°C pendant 5 jours [3].

Le tableau 5 regroupe les conditions de préparation des différents matériaux en solution.

Tableau 5 : Les conditions de préparation des différents matériaux en solution.

Matériaux	Becher (1)			Becher (2)			Mélange (1 + 2)
	EMAN-x (g)	THF (ml)	t (h)	OBT (g)	THF (ml)	t (h)	t (h)
sEMAN1/OBT4%	0,6	10	24	0,024	5	24	24
sEMAN2/OBT2%	0,6	10	24	0,012	5	24	24
sEMAN2/OBT4%	0,6	10	24	0,024	5	24	24
sEMAN3/OBT2%	0,6	10	24	0,012	5	24	24
sEMAN3/OBT4%	0,6	10	24	0,024	5	24	24

II-2- Caractérisation des différents matériaux synthétisés:

II-2-1- Par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

L'analyse (FTIR) a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier de marque Perkin Elmer Spectrum one, avec un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de 2 cm^{-1} entre $400 \text{ et } 4000 \text{ cm}^{-1}$. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide des logiciels GRAMS 386 et OriginPro7.5.

Des échantillons des copolymères et des matériaux élaborés ont été préparés en solution dans le THF à la concentration 3g/dl et sont étalés sous forme de film sur des pastilles de KBr spectroscopique. Ces pastilles ont été ensuite séchées à l'air libre puis introduites dans une étuve sous vide à 60°C pendant 5 jours afin d'éliminer toute trace de solvant et d'humidité.

Pour les deux bentonites brute et organophile, nous avons préparé des mélanges de KBr et de la bentonite sous forme de pastille à 3% en bentonite que nous avons séchés dans une étuve sous vide à 60°C pendant plusieurs jours.

II-2-1-1- Caractérisation des deux bentonites (BT) et (OBT) par (FTIR) :

La figure 8 illustre les spectres (FTIR) de la bentonite brute (BT) et de la bentonite organophile (OBT).

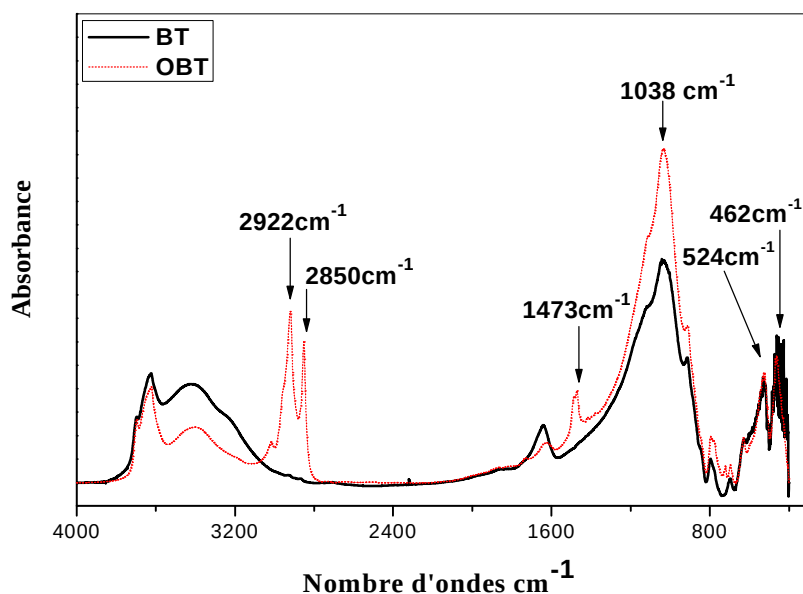


Figure 8 : Spectres (FTIR) de la bentonite brute (BT) et de la bentonite organophile (OBT).

On remarque l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le spectre de la bentonite organiquement modifiée à 2922 et à 2850 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons (C-H) des groupements méthylène ($-\text{CH}_2-$) et de la bande à 1473 cm^{-1} relative aux vibrations de déformation du même groupement. Ces nouveaux pics confirment la modification de la nanocharge [3-5].

Le pic à 1038 cm^{-1} est caractéristique des groupements (Si-O) de l'argile. Ceux à 524 cm^{-1} et à 462 cm^{-1} sont relatifs respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons (Al-O) et (Mg-O) [2, 6-8].

II-2-2- Par diffraction des rayons-X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour la caractérisation de la nanocharge dans les matrices polymères. Cette technique permet de mesurer la distance entre les feuillets tant que ceux-ci sont parallèles et à des distances inférieures à 80 Å (Angstrom).

Un diffractomètre Philips de type PW1710 fonctionnant avec une anticathode en cuivre $\text{Cu K}\alpha$, a été utilisé pour caractériser la bentonite brute, la bentonite organiquement modifiée (sous forme de poudre), les copolymères ainsi que les matériaux (EMAN-x/OBT-y) sous forme de films préparés dans le THF.

La raie Cu K α est utilisée à une longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

La distance interfoliaire est calculée à partir de la loi de Bragg [2] ci-dessous :

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$

Où d représente la distance interfoliaire, θ est l'angle d'incidence du faisceau et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisés.

II-2-2-1- Caractérisation des deux bentonites brute et modifiée par (DRX) :

La figure 9 représente les diffractogrammes (RX) des deux bentonites (BT) et (OBT).

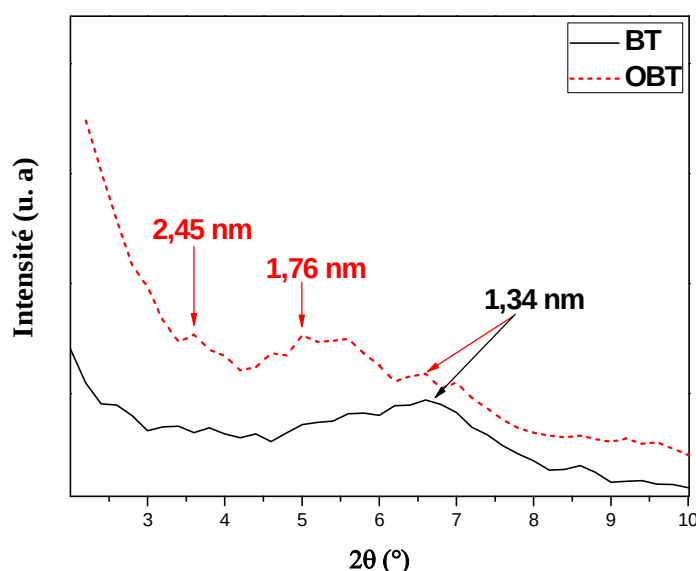


Figure 9 : Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT) et modifiée (OBT).

Par diffraction des rayons X, nous remarquons, comme le montre la figure 9, que le spectre de la bentonite brute présente un pic de diffraction aux alentours de l'angle $2\theta = 6,6^\circ$ correspondant à une distance interlamellaire $d = 1,34 \text{ nm}$.

Pour la bentonite organiquement modifiée, le pic apparaît à un angle $2\theta = 5^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire $d = 1,76 \text{ nm}$. Ce déplacement du pic de diffraction vers les angles les plus petits indique une augmentation de la distance interlamellaire qui traduit

une intercalation du sel d'alkyle ammonium entre les feuillets de la bentonite et par conséquent la modification de cette dernière [1, 3, 9, 10].

Le pic de diffraction situé à $2\theta = 3,6^\circ$ met en évidence un autre type d'arrangement des molécules de sel dans l'espace interfoliaire.

L'apparition d'un pic à $2\theta = 6,6^\circ$ indique l'existence d'une quantité de feuillets non intercalés qui se présente sous forme d'agglomérats [3].

Le tableau 6 regroupe les angles de diffraction et les distances interlamellaires calculés pour les deux bentonites (BT) et (OBT).

Tableau 6 : Les angles de diffraction et les distances interlamellaires calculés pour les deux bentonites (BT) et (OBT).

Argile	2θ (°)	d (nm)
BT	6,6	1,34
OBT	6,6	1,34
	5,0	1,76
	3,6	2,45

II-2-3- Par analyse différentielle calorimétrique à balayage (DSC):

Les températures de transition vitreuses (T_g) des copolymères et celles des matériaux (EMAN-x/OBT-y) ont été déterminées à l'aide d'un appareil (DSC) de marque Mettler Toledo 823 sous un flux d'azote dans l'intervalle de température 25 - 180°C. Les échantillons sous forme de films ont une masse moyenne de 10 mg. La vitesse de chauffe est de 10°C/min.

Les valeurs de T_g ont été déterminées au point médian du deuxième balayage.

II-2-4- Etude par analyse thermogravimétrique (ATG) :

La thermogravimétrie est une analyse utilisée pour la détermination de la stabilité thermique d'un échantillon. C'est une étude quantitative qui consiste à suivre l'évolution de la perte en masse d'un matériau en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée. Une

masse de 10 à 15 mg d'échantillon sous forme de film est introduite dans un creuset en platine.

Une étude de la stabilité thermique des copolymères ainsi que celle des différents matériaux élaborés, a été menée de 25°C à 600°C, à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique de type Metler Toledo 851 ATG, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous courant d'azote.

Les échantillons n'ont subi aucun traitement thermique préalable.

II-2-4-1- Caractérisation de la bentonite organophile par (ATG) :

Les figures 10 et 11 illustrent les thermogrammes (TG) et d(TG) de la bentonite organophile.

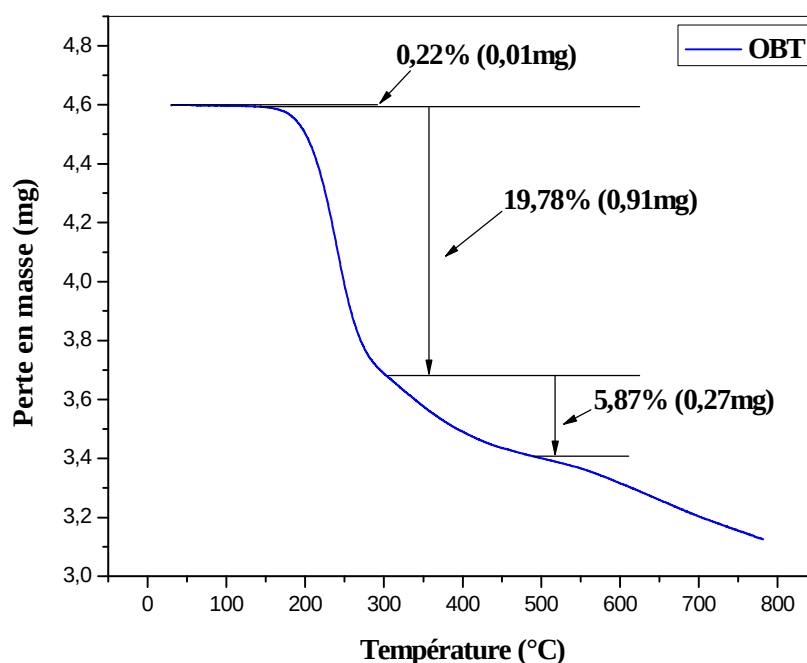


Figure 10 : Le thermogramme (TG) de la bentonite organiquement modifiée (OBT).

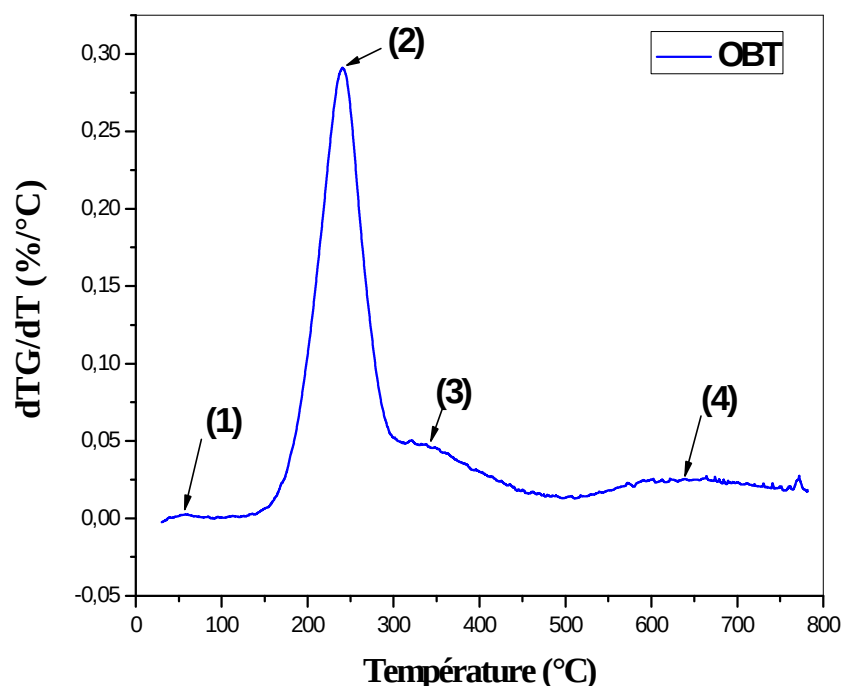


Figure 11 : Le thermogramme $d(TG)/dT$ de la bentonite organiquement modifiée (OBT).

Sur les figures 10 et 11, on retrouve la perte en masse aux températures inférieures à 100°C qui correspond à l'évaporation des molécules d'eau contenues dans l'OBT (pic 1), ainsi que la dégradation des feuillets au delà de 500°C (pic 4).

Deux pertes en masses principales sont observées. D'après la littérature [11-13], il s'agit de la dégradation des ions alkyle ammonium modifiant la bentonite. La première perte en masse entre 140 et 307°C (pic 2) correspond à la dégradation des ions alkyle ammonium physisorbés (en surface des feuillets). Alors que celle entre 307 et 500°C (pic 3) représente la dégradation des ions alkyle ammonium liés ioniquement à la surface des feuillets et confinés dans l'espace interfoliaire.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la bentonite organophile (OBT).

Tableau 7 : Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la bentonite organophile (OBT).

Température de décomposition (°C)	Nature du composé	Quantité (mg)	Pourcentage (%)
<100	H ₂ O	0,01	0,22
140-307	Les ions alkyles ammonium physisorbés	0,91	19,78
307-500	Les ions alkyles ammonium liés ioniquement	0,27	5,87
500-800	Feuillets silicates	-	-

II-2-5- Par viscosimétrie :

La viscosimétrie est la technique la plus répandue pour étudier les polymères en solution. Elle est caractérisée par sa simplicité, la rapidité d'exploitation des données expérimentales acquises et au fait qu'elle ne nécessite pas un appareillage complexe ni onéreux.

Des mesures viscosimétriques sur des solutions polymériques des copolymères (EMAN-x) préalablement préparées dans le THF à une concentration initiale de 0,5g/dl, utilisant le THF comme solvant, ont été réalisées à $30 \pm 1^\circ\text{C}$ au moyen d'un viscosimètre automatique de type Schott constitué essentiellement des parties suivantes :

- Un appareil de mesure AVS 350, qui exécute automatiquement des mesures du temps d'écoulement, avec une précision de 0,01 %.
- Un tube Ubbelohde, doté d'un réservoir.

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ ont été déduites par simple extrapolation à dilution infinie à partir des tracés de la variation de la viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration $[C]$.

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K_H \times [\eta]^2 \times [C] \quad (2)$$

Où K_H : est la constante de Huggins.

La valeur de η_{red} peut être déterminée grâce à la mesure des temps d'écoulement moyens de la solution polymérique (**t**) à différentes concentrations et celui du solvant pur (**to**), à travers un capillaire de diamètre adéquat, conformément à l'équation suivante :

$$\eta_{red} = (t - t_o) / t_o [C] \quad (3)$$

II-2-6- Par microscopie électronique à transmission (TEM):

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique permettant d'observer la structure des nanomatériaux à l'échelle du nanomètre. Elle permet de compléter les informations obtenues par la diffraction des rayons X et nous renseigne sur l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère.

Le microscope à transmission utilisé est un JEOL 1400 équipé d'une caméra numérique de type MORADA SIS. Les observations ont été faites avec une tension d'accélération de 200 kV.

II-2-7- Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H):

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H) permet de caractériser les matériaux synthétisés qualitativement et quantitativement. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker 200 MHz à une température de 25°C, en utilisant le chloroforme deutéré comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence.

Références bibliographiques

1. F. Santiago, A. E. Mucientes, M. Osorio, C. Rivera, Eur. Polym. J. 43 (2007) 1-9.
2. H. W. Wang, K. C. Chang, H. C. Chu, Polym. Int. 54 (2005) 114-119.
3. A. Habi, S. Djadoun, Y. Grohens, J. Appl. Polym. Sci. 114 (2009) 322-330.
4. N. Cherifi, L. Billon, J. C. Dupin, S. Djadoun, Polym. Mater. Sci. Eng. 97 (2007) 916-917.
5. C. C. Wang, L. C. Juang, C. K. Lee, T. C. Hsu, J. F. Lee, H. P. Chao, J. Colloid and Interface Sci. 280 (2004) 27-35.
6. M. Xu, Y. S. Choi, K. H. Wang, J. H. Kim, I. J. Chung, Macromol. Res. 11 (2003) 410-417.
7. D. R. Yei, S. W. Kuo, Y. C. Su, F. C. Chang, Polymer 45 (2004) 2633-2640.
8. F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Polym. Degrad. Stabil. 84 (2004) 289-294.
9. J. Xiao, Y. Hu, Z. Wang, Y. Tang, Z. Chen, W. Fan, Eur. Polym. J. 41 (2005) 1030-1035.
10. Y. Cai, Y. Hu, S. Xuan, Y. Zhang, H. Deng, X. Gong, Z. Chen, W. Fan, J. Mater. Sci. 42 (2007) 5524-5533.
11. S. Hibon, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon (2006).
12. L. le Pluart, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon (2002).
13. X. Xu, Y. Ding, Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, S. Zhang, M. Yang, Polym. Degrad. Stabil. 94 (2009) 113-123.

Résultats et discussion

Résultats et discussion

III-1- Caractérisation des copolymères poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) :

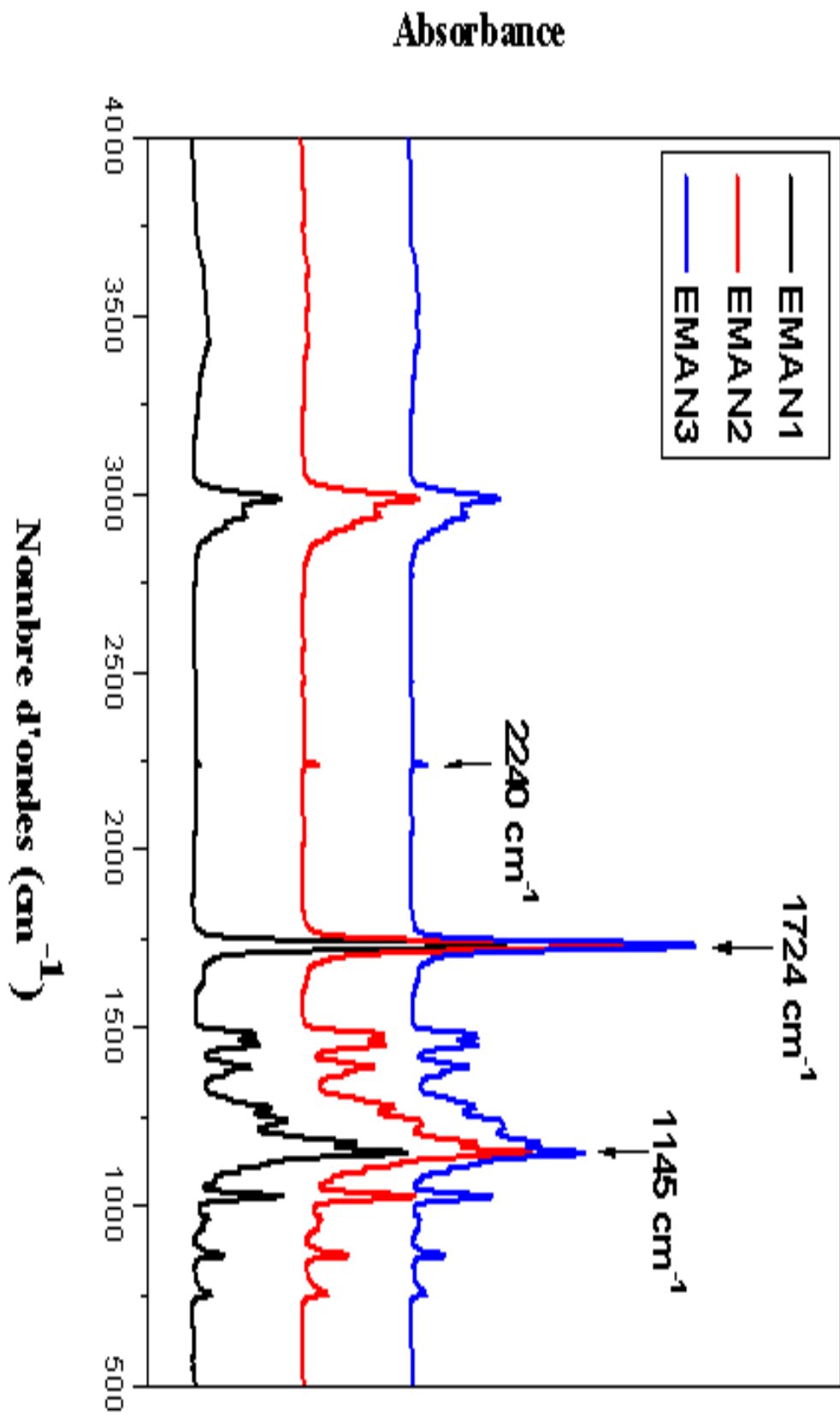
III-1-1- Par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La figure 12 regroupe les spectres (FTIR) des copolymères (EMAN-x) à différents taux en acrylonitrile. Nous pouvons remarquer la coexistence de trois bandes principales caractéristiques des motifs des deux comonomères méthacrylate d'éthyle et acrylonitrile.

- les bandes situées à 1724 cm^{-1} et 1145 cm^{-1} sont relatives aux vibrations d'élongation de la fonction carbonyle (C=O) et de la fonction ester ($-\text{O-C=O}$) du comonomère méthacrylate d'éthyle [1-3].
- la bande localisée autour de 2240 cm^{-1} est propre à la vibration d'élongation de la fonction nitrile ($\text{C}\equiv\text{N}$) du comonomère acrylonitrile [4-7]. Son intensité varie en fonction de la densité en groupements nitriles dans le copolymère.

La coexistence des pics correspondants aux groupements des deux comonomères méthacrylate d'éthyle et acrylonitrile constitue une preuve de la copolymérisation du poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) [7].

Figure 12: Spectres (FTIR) des copolymères (EMAN-x).



III-1-2- Par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H) :

La spectroscopie (RMN¹H) nous a permis de caractériser qualitativement et quantitativement les copolymères poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile), utilisant le chloroforme deutéré comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence.

III-1-2-1- Caractérisation qualitative :

Les figures 13 et 14 représentent les spectres (RMN¹H) des copolymères (EMAN3) et (EMAN2).

Les spectres (RMN¹H) illustrés sur les figures 13 et 14 confirment la présence des groupements caractérisant les deux motifs comonomères acrylonitrile et méthacrylate d'éthyle au sein des chaînes polymériques et par conséquent la formation des copolymères.

Les déplacements chimiques (δ) des différents groupements présents dans le copolymère poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) sont rapportés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Les déplacements chimiques (δ) des différents groupements présents dans le copolymère poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) [8, 9].

Enchaînement des unités (AN) et (EM) dans le copolymère	δ (ppm)	Les groupements
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C} \equiv \text{N}}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m$	2,4 – 3,0	(-CH-) [AN]
	3,9 – 4,3	(-O-CH ₂ -) [EM]
	0,6 – 2,2	(-CH ₂) [AN, EM] (-CH ₃) [EM]

Figure 13 : Spectre (RMN¹H) du copolymère (EMAN3).

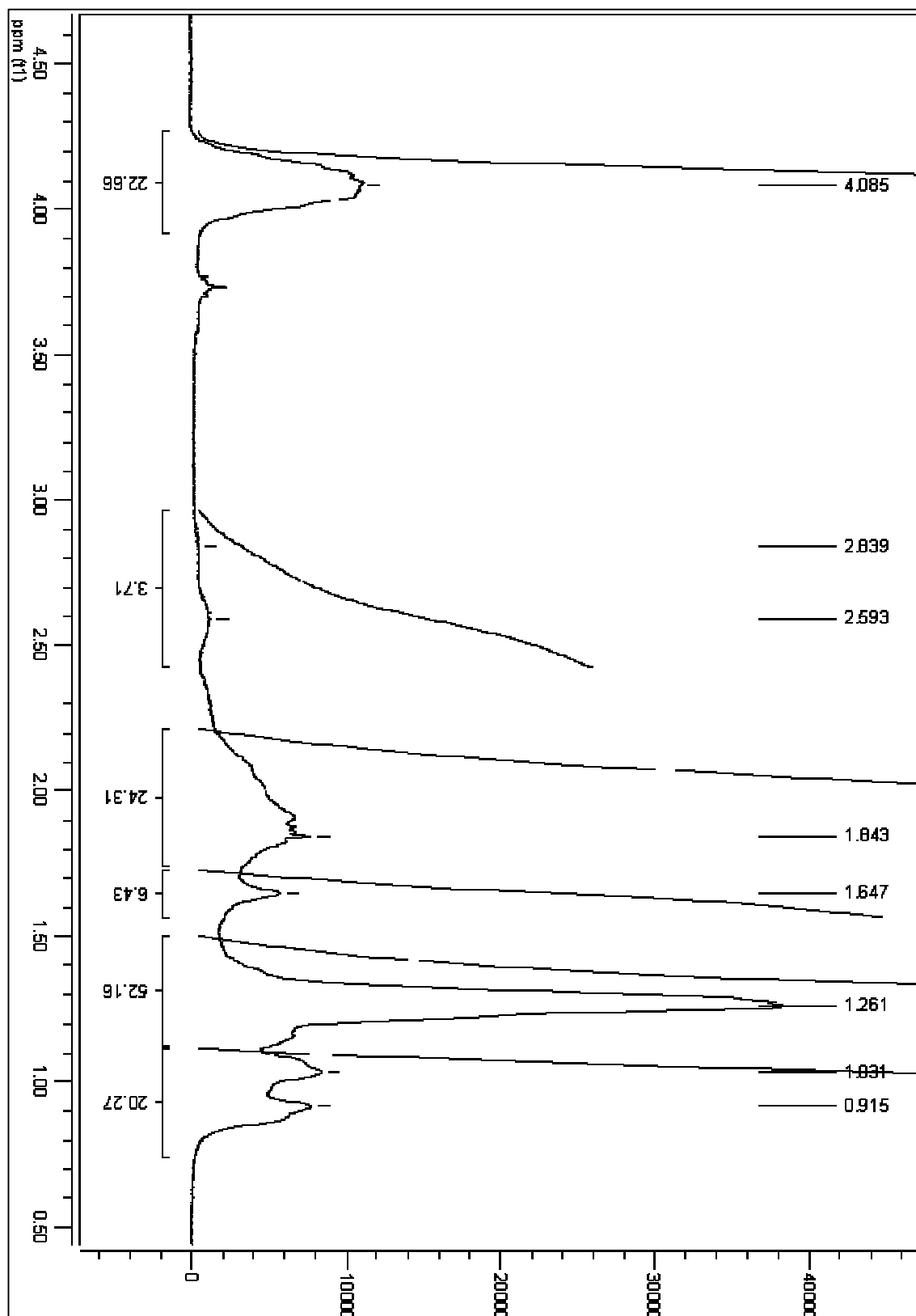
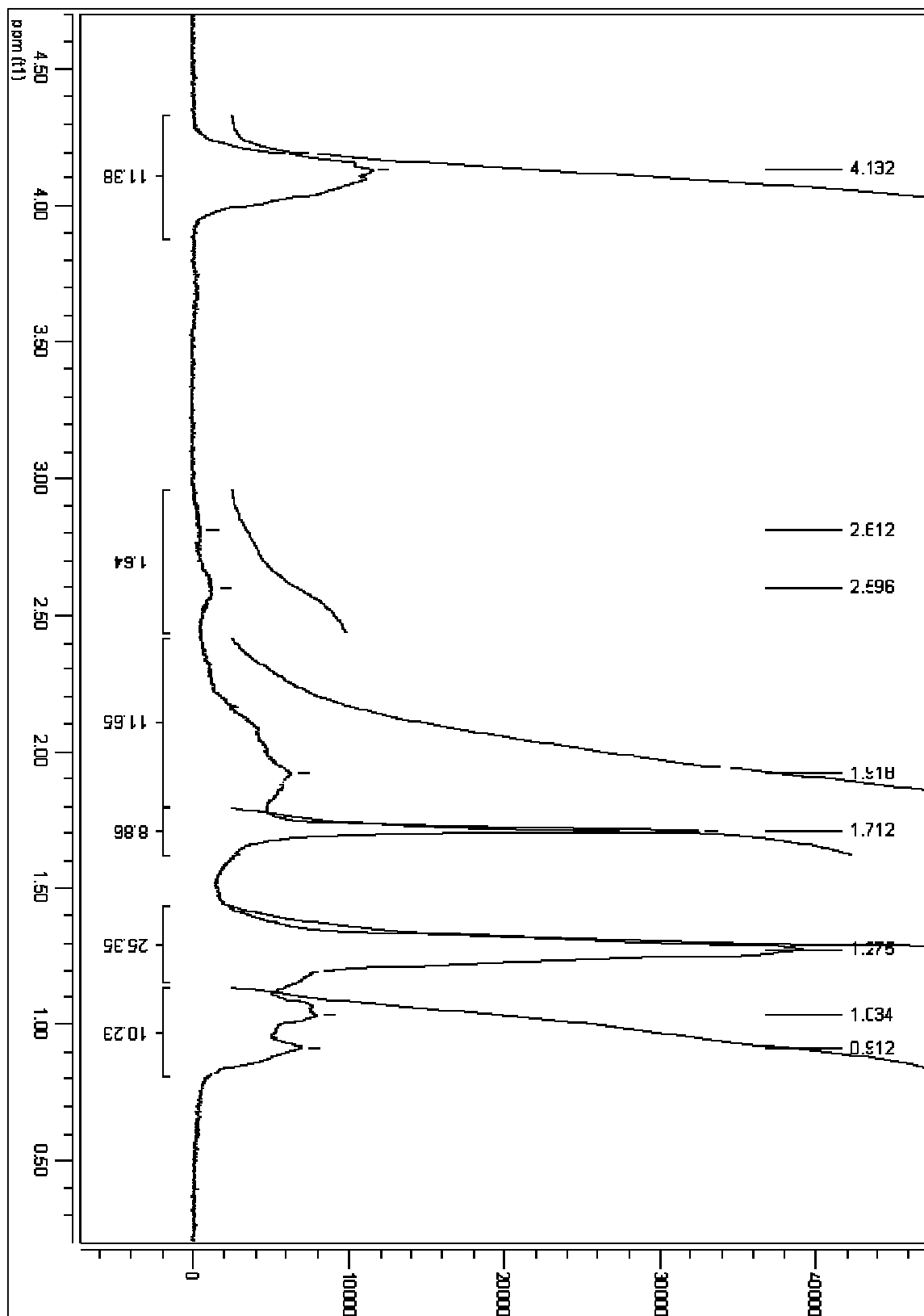


Figure 14 : Spectre (RMN¹H) du copolymère (EMAN2).



III-1-2-2- Caractérisation quantitative :

III-1-2-2-1- Calcul théorique de la composition des copolymères :

Les valeurs des fractions molaires dans le copolymère calculées théoriquement sont regroupées dans le tableau 9.

Les taux de réactivités r_{AN} et r_{EM} utilisés pour le calcul des fractions molaires dans le copolymère sont :

$r_{AN} = 0,18$ et $r_{EM} = 1,41$ [10].

La relation utilisée pour le calcul théorique des fractions molaires dans le copolymère est l'équation d'Alfrey-Mayo-Price [11] :

$$\frac{F_{AN}}{F_{EM}} = \left[\frac{f_{AN}}{f_{EM}} \left(\frac{r_{AN}f_{AN} + f_{EM}}{r_{EM}f_{EM} + f_{AN}} \right) \right] \quad (4)$$

F_{AN} et F_{EM} : fractions molaires des deux comonomères acrylonitrile et méthacrylate d'éthyle dans le copolymère;

f_{AN} et f_{EM} : fractions molaires initiales de l'acrylonitrile et du méthacrylate d'éthyle ;

$$f_{AN} = n_{AN} / n_{AN} + n_{EM}$$

$$f_{EM} = n_{EM} / n_{EM} + n_{AN}$$

$$n_{AN} = m_{AN} / M_{AN}$$

$$n_{EM} = m_{EM} / M_{EM}$$

m_{AN} et m_{EM} : les masses de l'acrylonitrile et du méthacrylate d'éthyle;

M_{AN} et M_{EM} : les masses molaires de l'acrylonitrile et du méthacrylate d'éthyle ;

n_{AN} et n_{EM} : les nombres de moles de l'acrylonitrile et du méthacrylate d'éthyle ;

Tableau 9 : Les fractions molaires dans le copolymère calculées théoriquement.

Copolymères	Fractions molaires initiales		Fractions molaires dans le copolymère	
	$f_{AN\%}$	$f_{EM\%}$	$F_{AN\%}$	$F_{EM\%}$
EMAN1	19,3	80,7	13,2	86,8
EMAN2	35,0	65,0	23,3	76,7
EMAN3	41,7	58,3	27,6	72,4

III-1-2-2-2- Calcul expérimental de la composition des copolymères :

Les résultats des calculs de la composition des différents copolymères (EMAN-x) utilisant la technique (RMN¹H), sont regroupés dans le tableau 10.

Comme la surface du pic correspond au nombre total des protons d'un groupement particulier, la composition des copolymères a été calculée par la relation suivante :

$$F_{AN\%} = \frac{I(-CH)_{AN}}{I(-CH)_{AN} + \frac{I(-O-CH_2)_{EM}}{2}} \times 100\% \quad (5)$$

$F_{AN\%}$: représente la fraction molaire du comonomère acrylonitrile (AN) dans le copolymère.

$I(-CH)_{AN}$: représente l'intensité du pic des protons du groupement (-CH-) du comonomère acrylonitrile.

$I(-O-CH_2)_{EM}$: représente l'intensité du pic des protons du groupement (-O-CH₂-) du comonomère méthacrylate d'éthyle.

Tableau 10: les valeurs des fractions molaires initiales et des fractions molaires dans le copolymère.

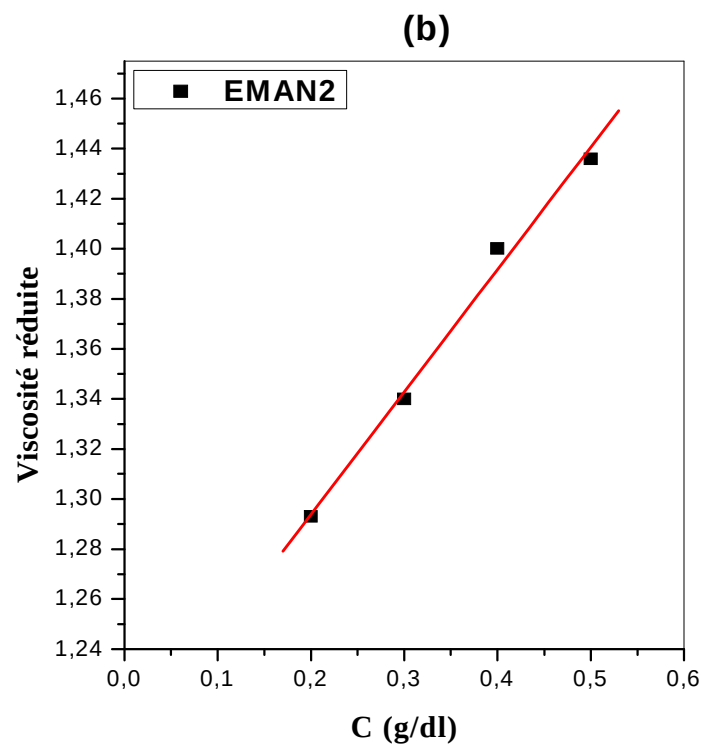
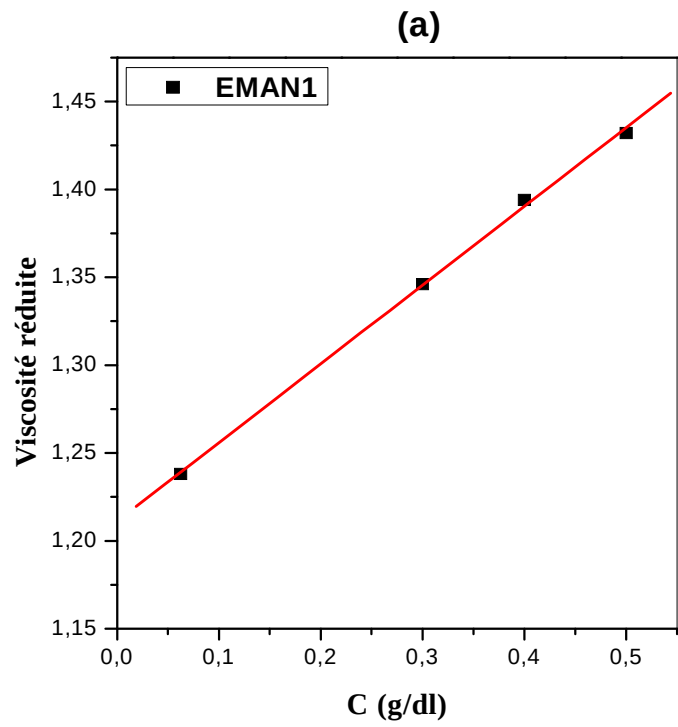
Copolymères	Fractions molaires initiales		I (-CH) _{AN}	I (-O-CH ₂) _{EM}	Fractions molaires dans le copolymère	
	f _{AN} %	f _{EM} %			F _{AN} %	F _{EM} %
EMAN1	19,3	80,7	-	-	-	-
EMAN2	35,0	65,0	1,64	11,38	22,4	77,6
EMAN3	41,7	58,3	3,71	22,66	24,7	75,3

A l'issue de cette étude, nous pouvons conclure que le calcul expérimental de la composition des copolymères est en bon accord avec nos prévisions théoriques.

III-1-3- Par viscosimétrie :

III-1-3-1- Détermination de la viscosité intrinsèque des copolymères (EMAN-x) dans le THF :

Les courbes ci-dessous (fig. 15) représentent la variation de la viscosité réduite des copolymères (EMAN-x) en fonction de la concentration.



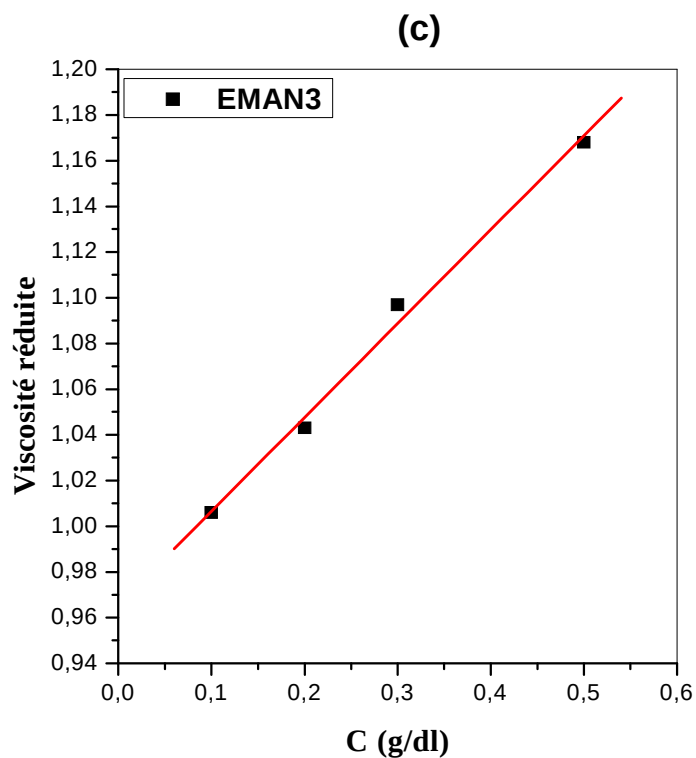


Figure 15 : La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des copolymères (a) (EMAN1), (b) (EMAN2) et (c) (EMAN3) dans le THF.

Les courbes représentatives de la viscosité réduite en fonction de la concentration, pour les trois copolymères, sont linéaires.

Le tableau ci-dessous regroupe les viscosités intrinsèques des copolymères (EMAN-x).

Tableau 11 : Les viscosités intrinsèques caractéristiques des différents copolymères.

Copolymères	Viscosité intrinsèque [η] (dl/g)	Solvant	T (°C)
EMAN1	1,211	THF	30
EMAN2	1,196	THF	30
EMAN3	0,965	THF	30

On remarque une diminution de la viscosité intrinsèque avec l'augmentation du taux d'acrylonitrile dans les copolymères.

III-1-3-2- Détermination de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique (M_v) du copolymère (EMAN1) dans la Butanone:

L'application la plus importante et la plus ancienne de la viscosimétrie en chimie macromoléculaire est incontestablement la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse moléculaire (M) d'un échantillon supposé isomoléculaire sont, en effet, reliées par la loi de Mark-Howink Sakurada [12]:

$$[\eta] = K \times M^a \quad (6)$$

Les paramètres (K et a) sont des constantes pour un couple (polymère/solvant) donné et à une température donnée.

$K=2.83 \times 10^{-3}$ ml/g et $a=0.79$ [12].

Les constantes (K et a) relevées de la littérature sont propres au couple [poly (méthacrylate d'éthyle)/butanone)]. Des valeurs approximatives des deux constantes sont estimées dans le calcul de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique du copolymère (EMAN1) à faible taux en acrylonitrile.

La figure 16 illustre la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des copolymères (EMAN1) et (EMAN2) dans la butanone.

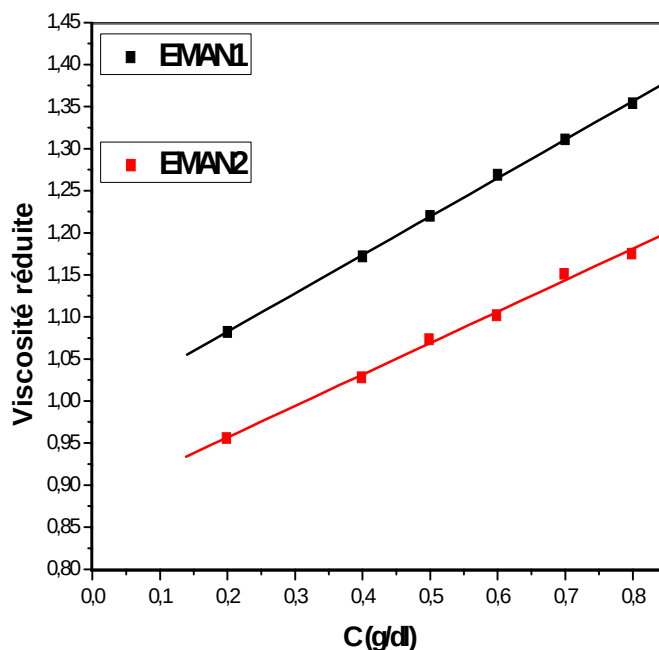


Figure 16 : La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les copolymères : (a) (EMAN1) et (b) (EMAN2) dans la butanone.

Le tableau 12 présente la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire moyenne viscosimétrique du copolymère (EMAN1) dans la butanone.

Tableau 12 : La viscosité intrinsèque et la masse moléculaire moyenne viscosimétrique du copolymère (EMAN1) dans la butanone.

Copolymère	Viscosité intrinsèque [η] (dl/g)	$M_v \times 10^{-5}$	Solvant	T (°C)
EMAN1	0,9922	5,6	Butanone	30

D'après les résultats illustrés dans le tableau 12, on constate que l'ordre de grandeur des masses molaires moyennes viscosimétriques des copolymères est de 10^5 .

III-1-4- Etude de la stabilité thermique des copolymères (EMAN-x) par analyse thermogravimétrie (ATG) :

La dégradation thermique, sous azote, des polymères méthacryliques synthétisés par polymérisation radicalaire, montent trois étapes de perte de masse: la première étape (100°C-200°C) et la plus facile (schéma 1- fig. 17) est initiée par la scission des liens tête-tête (représentant un type de défaut au sein du squelette du polymère) ; la seconde étape (schéma 2-fig. 17) a lieu par coupure des bouts de chaînes vinyliques (200°C-300°C) et la troisième étape (schéma 3- fig. 17) est initiée par des coupures aléatoires dans la chaîne du polymère (300°C-400°C) [13-15].

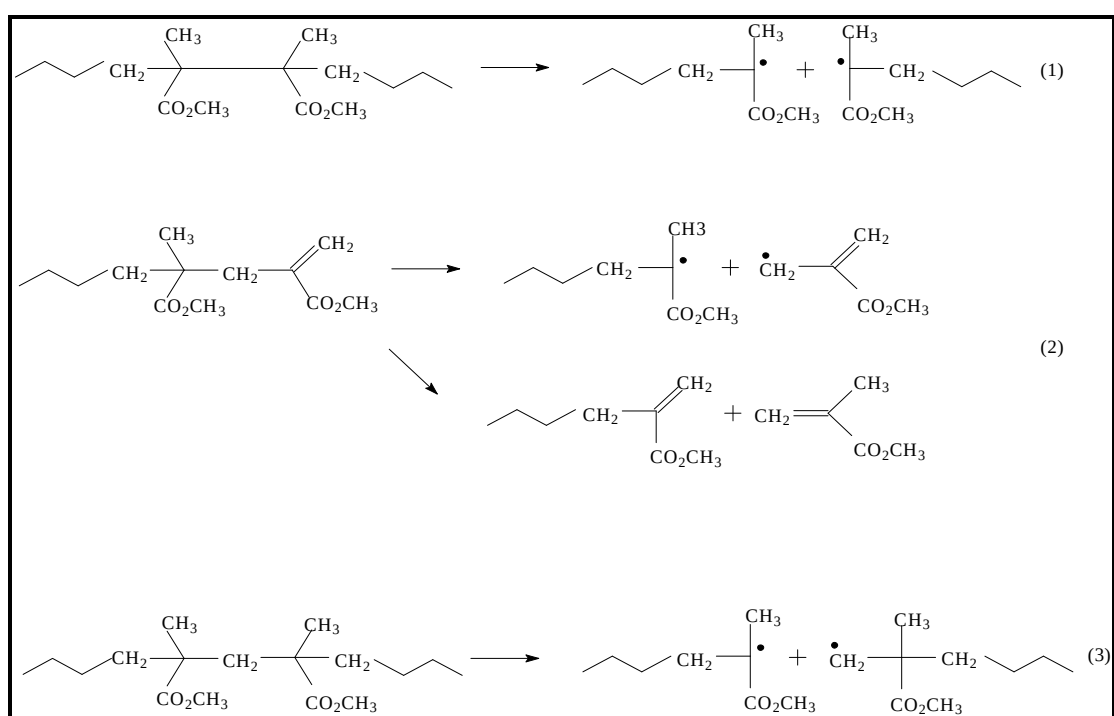


Figure 17 : Les mécanismes de dégradation thermique du poly (méthacrylate de méthyle) [15].

Les figures 18 et 19 représentent les thermogrammes (TG) et d(TG)/dT des copolymères.

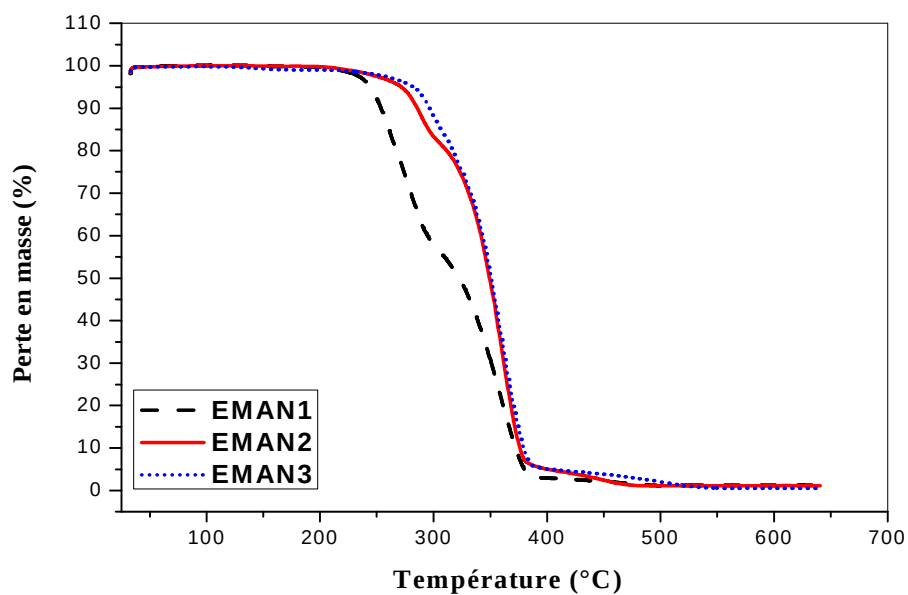


Figure 18 : Les thermogrammes (TG) des trois copolymères (EMAN-x).

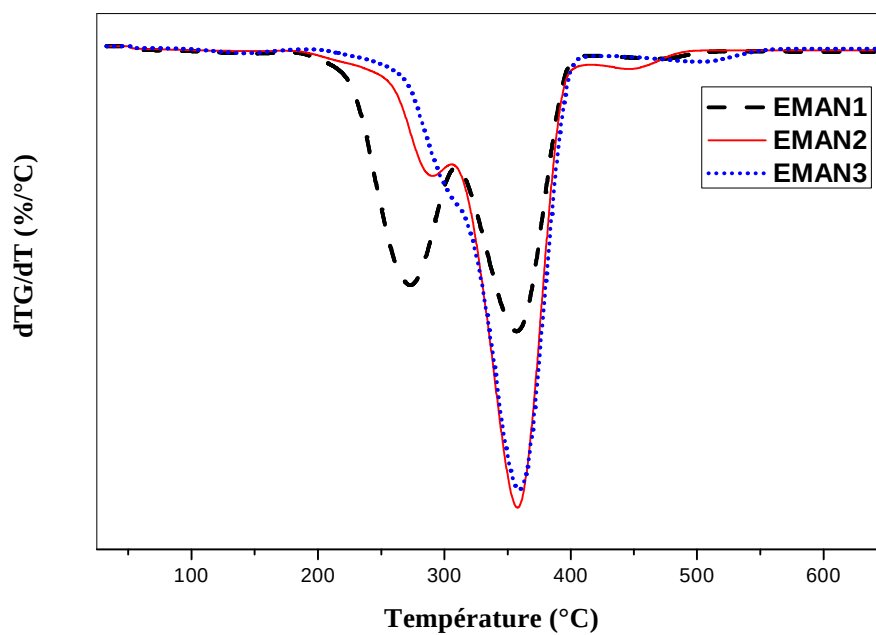


Figure 19 : Les thermogrammes $d(TG)/dT$ des trois copolymères (EMAN-x).

On remarque une nette amélioration de la stabilité thermique avec l'augmentation du taux d'acrylonitrile dans le copolymère.

L'introduction du comonomère acrylonitrile (AN) au sein des chaînes polymériques freine le mécanisme de dégradation des copolymères. En considérant une perte de masse de 10% en poids, on remarque un décalage de la température de dégradation ($T_{10\%}$) de 32°C pour le (EMAN2) et de 43,5°C pour le (EMAN3) par rapport à celle du copolymère (EMAN1).

La dégradation thermique des deux copolymères (EMAN1) et (EMAN2) se déroule en trois étapes alors que la décomposition du (EMAN3) est caractérisée par deux étapes.

On remarque la disparition de la deuxième étape de dégradation dans le thermogramme du copolymère (EMAN3).

III-1-5- Par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

Les thermogrammes (DSC) des copolymères (EMAN-x) enregistrés au cours du deuxième chauffage, sont représentés sur la figure 20.

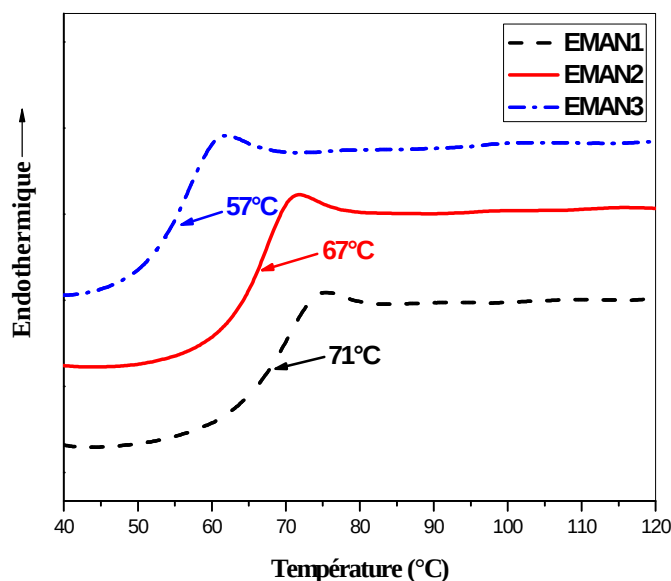


Figure 20 : Les thermogrammes (DSC) des copolymères (EMAN-x).

On remarque que les trois copolymères présentent une seule température de transition vitreuse (T_g), indiquant ainsi la formation de copolymère poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) et l'absence d'un mélange d'homopolymères ou de copolymères à block.

On constate que la T_g du copolymère diminue progressivement avec l'augmentation du taux d'acrylonitrile (AN) au sein des chaînes polymériques.

Références bibliographiques

1. P. Borah, A. Dutta, *Ionics* 14 (2008) 313-321.
2. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition (1991) 117.
3. Z. Matusinovic, M. Rogosic, J. Sipusic, *Polym. Degrad. Stabil.* 94 (2009) 95–101.
4. B. N. Jang, C. A. Wilkie, *Polymer* 46 (2005) 2933–2942.
5. M. Xu, Y. S. Choi, K. H. Wang, J. H. Kim, I. J. Chung, *Macromol. Res.* 11(2003) 410-417.
6. H. W. Wang, K. C. Chang, H. C. Chu, *Polym. Int.* 54 (2005) 114-119.
7. K. R. Kumar, S. K. Feroz, P. R. Rao, *Asian J. Res. Chem.* 1 (2) (2008) 58-63.
8. A. S. Brar, T. Saini, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 44(2006) 2955–2971.
9. A. S. Brar, J. Kaur, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 2278–2289.
10. G. S. Kapur, A. S. Brar, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 29 (1991) 479-487.
11. J. P. Mercier, E. Maréchal, *Traité des matériaux*, Tome 13 : Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations, Presse Polytechniques et universitaires romandes Première Edition (1993) 106.
12. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Second Edition, IV-11.
13. A. A. Silva, K. Dahmouche, B. G. Soares, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 414-420.
14. A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, *Thermochim. Acta* 454 (2007) 1-22.
15. D. R. Lide, *A Century of Excellence in Measurements, Standards, and Technology*, NIST Special Publication 958 (2001) 344-346.

III-2- Caractérisation des matériaux (EMAN-x/OBT-y) :

III-2-1- Par (FTIR) :

La spectroscopie (FTIR) est utilisée pour confirmer la présence de la nanocharge dans les matériaux élaborés et des motifs des copolymères.

Les figures (21-23) illustrent les spectres (FTIR) des copolymères ainsi que ceux des matériaux à différents taux en (OBT).

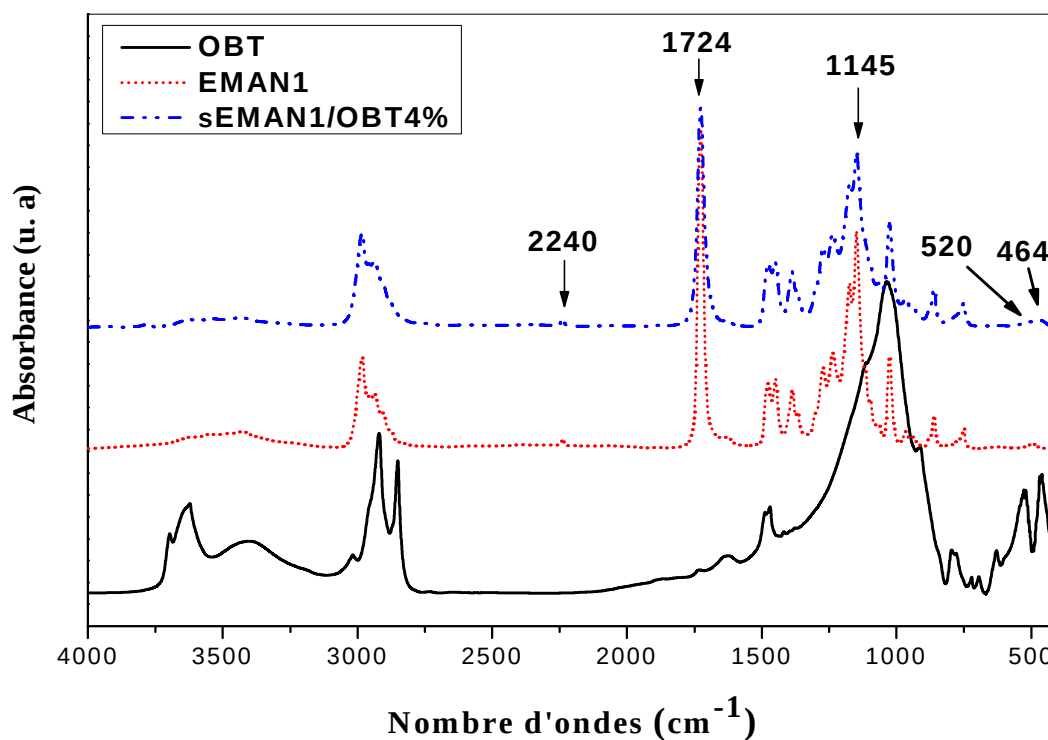


Figure 21 : Spectres (FTIR) du copolymère (EMAN1) et du matériau (sEMAN1/OBT4%).

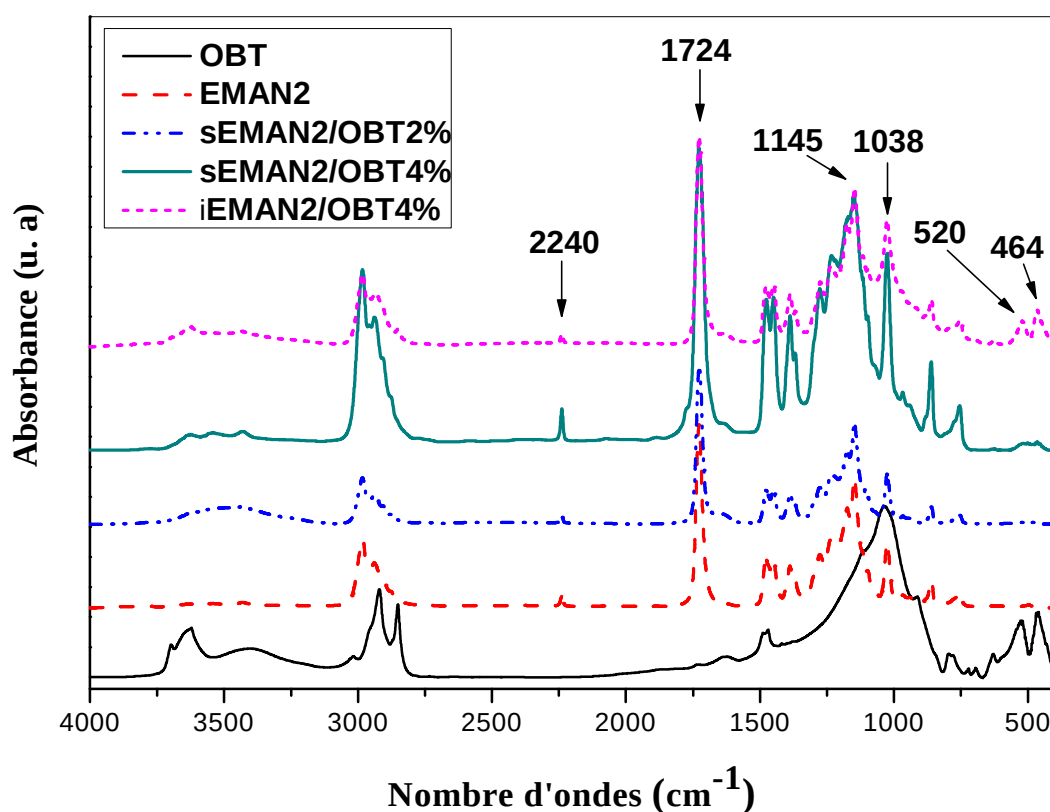


Figure 22 : Spectres (FTIR) du copolymère (EMAN2) et des matériaux (sEMAN2/OBT2%), (sEMAN2/OBT4%) et (iEMAN2/OBT4%).

Les spectres (FTIR) des matériaux à 4% en masse d'OBT, préparés par polymérisation in situ et par mélange en solution (fig. 21, 22), mettent en évidence l'existence de la bentonite organiquement modifiée dans la matrice polymère. Ceci se justifie par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite dans les spectres de ces matériaux.

Ces nouvelles bandes se situent à :

- 520 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongation des liaisons (Al-O) ;
- 464 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'élongation des liaisons (Mg-O).

On remarque aussi une augmentation de l'intensité de la bande située à environ 1038 cm^{-1} , cette bande correspond aux vibrations d'élongation des liaisons (Si-O) de la bentonite [1, 2].

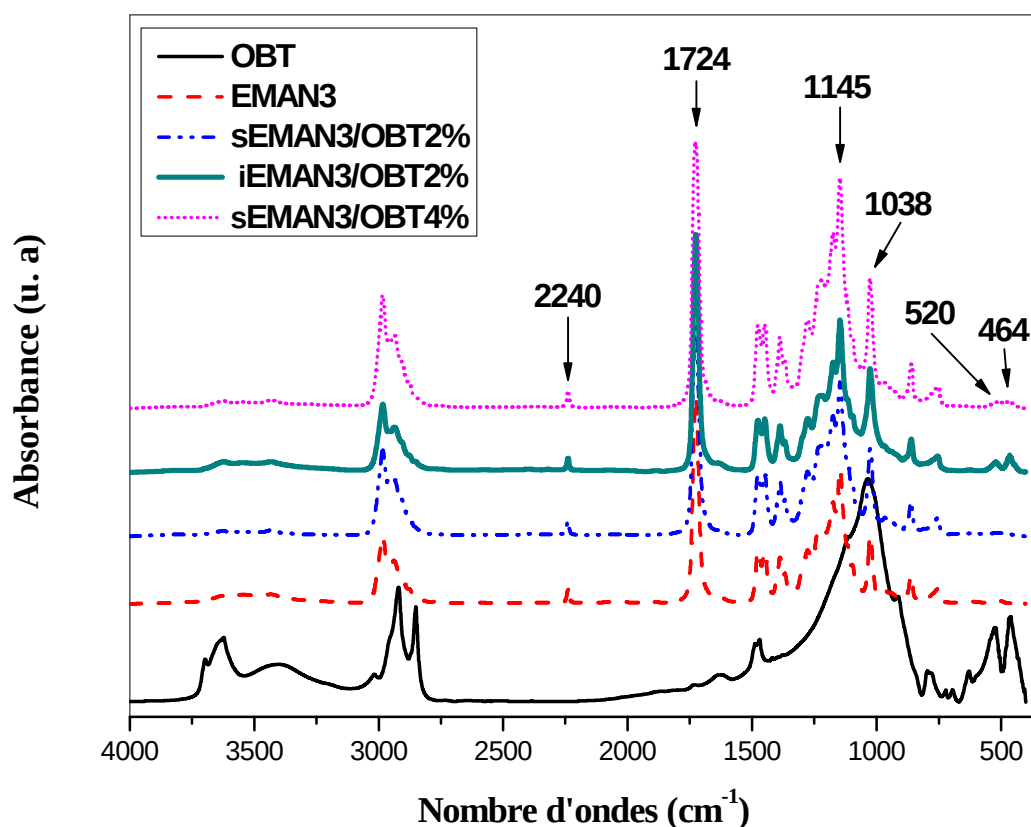


Figure 23 : Spectres (FTIR) du copolymère (EMAN3) et des matériaux (sEMAN3/OBT2%), (iEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%).

L'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite organophile dans le spectre du matériau à 2% en OBT, préparé par polymérisation in situ, prouve la présence de cette dernière dans la matrice polymère.

On remarque qu'il n'y a aucun changement dans l'allure des spectres des matériaux à 2% en OBT (fig. 22, 23), préparés par mélange en solution, par rapport à ceux des copolymères purs.

On constate l'existence de trois bandes principales à 1724, 1145 et 2240 cm^{-1} dans les spectres des copolymères (EMAN-x) et des matériaux (EMAN-x/OBT-y), ces bandes sont caractéristiques respectivement aux deux motifs comonomères méthacrylate d'éthyle et acrylonitrile [3].

III-2-2- Par (DRX) :

III-2-2-1- Le copolymère (EMAN1) et le matériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution :

La figure 24 représente les diffractogrammes du copolymère (EMAN1), du matériau (sEMAN1/OBT4%), de la bentonite organophile (OBT) et de la bentonite brute (BT).

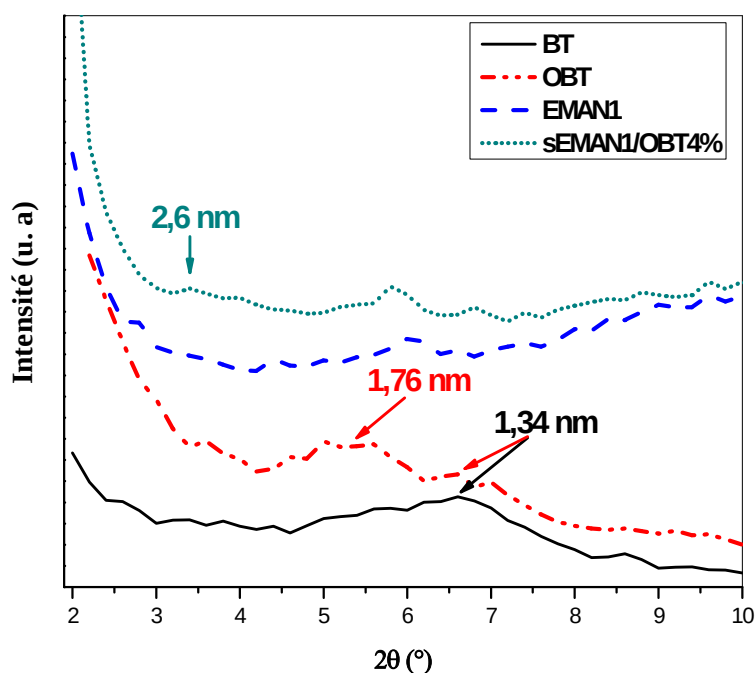


Figure 24 : Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN1) et du matériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.

Sur le spectre du matériau (sEMAN1/OBT4%), on remarque l'apparition d'un pic de diffraction à $2\theta = 3,4^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d = 2,6$ nm. Ce pic confirme l'intercalation des chaînes polymériques entre les feuillets de la bentonite organophile [2].

III-2-2-2- Le copolymère (EMAN2) et le matériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ :

La figure 25 présente les spectres de diffraction des rayons X du copolymère (EMAN2), du matériau (iEMAN2/OBT4%), de la bentonite brute (BT) et de la bentonite modifiée (OBT).

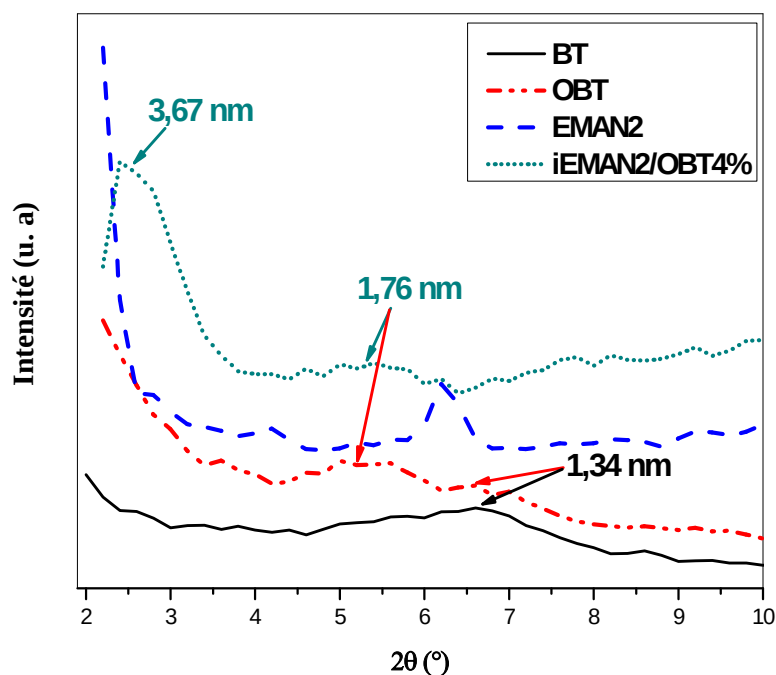


Figure 25 : Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN2) et du matériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.

Le spectre de diffraction du matériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation radicalaire in situ présente un pic de diffraction aux alentours de $2\theta \approx 2,4^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire de $d = 3,67 \text{ nm}$. L'apparition du nouveau pic dans le spectre du matériau (iEMAN2/OBT4%) confirme la présence de la bentonite dans la matrice polymère. L'augmentation de la distance interfoliaire est une indication de l'intercalation des chaînes polymériques entre les feuillets de la bentonite organiquement modifiée [4-6].

La présence d'un pic faible à $2\theta \approx 5^\circ$ est due à un excès d'OBT, indiquant ainsi la présence d'une quantité d'argile sous forme d'agglomérats dans la matrice copolymère [7].

On remarque l'apparition d'un pic intense, cela signifie que le nanomatériau obtenu à une morphologie intercalée, mais cette déduction doit être confirmée par la microscopie électronique à transmission (TEM).

III-2-2-3- Le copolymère (EMAN2) et les matériaux (sEMAN2/OBT4%), (sEMAN2/OBT2%) préparés par mélange en solution:

La figure 26 illustre les diffractogrammes (DRX) du copolymère (EMAN2), des matériaux (sEMAN2/OBT2%) et (sEMAN2/OBT4%) ainsi que ceux de la bentonite brute (BT) et de la bentonite organophile (OBT).

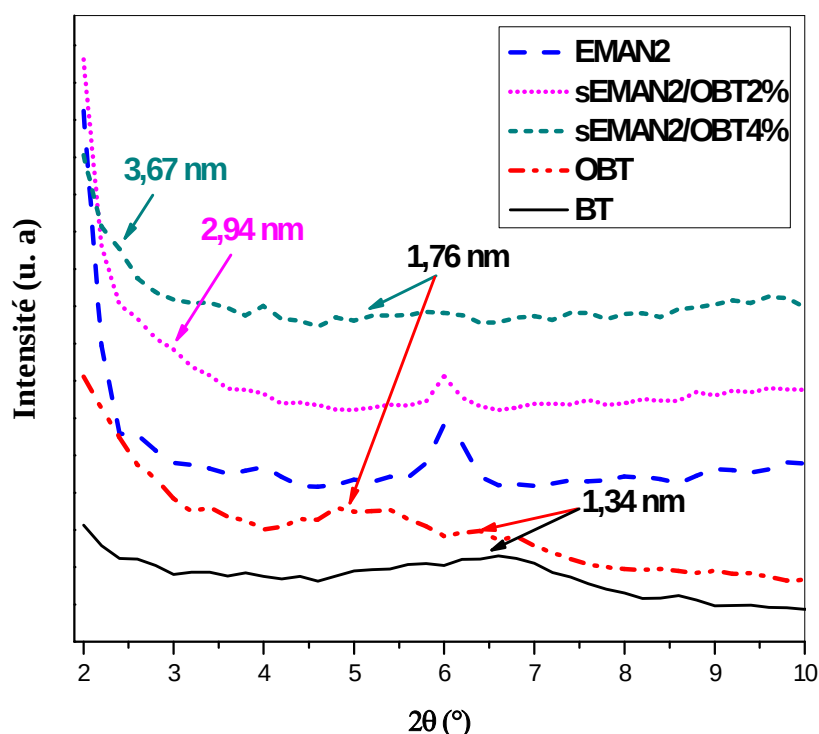


Figure 26 : Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN2) et des matériaux (sEMAN2/OBT2%), (sEMAN2/OBT4%) préparés par mélange en solution.

L'analyse par diffraction des rayons X du matériau (sEMAN2/OBT2%) préparé par mélange en solution montre un épaulement à $2\theta = 3^\circ$ ($d = 2,94$ nm).

D'après la figure 26, on constate l'existence d'un pic à $2\theta=5^\circ$ ($d=1,76$). Ce pic indique la présence d'une quantité de bentonite sous forme d'agglomérats dans le matériau (sEMAN2/OBT4%).

On remarque aussi l'existence d'un épaulement à $2\theta=2,4^\circ$ ($d= 3,67$ nm) qui explique une intercalation des chaines polymériques entre les feuillets de la bentonite organophile.

III-2-2-4- Le copolymère (EMAN3) et le matériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ:

La figure 27 présente les spectres de diffraction des rayons X du copolymère (EMAN3), du matériau (iEMAN3/OBT2%), de la bentonite brute (BT) et de la bentonite modifiée (OBT).

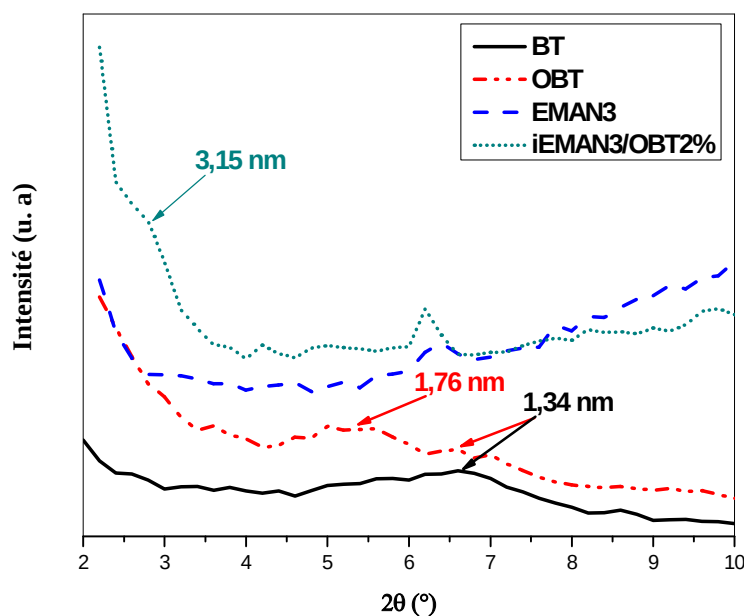


Figure 27 : Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN3) et du matériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.

Le spectre (DRX) du matériau (iEMAN3/OBT2%) obtenu par polymérisation in situ ne montre pas un pic très net mais plutôt une bosse située à $2\theta= 2,8^\circ$ ($d=3,15$ nm). La morphologie ainsi obtenue est dite intercalée [8].

III-2-2-5- Le copolymère (EMAN3) et les matériaux (sEMAN3/OBT2%), (sEMAN3/OBT4%) préparés par mélange en solution:

La figure 28 illustre les diffractogrammes de diffraction des rayons X du copolymère (EMAN3), des matériaux (sEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%), la bentonite brute (BT) et la bentonite modifiée (OBT).

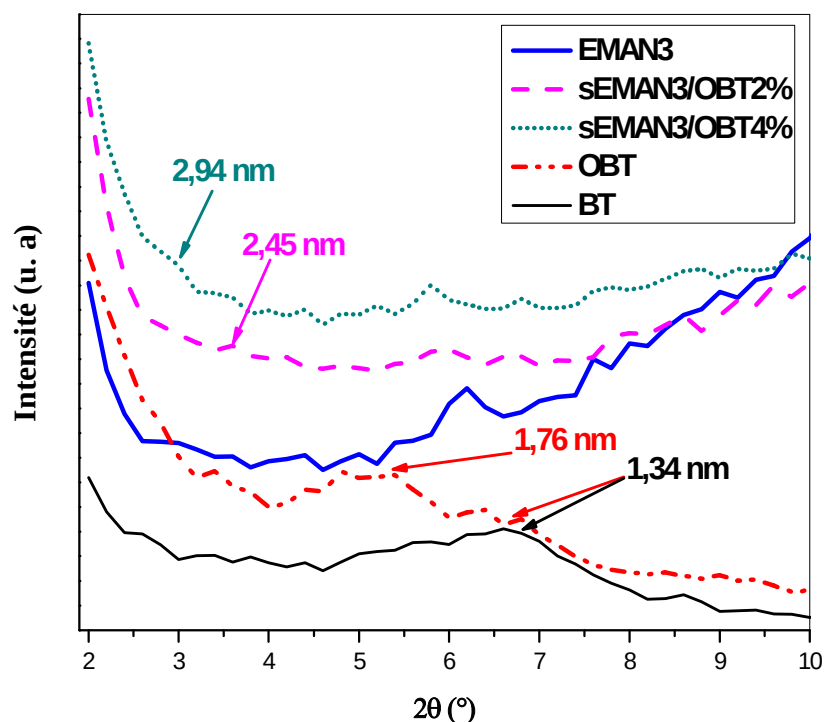


Figure 28 : Spectres (DRX) de la bentonite brute (BT), (OBT), du copolymère (EMAN3) et des matériaux (sEMAN3/OBT2%), (sEMAN3/OBT4%) préparés par mélange en solution

Sur le spectre du matériau (sEMAN3/OBT2%), on remarque l'existence d'un pic à $2\theta=3,6^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d=2,45$ nm.

L'analyse par diffraction des rayons X du matériau (sEMAN3/OBT4%) préparé par mélange en solution, montre la présence d'un épaulement à $2\theta=3^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire $d=2,94$ nm.

Le tableau 14 regroupe les angles de diffraction et les distances interfoliaires calculés pour les différents matériaux élaborés.

Tableau 13 : Les angles de diffraction et les distances interfoliaires calculés pour les différents matériaux à 2 et 4% en masse d'OBT.

Matrice	Voie d'élaboration	OBT (%)	2θ (°)	d (nm)
EMAN1	En solution	4	3,4	2,6
EMAN2	En solution	2	-	-
		4	2,4	3,67
	In situ	4	2,4	3,67
EMAN3	En solution	2	3,6	2,45
		4	3,0	2,94
	In situ	2	2,8	3,15

La (DRX) seule, ne permet donc pas de conclure quant à la morphologie des matériaux élaborés.

Une caractérisation par microscopie électronique à transmission (TEM) va nous permettre d'infirmer ou de confirmer les résultats de (DRX) qui concernent l'état de dispersion de la nanocharge organophile dans la matrice polymère.

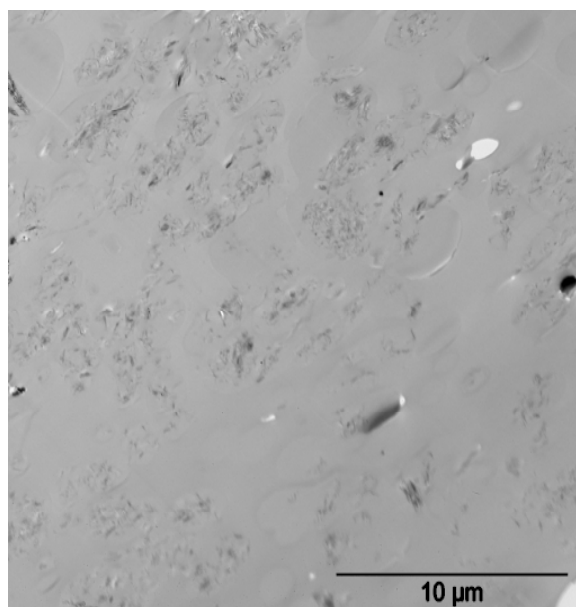
III-2-3- Morphologie des matériaux (EMAN2/OBT4%) préparés par deux méthodes différentes :

III-2-3-1- Le matériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ :

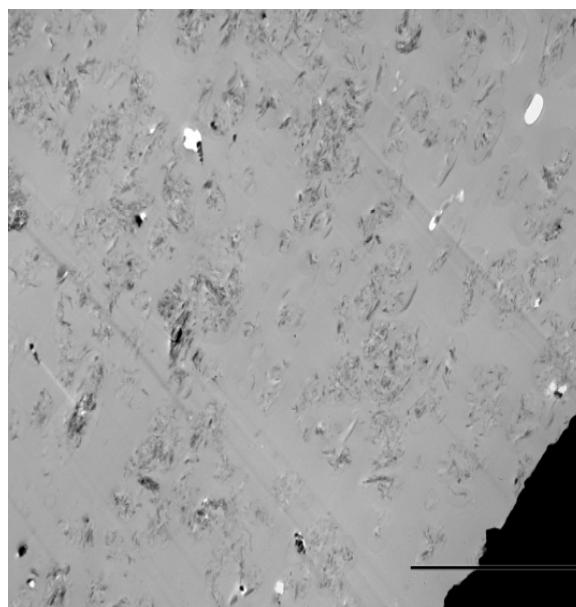
L'organisation des feuillets dans la matrice est généralement complexe, et se manifeste par la coexistence de plaquettes exfoliées, d'amas intercalés et d'agglomérats immiscibles.

Les micrographies (TEM) ci-dessous fournissent une évolution de la morphologie du matériau (iEMAN2/OBT4%) obtenu par polymérisation in situ (fig. 29, 30).

(a)



(b)



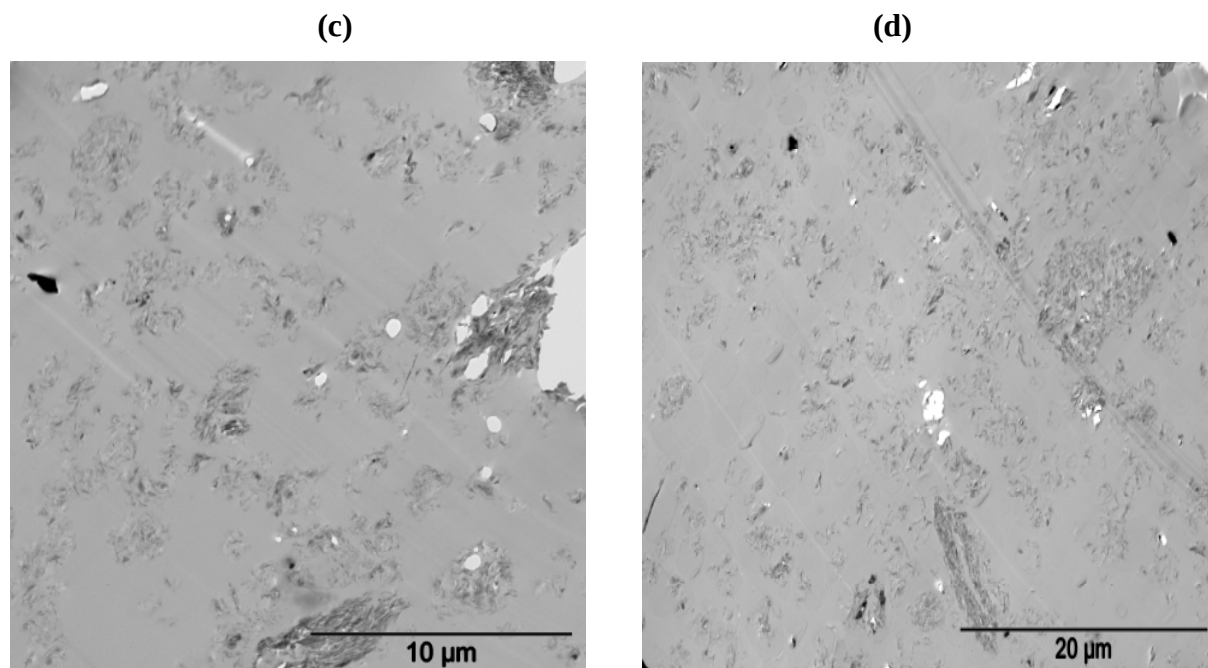


Figure 29 : Clichés (TEM) du matériau (iEMAN2/OBT4%) à l'échelle du micron.

A l'échelle du micron (10 et 20 μm), comme on peut le constater sur la figure 29 (les clichés a-d), la bentonite organophile est répartie d'une manière hétérogène dans la matrice copolymère, tel qu'on peut voir :

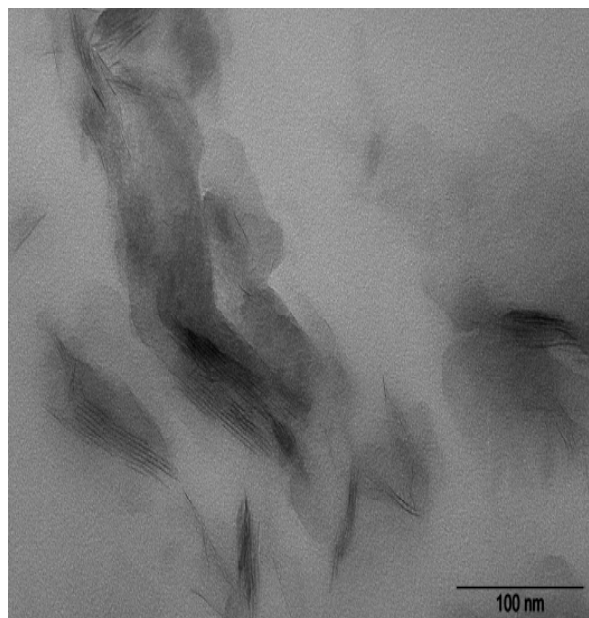
- des agrégats relativement fins ;
- quelques agglomérats de taille importante.

A l'échelle nanométrique (100 et 200 nm) (fig. 30), les morphologies du nanomatériau révèlent d'autres différences. Les lignes et les surfaces noires représentent les feuillets et les agrégats de l'argile organophile, la région lumineuse (blanche) correspond à la matrice copolymère [1, 7, 9].

Sur la figure 30 (clichés a-e), quelques feuillets sont complètement exfoliés, et sont isolés dans la matrice polymère, leur taille est d'environ 1 nm d'épaisseur et 20 à 80 nm de longueur. Mais des structures plutôt intercalées et des agrégats sont observés. La majorité des agrégats d'argile ont des dimensions de 6 à 25 nm d'épaisseur et environ 60 à 180 nm de longueur [7, 10-14].

On remarque aussi sur les micrographies (TEM) des empilements fins de 2 à 4 feuillets exfoliés dans la matrice du copolymère. En plus, quelques empilements plus larges constitués de 10 à 20 feuillets sont observés [1, 2].

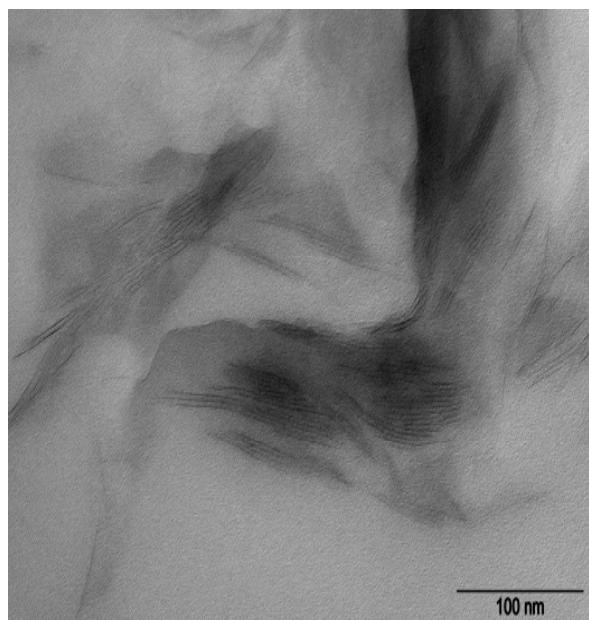
(a)



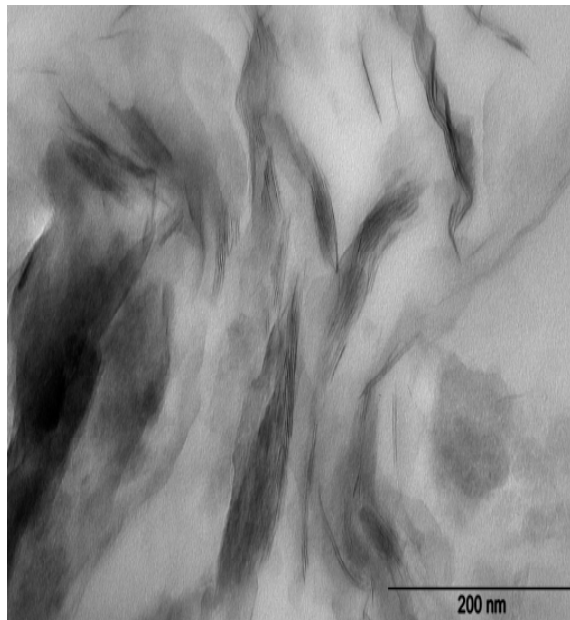
(b)



(c)



(d)



(e)

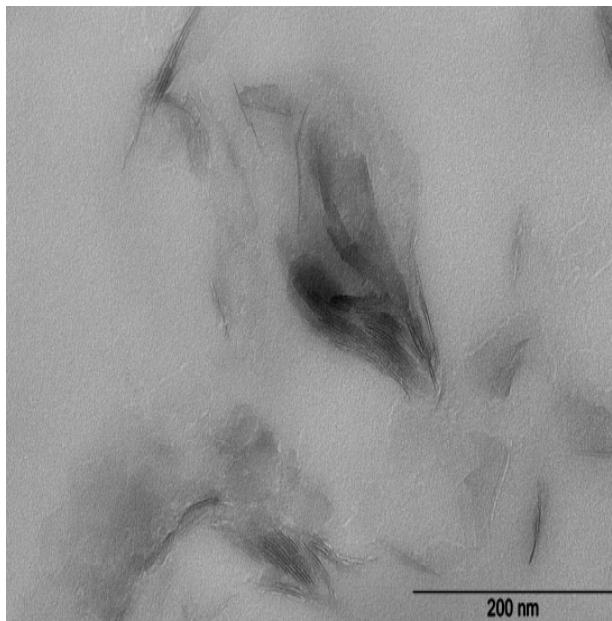


Figure 30: Clichés (TEM) du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.

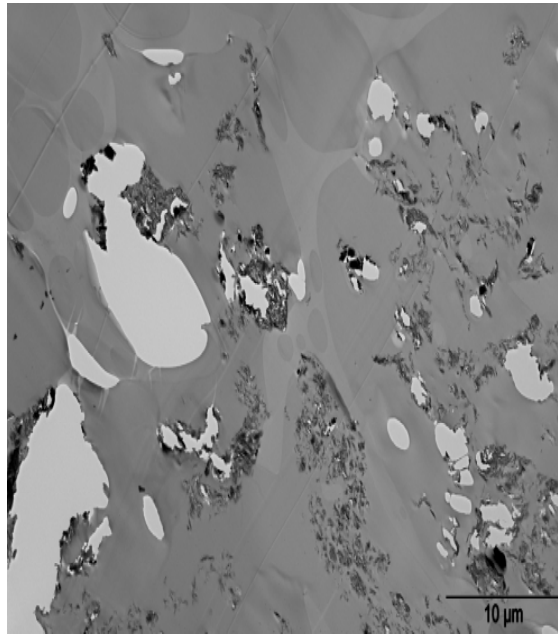
Les distances interfoliaires que nous avons évaluées à l'aide du logiciel ADOBE PHOTOSHOP CS4 varient respectivement de 2.5 à 4 nm. Ces valeurs se rapprochent de celles mesurées par diffraction des rayons X.

Ces résultats de (TEM) combinés à ceux de la (DRX), confirment la formation d'une structure mixte intercalée-partiellement exfoliée [13].

III-2-3-2 - Le matériau (sEMAN2/OBT4%) préparé en solution :

La Figure 31 présente les morphologies obtenues par (TEM) du matériau (sEMAN2/OBT4%).

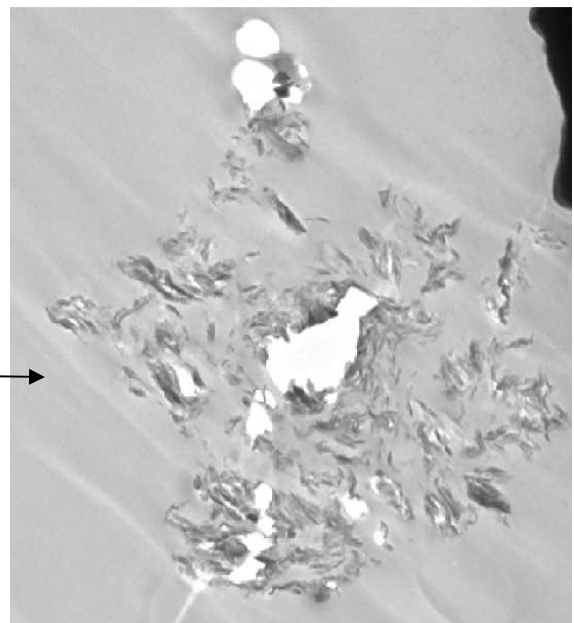
(a)



(b)



(c)



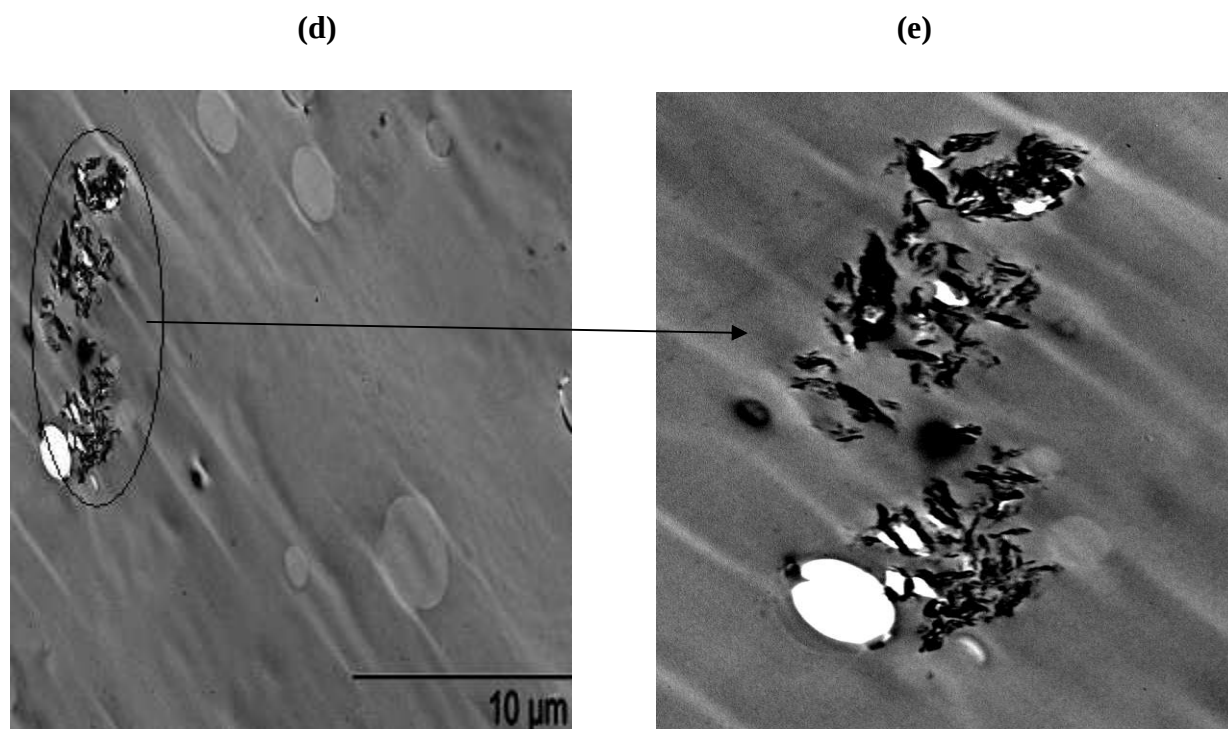


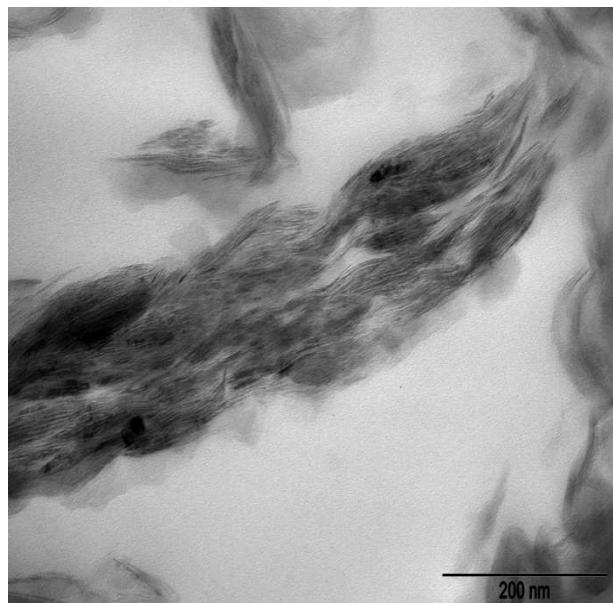
Figure 31 : Clichés (TEM) à l'échelle du micron du matériau (sEMAN2/OBT4%) élaboré par mélange en solution.

L'observation des micrographies réalisées par (TEM) à l'échelle du micron montrent quelques agglomérats de bentonite d'environ 4.5 μm de diamètre.

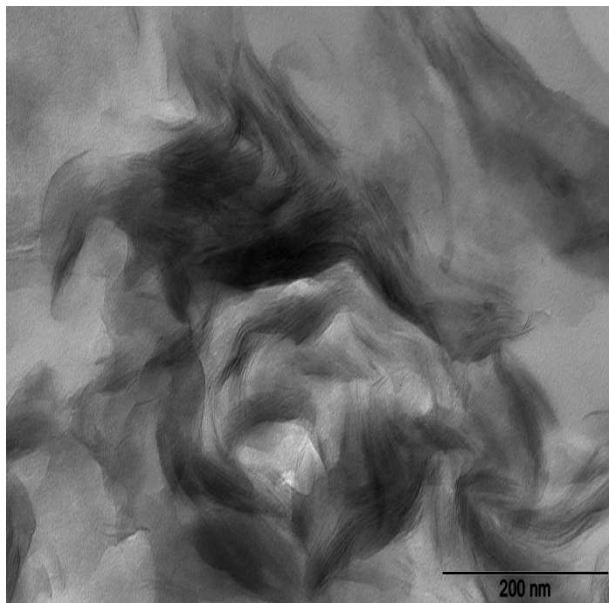
Sur le cliché (a), on observe une distribution hétérogène de la bentonite (OBT) dans la matrice polymère, tel qu'on peut voir quelques agrégats fins mais aussi des agglomérats de taille importante.

Les clichés (TEM) (fig. 32) présentent les morphologies à l'échelle nanométrique du matériau (sEMAN2/OBT4%) obtenu par mélange en solution.

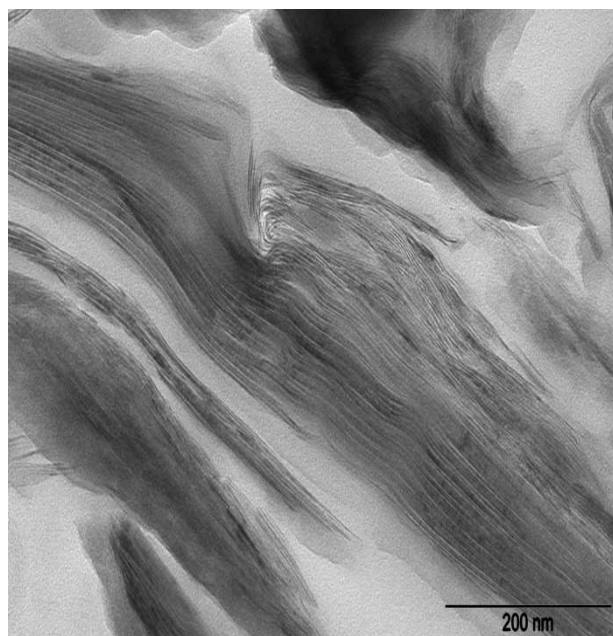
(a)



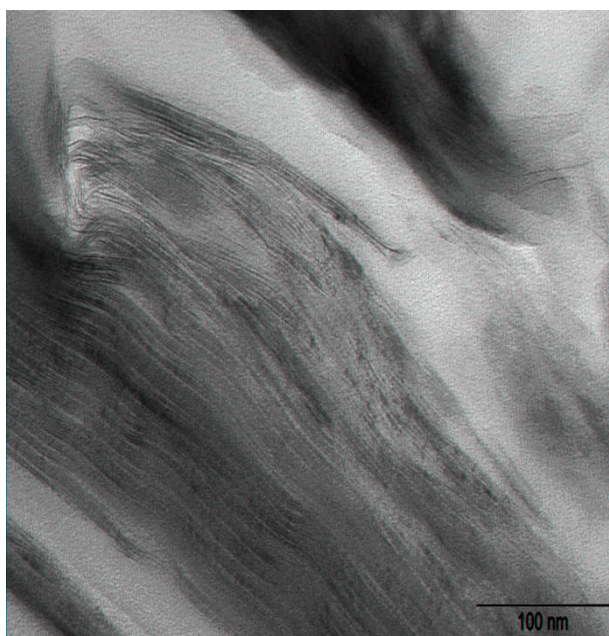
(b)



(c)



(d)



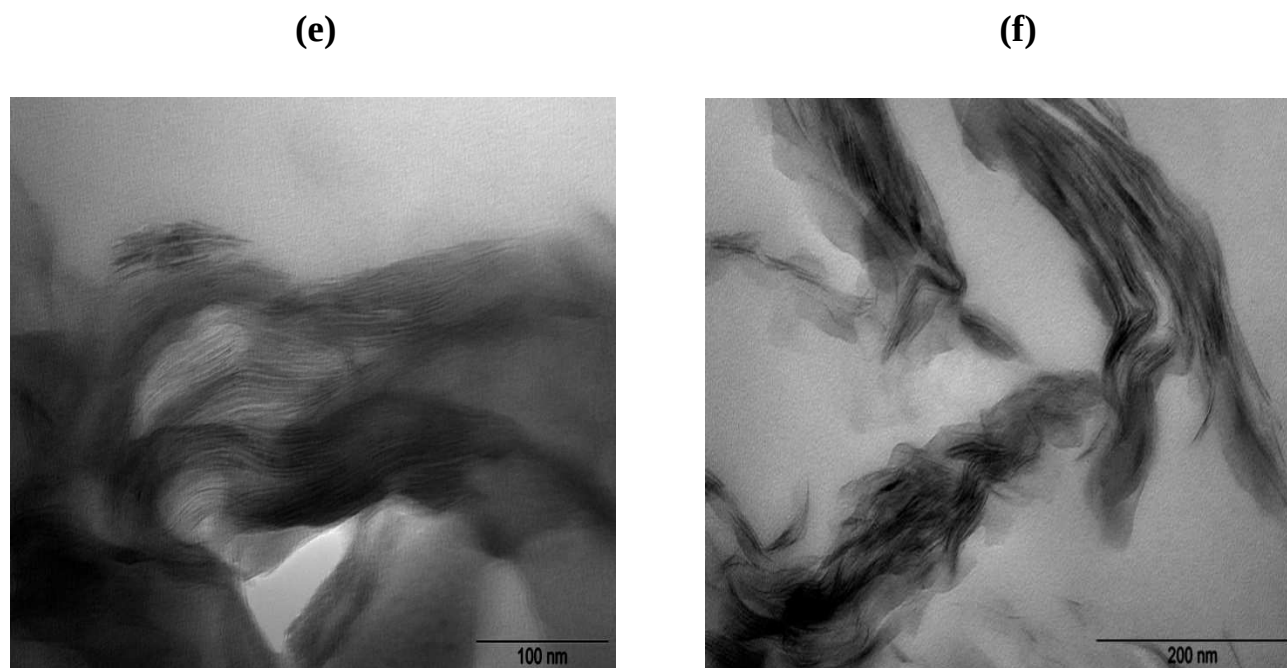


Figure 32 : Clichés (TEM) du matériau (sEMAN2/OBT4%) préparé en solution.

D'après les micrographies (TEM), nous pouvons voir que la bentonite est dispersée dans la matrice copolymère sous forme d'agrégats épais.

Les clichés (TEM) montrent une intercalation de la matrice copolymère entre les feuillets de la bentonite organophile. On remarque aussi l'existence de particules primaires intercalées par la matrice copolymère.

La distance interfoliaire évaluée à partir de ces clichés varie de 1.82 à 3.55 nm. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés en (DRX).

En conclusion, on peut dire que le matériau (sEMAN2/OBT4%) obtenu par mélange en solution présente une morphologie intercalée.

Sur la base de nos résultats, en comparant les morphologies des deux matériaux (iEMAN2/OBT4%) et (sEMAN2/OBT4%), on constate que la méthode de polymérisation in situ donne une meilleure dispersion de la nanocharge au sein de la matrice polymère.

III-2-4- Etude du comportement thermique des nanomatériaux (EMAN-x/OBT-y) par analyse thermogravimétrique (ATG) :

Dans le cadre de cette étude, la principale amélioration recherchée par l'incorporation de la bentonite organophile dans la matrice polymère est la stabilité thermique.

La stabilité thermique des différents nanomatériaux a été contrôlée par analyse thermogravimétrique (ATG) en relevant les températures de dégradation caractéristiques pour 10%, 20%, 50% et 80% de perte en masse. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau 14.

Les figures ci-dessous (33-42) illustrent les spectres (TG) et $d(TG)/dT$ des copolymères et de leurs nanomatériaux préparés par deux méthodes différentes : la polymérisation in situ et le mélange en solution.

III-2-4-1- Comportement thermique des nanomatériaux préparés par mélange en solution :

Les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ (fig. 33-42) mettent en évidence trois étapes principales de dégradation. On remarque une variation de l'intensité des pics des thermogrammes $d(TG)/dT$ avec la variation du taux de bentonite organophile dans la matrice copolymère.

D'après les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$, on remarque que la première étape de dégradation a lieu entre 100 et 200 °C. Il lui correspond une très faible perte de masse initiale. La deuxième étape se situe entre 240 et 325 °C. La perte de masse correspondante varie avec le taux de bentonite incorporé, tel qu'on peut observer une diminution de l'intensité du pic représentant cette étape de décomposition en passant de 2% à 4% en masse d'OBT. Alors que la troisième étape se déroule entre 325 et 400°C.

Les figures 33 et 34 illustrent les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.

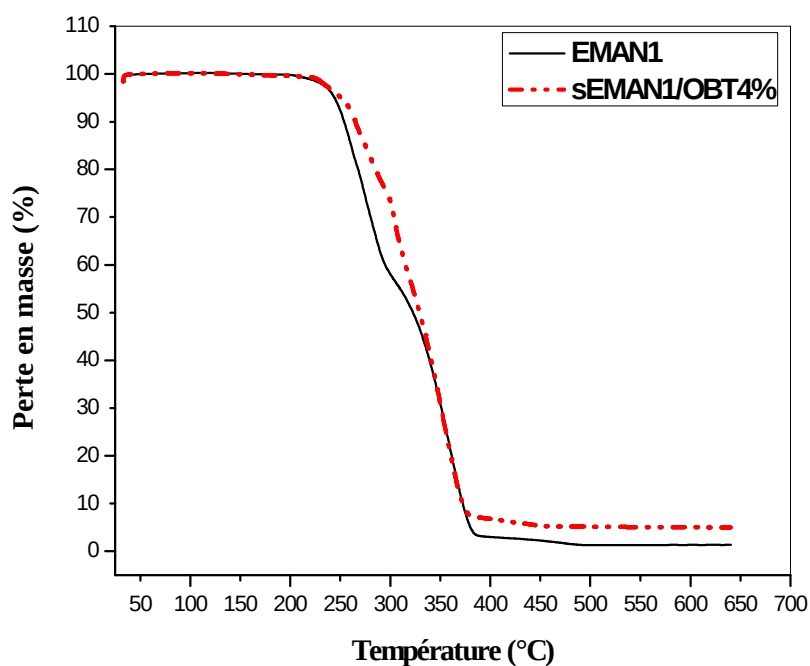


Figure 33 : Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.

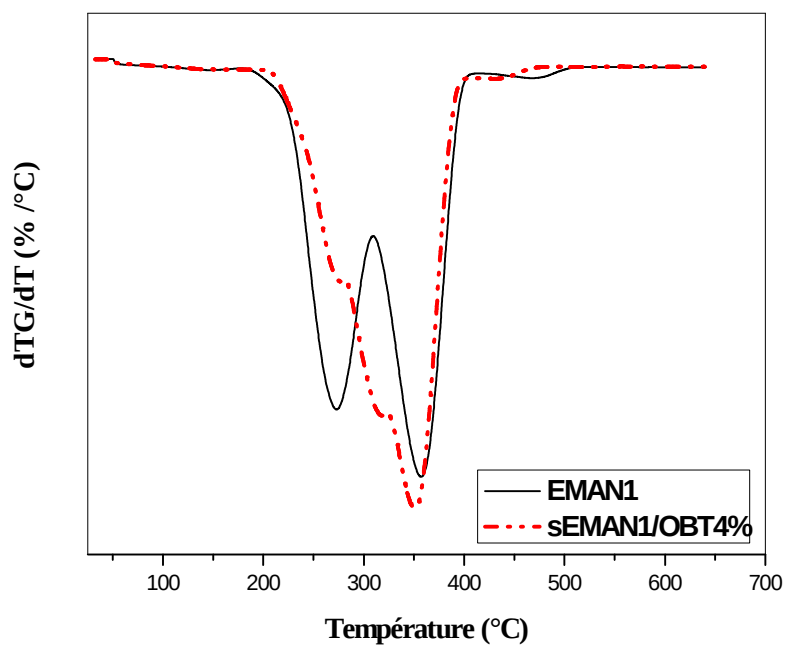


Figure 34 : Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%) préparé par mélange en solution.

On constate sur la figure 33 une amélioration de la stabilité thermique du nanomatériau, préparé en solution, à 4% en masse de bentonite organiquement modifiée par rapport au copolymère pur, qui se justifie par l'augmentation de la température de début de dégradation ($T_{d10\%}$) de 12°C pour le nanomatériau.

Ce déplacement de la température de dégradation thermique vers des valeurs plus hautes peut s'expliquer par un effet barrière des feuillets de la nanocharge qui retardent l'élimination des produits volatils générés de la dégradation du copolymère vers la phase gazeuse [7, 15-17].

Les figures 35 et 36 représentent les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN2) et ses nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%) et (sEMAN2/OBT4%) préparés par mélange en solution.

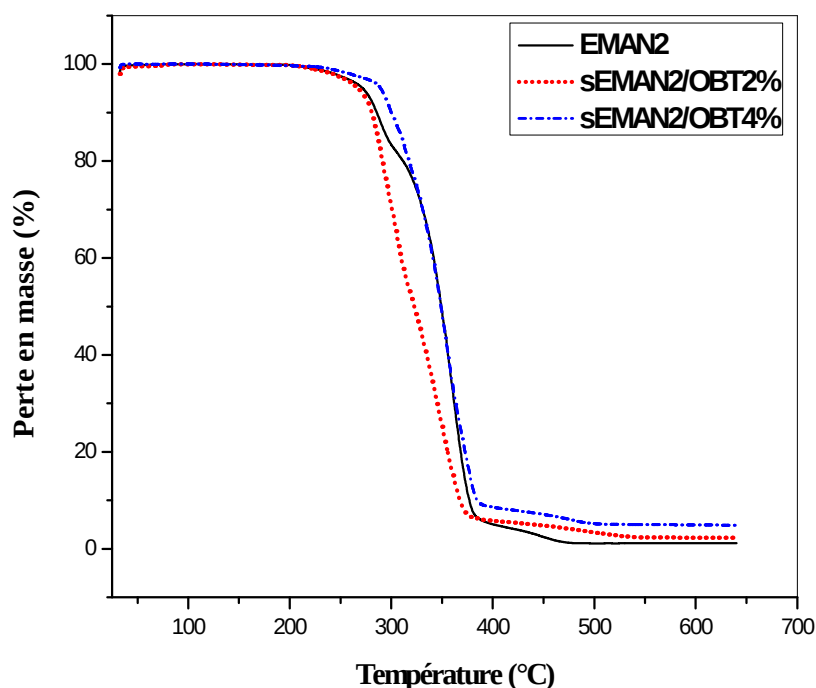


Figure 35 : Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN2) et des nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%) et (sEMAN2/OBT4%) préparés en solution.

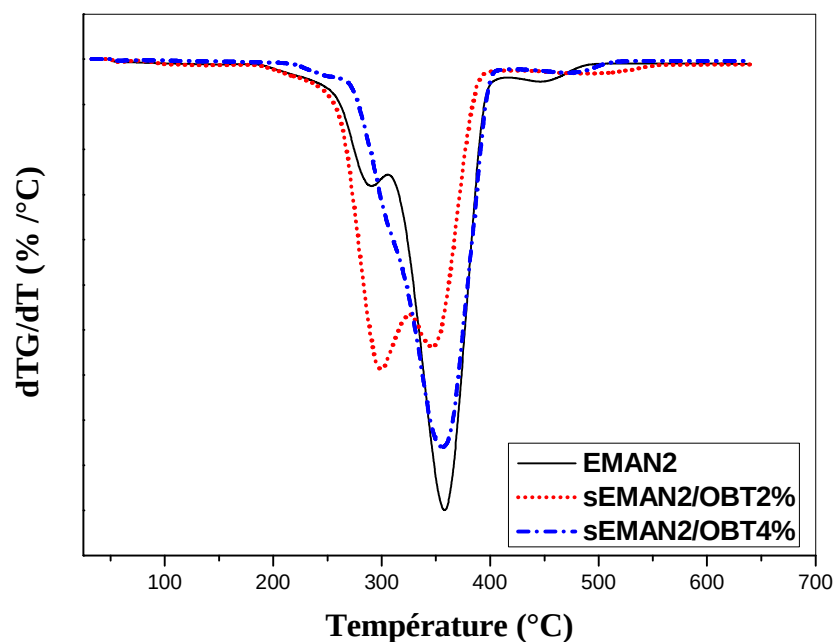


Figure 36 : Thermogrammes $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN2) et des nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%) et (sEMAN2/OBT4%) préparés en solution.

On constate une augmentation de la température de début de dégradation thermique du nanomatériau à 4% en OBT préparé par mélange en solution qui traduit une amélioration de la stabilité thermique de ce matériau.

Sur les thermogrammes $d(TG)/dT$, on remarque que la deuxième étape de dégradation du nanomatériau (sEMAN2/OBT4%) se présente sous forme d'un épaulement décalé vers des températures plus élevées. Cette étape représente un recouvrement de deux types de dégradation :

- la dégradation du sel contenu dans la bentonite organophile,
- et la dégradation des vinyliques du copolymère.

Les figures 37 et 38 représentent les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN3) et ses nanomatériaux (sEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%) préparés par mélange en solution.

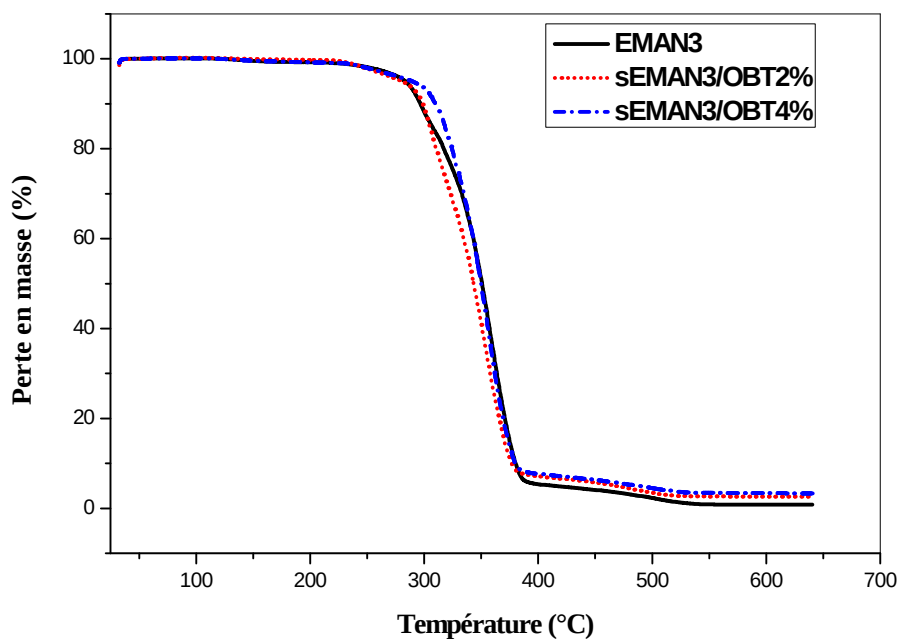


Figure 37 : Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN3) et des nanomatériaux (sEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%) préparés en solution.

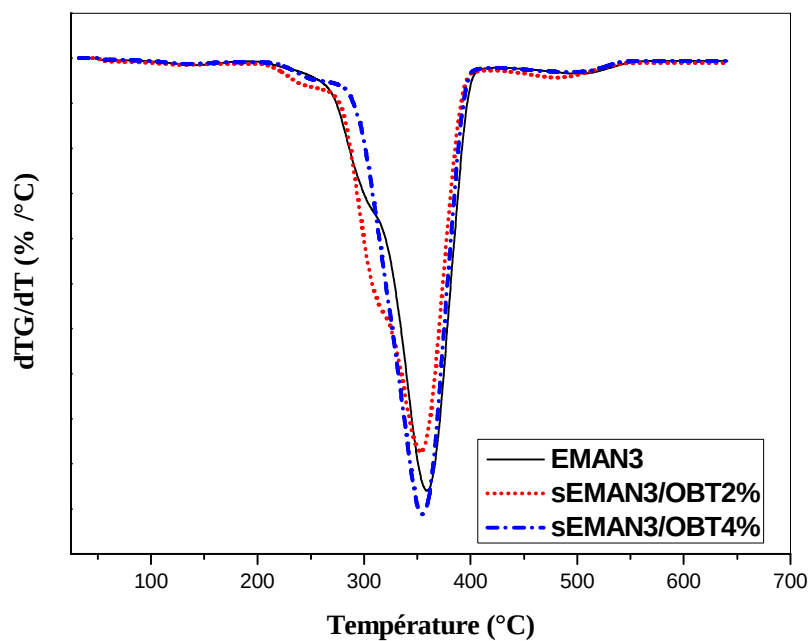


Figure 38 : Thermogrammes d(TG)/dT du copolymère (EMAN3) et des nanomatériaux (sEMAN3/OBT2%) et (sEMAN3/OBT4%) préparés en solution.

Si l'on compare les températures de dégradation à 10% et à 50% de perte en masse du copolymère (EMAN3) et du nanomatériau (sEMAN3/OBT4%), il s'avère que seul le début de dégradation est affecté par l'incorporation de la bentonite organophile. La température pour laquelle la moitié du matériau a été dégradée est identique pour le copolymère pur et le nanomatériau correspondant. Le processus de dégradation thermique du nanomatériau (sEMAN3/OBT4%) semble donc être retardé seulement au début de la décomposition [18].

L'effet du taux de bentonite organophile sur la stabilité thermique est observé sur les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ des nanomatériaux préparés par mélange en solution. On remarque que le nanomatériau à 4% en (OBT) est plus stable que celui à 2%.

III-2-4-2- Comportement thermique des nanomatériaux préparés par polymérisation in situ :

Les figures 39 et 40 illustrent les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN2) et du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.

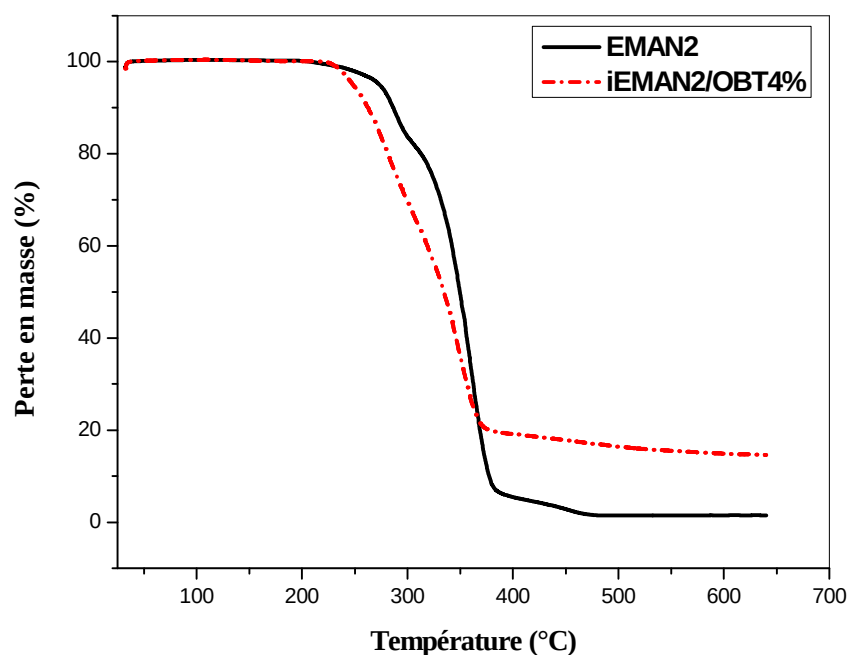


Figure 39 : Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN2) et du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparés par polymérisation in situ.

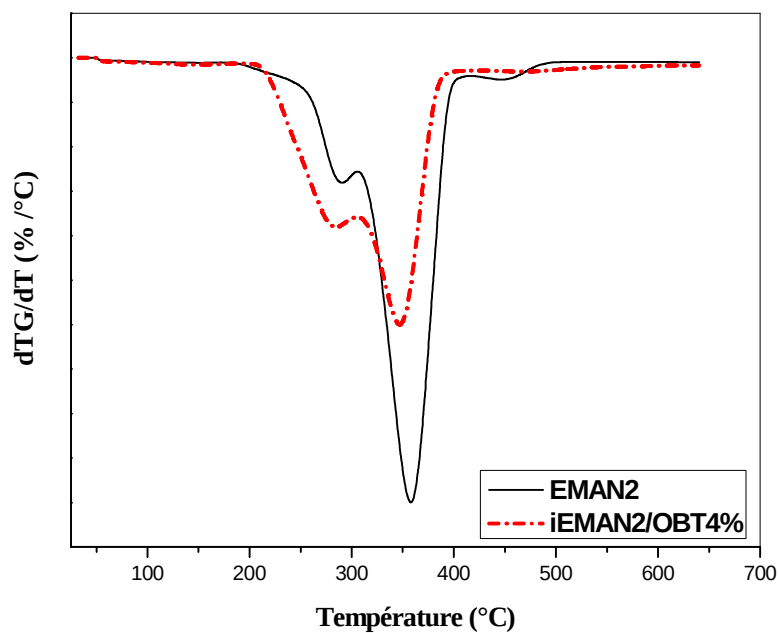


Figure 40 : Thermogrammes $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN2) et du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ.

Les figures 41 et 42 représentent les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN3) et du nanomatériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.

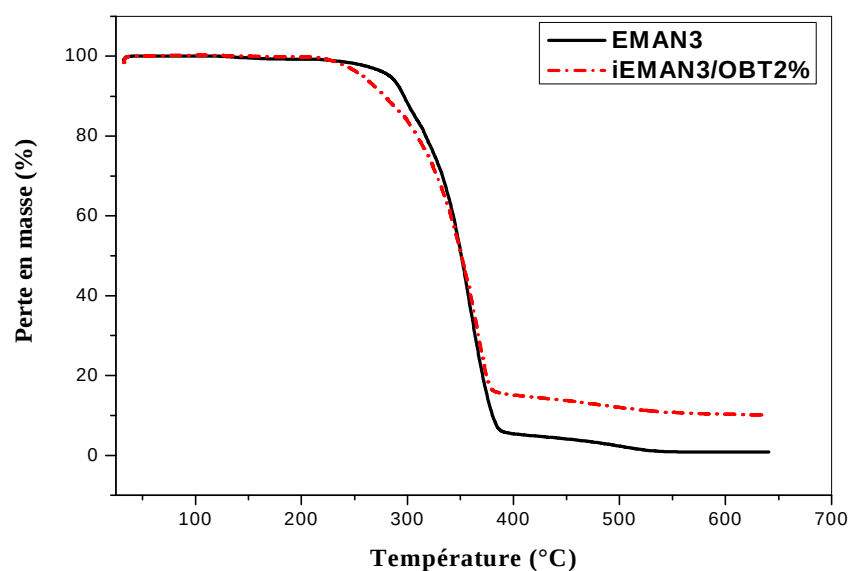


Figure 41 : Thermogrammes (TG) du copolymère (EMAN3) et du nanomatériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.

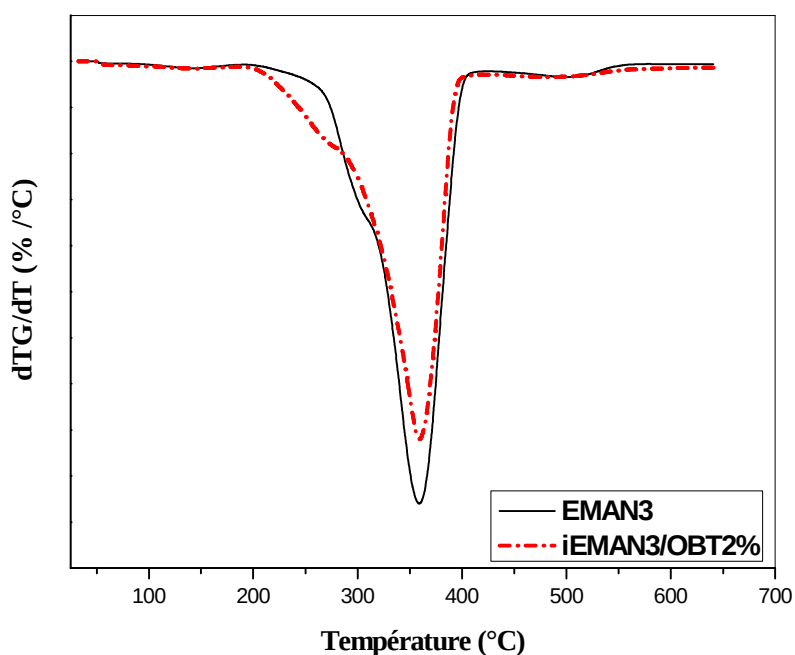


Figure 42 : Thermogrammes $d(TG)/dT$ du copolymère (EMAN3) et du nanomatériau (iEMAN3/OBT2%) préparé par polymérisation in situ.

Les thermogrammes (TG) et $d(TG)/dT$ (fig. 39, 40) du nanomatériau préparé par polymérisation in situ (iEMAN2/OBT4%) manifestent une diminution de la stabilité thermique de ce dernier, bien qu'une légère amélioration de la température de début de dégradation du nanomatériau soit observée sur les deux thermogrammes. On remarque un élargissement du pic de la deuxième étape de dégradation mettant en évidence la dégradation de la bentonite organophile, présente dans la matrice copolymère sous forme d'agglomérats, qui n'a pas été intercalée lors de la polymérisation in situ, cela est confirmé par un résidu relativement élevé.

On note la formation d'un résidu stable de l'ordre de 1,2 % en masse à la température de dégradation totale 479°C pour le copolymère pur (EMAN2). Pour les nanomatériaux, on constate la formation de résidus avec des pourcentages élevés et cela dépend de la méthode de préparation. Le nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) préparé par polymérisation in situ présente un taux de résidu important égal à 14,5% en masse, alors que les résidus obtenus lors de la dégradation des nanomatériaux (sEMAN2/OBT-y) préparés par mélange en solution représente des pourcentages faibles correspondant à la quantité de nanocharge incorporée (tableau 14).

Le tableau 14 regroupe les températures de dégradation caractéristiques pour 10%, 20%, 50% et 80% de perte en masse, les températures de dégradation maximales ainsi que les résidus obtenus aux températures de dégradations totales.

Tableau 14 : Les températures de dégradation caractéristiques pour 10%, 20%, 50% et 80% de perte en masse des matériaux.

Matériaux	T_{10%} (°C)	T_{20%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{80%} (°C)	T_{dmax} (°C)	T_{dtot} (°C)	Résidu à T_{dtot}
EMAN1	254	267	322	361	146	490	1,2
					273		
					357		
sEMAN1/OBT4%	265	285	329	360	146	471	5,1
					278		
					319		
					351		
EMAN2	286	312	349	368	146	479	1,2
					291		
					358		
sEMAN2/OBT2%	280	291	322	355	146	540	2,6
					299		
					346		
sEMAN2/OBT4%	300	318	349	373	146	507	5,3
					314		
					357		
iEMAN2/OBT4%	261	281	334	374	146	628	14,5
					284		
					347		
EMAN3	296	317	350	370	146	545	0,6
					304		
					359		
sEMAN3/OBT2%	298	311	343	365	146	528	2,6
					313		
					353		
sEMAN3/OBT4%	310	324	350	369	146	530	3,5
					354		
iEMAN3/OBT2%	277	309	350	374	146	625	10,1
					272		
					360		

III-2-5 - Caractérisation des nanomatériaux (EMAN-x/OBT-y) par (DSC) :

Le phénomène de transition vitreuse est un phénomène complexe dans les systèmes polymère/nanocharge. L'examen de la littérature révèle aussi bien des augmentations que des diminutions de T_g en fonction du taux de bentonite organophile incorporée dans la matrice polymère.

Les thermogrammes (DSC) des trois copolymères ainsi que ceux des nanomatériaux correspondant sont représentés sur les figures 43, 44 et 45.

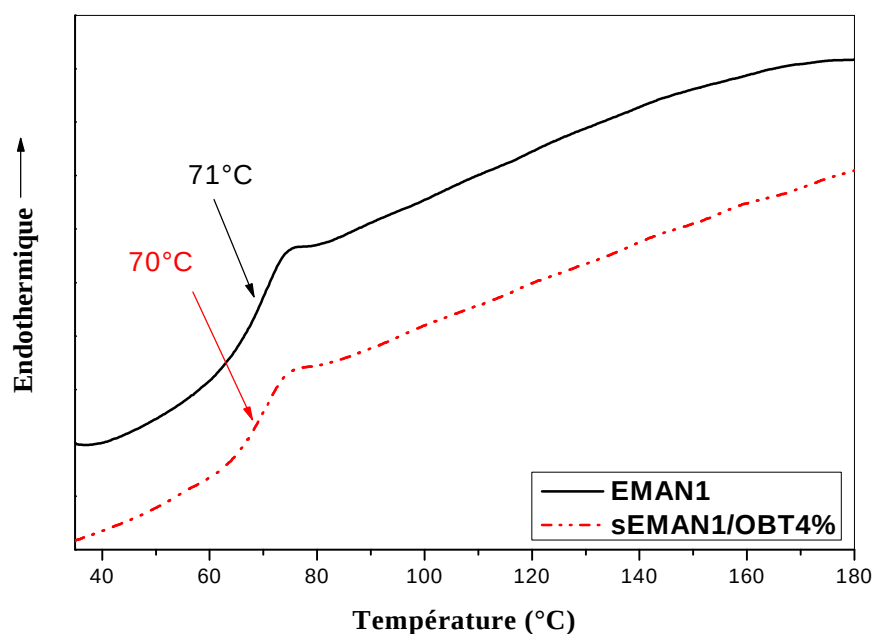


Figure 43 : Thermogrammes (DSC) du copolymère (EMAN1) et du nanomatériau (sEMAN1/OBT4%).

On constate une certaine stabilité dans les températures de transition vitreuses du copolymère et du nanomatériau.

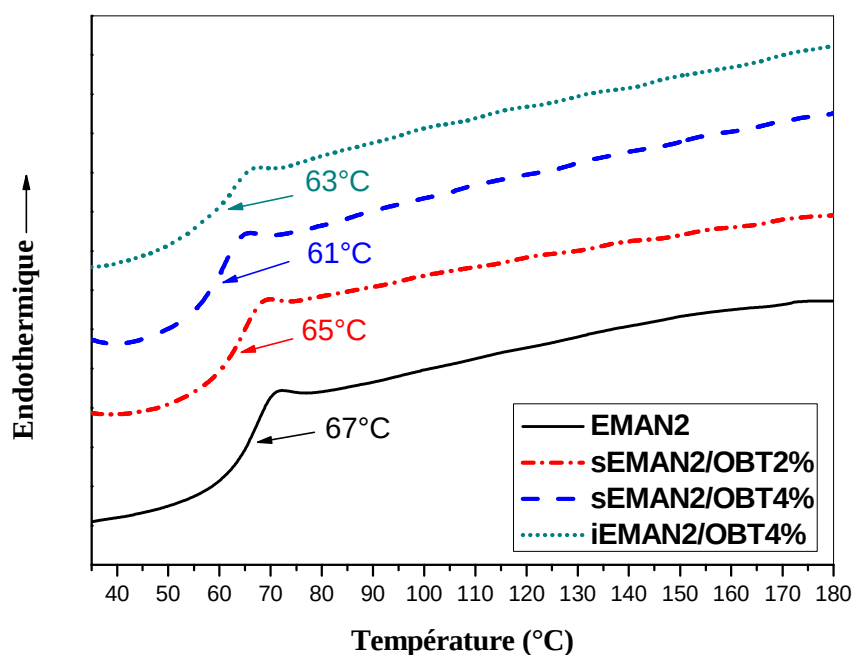


Figure 44 : Thermogrammes (DSC) du copolymère (EMAN2) et des nanomatériaux (sEMAN2/OBT2%), (sEMAN2/OBT4%) et (iEMAN2/OBT4%).

En général, les nanomatériaux à différents taux en bentonite organophile, présentent une réduction des Tg par rapport au copolymère pur.

Dans les systèmes (sEMAN2/OBT-y) préparés en solution, on constate une diminution des températures de transition vitreuses (Tg) avec l'augmentation du taux de bentonite (de 2 à 4% en masse).

Par contre, il y a une légère amélioration de la température de transition vitreuse du nanomatériau (iEMAN2/OBT4%) par rapport à celui préparé en solution avec le même taux de bentonite.

R.Qi et al, ont observé des diminutions dans les températures de transition vitreuses des nanomatériaux à matrice PS, avec l'augmentation du taux d'argile. Ils ont attribué cette réduction à l'effet de plastification de la matrice PS par l'argile organiquement modifiée [19].

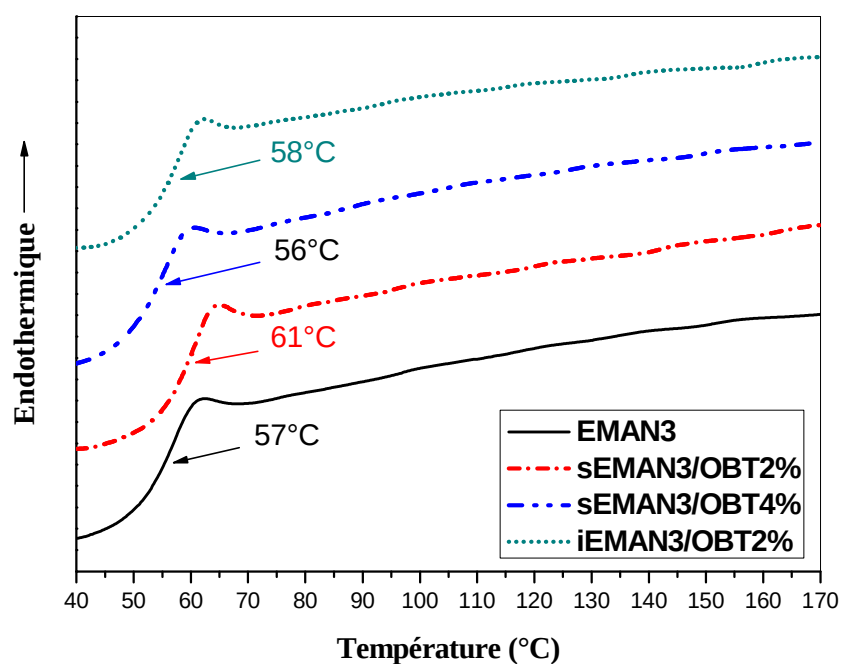


Figure 45 : Thermogrammes (DSC) du copolymère (EMAN₃) et des nanomatériaux (sEMAN₃/OBT₂%), (iEMAN₃/OBT₂%) et (sEMAN₃/OBT₄%).

Il y a une légère amélioration des températures de transition vitreuses des nanomatériaux à 2% en masse d'OBT par rapport à celle du copolymère pur.

D'autre part, pour les nanomatériaux préparés en solution, on remarque que l'augmentation du taux de bentonite fait diminuer les (T_g).

Le tableau 15 regroupe les températures de transition vitreuses des copolymères (EMAN-x) et des nanomatériaux (EMAN-x/OBT-y).

Tableau 15 : Les températures de transition vitreuses des copolymères et des nanomatériaux correspondants.

Echantillons	Taux d'OBT (% en masse)	Voies d'élaboration	Tg (°C)
EMAN1	0	-	71
sEMAN1/OBT4%	4	en solution	70
EMAN2	0	-	67
sEMAN2/OBT2%	2	en solution	65
sEMAN2/OBT4%	4	en solution	61
iEMAN2/OBT4%	4	in situ	63
EMAN3	0	-	57
sEMAN3/OBT2%	2	en solution	61
sEMAN3/OBT4%	4	en solution	56
iEMAN3/OBT2%	2	in situ	58

Références bibliographiques

1. H. W. Wang, K. C. Chang, H. C. Chu, Polym. Int. 54 (2005) 114-119.
2. K. S. Sivudu, S. Thomas, D. Shailaja, Appl. Clay Sci. 37 (2007) 185-192.
3. D. Y. Zhou, G. Z. Wang, W. S. Li, G. L. Li, C. L. Tan, M. M. Rao, Y. H. Liao, J. of Power Sources 184 (2008) 477–480.
4. Y. Cai, Y. Hu, S. Xuan, Y. Zhang, H. Deng, X. Gong, Z. Chen, W. Fan , J. Mater. Sci. 42 (2007) 5524–5533.
5. A.C. Chinellato, S.E. Vidotti, G.-H. Hu, L.A.Pessan, Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 458-465.
6. F. Chavaria, D.R. Paul, Polymer 47 (2006) 7760-7773.
7. J. H. Chang, Y. U. An, S. J. Kim, S. Im, Polymer 44 (2003) 5655-5661.
8. M. W. Lertwimolnun, Thèse de Doctorat, Ecoles des Mines de Paris (2006).
9. Z. Gu, G Song, W. Liu, B. Wang, J. Li, Appl. Clay Sci. 45 (2009) 50–53.
10. E. P. Giannelis, Adv. Mater. 8 (1996) 29-35.
11. J. M. H. Alonso, E. Marand, J. C. Little, S. S. Cox, J. Membr. Sci. 337 (2009) 208-214.
12. M. Si, T. Araki, H. Ade, A. L. D. Kilcoyne, R. Fisher, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, Macromolecules 39(2006) 4793 -4801.
13. N. G. Vidal, S. M Guerra, A. M. de Ilarduya, S. Benali, S. Peeterbroeck , P. Dubois, Eur. Polym. J. 46 (2010) 156–164.
14. M.W. Spencer, L. Cui, Y. Yoo, D.R. Paul, Polymer xxx (2010) 1–15.
15. J. W. Kim, L. W. Jang, H. J. Choi, M. S. Jhon, J. Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 821–827.
16. L. Madaleno, J. S. Thomsen, J. C. Pinto, Compos. Sci. Technol. xxx (2010) xxx-xxx.
17. M. V. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov, P. Pissis, A. Spanoudaki, I. V. Sukha, V. I. Tomilo, Y. P. Gomza, Polymer 46(2005) 12226-12232.
18. D. R. Yei, S. W. Kuo, Y. C. Su, F. C. Chang, Polymer 45 (2004) 2633-2640.
19. R. Qi, X. Jin, J. Nie, W. Yu, C. Zhou, J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005) 201–207.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des nanomatériaux à base des copolymères poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) et de la bentonite organophile de Maghnia, dans le but d'étudier la morphologie et le comportement thermique de ces matériaux.

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les deux bentonites (brute et organophile), les copolymères et les matériaux élaborés.

Dans une première étape, nous avons modifié organiquement la bentonite de Maghnia avec le chlorure d'hexadecyl triméthyle ammonium via la méthode d'échange cationique. Les deux bentonites ont été caractérisées par (FTIR), (DRX) et (ATG).

L'analyse par (FTIR) a permis de montrer que la nanocharge a été modifiée à partir de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le spectre de la bentonite organophile, relatives au sel. La diffraction des rayons X (DRX) a mis en évidence l'augmentation de l'espace interfoliaire dans la bentonite organophile et par conséquent la modification de cette dernière. Par (ATG), nous avons calculé le pourcentage de sel contenu dans la bentonite organophile.

Nous avons dans une deuxième étape synthétisé des copolymères (EMAN-x) à différents taux en comonomère acrylonitrile par polymérisation radicalaire utilisant l'AIBN comme amorceur et le THF comme solvant.

Les copolymères synthétisés ont été caractérisés par viscosimétrie, (FTIR), (RMN¹H), (ATG) et (DSC).

Les mesures viscosimétriques ont permis de déterminer les viscosités intrinsèques des copolymères ainsi que la masse molaire moyenne viscosimétrique du copolymère à 10% en masse d'acrylonitrile.

L'analyse par (FTIR) a qualitativement mis en évidence la copolymérisation du poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) par la coexistence des bandes relatives aux groupements des deux comonomères méthacrylate d'éthyle et acrylonitrile.

Par (RMN¹H), nous avons calculé la composition en comonomères méthacrylate d'éthyle et acrylonitrile dans les copolymères (EMAN-x).

Le comportement thermique des copolymères a été suivi par analyse thermogravimétrique. Une nette amélioration de la stabilité thermique est observée avec l'augmentation du taux d'acrylonitrile au sein des chaînes polymériques.

Les thermogrammes (DSC) ont montré une seule température de transition vitreuse pour les copolymères, indiquant ainsi la formation de copolymère poly (méthacrylate d'éthyle-co-acrylonitrile) et l'absence d'un mélange d'homopolymères.

Nous avons enfin élaboré des nanomatériaux par deux méthodes différentes : la polymérisation in situ et le mélange en solution.

Les nanomatériaux à 2 et 4% en masse de bentonite organophile ont été caractérisés par (FTIR), (DRX), (TEM), (ATG) et (DSC).

L'analyse par (FTIR) des matériaux à 2 et 4% en masse d'OBT a confirmé la présence de la bentonite organophile dans la matrice copolymère.

Par (DRX), une augmentation de la distance interfoliaire a été mise en évidence pour les matériaux à 4% en masse d'OBT, ce qui indique la formation d'un système intercalé.

Les résultats de la microscopie électronique à transmission (TEM) combinés à ceux de la (DRX), confirment la formation d'une structure mixte intercalée-partiellement exfoliée.

L'analyse thermogravimétrique a montré une amélioration de la stabilité thermique des matériaux à 4% en masse de bentonite organophile par rapport au copolymère pur qui se justifie par l'augmentation de la température de début de dégradation des nanomatériaux.

La présence de la bentonite organiquement modifiée au sein de la matrice copolymère a très peu affecté les températures de transition vitreuses T_g des matrices polymériques.