

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



LABORATOIRE DES MATERIAUX POLYMERES

MEMOIRE

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

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Macromoléculaire**

Par :

M^r BENHACINE FAYÇAL

Sujet :

**Elaboration de Nanocomposites par Intercalation
à l'Etat Fondu. Caractérisation**

Soutenu publiquement le 01/07 /2012, devant le jury composé de:

Mr Djadoun Said	Professeur (USTHB)	Président
Mme Hadj-Hamou Assia	Maître de Conférences (A) (USTHB)	Directrice de Mémoire
Mr Aliouche Djamel	Professeur (UMBB)	Examineur
Mme Bouslah Mokhnachi Naima	Maître de Conférences (A) (USTHB)	Examinatrice

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au laboratoire des matériaux polymères de la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB), sous la direction de Monsieur le Professeur **DJADOUN SAID**. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire et aussi pour toutes les discussions scientifiques intéressantes et ses conseils tout au long de ces trois années. Je le remercie également pour avoir accepté d'honorer de sa présence et de présider le Jury.*

*Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements à Madame **HADJ-HAMOU BAGHDADI ASSIA SIHAM**, Maître de Conférences A à la faculté de chimie (USTHB), de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, de l'encadrement et du soutien qu'elle m'a témoigné durant ces années de travail. Qu'elle soit assurée de ma gratitude pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour sa disponibilité, pour l'étendue de ses connaissances et ses qualités humaines.*

Je la remercie de m'avoir encadré, conseillé et d'avoir veillé à ce que mes manipulations se déroulent dans les meilleures conditions. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences tout au long de mes travaux.

*Je remercie vivement Monsieur **ALIOUCHE DJAMEL**, Professeur à l'université M'Hamed Bougara (UMBB) et Madame **BOUSLAH MOKHNACHI NAIMA**, Maître de Conférences A à l'université Houari Boumediène (USTHB), pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en prenant part au jury. Leurs critiques et suggestions seront certainement constructives. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute considération*

Mes vifs remerciements vont également à:

*Monsieur **BOUHELAL SAID**, Maître de Conférences A à l'université de Sétif pour son aide matérielle particulièrement dans la réalisation de nos matériaux à l'état fondu. Merci aussi pour tous ses conseils précieux.*

Monsieur **HABI ABDERHMANE**, Maître de Conférences A à l'université de Bejaia pour les mesures de diffraction RX et les analyses par microanalyse EDAX qu'il nous a effectuées.

Monsieur **DJADOUN AMMAR**, Maître de Conférences à la faculté de Science de la terre (USTHB), pour les mesures de diffraction X.

Madame **AROUS NAIMA** pour son aide et ses encouragements.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues du laboratoire des matériaux polymères de la faculté de chimie pour l'ambiance de travail qu'ils ont su créer au sein du laboratoire.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier du fond du cœur toute Ma famille, surtout **Mes parents** pour la confiance qu'ils m'ont accordée, pour leurs encouragements et leur soutien sans faille et pour m'avoir permis de réaliser ces études dans de bonnes conditions.

J'adresse un grand merci également à **Mon Frère Abdelghani** pour son aide et ses encouragements.

SOMMAIRE :

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Introduction Générale.....	2
----------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

I. Nanocompositesà Charges Lamellaires	5
II. Les argiles lamellaires : nanocharges	6
III. Définitions, intérêts et différences des nanocomposites avec les composites « classiques »	9
IV. Revue bibliographique sur les PET/nanocharge nanocomposites	10
IV.1. Principe de la « <i>voie in situ</i> ».....	12
IV.1.a. Traitement de surface des nanocharges.....	12
IV.1.b. Tensioactifs cationiques appelés aussi oniums	12
IV.1.c. Elaboration des nanocomposites lamellaires par voie in situ.....	12
IV.2. Elaboration des nanocomposites lamellaires par voie fondue	13
V. Propriétés des nanocomposites PET.....	14
V.a. Propriétés thermiques	14
V.b. Propriétés mécaniques et thermomécaniques	14
V.c. Propriétés barrières	15
VI. Cinétique de dégradation thermique.....	15
VI.1. Considérations théoriques.....	15
VI.2 Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall.....	20
VI.3. Méthode de Kissinger.....	20
Références.....	22

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Présentation des matériaux	27
I.1. Matrice Polymérique : Le poly (éthylène téréphtalate)	27
I.2. NanoCharge	27
A. Bentonite de Maghnia	27
B. Cloisite C30B	28
II. Préparation d'une argile organiquement modifiée	29
II.1. Purification de la bentonite	29
Traitement préliminaire	29
Mode opératoire	29
II.2. Elimination des sels résiduels	30
II.3. Modification organophile de la montmorillonite	30
Caractéristiques des surfactants utilisés	32
Mode opératoire	32
III. Caractérisations des montmorillonites organomodifiées	33
III.1. Par spectroscopie FTIR	33
III.2. Par diffraction des rayons X	33
IV. Elaboration des nanocomposites par intercalation à l'état fondue	34
Mode opératoire	34
V. Caractérisations des nanocomposites poly (éthylène téréphtalate)	35
V.1. Par la spectroscopie FTIR	35
V.2. Par microanalyse EDAX	35
V.3. Par diffraction des rayons X	35
V.4. Par microscopie électronique à transmission (TEM)	36
V.5. Par analyse enthalpique différentielle (DSC)	36
V.6. Par analyse thermogravimétrique (ATG)	36
Références	37

RESULTATS et DISCUSSION

A/ Argiles organophiles

I. Caractérisations physico-chimiques des argiles organomodifiées	40
---	----

I.1.Par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	40
I.1.1. Bentonite de Maghnia	40
I.1.2. Montmorillonites organophiles	41
I.1.2.a. Montmorillonites organiquement modifiées par les sels phosphoniums	41
I.1.2.b. Montmorillonite organiquement modifiée par le sel ammonium	42
I.1.2.c. Cloisite C30B	42
I.2. Par diffraction RX.....	46
I.3. Etude de la stabilité thermique des montmorillonites organophiles préparées.....	47

B/ Nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B

II. Caractérisations physico-chimiques des nanocomposites PET/OMMT1	52
II.1. Par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	52
II.2. Par microanalyse EDAX	54
II.3. Par diffraction de rayons X	55
II.4. Par microscopie électronique à transmission (TEM)	56
II.5. Etude des propriétés thermiques des nanocomposites PET/nanocharge	57
II.5.1. Par analyse enthalpique différentielle DSC.....	57
II.5.1.a. Températures de transition vitreuse et températures de fusion.....	58
II.5.1.b. Etude de la cristallisation du PET et de ses nanocomposites	63
II.5.1.c. Etude de la cinétique de cristallisation.....	66
A partir du degré de surfusion.....	66
A partir du temps de demi-cristallisation	66
A partir de l'enthalpie de cristallisation	67
Calcul de la fraction de cristallinité.....	67
II.5.2. Par analyse thermogravimétrique ATG.....	69
1. Température de début de dégradation	71
2. Température maximale de dégradation	71
Nanocomposites PET/OMMT1	71
Nanocomposites PET/C30B	71
3. Taux de résidu	72
4. Effet de l'argile sur la cinétique de réaction de dégradation du PET	72

C/ Etude de la cinétique de la dégradation thermique

III.1. Influence de la vitesse de chauffe sur la dégradation du PET et de ses nanocomposites	75
III.2. Détermination des paramètres cinétiques	80
III.2.a. Utilisant la méthode de Ozawa, Flynn et Wall	80
III.2.b. Utilisant la méthode de Kissinger	86
Références	88

Conclusion

Liste des Tableaux :

<u>Tableau1</u> : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	9
<u>Tableau2</u> : Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules à une matrice polymérique.....	10
<u>Tableau 3</u> : Types de mécanismes cinétiques les plus fréquemment rencontrés dans la dégradation thermique.....	19
<u>Tableau 4</u> : Caractéristiques du poly (éthylène téréphtalate).....	27
<u>Tableau 5</u> : Composition chimique de la bentonite de Maghnia	27
<u>Tableau 6</u> : Composition chimique de la Cloisite 30B	28
<u>Tableau 7</u> : Caractéristiques de la Cloisite 30B	28
<u>Tableau8</u> : Conditions opératoires d'élaboration des nanocomposite PET/OMMT et PET/C30B	35
<u>Tableau 9</u> : Principales bandes caractéristiques de la Bentonite de Maghnia.....	41
<u>Tableau 10</u> : Pics de Diffraction et distances interfoliaires de la MMT-Na et OMMTs	47
<u>Tableau 11</u> : Températures de début de dégradation et températures de dégradation maximales des différents sels et de leurs organomontmorillonites dans l'intervalle de températures [200°C-600°C]	51
<u>Tableau 12</u> : Pics de diffraction et distances interfoliaires des différents nanocomposites.....	56
<u>Tableau 13</u> : Paramètres de fusion des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (premier balayage).....	59
<u>Tableau 14</u> : Paramètres de fusion des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (second balayage).....	62
<u>Tableau 15</u> : Paramètres de cristallisation des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (pendant le cycle de refroidissement)	64
<u>Tableau 16</u> : Paramètres de cristallisation des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (pendant le cycle de refroidissement)	67
<u>Tableau 17</u> : Paramètres thermogravimétriques du PET et de ses nanocomposites	72
<u>Tableau 18</u> : Paramètres cinétiques de la réaction de dégradation du PET et de ses nanocomposites.....	74
<u>Tableau 19</u> : Paramètres thermogravimétriques du PET pur et de ses nanocomposites PET/OMMT1	79

Liste des Tableaux

<u>Tableau 20:</u> Energies d'activation du PET pur et de ses différents nanocomposites calculées à partir de la méthode (OFW)	84
<u>Tableau 21:</u> Energie d'activation du PET pur et de ses nanocomposites calculées par la méthode de (Kissinger).....	87

Liste des Figures :

<u>Figure 1:</u> Evolution du nombre de publications concernant les nanocomposites en fonction des années. Source bibliographique: <i>ISI Web of Knowledgesm Web of Science[®]</i>	6
<u>Figure 2 :</u> Structures chimiques générales 2:1 phyllosilicates avec représentation schématique du tétraèdre (T) et octaèdre (O) occupant les nanofeuillets naturels et synthétiques	8
<u>Figure 3:</u> Structure de l'ion modificateur : ammonium quaternaire méthyltallow bis-2 hydroxyethyle de la cloisite 30B	29
<u>Figure 4:</u> Echange cationique de la montmorillonite	31
<u>Figure 5 :</u> Spectres FTIR de la bentonite pure (PBT), la bentonite sodique (BT-Na) et la montmorillonite sodique (MMT-Na).....	40
<u>Figure 6 :</u> Spectres FTIR de la montmorillonite sodique MMT-Na et des montmorillonites organophiles OMMT1 (bromure du tetraphenylphosphonium) et OMMT2 (bromure du tributylhexadécylphosphonium)	44
<u>Figure7:</u> Spectres FTIR de la montmorillonite sodique MMT-Na, de la montmorillonite organophile OMMT3 (le chlorure du trimethylhexadécylammonium) et de la cloisite30B	45
<u>Figure 8:</u> Diffractogrammes de la montmorillonite sodique et des différentes montmorillonites.....	46
<u>Figure 9:</u> Evolution de la perte de masse des différents surfactants en fonction de la température	48
<u>Figure 10 :</u> Evolution de la perte de masse de la montmorillonite sodique et des montmorillonites organophile (OMMT1, OMMT2, OMMT3 et C30B) en fonction de la température	49
<u>Figure 11:</u> Spectres FTIR du PET pur et de ses nanocomposite PET/OMMT1	53
<u>Figure 12 :</u> Spectres de microanalyse EDAX du PET pur (a) et de ses nanocomposites PET/OMMT (2% (b), 4%(c) et 6% (d))	55
<u>Figure 13:</u> Diffractogrammes RX du PET et de ses nanocomposites PET/OMMT1	56
<u>Figure 14 :</u> Micrographes TEM du nanocomposites PET/4% OMMT1	57
<u>Figure 15:</u> Thermogrammes de DSC obtenus au premier balayage des nanocomposites PET/OMMT1	58

Figure 16: Thermogrammes de DSC obtenus au premier balayage des nanocomposites PET/C30B	59
Figure 17: Thermogrammes de DSC obtenus au second balayage des nanocomposites PET/OMMT1	61
Figure 18: Thermogrammes de DSC obtenus au second balayage des nanocomposites PET/C30B	62
Figure 19: Thermogrammes de DSC obtenus au cours du cycle de refroidissement des nanocomposites PET/ (OMMT1, C30B)	65
Figure 20 : Evolution de la fraction de la phase cristalline en fonction du temps pour les nanocomposites (a) PET/OMMT1 et (b) PET/C30B	68
Figure 21 : Comparaison de la fraction cristalline en fonction du temps pour les nanocomposites (a) PET/OMMT1 et (b) PET/C30B	69
Figure 22 : Evolution de la perte de masse des nanocomposites PET/OMMT1 en fonction de la température	70
Figure 23 : Evolution de la perte de masse des nanocomposites PET/C30B en fonction de la température	70
Figure 24 : Thermogrammes ATG et d(ATG) du PET aux différentes vitesses de chauffe.....	75
Figure 25 : Thermogrammes ATG et d(ATG) des nanocomposites PET/OMMT1 aux différentes vitesses de chauffe	76
Figure 26 : Thermogrammes ATG et d(ATG) des nanocomposites PET/C30B aux différentes vitesses de chauffe	77
Figure 27 : Variation de la température de dégradation maximale en fonction de la vitesse de chauffe du PET et de ses nanocomposites PET/clay	80
Figure 28: Variation de $\ln(\beta)$ en fonction de l'inverse de la température pour le PET vierge et pour ses nanocomposites PET/OMMT1	82
Figure 29 : Variation de $\ln(\beta)$ en fonction de l'inverse de la température pour les nanocomposites PET/C30B	83
Figure 30: Variation de l'énergie d'activation(E_a) en fonction du taux de conversion(α) du PET vierge et de ses deux types de nanocomposites	85
Figure 31 : Evolution de $\ln \frac{\beta}{T_{max}^2}$ en fonction de $1/T_{max}$ selon la méthode de Kissinger.....	86

INTRODUCTION

Introduction générale

La formulation des polymères par mélange avec des charges minérales est presque aussi ancienne que les polymères eux-mêmes. Des charges telles que le carbonate de calcium, le talc ou le kaolin sont aujourd'hui couramment utilisées pour ajuster le profil des performances d'un matériau polymère au besoin d'une application. Mais ces deux dernières décennies ont vu l'émergence de charges minérales de dimensions de plus en plus petites pour augmenter les performances globales du matériau [1-3].

Les nanomatériaux [4-6] sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années : tant au niveau de la recherche fondamentale, de la recherche appliquée, que du transfert des technologies, ils ont su mobiliser un nombre toujours croissant de scientifiques et d'ingénieurs. Dans ce contexte, les matériaux nanocomposites à matrice polymère et à charge lamellaire occupent une place toute particulière et constituent une classe de matériaux à part entière. Bien qu'ils aient la même composition que les composites, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les nanocomposites sont des comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire très inférieure à celle des composites usuels. Ils sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des argiles, dans une matrice polymère. Les dimensions de ces feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres en dimensions latérales, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1000 m².g⁻¹) et un très grand facteur de forme ($L/e > 100$) [7]. Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur les propriétés physiques du matériau et ce, pour quelques pour cent de charges seulement.

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester synthétique. Sous sa forme semi-cristalline, le polyéthylène téréphtalate possède des propriétés de solidité, ductilité, rigidité et dureté. Il possède aussi de très bonnes caractéristiques d'usinabilité et sa compatibilité de contact avec les aliments en font un matériau idéal pour l'équipement alimentaire. Il est largement utilisé aussi, dans le domaine du textile et des applications électriques.

Le matériau minéral utilisé, dans notre étude, est la bentonite de Maghnia, une argile lamellaire qui a été choisie pour son abondance, l'importance de la surface qu'elle développe et surtout pour l'échangeabilité des cations interfoliaires qui sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, ce qui lui confère des propriétés hydrophiles.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons, dans une première étape d'élaborer par voie fondue des nanocomposites de poly (éthylène téréphtalate) PET utilisant deux montmorillonites organophiles à base de sels phosphonium ou ammonium. Dans une seconde étape, nous nous consacrerons à étudier et à comparer les propriétés thermiques du polyéthylène téréphtalate particulièrement sa cristallisation et sa stabilité thermique après ajout des deux types de nanocharges.

Le premier chapitre de ce mémoire consiste à donner une définition assez large d'un nanocomposite à charge lamellaire, à présenter également une synthèse bibliographique des travaux menés sur des poly (éthylène téréphtalate) PET/clay nanocomposites et enfin à définir des rappels théoriques concernant la cinétique de dégradation.

Dans le second chapitre, seront présentés les matériaux utilisés pour la réalisation des nanocomposites de différents taux en nanocharges. Les principales techniques de caractérisation seront également décrites.

Dans le troisième chapitre nous présenterons et discuterons nos résultats basés principalement sur une étude comparative des propriétés thermiques du PET pur et de ses nanocomposites PET/OMMT, PET/C30B qui sera menée par :

- Spectroscopie FTIR, qui permettra, la mise en évidence qualitative de la présence de la montmorillonite organophile au sein des différents matériaux préparés à l'état fondu.
- Diffraction des rayons X (DRX), qui nous permettra d'identifier la nature intercalée des nanomatériaux élaborés.
- Microscopie électronique à transmission, qui sera utilisée afin de visualiser la morphologie des différents nanocomposites préparés.
- Analyse enthalpique différentielle, qui servira à évaluer les propriétés thermiques en insistant particulièrement sur les phénomènes de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation.
- Analyse thermogravimétrique, qui permettra de suivre et de comparer la stabilité thermique des différents matériaux.

PARTIE THEORIQUE

L'ajout d'une argile dans les matériaux polymères représente une voie prometteuse car, contrairement aux modes de renforcement classiques, elle permet l'amélioration et l'accroissement de presque la majorité des propriétés du nanomatériau. Cette nouvelle famille de matériaux intéresse aussi bien les industriels que le monde académique car elle peut offrir de remarquables améliorations en termes de propriétés mécaniques [8-29], de stabilité thermique [30-34], de pouvoir retardateur à la flamme [35-40] et d'effet barrière aux gaz [41,42].

Dans cette première partie nous allons présenter une synthèse bibliographique sur l'élaboration des nanocomposites à charge lamellaire et plus particulièrement à base de poly (éthylène téréphtalate)/nanocharge.

I. Nanocomposites à Charges Lamellaires

L'optimisation et le contrôle des propriétés physiques des polymères sont des défis permanents dans les mondes académique et industriel. Si, la littérature relate quelques anciennes études sur le comportement des mélanges entre les argiles et les polymères [43-45], un intérêt particulier a vu le jour au début des années 90, avec l'apparition d'une nouvelle génération de matériaux composites au sein du centre de recherche et de développement de la société Toyota. Ce fut la première réalisation avec succès d'une dispersion de particules nanométriques d'argile dans un polymère [46-49].

Parlant dès lors de nanocomposites, les propriétés résultantes obtenues pour de très faibles taux (quelques pourcents d'argile), avec un nylon-6, ont été très prometteuses (augmentation du module, augmentation de la résistance au feu...) (Fig. 1) [50,51].

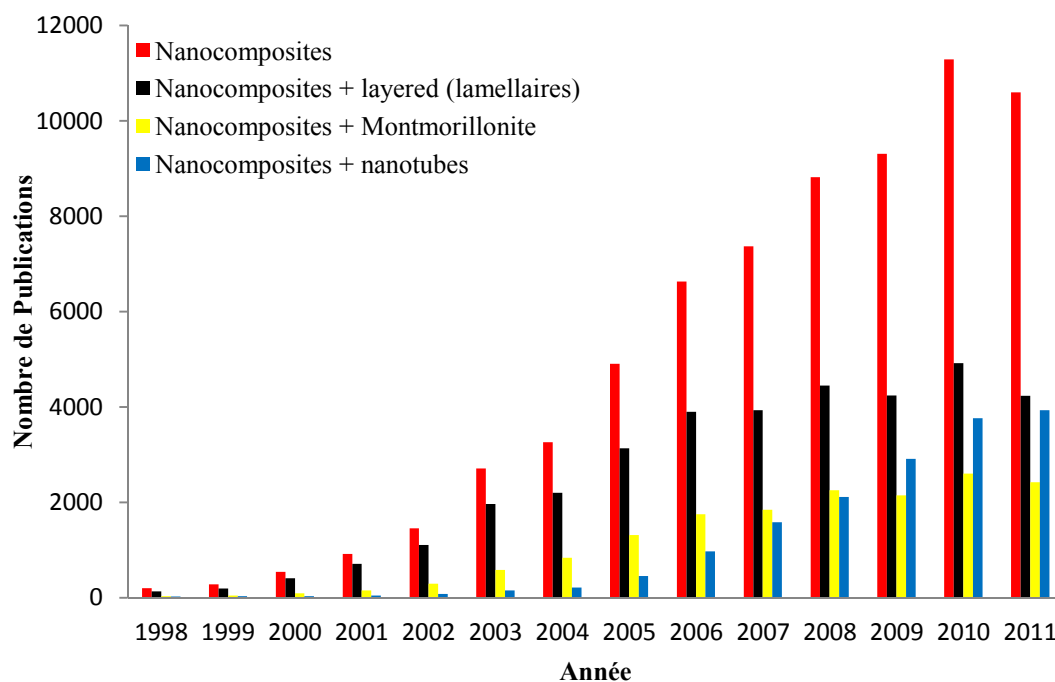


Figure 1: Evolution du nombre de publications concernant les nanocomposites en fonction des années. Source bibliographique: ISI Web of Knowledgesm Web of Science[®].

La figure ci-dessus présente l'évolution exponentielle des publications durant les quatorze dernières années. Si la proportion des nanocomposites à charges lamellaires reste constante par rapport au nombre total de publications sur les nanocomposites en général, celle des nanocomposites à base de nanotubes de carbone ne cessent de croître. Le but de cette synthèse bibliographique sera de se focaliser sur les nanocomposites à charges lamellaires (Polymer / Layered Silicate Nanocomposites PLSN) et plus particulièrement sur leurs méthodes de préparation.

II. Les argiles lamellaires : nanocharges

Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicatés, dont les particules élémentaires sont des feuillets « infinis » bidimensionnels, d'où le nom de silicates lamellaires. La majorité des études sont effectuées avec la famille des smectites issue du sous-groupe des phyllosilicates T/O/T. La structure cristallographique de leurs feuillets est composée d'atomes d'aluminium, de silicium, d'oxygène, d'ions hydroxyles, constituant une couche d'octaèdre entre deux couches de tétraèdre, on parle alors de phyllosilicates 2:1 ou T/O/T (figure 2). La structure cristallographique de la Montmorillonite a été établie en 1933 par Hofmann et al. [52] et

améliorée ensuite par Marshall [53] et Hendricks [54]. La structure de base des smectites est celle de la pyrophyllite dont la formule est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Il existe deux grandes catégories de smectites. Les dioctaédriques où seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés et les trioctaédriques où tous les sites sont occupés. Il est indispensable de noter que certaines substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les tétraèdres, de Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+ dans les octaèdres conduisent à un déficit de charges positives à la surface des feuillets. L'électroneutralité est alors rétablie par la présence d'ions dits « compensateurs » alcalins ou alcalino-terreux dans l'espace entre les feuillets appelé espace interfoliaire. La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire comme suit : $[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}.\text{OH}_4]^{(x+y)} \text{C E}_{(x+y)}.\text{nH}_2\text{O}$.

$[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}.\text{OH}_4]$: Macro anion qui compose le feuillet.

Y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

X/4: Proportion de Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

$\text{CE}_{(x,y)}$: Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire [55].

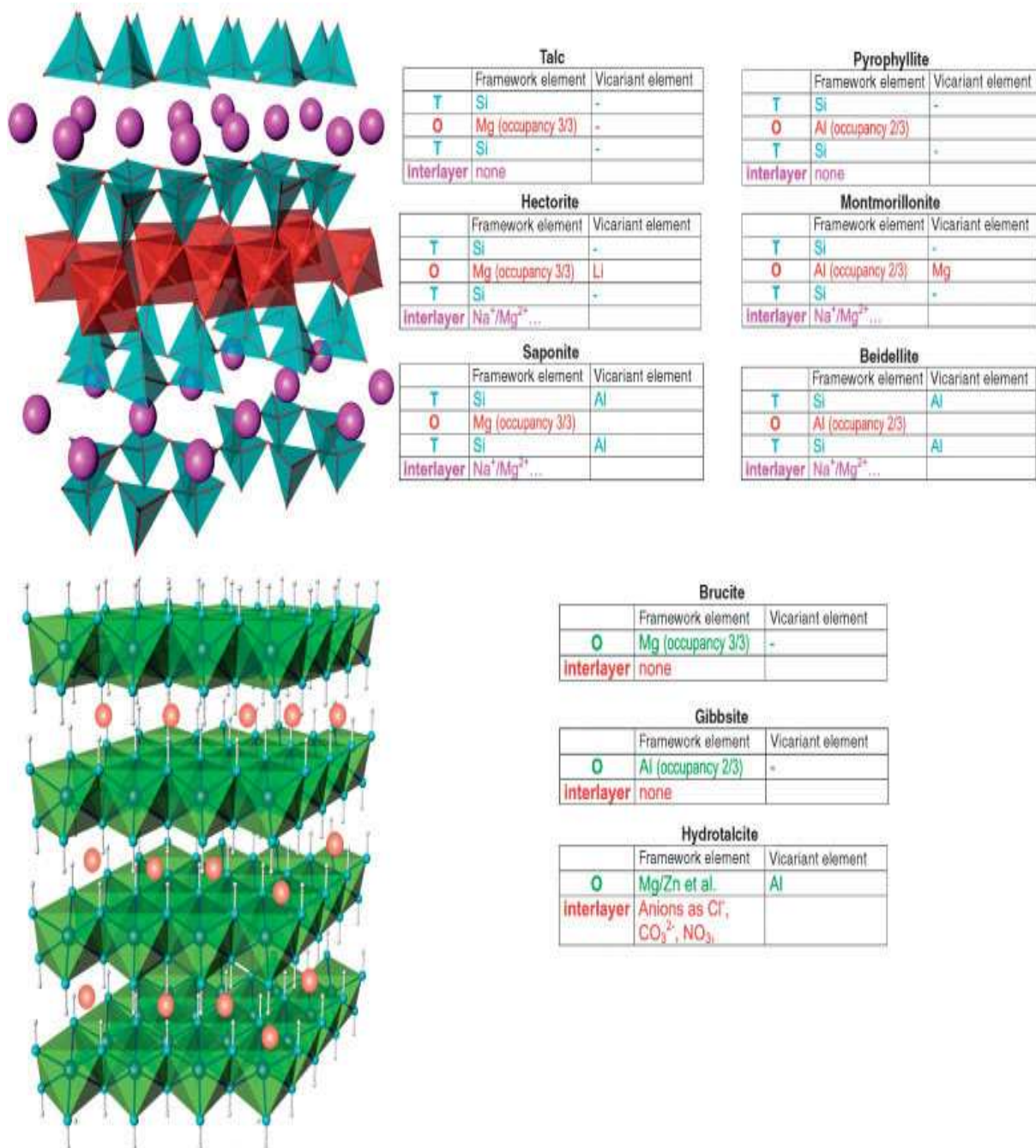


Figure 2: Structures cristallographique générales 2:1 phyllosilicates avec représentation schématique du tétraèdre (T) et octaèdre (O) occupant les nanofeuillets.

Tableau 1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [42].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

III. Définitions, intérêts et différences des nanocomposites avec les composites « classiques »

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [56].

Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels tels que le bois (fibres de cellulose dans une matrice de lignine) mais aussi synthétiques tels que la gomme d'un pneumatique qui outre la résine élastomère contient également du noir de carbone ou de la silice.

Les nanocomposites sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles, bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nanosphères).

Les nanocomposites présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre la nanocharge et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, qui se fait au détriment d'autres propriétés. Les nanocomposites présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquées par l'ajout de charges macroscopiques

Tableau 2 : avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules à une matrice polymérique [57].

Propriétés améliorées	Inconvénients
• Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité) • Barrière aux gaz • Retardateurs de flammes • Conductivité thermique	• Augmentation de la viscosité (processabilité) • Difficultés de dispersion • Sédimentation • Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées

IV. Revue bibliographique sur les PET/nanocharge nanocomposites

Le PET est un polyester thermoplastique semi-cristallin qui s'est d'abord développé dans l'industrie du textile et de l'automobile sous la forme de fils et de fibres avant de se développer dans l'industrie de l'emballage alimentaire sous la forme de films ou de corps creux de type bouteille, où le PET a progressivement remplacé le verre et le PVC dans le

conditionnement de l'eau minérale et des boissons carbonatées pour devenir aujourd'hui pratiquement le seul polymère utilisé sur ce marché. La forte croissance de ce polymère de « Commodity » s'explique par ses excellentes qualités intrinsèques, à savoir la transparence, l'absence de coloration, ses très bonnes propriétés thermomécaniques et barrières face aux gaz sans oublier son aptitude à la cristallisation sous étirage qui permet de transformer des préformes amorphes en bouteilles semi-cristallines.

L'étude de l'incorporation de nanocharges lamellaires dans le PET a débuté plus tardivement, dans les années 1990. Les nanocharges lamellaires peuvent, selon leur quantité (0,5 à 6 % massique), leur nature et leur état de dispersion, apporter au PET de nouvelles propriétés (imperméabilité plus efficace aux gaz, rigidité, stabilité thermique, tenue mécanique en température) pour l'amener sur des marchés émergents. Parmi les nouvelles propriétés offertes par les nanocharges lamellaires, la diminution de la perméabilité au CO₂ et à O₂ est actuellement recherchée pour le conditionnement de longue durée de produits alimentaires sensibles à l'oxygène et à la perte de dioxyde de carbone comme la bière, le vin ou les produits à base de tomates, notamment le ketchup [58].

La plupart des études actuelles d'incorporation de 0,5 à 5 % de nanocharges lamellaires dans le PET sont réalisées en utilisant des nanocharges lamellaires naturelles du type montmorillonite (aluminosilicate). Cette partie est centrée sur les différentes stratégies d'incorporation de montmorillonite dans le PET qui peuvent être adaptées. Il existe à l'heure actuelle divers procédés pour obtenir des nanocomposites lamellaires à structure exfoliée, mais seuls deux donnent lieu à des développements importants [59] :

- Le procédé « *voie in situ* » consiste à traiter la surface des nanocharges lamellaires, à les disperser mécaniquement dans les monomères du PET (éthylène glycol, acide téréphtalique) et à polymériser les monomères dans un réacteur.
- Le procédé « *voie fondue* » consiste à traiter la surface des nanocharges lamellaires et à les disperser mécaniquement directement avec un PET commercial à l'état fondu en extrudeuse.

Les deux procédés s'appuient sur une même idée pour exfolier au mieux les nanocharges lamellaires dans le PET : incorporer des chaînes de PET entre les feuillets de montmorillonite directement (voie fondue) ou indirectement en les faisant croître à partir des monomères intercalés entre les feuillets (voie in situ) en favorisant au mieux les interactions PET-nanocharges lamellaires par un traitement adéquat de la surface des nanocharges.

IV.1. Principe de la « voie in situ »

Ce mode de préparation des nanocomposites lamellaires à base de PET est préconisé dans le cas des faibles teneurs en nanocharges, typiquement inférieures à 5 %. La synthèse des nanocomposites lamellaires à base de PET par la voie in-situ commence par le choix du traitement de surface approprié des nanocharges lamellaires [60-63].

IV.1.a. Traitement de surface des nanocharges

Le choix du traitement de surface des nanocharges doit être fait en tenant compte des paramètres essentiels qui gouvernent la synthèse du PET, à savoir la haute température de réaction (260 à 285 °C), la polarité et l'acidité imposées respectivement par l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique et qui diminuent au fur et à mesure que les chaînes de PET grandissent. La recherche de comptabilisant entre la surface des nanocharges lamellaires et les monomères du PET a donné naissance à de nombreuses stratégies de modification toutes basées sur une même idée, traiter la surface des nanocharges avec une molécule ayant une partie compatible avec la nanocharge lamellaire (cationique et hydrophile dans le cas de la montmorillonite) et une partie compatible avec les monomères, les oligomères du PET et le PET. Parmi les molécules utilisées, on retrouve l'intercalation entre les feuillets de :

Tensioactifs cationiques appelés aussi oniums:

Les montmorillonites naturelles contiennent des ions Na^+ , Ca^{2+} ou K^+ dans leurs espaces interfeuillets. Ces ions sont remplacés par des tensioactifs cationiques en utilisant un procédé d'échange d'ions dans un mélange d'eau et d'éthanol par exemple. Les tensioactifs cationiques insérés entre les feuillets de montmorillonite présentent une « tête » compatible (ions ammonium ou phosphonium) avec la surface des feuillets chargée négativement et une tête compatible avec les monomères du PET réactive ou non (extrémités hydroxyle -OH, carboxyle -COOH, anhydride, amine - NH_2 , alkyle $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ ).

IV.1.b. Elaboration des nanocomposites lamellaires par voie in situ

Les nanocharges lamellaires traitées sont alors dispersées sous agitation cisailante de type Ultraturax dans la quantité d'éthylène glycol nécessaire à la synthèse du PET à température ambiante pour obtenir une dispersion homogène. Le traitement de surface des nanocharges lamellaires a pour effet de faciliter la diffusion de l'éthylène glycol dans les espaces interfeuillets. L'acide téréphtalique, sous forme de poudre, est ensuite introduit sous

agitation vigoureuse. À noter que les montmorillonites hydrophiles, peuvent également être prédispersées dans de l'eau distillée avant introduction dans l'éthylène glycol. Cette eau sera distillée lors de l'étape d'estérification.

La synthèse se déroule selon une synthèse classique de PET voie PTA (*Purified Terephthalic Acid*) en deux étapes : La première étape consiste à estérifier l'acide téréphtalique par l'éthylène glycol à une température de 260 à 280 °C et sous pression jusqu'à un taux de conversion de 90 %. À la fin de cette étape (estérification), une dispersion de nanocharges lamellaires dans des oligomères de faible viscosité [DP_n (degré de polymérisation moyen en nombre) = 5 à 10] est obtenue. Les monomères laissent place à des oligomères de PET entre les feuillets, ce qui a pour effet d'augmenter la distance entre les feuillets. La seconde étape (polycondensation) consiste à transestérifier les oligomères en présence d'un catalyseur de transestérification et sous vide. Au cours de cette étape, les oligomères deviennent de plus en plus longues et la viscosité du milieu augmente au fur et à mesure que les chaînes s'allongent. La viscosité augmente également avec la teneur en nanocharges lamellaires, ce qui a pour conséquence l'obtention d'un PET de plus faible masse molaire qu'un PET standard. Le fondu est alors extrudé et granulé (pour réaliser des films) ou filé (pour réaliser des fils). Le cas échéant, les masses molaires du PET peuvent être néanmoins augmentées lors d'une étape supplémentaire de polycondensation à l'état solide. Lors de cette dernière étape, la dispersion des nanocharges lamellaires reste inchangée. L'étape cruciale de la synthèse par la voie in situ qui gouverne l'efficacité de l'exfoliation est l'étape de gonflement des nanocharges lamellaires par les monomères du PET. De nombreux brevets ont été déposés sur la modification des nanocharges lamellaires en vue de leur exfoliation dans le PET [59].

IV.2. Elaboration des nanocomposites lamellaires par voie fondue

Le procédé de réalisation par voie fondue peut être décrit succinctement de la façon suivante :

Les nanocharges sont introduites soit en début du procédé en même temps que les autres composants (matrice, agent comptabilisant) qui sont à l'état solide, soit en cours de procédé lorsque ces composants sont fondus. Le procédé peut être décrit en deux étapes : la fusion de la matrice et la phase de malaxage. De nombreux outils de transformation sont utilisés : les malaxeurs internes (Haaks ou Branbendeurs) ou les extrudeuses de toute taille monovis et bivio. La température d'extrusion allant jusqu'à 400°C et aucun séchage préalable n'est nécessaire. Nous pouvons signaler également quelques travaux par voie fondue utilisant

quelques modifications. C'est notamment le cas de Wagenknecht et *al.* [64] qui introduisent dans une extrudeuse les nanocharges sous forme d'une suspension visqueuse dans un solvant qui est évaporé au cours du procédé. Nous voyons donc que ce mode de réalisation permet une adaptabilité des formulations : choix du taux de nanocharges, choix de la viscosité de la matrice, choix de l'ajout d'autres composants et possibilité d'avoir des productions variables de quelques kilogrammes à plusieurs tonnes. Cette adaptabilité est difficilement imaginable par la voie *in situ* dans le cas du polypropylène. La voie *in situ* nécessite en effet des unités spécifiques car les produits obtenus sont très sensibles aux pollutions. Pour être rentables économiquement, ces unités doivent produire des quantités très importantes. Les plus petites unités industrielles ont des capacités de 50 000 t/an alors que le volume d'utilisation des polyoléfinés nanocomposites est négligeable à ce jour. Outre ces critères purement économiques, la voie fondue montre surtout de bons résultats.

Il est à savoir que les conditions de température ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) de la préparation des nanocomposites lamellaires à base de PET provoquent la dégradation des tensioactifs cationiques de type ammonium quaternaire, ce qui apporte une coloration brune au PET. Toutefois, cette dégradation peut être limitée par l'utilisation de tensioactifs cationiques de type phosphonium quaternaire [65].

L'état de dispersion des nanocharges est observé directement au microscope électronique à transmission et il est caractérisé par la distance entre les feuillettes par diffraction des rayons X. Lorsque l'exfoliation n'est pas parfaite, les nanocomposites à base de PET présentent une opacité plus ou moins importante appelé « **haze** ». Dans la littérature, un exemple d'exfoliation de nanocharges lamellaires dans le PET est donné par T. Y. Tsai [66].

V. Propriétés des nanocomposites PET

V.a. Propriétés thermiques

De manière générale et quel que soit leur traitement de surface initial et leurs quantités, les nanocharges lamellaires agissent comme de forts agents de germination pour la cristallisation du PET à partir de l'état vitreux et à partir du fondu [67].

V.b. Propriétés mécaniques et thermomécaniques

Le PET est un matériau caractérisé par une HDT (*Heat Distorsion Temperature*) de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ, ce qui signifie qu'il devient très flexible à partir de cette température. En introduisant seulement 2 % de nanocharges lamellaires, cette température passe à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [67].

La plage d'utilisation du matériau nanocomposite est alors supérieure. Sous forme de fibres étirées et à des taux d'étirage équivalents, le module des fibres de PET passe de 2 à 3 MPa pour les PET/1-2 % de nanocharges lamellaires. Le module à la rupture du PET (50 MPa) passe alors à 70 MPa et l'élongation à la rupture reste inchangée [68].

V.c. Propriétés barrières

L'une des propriétés les plus recherchées est la réduction de la perméabilité du PET à l'oxygène et au dioxyde de carbone pour l'emballage alimentaire (film ou bouteilles). La diminution de la perméabilité aux gaz des nanocomposites lamellaires à base de PET dépend essentiellement de la qualité de l'exfoliation des nanocharges lamellaires dans le PET et de leur orientation par rapport à la paroi du film. Plus les feuillets sont séparés, plus ils offrent d'obstacles aux molécules de gaz pour passer de la paroi interne à la paroi externe du film ou de la bouteille. Pour servir d'obstacles efficaces, les feuillets doivent être majoritairement orientés parallèlement à la paroi du film ou de la bouteille.

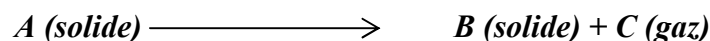
Les films de PET peuvent être semi-cristallins lorsqu'ils sont préparés à partir d'un bi-étirage des chaînes de PET (bouteilles, films orientés) ou amorphes (films non orientés). Les cristaux présents dans les films orientés et dans les bouteilles participent à la diminution de la perméabilité du PET. L'efficacité des nanocharges lamellaires en termes de diminution de la perméabilité aux gaz est testée dans le cas des films amorphes pour s'affranchir de la contribution des cristaux de PET. Généralement, la présence d'environ 2 % de nanocharges lamellaires bien dispersées dans le PET permet de diminuer la perméabilité à l'oxygène du PET d'environ 20 à 40% pour les films amorphes et orientés [68,69].

VI. Cinétique de la dégradation thermique

VI.1. Considérations théoriques

Les réactions de dégradation thermique des polymères ont été largement étudiées par des méthodes thermoanalytiques. Les mécanismes des réactions de dégradation sont très souvent inconnus ou trop compliqués pour être caractérisés pour un modèle cinétique simple. Ils ont tendance à se produire en plusieurs étapes avec des taux de conversion différents et propres à chaque étape.

Soit la réaction de dégradation à l'état solide:



Le taux de conversion lors d'une telle réaction de dégradation est généralement considéré comme le produit de deux fonctions, l'une dépendante seulement de la température T et l'autre ne dépendant que de la fraction transformée α [70].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Où

α est le degré de conversion, T la température et $f(\alpha)$ est une fonction décrivant la conversion.

$k(T)$ est la fonction dépendante de la température, définie par l'équation d'Arrhenius.

Où

α est le degré de conversion, T la température et $f(\alpha)$ est une fonction décrivant la conversion.

$k(T)$ est la fonction dépendante de la température, définie par l'équation d'Arrhenius.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Il est bien connu qu'une réaction chimique a lieu seulement entre les molécules qui se heurtent par des collisions nommées efficaces, c'est-à-dire qui déterminent la formation des produits de réaction. La vitesse de réaction est proportionnelle à la fréquence de ces collisions, (au nombre de collisions dans l'unité de temps). Parce qu'à haute température les collisions sont plus fréquentes, il résulte que la vitesse de réaction augmente avec la température. La fréquence des collisions est indiquée par un paramètre nommé facteur pré-exponentiel et noté A . Donc ce facteur est proportionnel à la température. L'énergie cinétique des molécules augmente elle aussi avec la température. A cette augmentation est attribuée l'activation des molécules. La réaction chimique se passe seulement dans le cas où l'énergie cinétique des molécules est supérieure à une valeur E_a qui est un seuil déterminé par la vitesse relative des molécules qui participent à la réaction.

Ainsi l'équation (2) peut s'écrire de la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

et dans laquelle, A est le facteur pré-exponentiel (facteur de fréquence), E_a est l'énergie d'activation et R est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'une vitesse de chauffe β c'est à dire $dT/dt=\beta$, l'équation (3) prend la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT \quad (4)$$

$f(\alpha)$ est une fonction cinétique. Sa forme mathématique traduit le mécanisme réactionnel. A et Ea sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec la conversion α .

Ainsi, la réaction de dégradation dépendra essentiellement de la fonction $f(\alpha)$ et peut prendre différentes formes. Le tableau 3 regroupe les modèles empiriques pouvant décrire un processus de dégradation d'une réaction. Les paramètres d'Arrhenius (A , Ea) et la fonction modèle $f(\alpha)$ permettent donc, de décrire la cinétique d'une réaction de dégradation.

Dans le domaine de la cinétique, la combinaison de l'énergie d'activation Ea , du facteur préexponentiel (ou facteur de fréquence) A et du modèle cinétique $f(\alpha)$ est nommée la triplette cinétique. Pour des processus à plus d'une seule étape, il est très possible que chaque étape a sa triplette cinétique.

La détermination des paramètres cinétiques particulièrement, l'énergie d'activation de la dégradation thermique, à partir de données thermogravimétriques, s'appuie sur différents modèles. Les plus remarquables d'entre eux sont le modèle de Kissinger [71], le modèle de Flynn et Wall [72] et le modèle d'Ozawa [73].

Précisons que ces modèles reposent principalement sur une analyse isoconversionnelle qui décrit l'évolution de Ea avec α sans faire d'hypothèse sur A et $f(\alpha)$. Cette évolution peut être interprétée en termes de mécanisme réactionnels permettant de choisir le modèle cinétique à appliquer de manière moins empirique. Si Ea est constante, le mécanisme réactionnel global est simple avec une cinétique à une énergie d'activation, sinon, le mécanisme réactionnel est complexe, nécessitant un modèle à plusieurs énergies d'activation [74].

L'intégration de l'équation (4) entre une température initiale T_0 , correspondant à un degré de conversion α_0 et une température $T_{\max}$, avec $\alpha_0=\alpha_{\max}$, conduit à l'évaluation de l'énergie d'activation

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (5)$$

Et si T_0 est faible, il peut être raisonnablement supposé que $\alpha_0 = 0$ et en considérant qu'il n'y a pas de réaction entre 0 et T_0 :

$$\int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (6)$$

Dans le cas d'une réaction de dégradation de polymères, il est généralement supposé que le taux de conversion est proportionnel à la concentration de matériau qui n'a pas encore réagi.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Par conséquent, la combinaison des équations (4) et (7) donne la relation suivante:

$$\frac{d(\alpha)}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) (1 - \alpha)^n e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (8)$$

Tableau 3: Types de mécanismes cinétiques les plus fréquemment rencontrés dans la dégradation thermique des solides

Mécanisme	$f(\alpha)$	
D₁	$1/(2\alpha)$	Diffusion unidimensionnelle
D₂	$-1/\ln(1-\alpha)$	Diffusion bi dimensionnelle (symétrie cylindrique)
D₃	$3[(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}/2[1-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}]$	Diffusion tri dimensionnelle (symétrie sphérique, équation Jander)
D₄	$3/2[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]$	Diffusion tri dimensionnelle (symétrie sphérique, équation Gintling- Brounshtein)
F₁	$(1-\alpha)$	Nucléation spontanée, un nucléé pour chaque particule
F₂	$(1-\alpha)^2$	Nucléation spontanée, deux nucléés pour chaque particule
F₃	$(1-\alpha)^3$	Nucléation spontanée, trois nucléés pour chaque particule
F_n	$(1-\alpha)^n$	nième Ordre
A₂	$2[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}(1-\alpha)$	Nucléation spontanée (équation Avrami-Erofeev)
A₃	$3[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}(1-\alpha)$	Nucléation spontanée (équation Avrami -ErofeevII)
A₄	$4[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}(1-\alpha)$	Nucléation spontanée (équation Avrami -ErofeevIII)
R₁	1	Réaction de premier ordre
R₂	$(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	Réaction à limite de phase (symétrie cylindrique)
R₃	$(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	Réaction à limite de phase (symétrie sphérique)
B₁	$\alpha(1-a)$	Équation. Prout-Tompkins
P₁	$n\alpha^{1-1/n}$	Loi de puissance de Mampel
E₁	$1/\alpha$	Loi exponentielle

Considérons maintenant les modèles spécifiques utilisés dans notre étude.

VI.2.Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall [72,73].

Cette méthode permet de déterminer d'une manière relativement simple l'énergie d'activation sans connaître l'ordre de réaction. Elle consiste à suivre la variation de la perte de masse α en fonction de la température T à différentes vitesses de chauffe β .

Signalons, néanmoins, que cette méthode n'est applicable que si (Ea/RT) est supérieur à 20.

La Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW) est basée sur la relation suivante :

$$\ln\beta = -1.052 \frac{Ea}{RT} + const \quad (9)$$

Le tracé de $\ln\beta$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ est une droite linéaire de pente $(-1.052 Ea/R)$. Si l'énergie d'activation Ea déterminée est la même pour les différents taux α , alors le mécanisme de dégradation est certainement régi par une seule étape de dégradation. Au contraire, si un changement de Ea est noté, avec l'augmentation du taux de conversion α alors le mécanisme de réaction est complexe et invalide l'application de la méthode de OFW. Ces complications sont importantes en particulier dans le cas où la réaction totale implique des mécanismes concurrentiels [75].

VI.3.Méthode de Kissinger [71].

La méthode de Kissinger suppose que la vitesse de réaction atteint son maximum à la température (T_{max}) dans la courbe d(ATG). Cette hypothèse implique également un degré de conversion α constant à T_{max} . Cependant, dans de nombreux cas le degré de conversion α varie à T_{max} avec la vitesse de chauffage, ce qui ne soulève donc aucun doute sur le regroupement de cette méthode dans la catégorie des méthodes isoconversionnelles.

La méthode de Kissinger est décrite par la relation suivante :

$$\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} = - \frac{Ea}{RT_{max}} + \ln \left(\frac{AR}{Ea} \right) \quad (10)$$

L'avantage évident de cette méthode est sa simplicité puisqu'elle ne nécessite aucune connaissance, ni même hypothèse sur la fonction cinétique d'avancement.

Pour chaque vitesse de chauffe, la température T_{max} est déterminée à la vitesse de dégradation maximale. Le tracé de $\ln(\beta/T_{max}^2)$ en fonction de $1/T_{max}$ permet de déduire l'énergie d'activation à partir de la pente ($-Ea/R$) et la valeur de facteur pré-exponentiel A à partir de l'ordonnée à l'origine (AR/Ea). Par cette méthode, une valeur unique de Ea est obtenue.

Références

- [1] A. L. nska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, *Thermochimica Acta*, 454, 1–22 (2007).
- [2] P. R. Rajakumar, R. Nanthini, *Rasayan journal chemistry*, 3, 567-579 (2011).
- [3] S. Livi, J. Duchet-Rumeau, T. Pham, J. Gérard, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 424–433 (2010).
- [4] S. Goossens, B. Goderis, G. Groeninckx, *Macromolecules*, 39, 2953-2963 (2006).
- [5] H. Lee, D. Fasulo, W. Rodgers, D. R. Paul, *Polymer*, 47, 3528–3539 (2006).
- [6] E. Franco-Urquiza, J. G. Perez, M. Sanchez-Soto, O. Santana, M. MasPOCH, *Polymer International*, 59, 778–786 (2010).
- [7] thèse O. Bouras, *propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation*, université de limoges (2003).
- [8] H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, L. J. Lee, K. W. Koelling, *Polymer Engineering and Science*, 41, 2036-2046 (2001).
- [9] J. H. Chang, T.G. Jang, K. J. Ihn, W.K. Lee, G. S. Sur, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3208-3214 (2003).
- [10] B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M Alexandre, C. Calberg, R. Jerome, C. Henrist, A. Rulmont, Ph. Dubois, *Polymer*, 44, 2033-2040 (2003).
- [11] S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jérôme, P. Dubois, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 288-294 (2005).
- [12] W. H. Awad, G. Beyer, D. Benderly, W. L. Ijdo, P. Songtipya, M. D. Jimenez-Gasco, E. Manias, C. A. Wilkie, *Polymer*, 45,1904-1911 (2009).
- [13] S. J. Nikkhah, A. Ramazani S. A. H. Baniasadi, F. Tavakolzadeh, *Materials and Design*, 30, 2309-2315 (2009).
- [14] H. J. Bae, H. J. Park, S.I. Hong, Y. J. Byun, D. O. Darby, R. M. Kimmel, W. S. Whiteside, *LWT-Food Science and Technology*, 42, 1179-1186 (2009).
- [15] N. Wang, Q. Fang, Y. Shao, J. Zhang, *Materials Science and Engineering*, 512, 32- 38 (2009).
- [16] S. Barus, M. Zanetti, M. Lazzari, L. Costa, *Polymer*, 50, 2595-2600 (2009).
- [17] L. Suryanegara, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Composites Science and Technology*, 69, 1187-1192 (2009).

- [18] M. R. Moura, F. A. Aouada, R. J. Avena-Bustillos, T. H. Mc Hugh, J. M. Krochta, L. H. Mattoso, *Journal of Food Engineering*, 92, 448-453 (2009).
- [19] S. Hwang, P. Hsu, J. Yeh, J. Yang, K. Chang, Y. Z. Lai, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36, 471-479 (2009).
- [20] F. C. Chiu, S.M. Lai, K. Ti, *Polymer Testing*, 28, 243-250 (2009).
- [21] A. S. Luyt, M. D. Dramicanin, Z. Antic, V. Djokovic, *Polymer Testing*, 28, 348-356 (2009).
- [22] M. Haq, R. Burgueño, A. K. Mohanty, M. Misra, *Composites: Part A*, 40, 394-403 (2009).
- [23] S. M. Lai, W.C. Chen, X. S. Zhu, *Composites: Part A*, 40, 754-765 (2009).
- [24] R.A. Zurayk, E. H. Jones, T.M. Nally, G. Menary, P. Martin, C. Armstrong, *Composites Science and Technology*, 69, 1644-1652 (2009).
- [25] S. K. Sharma, S. Nayak, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 132-138 (2009).
- [26] K. Pal, R. Rajasekar, D. J. Kang, Z.X. Zhang, J. K. Kim, C.K. Das, *Materials and Design*, 31, 677-686 (2009).
- [27] F.C. Chiu, S. M. Lai, K. Ti, *Polymer Testing*, 28, 243-250 (2009).
- [28] V. Pettarin, P. M. Frontini, V. J. Rodriguez Pita, M. L. Dias, F. V. Diaz, *Composites: Part A*, 39, 1822-1828 (2008).
- [29] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198 (2008).
- [30] M. Y. Gelfer, C. Burger, B. Chu, B. S. Hsiao, A. M. Si, M. Rafailovich, B. Sauer, J.W. Gilman, *Macromolecules*, 38, 3765-3775 (2005).
- [31] N. García, M. Hoyos, J. Guzmán, P. Tiemblo, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 39-48 (2008).
- [32] B. N. Jang, C.A. Wilkie, *Polymer*, 46, 2933-2942 (2005).
- [33] A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee, *Thermochimica Acta*, 453, 75-96 (2007).
- [34] W. Hou, W. Zhao and D. Li, *Chinese Journal of Polymer Science*, 22, 459-462 (2004).
- [35] A. B. Morgan, R. Harris, T. Kashiwagi, L. J. Chyall, J. W. Gilman, *Fire Materials*, 26, 247-253 (2002).
- [36] S. Bourbigot, D. L. Vanderhart, J. W. Gilman, S. V. Bellayera, H. Stretz, D. R. Paul, *Polymer*, 45, 7627-7638 (2004).
- [37] S. Wang, Y. Hu, Z. Lin, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan, *Polymer International*, 52,

1045-1049 (2003).

[38] J. Zhang, C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 163-169 (2003).

[39] C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, M. Yang, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 183-189 (2005).

[40] L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, W. Fan, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 111-116 (2005).

[41] S. Solarski, Thèse de doctorat, Lille 1 (France), *développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites* (2006).

[42] L. Le Pluart, Thèse de Doctorat en matériaux macromoléculaire et composites, INSA Lyon (France), *Elaboration de formulations Polyuréthane /Nanocharges minérales: Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux* (2002).

[43] D. J Greenland, *Journal of Colloid Science*, 18, 647-664 (1963).

[44] A. Blumstein, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3, 2665-2672 (1965).

[45] B. G. Theng, *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Amsterdam: Elsevier (1979).

[46] Y. Kojima, A. Usuki, M. kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Materials Research*, 8, 1185-1189 (1993).

[47] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, *Journal of Materials Research*. 5 ,1174-1178 (1993).

[48] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigait. *Journal of Materials Research*, 8, 1179-1184 (1993).

[49] M. Kawasumi, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 819-824 2004.

[50] M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63 (2000).

[51] S. Sinha, R. M. Okamoto. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641 (2003).

[52] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, *Zeitschrift für Kristallographie*, 86, 340-348 (1933).

[53] C. Marshall, *Zeitschrift für Kristallographie*. 91, 433-449 (1935).

[54] S. B. J. Hendricks, *Geology*. 50, 276-290 (1942).

[55] J. U. Calderon, B. Lennox, M. R. Kamal, *Journal of Applied Clay Science*, 40 90–98 (2008).

[56] A. I. Ciarlet, V.Kohn, M. H. Wright, *Theory of composites*, Editeur : C. U. Press (2004).

- [57] H. Koo, *polymer nanocomposites : processing, characterization, and application*, Editeur : McGraw-Hill, (2006).
- [58] J. C. Matayabas, S. R. Turner, *Polymer-clay nanocomposites*, 5, 207-226 (2000).
- [59] T. Y. Tsai, *Polymer-clay nanocomposites*, 2, 173-189 (2000).
- [60] G. Zhang, *Materials Letters*, 57, 1858-1862 (2003).
- [61] J. H. Chang, *Polymer*, 45, 919-926 (2004).
- [62] Y. C. Ke, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2677-2691 (2002).
- [63] S. H. Kim, *Polymer Bulletin*, 53, 285-292 (2005).
- [64] U. Wagenknecht, P. Pötschke, B. Kretzschmar, D. Wolf, *Formation of polymer-Clay nanocomposites during the compounding process – a novel method of clay dispersion*. A Eurofillers 99, Lyon (1999).
- [65] Y. Imai, *Chemistry of Materials*, 14, 477-479 (2002).
- [66] T. Y. Tsai, *Advanced Materials*, 17, 1769-1773 (2005).
- [67] Y. C. Ke, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1139-1146 (1999).
- [68] J. H. Chang, *Polymer*, 45, 919-926 (2004).
- [69] Z. Ke, *Materials Letters*, 59, 3348-3351 (2005).
- [70] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli DOI: 10.1002/marc.00404 (2006).
- [71] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29, 1702-171 (1957).
- [72] J. H. Flynn, L. A. Wall, *Polymer Letters*, 4, 323-328 (1966).
- [73] T. Ozawa, *Bull Chemical Society*, 38, 1881-1886 (1965).
- [74] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elegant, *Thermochim Acta*, 293, 25-37 (1997).
- [75] S. Ch. Turmanova, S. D. Geniev, A. S. Dimitrova, L. T. Vlaev, *Express Polymer Letter*, 2, 133-146 (2008.)

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Présentation des matériaux :**I.1. Matrice Polymérique : Le poly (éthylène téréphtalate)**

Le poly (éthylène téréphtalate) (PET) utilisé, dans cette étude, est commercialisé par OCTAL Petrochemicals L.L.C. FZC, Sultanate Oman, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Caractéristiques du poly (éthylène téréphtalate)

Propriétés	Valeur	Unité
Viscosité Intrinsèque	0.80±0.02	dl/g
contenu de moisissure (une fois emballé)	0.1 max	Wt%
Acétaldéhyde	1.0 max	ppm
Color CIE LAB		
L	84.0 min	
B	-0.5 max	
Point de fusion	247±2	°C
Particules fines	100 max	ppm
Masse de 100pcs chips	1.6±0.2	G

I.2. NanoCharge**A. La Bentonite de Maghnia :**

Le matériau minéral choisi, dans notre étude, est une argile lamellaire fournie par BENTAL et extraite du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Sa composition chimique, déterminée par le laboratoire central ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-ferreux et des Substances Utiles "ENOF), est donnée dans le tableau 4. Son réseau cristallin se compose de feuillets bidimensionnels où un cation octaédrique est inclus entre deux silicates tétraédriques.

Tableau 5: Composition chimique de la bentonite de Maghnia

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PAF
%	52-60	16-22	0-2	2.2-4.4	1.3-0.75	1-2	0.60-1.74	15

Notre choix se justifie par l'abondance de la bentonite dans notre pays, l'importance de la surface qu'elle développe et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires qui sont les

principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, ce qui confère à la bentonite des propriétés hydrophiles.

B. La cloisite C30B :

C'est une montmorillonite naturelle et organophile, commercialisée par Southern Clay Products (USA). Elle présente deux courts groupements hydroxyéthyles (Fig. 3) qui la rendent très polaire. Cette argile C30B est connue pour être l'une des plus hydrophiles [5]. Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

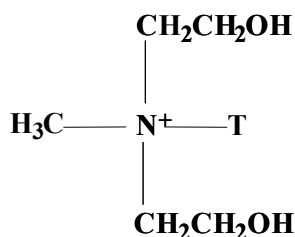
Tableau 6: Composition chimique de Cloisite30B

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Cloisite30B (%)	46.22	16.03	3.51	1.82	0.08	0.46	0.05	0.09

Les caractéristiques de la cloisite C30B sont présentées dans le tableau 6 et la structure de l'ion modifiant est schématisée par la figure 3.

Tableau 7 : Caractéristiques de la Cloisite 30B

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Product
Masse molaire moyenne (g/mol)	360,80
Echange cationique	Ammonium quaternairemethyl tallow bis-2 hydroxyethyle
C.E.C (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (Å)	18
Granulométrie (µm pour 50% de volume)	6
Facteur de forme	600-1000
Taux d'humidité (% en poids)	<2%
Surface spécifique (m ² /g)	750
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66 – 1,98



**Figure3: Structure de l'ion modificateur : ammonium quaternaire
Methyl tallow bis-2 hydroxyethyle de la cloisite 30B.**

Où la chaîne tallow est composée de 65% de chaînes en $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, de 30% de chaînes $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ et de 5% de chaînes $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$.

II. Préparation d'une argile organiquement modifiée :

II.1. Purification de la bentonite :

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec le NaCl permet d'obtenir la bentonite sodique, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Traitement préliminaire

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...) et à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Ce traitement avec le NaCl 1M permet d'obtenir une montmorillonite homoionique sodique (**MMT-Na**), dont les fractions granulométriques sont de taille inférieure à 2 μm .

Mode opératoire

Une masse d'argile est dispersée dans un volume bien défini d'eau distillée en proportions (5% p/p). Le mélange est soumis à une bonne agitation pendant 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Nous effectuons ensuite cinq traitements successifs, à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M), dans le but de rendre la bentonite homoionique sodique (bentonite-Na). Ces opérations sont suivies par plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée. Puis nous récupérerons la bentonite sodique que nous symbolisons par BT-Na.

La bentonite sodique est ensuite mise dans des éprouvettes à sédimentation graduées de 2 litres et gardée à température ambiante. Le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à $2\text{ }\mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction des particules de la montmorillonite dont la taille est inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette de 25 ml. L'analyse granulométrique permet la répartition des grains d'une poudre en fonction de leurs tailles.

En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. En siphonnant ainsi, par l'orifice de cette pipette, nous recueillons la fraction initialement incluse dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube, sans pour autant, entraîner par turbulence, les fractions situées en dessous de cet orifice. Après chaque prélèvement, nous agitons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

II.2. Elimination des sels résiduels :

Les lavages successifs de la montmorillonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation. Nous effectuons alors plusieurs opérations de lavages et récupération de la MMT-Na par centrifugation. L'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent (AgNO_3) au résidu du rinçage permet de mettre en évidence, à partir de la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent, la présence éventuelle des ions chlorures. Le lavage est répété jusqu'à l'élimination totale de ces derniers.

Une fois les différentes étapes de lavage et rinçage sont achevées, la suspension est filtrée, puis séchée plusieurs jours à 100°C dans une étuve.

II.3. Modification organophile de la montmorillonite :

Il est bien admis que l'échange cationique augmente l'espace interfoliaire et diminue les interactions entre feuillets. En échangeant les cations compensateurs (Na^+) par des surfactants comme des alkyles d'ammoniums ou de phosphoniums organiques, il est possible

d'augmenter le caractère organophile de la montmorillonite et de la rendre ainsi plus compatible avec le polymère.

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé trois échanges cationiques par des sels de chlorure d'alkylamonium (d'hexadecyltriméthylammonium) ou de bromure d'alkylphosphonium (hexadecyltributylphosphonium ou tétraphénylphosphonium).

Dans l'optique de réaliser des nanocomposites poly (éthylène téréphtalate) par voie fondue, notre intérêt s'est porté particulièrement à l'utilisation de sels d'alkyl phosphonium et ceci pour leur stabilité thermique plus élevée [6]. De plus, l'échange cationique serait d'autant plus facilité par la présence des cycles aromatiques du bromure tétraphénylphosphonium, capables d'échanger des électrons π avec la surface.

La substitution des cations est effectuée en milieux aqueux, car le gonflement de la montmorillonite favorise l'insertion des ions ammoniums ou phosphoniums dans les galeries interfoliaires [7-9].

La figure suivante (Fig.4) illustre le mode d'insertion des ions du surfactant au sein des galeries interfoliaires

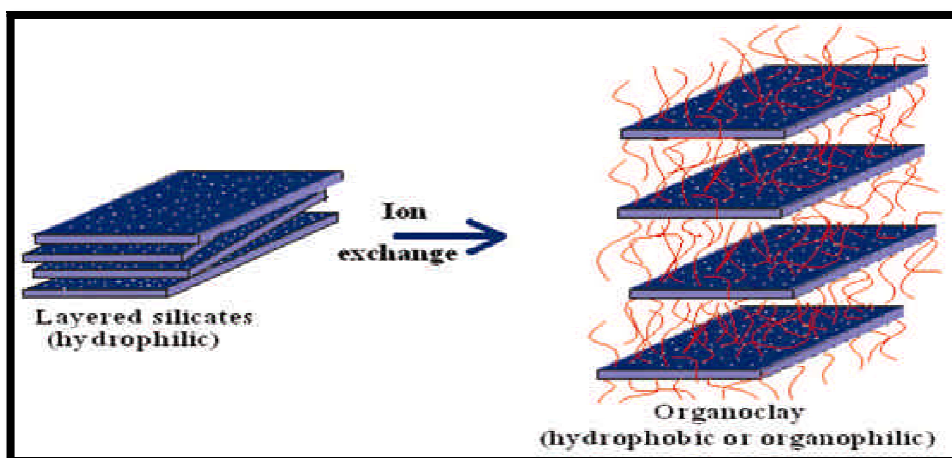
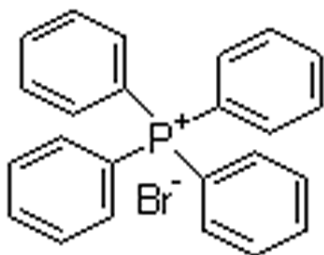


Figure 4: Echange cationique de la montmorillonite.

➤ Caractéristiques des surfactants utilisés:

- Bromure du tetraphenylphosphonium: $(C_6H_5)_4P(Br)$

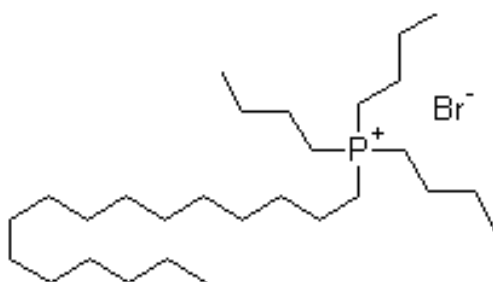


Masse moléculaire: 419.31 g/mol

Point de fusion: 295 - 299°C

Soluble dans l'eau

- Bromure d' Hexadecyltributylphosphonium: $C_{28}H_{60}P(Br)$

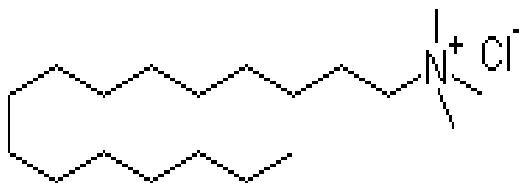


Masse moléculaire: 507.67g/mol

Point de fusion: 57 – 62°C

Soluble dans l'eau

- Chlorure d'Hexadecyltrimethyl ammonium: $C_{19}H_{42}N(Cl)$



Masse moléculaire: 319,75g/mol

Point de fusion: 232-234°C

Soluble dans l'eau

Mode opératoire

Nous avons, dans un premier temps, procédé à un échange à 1.25 CEC d'ions hexadecyl tributyl phosphonium ou tétraphenyl phosphonium, à une température de 80°C.

1/ 10 g de MMT-Na sont dispersées dans 600 ml d'eau chaude. La suspension argileuse est portée à la température de 80°C sur un agitateur magnétique chauffant.

2/ 5g du sel phosphonium sont dissous dans 400 ml d'eau, préalablement chauffée à 80°C.

3/ Une fois, la température de la MMT-Na stabilisée à 80°C, nous lui mélangeons la solution du sel. Après deux heures d'agitation à 80°C, l'argile organophile est filtrée et lavée avec de l'eau distillée chauffée à 80°C, afin d'éliminer les cations inorganiques.

Les ions bromures sont ensuite éliminés par rinçage de l'argile modifiée dans un mélange (eau-éthanol) (50-50%) (Vol %). L'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent (AgNO_3) au résidu du rinçage permet de mettre en évidence, à partir de la formation d'un précipité blanc de bromure d'argent, la présence éventuelle des ions bromures. Le lavage est répété jusqu'à l'élimination totale de ces derniers.

Le même protocole expérimental est adopté pour l'organomodification de la montmorillonite sodique avec le chlorure d'hexadécyl triméthyl ammonium (une quantité de 7g de sel ammonium a été prise pour un taux de greffage de 2 CEC).

Enfin, dans une dernière étape, nous avons filtré les trois argiles organomodifiées OMMT1 (à base de tetraphenylphosphonium), OMMT2 (à base d'hexadécyl tributyl phosphonium) et OMMT3 (à base d'hexadécyl triméthyl ammonium) préparées et les avons laissé sécher pendant plusieurs jours à 100°C dans une étuve.

III. Caractérisations des montmorillonites organomodifiées :

III.1. Par la spectroscopie FTIR :

Chaque OMMT a été finement broyée, mélangée au KBr de grade spectroscopique et pressée en une pastille, avec une pression de 10 tonnes pendant 5mn sous vide.

Les spectres FTIR ont été accumulés avec 64 balayages à la résolution 2cm^{-1} entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . L'analyse a été réalisée sur un appareil de spectroscopie infrarouge Perkin Elmer FTIR spectrophotomètre, **Spectrum One FT-IR**.

III.2. Par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été menée à l'aide d'un diffractomètre Philips de type **PW 1710**, fonctionnant avec une anticathode en cuivre $\text{Cu } \alpha$. La vitesse du goniomètre utilisée est de $1^\circ/\text{mm}$, le temps de l'analyse est d'une seconde [10].

Le pic de diffraction correspond à un angle de diffraction θ équivalent à une distance interfoliaire d d'après la loi de Bragg [11].

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

Où

d : la distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl)

L'OMMT finement broyée, est disposée dans un porte échantillon, de façon à obtenir une surface plane. Le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ ($\lambda=1,5405\text{\AA}$) est dirigé sur

l'échantillon analysé et le signal diffracté est enregistré à la température ambiante.

V. Elaboration des nanocomposites par intercalation à l'état fondu :

De nombreux travaux scientifiques ont montré une amélioration des propriétés du PET dès l'ajout d'un faible taux d'argile au sein de la matrice polymérique. Une perméabilité décroissante à l'oxygène dans le conditionnement des aliments, une meilleure résistance aux flammes dans les textiles et une augmentation du module dans l'injection pour moulage des pièces ont été observées [12-16].

Mode opératoire

L'élaboration des différents nanocomposites est réalisée à l'état fondu par extrusion. Le principe est basé sur l'utilisation de deux sources d'énergies : la température et le cisaillement. Le malaxage de la matrice polymérique et la nanocharge, est assuré par une extrudeuse mono-vis, de marque **CONTROLAB**, constituée de trois parties. Une première partie où le polymère introduit est fondu, une seconde zone de travail mécanique dans laquelle les constituants (PET et charge nanométrique) sont mélangés et homogénéisés et enfin une troisième zone où le mélange est soumis à une pression afin d'assurer la mise en forme du matériau avant de franchir la filière de sortie.

Compte tenu de la température de fusion du PET, nous avons élaboré nos différents nanocomposites dans un intervalle de température compris entre 240 et 245°C.

Une quantité appropriée de PET sous forme de granulés d'OMMT1 ou de C30B (2, 4 et 6% en poids) est introduite d'abord dans l'extrudeuse, réglée préalablement à une température de 240 °C, avec une vitesse de rotation allant jusqu'à 50 tr/min pendant 3 min.

Les échantillons PET/OMMT1 ou PET/C30B récupérés à partir de l'extrudeuse sous formes de films sont ensuite finement broyés à l'aide d'un broyeur de marque **BRABENDER**, puis repassés dans l'extrudeuse mono-vis à 240°C, avec une vitesse de rotation de 50 tr/min, afin d'assurer une meilleure dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère.

Tableau 8: Conditions opératoires d'élaboration des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B

PET/ OMM		PET/ C3		T (°C)	V (tr/min)
PET (%)	OMMT1 (%)	PET (%)	C30B (%)		
98	2	98	2	240	50
96	4	96	4	240	50
94	6	94	6	240	50

V. Caractérisations des nanocomposites poly (éthylène téréphtalate):**V.1. Par la spectroscopie FTIR :**

Les nanocomposites PET/OMMT1 ou PET/C30B ont été d'abord caractérisés par spectroscopie FTIR à l'aide d'un appareil de type **Perkin Elmer FTIR Spectrophotomètre, Spectrum One FT-IR**, avec un nombre de balayages égal à 64 et une résolution de 2 cm⁻¹.

Des quantités appropriées de PET/KBr, PET/ OMMT1/KBr ou PET/ C30B/KBr ont été finement broyées puis pressées en pastilles. Ces dernières ont été ensuite séchées à l'air libre puis introduites dans une étuve sous vide à 60°C, pendant plusieurs jours afin d'éliminer toute trace d'humidité. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique **GRAMS 386**.

V.2. Par microanalyse EDAX:

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le but de visualiser la morphologie des différents composites et nanocomposites et déterminer la nature intercalée des nanocomposites élaborés. Les films de PET/OMMT1, ont été préalablement trempés dans de l'azote liquide puis fracturés en deux parties. L'une des parties a ensuite été métallisée par pulvérisation de Au/Pd sous un courant d'azote.

Les surfaces de cryofracture ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique de marque **JEOL JSM 6360**.

V.3. Par diffraction des rayons X

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui présenté lors de la caractérisation de la montmorillonite par diffraction X.

Les différents échantillons PET, PET/OMMT1 et PET/C30B ont été préparés sous forme de pastilles.

V.4. Par microscopie électronique à transmission (TEM)

Les micrographies TEM ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission **JEOL 1200 EXII** (année 1990) 120 kV équipé d'une caméra numérique.

V.5. Par analyse enthalpique différentielle (DSC):

Les températures de transition vitreuses (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) de chaque échantillon préparé, ont été déterminées à l'aide d'un appareil d'analyse **204 F1 Phoenix de marque Netzsch**. Les balayages sont effectués de 40°C à 270°C. La vitesse de rampe de température est de 10°C.mn⁻¹, sous courant d'azote.

V.6. Par analyse thermogravimétrique (ATG):

Une étude de la stabilité thermique des nanocomposites a été menée de 30°C à 600°C, à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique de type **TGA Q500, TA INSTRUMENT**, avec une vitesse de chauffe de 10 °C mn⁻¹, sous courant d'azote.

Références

- [1] L. Figiel, P. E. Dunne, C. P. Buckley, *Materials Science and Engineering*, 18, 015001, (2010).
- [2] L. Nan, L. Ping, L. Kai, C. Li, W. Ke, C. Feng, F. Qiang, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 604–611 (2011).
- [3] P. Cui, X. Y. Yao, X. Y. Tian, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 140-146 (2008).
- [4] H. Jiang-Ping, L. Hua-Ming, W. Xia-Yu, G. Yong. *European Polymer Journal*, 42, 1128–1134 (2006).
- [5] S. Hibone, *élaboration de formulations Polyuréthane /Nanocharges minérales: Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux*, Lyon (2006).
- [6] J. Hrachova, P. Billik, V. Stefan F, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 161–168 (2010).
- [7] M. Jose, A. Herrera, S. Zdenka, M. Eva, *Journal of Membrane Science*, 349, 251–257 (2010).
- [8] F. Avalos, J. C. Ortiz, R. Zitzumbo, M. A. López-Manchado, R. Verdejo, M. Arroyo, *Applied Clay Science*, 43, 27–32 (2009).
- [9] F. Le Digabel, N. Boquillon, P. Dole, B. Monties, L. Avérous, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 428-436 (2004).
- [10] A. H. Patel, S. R. Somani, C. H. Bajaj, V. RakshJasra. *Applied Clay Science*, 35, 194–200 (2007).
- [11] Thèse N. Thanh Van, *Elaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique*, INSA Lyon (France) (2007).
- [12] J. Chung, S. Son, S. Chun, T. Kang, S. Kwak, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 989–999 (2008).
- [13] K. Stoeffler, P. G. Lafleur, J. Denault, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1332–1350 (2008).

- [14] G. Antoniadis, K. M. Paraskevopoulou, A. A. Vassiliou, G. Z. Papageorgiou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, *Thermochimica Acta*, 521, 161–169 (2011).
- [15] C. I. W. Calcagno, C. M. Mariani, S. R. Teixeira, R. S. Mauler, *Polymer*, 48, 966-974 (2007).
- [16] A. Pegoretti, J. Kolarik, C. Peroni, C. Migliaresi, *Polymer*, 45, 2751–2759 (2004).

RESULTATS et DISCUSSION

A/ Argiles organophiles

I. Caractérisations physico-chimiques des argiles organomodifiées**I.1. Par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)****I.1.1. Bentonite de Maghnia**

La figure 5 représente les spectres FTIR de la bentonite pure PBT, de la bentonite sodique BT-Na et de la montmorillonite sodique MMT-Na dans l'intervalle des longueurs d'ondes 4000 – 400 cm^{-1} .

La bande située à 3630cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de la fonction OH de la bentonite, celle apparaissant à 3430cm^{-1} est attribuée aux groupements OH associés par des liens hydrogène. Les bandes localisées à 1032cm^{-1} et 469cm^{-1} sont caractéristiques au groupement Si-O, celles apparaissant autour de 920cm^{-1} et 800cm^{-1} sont relatives aux couches tétraédriques et octaédriques de la bentonite [1].

Le tableau 8 regroupe les principales bandes caractéristiques de la bentonite.

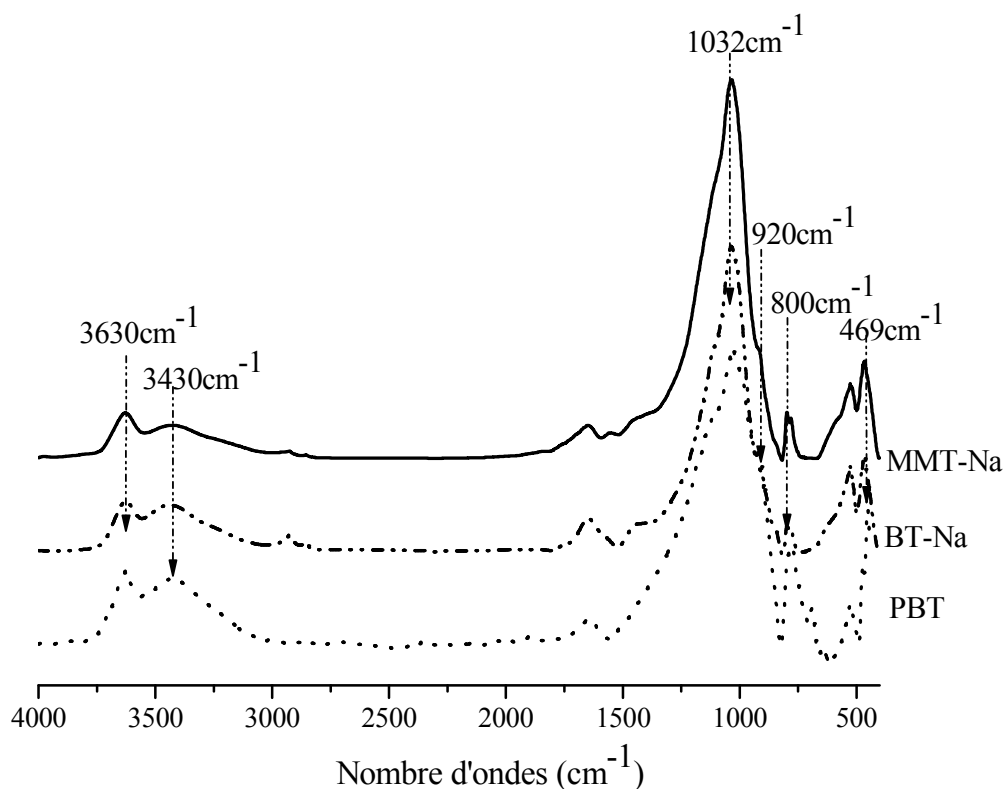


Figure 5 : Spectres FTIR de la bentonite pure (PBT), la bentonite sodique (BT-Na) et la montmorillonite sodique (MMT-Na).

Tableau 9 : Principales bandes caractéristiques de la bentonite pure (PBT), la bentonite sodique (BT-Na) et la montmorillonite sodique (MMT-Na) [2,3].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
469	Si-O str., Si-O-Fe str
528	Si-O
520	SiOAl ^{VI} , SiOMg ^{VI} et Si-O-Fe
570,529	Mg-O et Mg-OH
545	Si-O str., Si-O-Al str
630	Al-O
794	Si-O str., Si-O-Al str (Al, Mg)---O-H Si-O- (Mg, Al) str
838	(Al,Mg)-OH
895	(Al,Fe)-OH
910	Al---O-H Str
917	AlAlOH
1032	Si-O-Si, Si-O str
1640, 3430 ,3630	OH
1640	H-O-H str
3430	H-O-H str
3630	Al---O-H (inter-octahedral)

I.1.2. Montmorillonites organophiles

I.1.2.a. Montmorillonites organiquement modifiées par les sels phosphoniums

L'examen des figures 6, 7 , regroupant les spectres FTIR relatifs à la montmorillonite sodique MMT-Na ou aux montmorillonites organiquement modifiées par le bromure de tetraphenylphosphonium (OMMT1) ou le tributylhexadécylphosphonium(OMMT2) respectivement, montre qu'en plus des principales bandes caractéristiques de la montmorillonite (Tab. 9), coexistent des bandes propres aux surfactants qui ont servi à leur modification organique :

- ❖ Les vibrations d'élongation propres aux motifs aromatiques se situent respectivement entre 1500-1600 cm^{-1} (élongation ν C=C) et à 3020 cm^{-1} (élongation ν C-H) du sel tétraphenyl phosphonium.
- ❖ Les bandes localisées autour de 1472 cm^{-1} et 1436 cm^{-1} confirment la présence des groupements phosphoniums dans OMMT1 et OMMT2 [4] (Fig.6).
- ❖ Les bandes localisées autour de 2930 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} et 1473 cm^{-1} sont associées respectivement aux vibrations symétriques, asymétriques et de déformation du groupement CH_2 de la chaîne alkyle du tributyl hexadécyl phosphonium.

La présence de toutes ces bandes confirment la modification organique de la montmorillonite [5].

I.1.2.b. Montmorillonite organiquement modifiée par le sel ammonium

Comme illustré en figure 7, la modification organique de la montmorillonite par le chlorure triméthyl hexadécyl ammonium (OMMT3) est mise en évidence par l'apparition des bandes relatives au sel :

- ❖ Les bandes localisées autour de 2924, 2842 et 1475 cm^{-1} sont associées respectivement aux vibrations symétriques, asymétriques et de déformation du groupement CH_2 de la chaîne alkyle du triméthyl hexadécyl ammonium [6].
- ❖ Les bandes situées autour de 1333 et 1267 cm^{-1} traduisent la vibration de déformation δ ($-\text{CH}-$).
- ❖ La bande apparaissant à 830 cm^{-1} sont propres à l'élongation ν ($-\text{C}-\text{C}-$).

I.1.2.c. Cloisite C30B

Le spectre FTIR de la cloisite C30B (Fig. 7) montre la présence de:

- ❖ Une bande située à 3634 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de la fonction OH de la montmorillonite, l'épaule, apparaissant à 3625 cm^{-1} , est attribuée à la vibration du groupement ammonium.
- ❖ Une bande située à 3340 cm^{-1} est propre aux groupements OH associés par des liens hydrogène.
- ❖ bandes situées à 2930 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} correspondent respectivement aux groupements $-\text{CH}_2$ asymétriques et symétriques.
- ❖ Une bande localisée à 625 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la fonction alcool primaire de la C30B.

- ❖ bandes situées à 1042 cm^{-1} , 525 cm^{-1} et 465 cm^{-1} correspondent aux vibrations du groupement Si-O et celles qui apparaissent à 923 cm^{-1} et 887 cm^{-1} sont relatives aux couches octaédriques et tétraédriques de la montmorillonite.

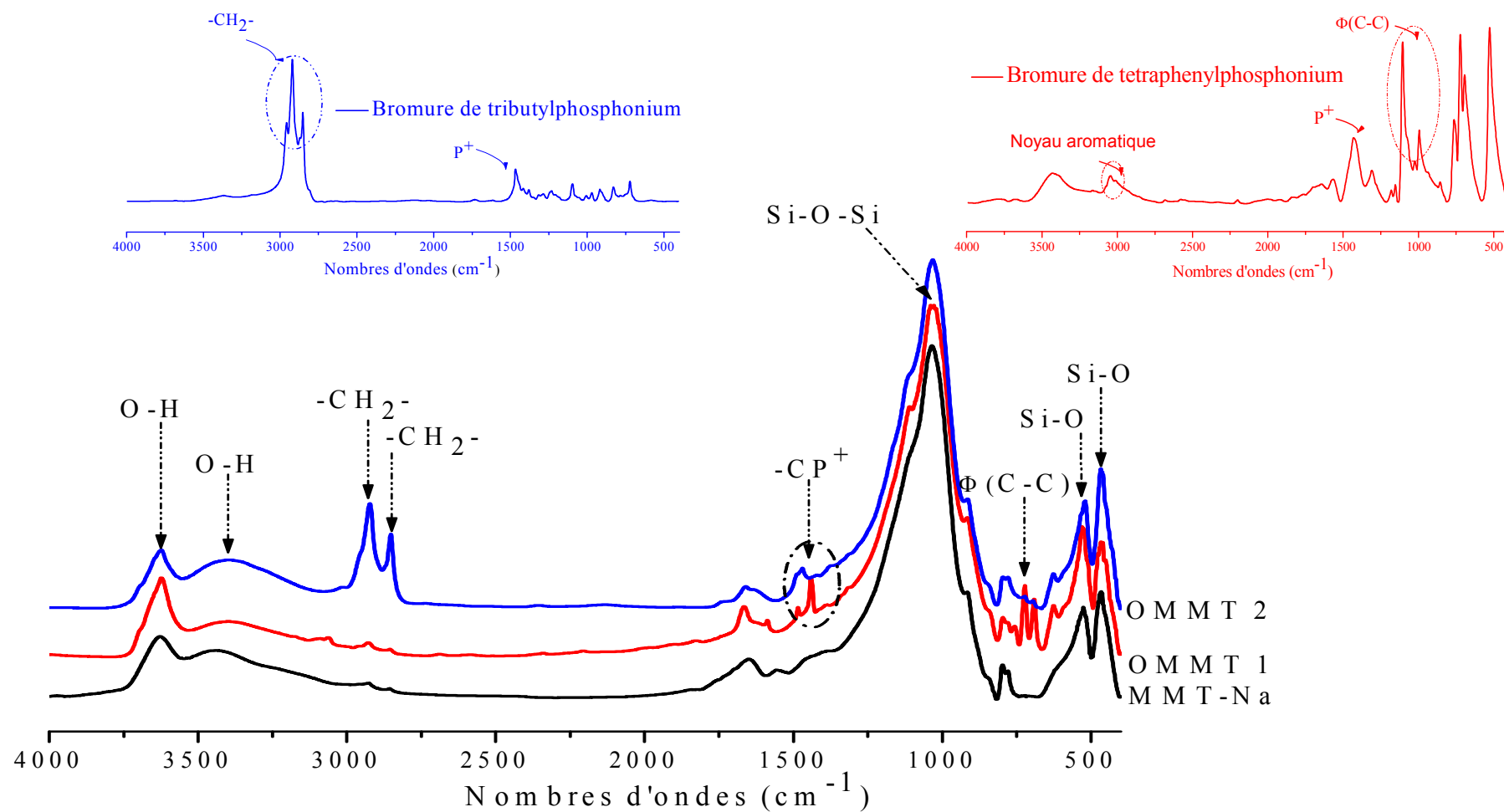


Figure 6 : Spectres FTIR de la montmorillonite sodique MMT-Na et des montmorillonites organophiles OMMT1 (bromure du tetraphenyl phosphonium) et OMMT2 (bromure du tributyl hexadecyl phosphonium)

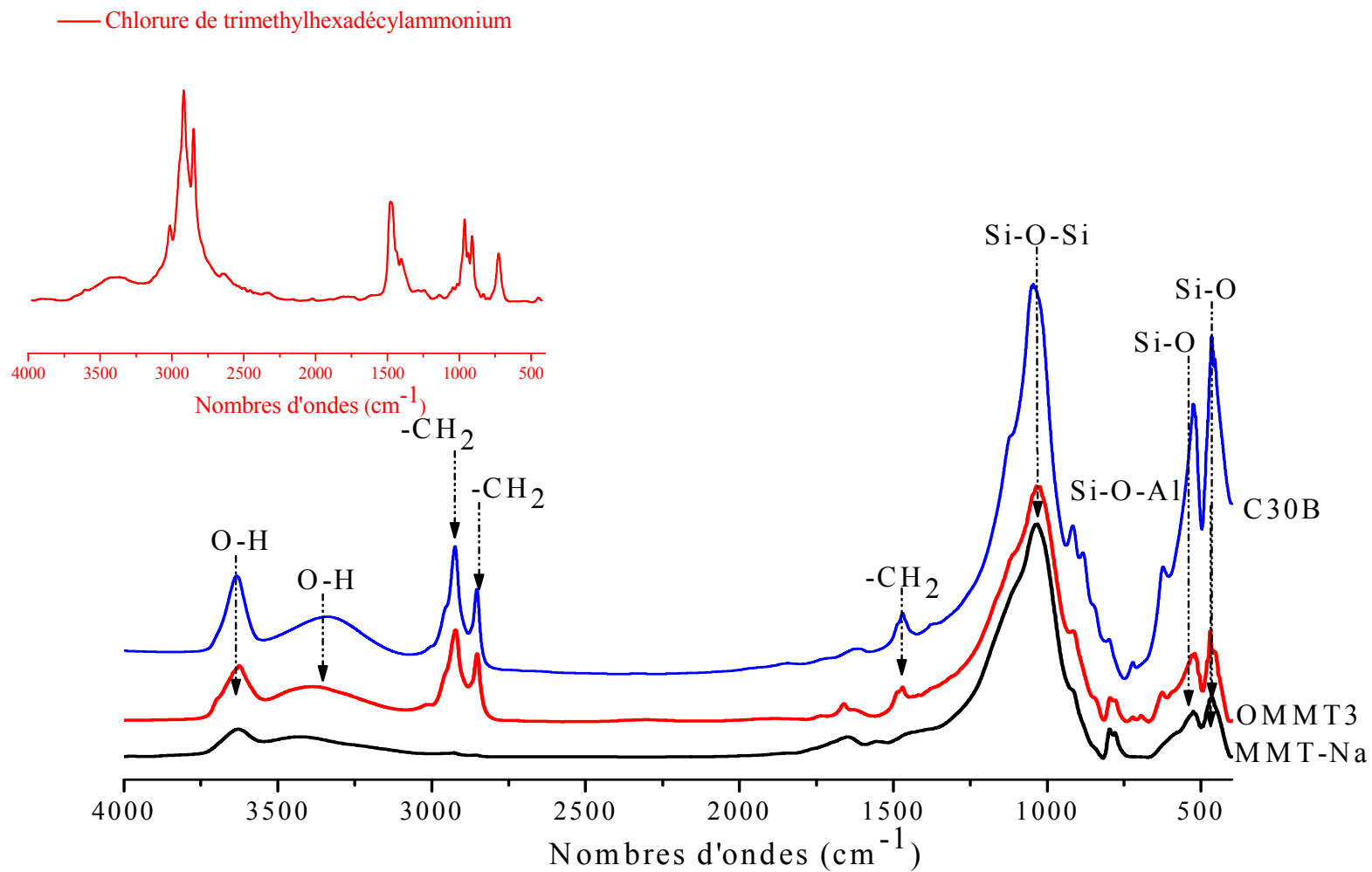


Figure 7: Spectres FTIR de la montmorillonite sodique MMT-Na, de la montmorillonite organophile OMMT3 (Chlorure du triméthyl hexadécyl ammonium) et de la cloisite 30B.

I.2. Par diffraction RX

La technique de diffraction des rayons X, nous a permis, dans un premier temps, de confirmer l'intercalation des molécules du surfactant (*Bromure du tetraphenyl phosphonium*, *bromure du tributyl hexadecyl phosphonium* ou *chlorure du trimethyl hexadecyl ammonium*) entre les feuillets de la montmorillonite à partir du calcul des distances inter-feuillets des montmorillonites sodique et organophile.

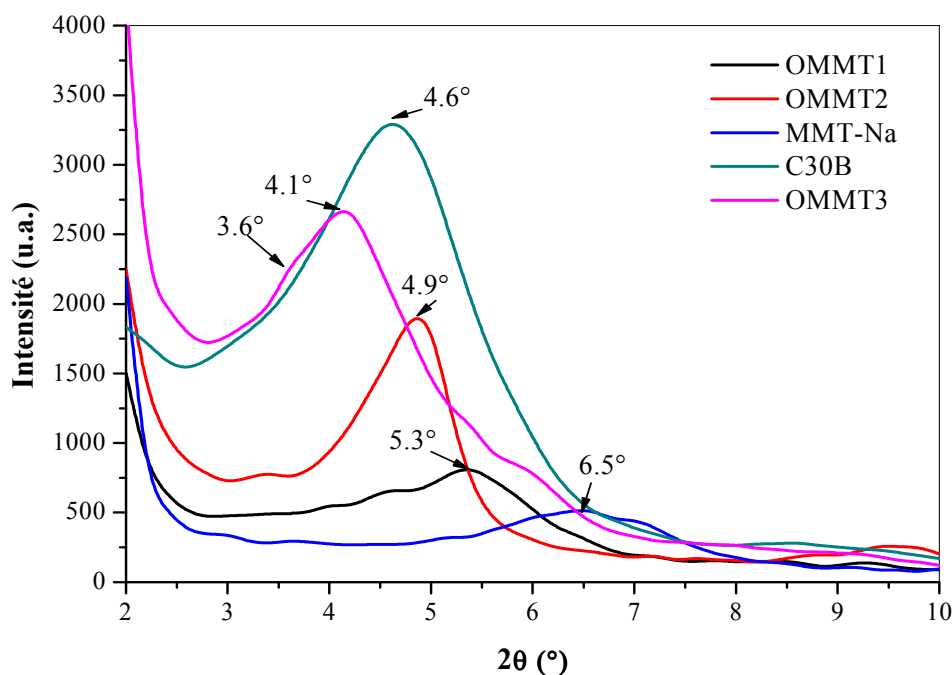


Figure 8: Diffractogrammes de la montmorillonite sodique et des différentes montmorillonites

L'examen de la figure 8 regroupant les diffractogrammes de la montmorillonite sodique, de l'OMMT1, de l'OMMT2, de la cloisite 30B et de l'OMMT3, montre l'apparition d'un pic important observé à $2\theta = 6.5^\circ$ pour la MMT-Na correspondant à une distance interfoliaire de 1.35 nm, celui-ci tend à se déplacer vers des angles plus bas, après modification organique de la montmorillonite (Tab.10), donnant lieu à une distance interfoliaire plus importante dans le cas des OMMT1, OMMT2, C30B et OMMT3.

Dans le cas de l'OMMT3, nous constatons, en plus du pic de diffraction situé à $2\theta = 4.1^\circ$, l'apparition d'un épaulement à $2\theta = 3.6^\circ$. Celui-ci interpréterait l'existence d'un autre type d'intercalation du sel ammonium au sein des galeries de la montmorillonite.

Tableau 10: Pics de Diffraction et distances interfoliaires de la MMT-Na et OMMTs

	2 θ (degrés)	d ₀₀₁ (nm)
MMT-Na	6.5	1.35
OMMT1	5.3	1.67
OMMT2	4.9	1.81
C30B	4.6	1.90
OMMT3	4.1-3.6	2.15-2.45

L'augmentation de la distance interfolaire dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées du surfactant à l'intérieur des galeries de la montmorillonite [7]. Il est à noter que plus la longueur de ces chaînes est élevée, plus l'intercalation du sel entre les feuillets de l'argile est importante. Autrement dit, l'intercalation d'un sel à chaînes alkyles aliphatiques donne une distance interfolaire plus grande, ce qui facilitera une intercalation ou même une exfoliation de la montmorillonite organophile dans un nanocomposite polymère.

Dans le cas des montmorillonites organophiles que nous avons préparées, la distance interfolaire croît dans l'ordre suivant :

$$\text{OMMT3} > \text{C30B} > \text{OMMT2} > \text{OMMT1} > \text{MMT-Na}$$

I.3. Etude de la stabilité thermique des montmorillonites organophiles préparées

L'élaboration des nanocomposites PET/nanocharge sera réalisée par voie fondue, dans un intervalle de température allant de 230°C à 240°C et dans lequel le PET acquerrait une fluidité satisfaisante lors de l'extrusion.

A cet effet, une analyse thermogravimétrique des différentes montmorillonites organophiles préparées s'avère nécessaire afin de s'assurer de la bonne stabilité thermique de l'OMMT qui servirait à l'élaboration des nanocomposites dans l'intervalle de température considéré.

L'examen de la figure 9, regroupant les courbes ATG et DTG des trois surfactants, révèle que le mécanisme de dégradation de ces sels se fait en une seule étape. Il débute à partir de $T_{\text{onset}} = 176^\circ\text{C}$ pour le chlorure du triméthyl hexadécyl ammonium, de $T_{\text{onset}} = 288^\circ\text{C}$ pour le bromure du tributyl hexadécyl phosphonium et de $T_{\text{onset}} = 356^\circ\text{C}$ pour le bromure du tetraphenyl phosphonium.

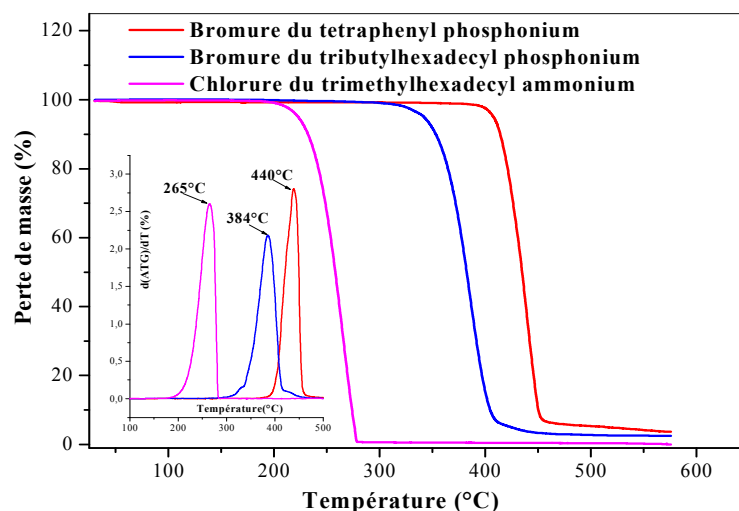


Figure 9 : Evolution de la perte de masse des différents surfactants en fonction de la température.

Dans le cas du sel ammonium la température de dégradation déterminée à partir du maximum du pic de la courbe DTG en fonction de la température se localise à 265 °C, correspondant à la dégradation principale du sel. Notons que le sel se dégrade totalement à une température de 277°C, alors que pour les sels phosphoniums la température de dégradation maximale est située à des températures plus élevées 384°C et 440°C pour le bromure du tributyl hexadecyl phosphonium et le bromure du tetraphenyl phosphonium respectivement (Tab.11).

La figure 10, illustrant l'évolution de la perte de masse des différentes OMMTs en fonction de la température, permet de constater que la montmorillonite sodique ne montre pas une perte de masse significative jusqu'à 600°C. Le processus de dégradation suit trois étapes principales (Fig.10): La première étape va de l'ambiante à 200°C et est associée à la vaporisation de l'eau libre contenue dans la MMT-Na, au sein des pores interparticulaires et interagrégats et des galeries interfoliaires. La seconde étape localisée entre 200 et 500°C confirme l'hydratation des galeries interfoliaires. La troisième étape, comprise entre 500°C et 800°C, traduit la déshydroxylation des unités structurales OH de la montmorillonite [9]. Le résidu minéral est de 90% à 900 ° C.

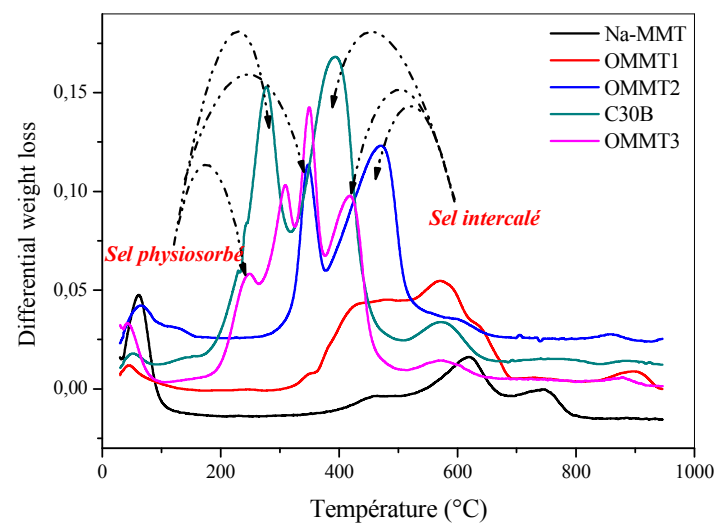
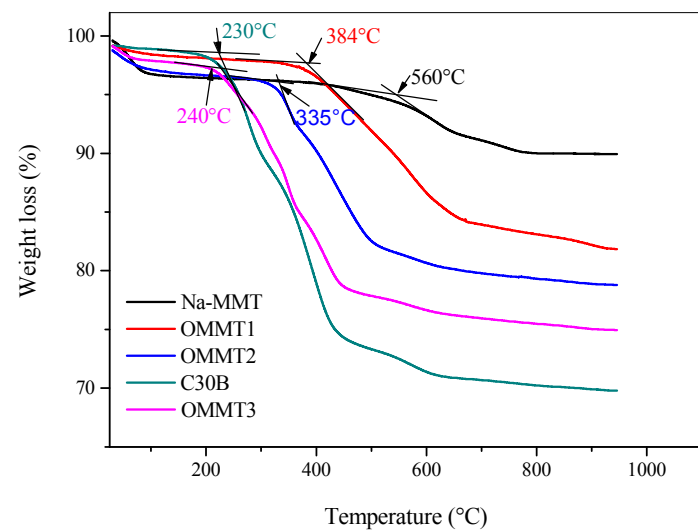


Figure 10 : Evolution de la perte de masse de la montmorillonite sodique et des montmorillonites organophile (OMMT1, OMMT2, OMMT3 et C30B) en fonction de la température.

Dans le cas des montmorillonites organophiles, en plus des trois étapes déjà citées ci-dessus, nous notons l'existence d'une quatrième étape de dégradation importante dans le domaine de température [200°C -500°C]. Celle-ci serait attribuée majoritairement à la décomposition des molécules du surfactant [10,11]. Elle se distingue généralement par l'apparition de deux pics dans les courbes DTG, sauf pour l'OMMT3. Le premier pic est attribué à la dégradation des molécules de tensioactif physiosorbées (qui ne sont pas liées ioniquement à la surface des feuillets et peuvent être éliminées par un simple rinçage ou une température élevée (Fig.10). Notons que ce pic se situe à des températures inférieures à la température de dégradation maximale du surfactant pur (Tab.10). Ceci serait dû principalement à l'effet catalytique de l'argile qui accélérerait la dégradation des molécules de sel physiosorbées.

Le second pic observé à une température plus élevée, correspond à la dégradation des molécules du surfactant fortement liées à la surface par les forces électrostatiques (Tab.11).

Dans le cas de l'OMMT3, les courbes DTG montrent l'apparition de trois pics situés à des températures supérieures à celle de la dégradation maximale du sel ammonium pur, ce qui permet de mettre en évidence l'existence de différents types d'intercalation du sel dans la montmorillonite, comme déjà observé par diffraction X.

Les tensio-actifs ioniquement liés à l'argile sont plus stables thermiquement que le tensio-actif pur. Ceci est en accord avec les récents travaux de Cui et al. [12].

Nous avons également déterminé les températures de début dégradation T_{onset} , à partir de l'intersection des bitangentes, pour chaque OMMT (Tab.10).

Les températures de début de dégradation sont de 230°C et 240°C pour la C30B et l'OMMT3 respectivement. Ces températures ne traduisent en réalité que le début de la dégradation des ions ammoniums quaternaires. Par ailleurs, dans le cas de l'OMMT1 et l'OMMT2, les T_{onset} augmentent considérablement. Ceci est dû essentiellement à la stabilité thermique élevée des cations tributyl hexadecyl phosphonium et tétraphényl phosphonium (Tab.11).

Tableau 11 : Températures de début de dégradation et températures de dégradation maximales des différents sels et de leurs organomontmorillonites dans l'intervalle de températures [200°C-600°C]

Echantillon	T _{onset} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Taux de sel intercalé (%)
Sel phosponium (aromatique)	356	440	-	-
OMMT1	384	430	572	8
Sel phosponium (aliphatique)	288	384	-	-
OMMT2	335	345	469	10
Sel ammonium	176	265	-	-
OMMT3	240	247	309- 348- 418	17
C30B	230	276	392	15

B/ Nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B**II. Caractérisations physico-chimiques des nanocomposites PET/OMMT1**

L'étude menée par analyse thermogravimétrique sur les différentes OMMTs, nous a permis de choisir la montmorillonite organophile OMMT1 pour l'élaboration des nanocomposites PET/nanocharge. Celle-ci reste thermiquement stable jusqu'à 356°C.

II.1. Par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) nous a permis de confirmer qualitativement d'abord, la présence de la nanocharge au sein des chaînes polymériques du PET. A titre d'exemple, nous illustrons en figure 11, les spectres FTIR du polyester PET pur et de ses nanocomposites (2%, 4% et 6% OMMT1) enregistrés dans l'intervalle des nombres d'ondes 4000 – 400 cm⁻¹.

Le spectre FTIR du PET pur est caractérisé par la présence de bandes d'absorption caractéristiques des fonctions ester et aromatique. On peut facilement repérer une bande assez large localisée autour de 1744 cm⁻¹ relative à l'élongation ν C=O du groupement carbonyle du polyester. La bande apparaissant à 1272 cm⁻¹ traduit la déformation δ C-O-C de la fonction ester. Celles comprises entre 1050-1300 cm⁻¹ correspondent à la vibration de déformation δ C-O.

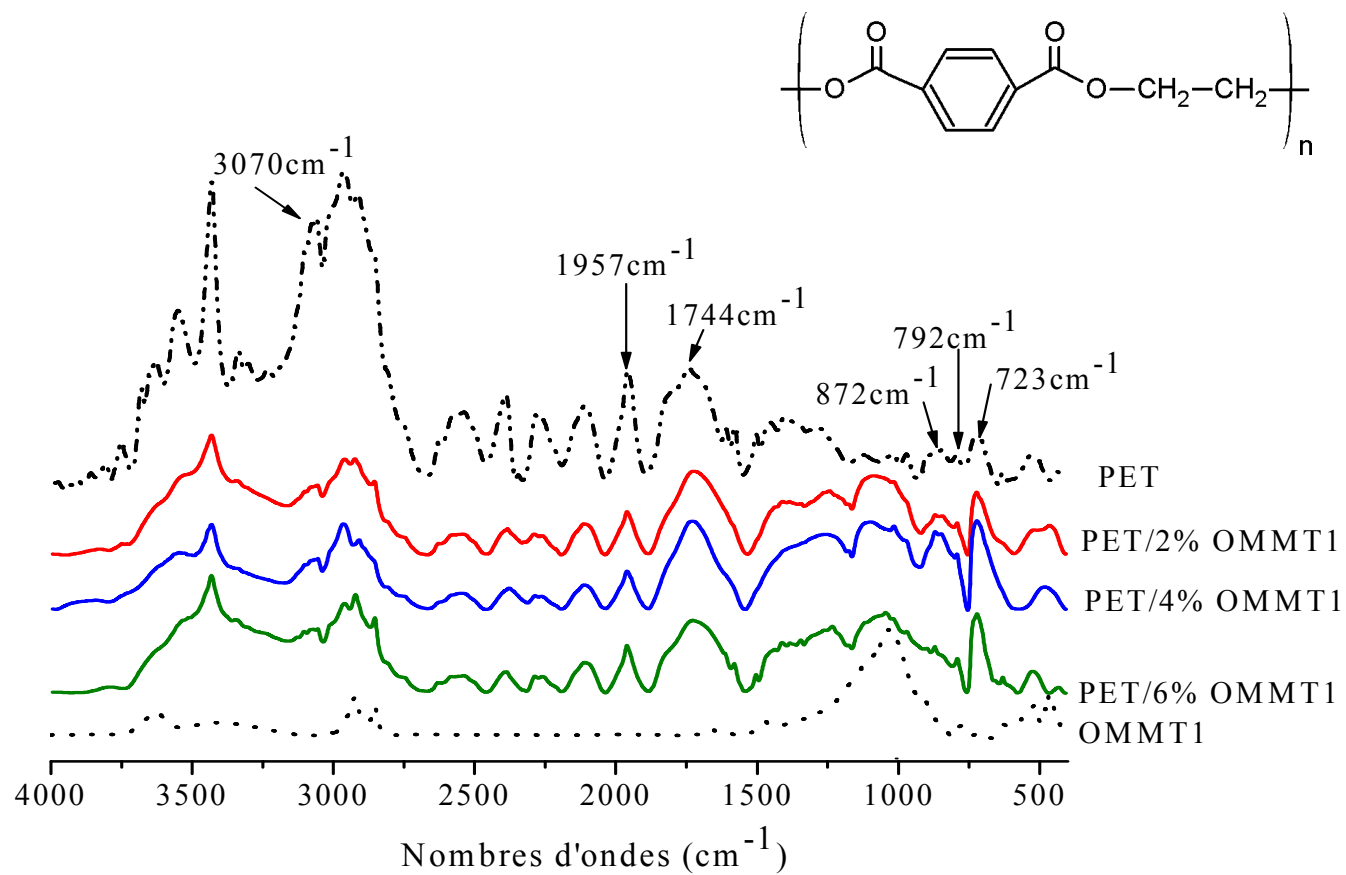


Figure 11: Spectres FTIR du PET pur et de ses nanocomposites PET/OMMT1.

Les principales bandes observées dans la région 2800-3100 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements C-H aromatiques des cycles phényles et des C-H des méthylènes $-\text{CH}_2$, distribuées le long des chaînes macromoléculaires du polyester.

Les bandes situées à 792 et 723 cm^{-1} traduisent les vibrations de déformation hors du plan des C-H des cycles aromatiques. La bande centrée autour de 872 cm^{-1} est propre aux vibrations de déformation des cycles aromatiques [15,16].

Signalons également la présence des bandes situées à 3430 et 970 cm^{-1} . Celles-ci reflèteraient les interassociations susceptibles de se développer entre les groupements hydroxyles des éventuelles traces d'humidité (absorbées lors des manipulations) avec les groupements carbonyles du PET ou à la présence des hydroxyles carboxyliques terminaux du PET.

L'examen des spectres des PET/OMMT1 ou PET/C30B révèle la coexistence des bandes principales et caractéristiques du PET et de la nanocharge (Les bandes caractéristiques de la nanocharge ont déjà été citées dans le chapitre précédent), ce qui nous a permis de confirmer la présence de la montmorillonite organiquement modifiée au sein de tous nos composites (Fig. 11).

La bande qui apparaît à 1726 cm^{-1} est relative à l'élongation ν C=O et celle localisée à 1264 cm^{-1} traduit la déformation δ C-O-C. Ces bandes sont propres au PET. Nous pouvons constater que les bandes caractéristiques des groupements C=O et C-O-C dans les nanocomposites sont déplacées vers les nombres d'ondes les plus faibles par rapport à celles propres au PET pur. Cet état de fait résulterait de la présence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène développées entre l'hydroxyle de la nanocharge et le groupement carbonyle du polyester.

II.2. Par microanalyse EDAX

Nous avons mené une microanalyse chimique élémentaire de la surface (de l'ordre du micron carré) des différents matériaux par la méthode EDAX qui nous a permis de mettre en évidence la présence de la nanocharge au sein des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B.

A titre d'exemple nous illustrons en figure 12, quelques résultats obtenus pour le PET pur et pour ses nanocomposites PET/OMMT1.

L'examen de cette figure permet de confirmer effectivement, la présence d'éléments chimiques tels que le Si et l'Al composants principaux de la nanocharge au sein de la matrice polymère des nanocomposites PET/OMMT1. Notons que ces derniers sont inexistant dans le PET vierge.

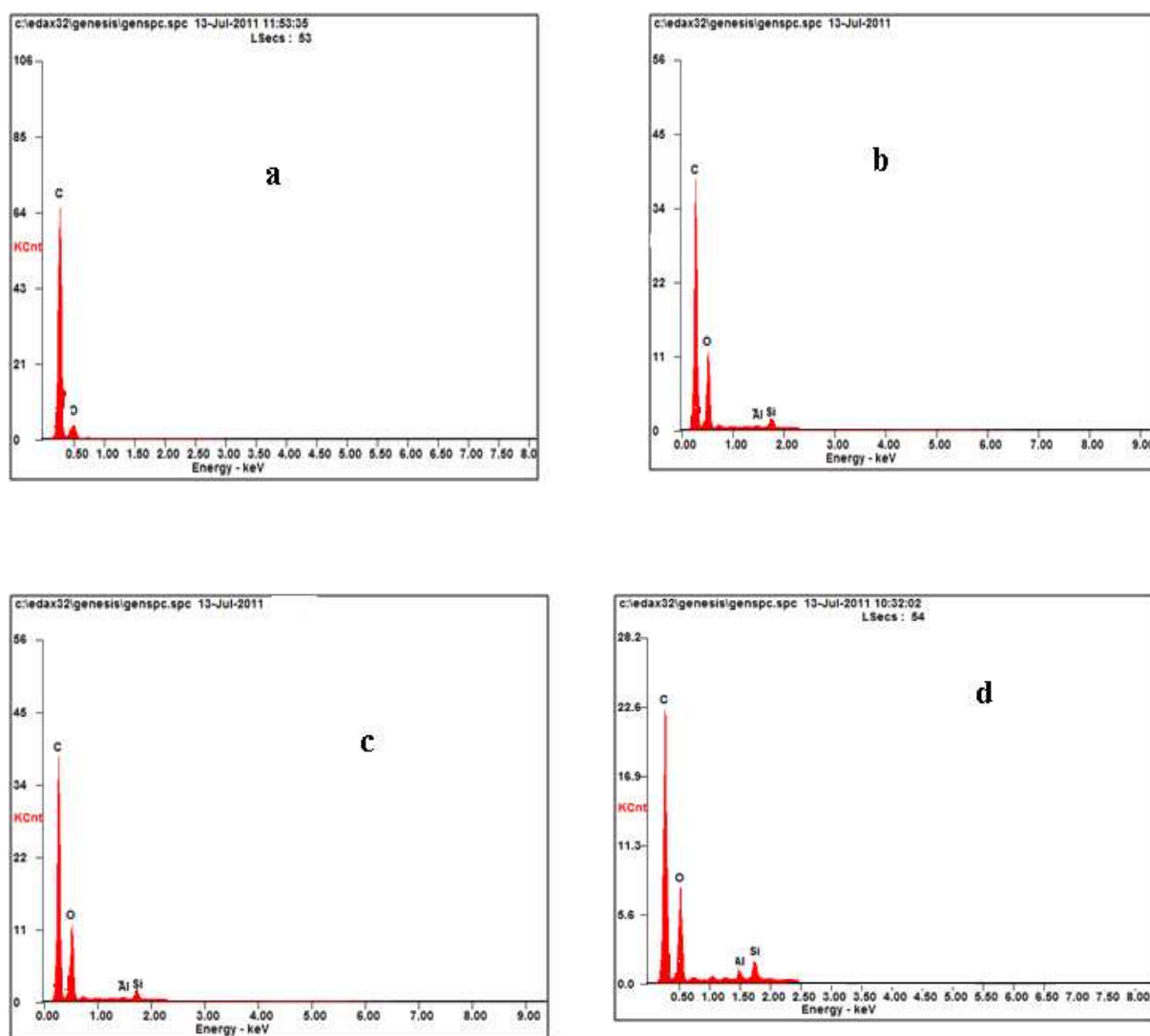


Figure 12 : Spectres de microanalyse EDAX du PET pur (a) et de ses nanocomposites PET/OMMT1 (2%(b), 4%(c) et 6% (d))

II.3. Par diffraction de rayons X

L'OMMT1 possède un pic de diffraction caractéristique à $2\theta = 5.3^\circ$ ($d = 1.67$ nm). La présence de la nanocharge dans le PET se manifeste par l'apparition d'un pic déplacé vers des angles plus bas à $2\theta = 4.5^\circ$ ($d = 1.95$ nm) et $2\theta = 4.4^\circ$ ($d = 2.0$ nm) pour les systèmes PET/2% OMMT, PET/4% OMMT et PET/6% OMMT respectivement (Fig.13).

Par ailleurs la cloisite 30B a montré un pic de diffraction situé à $2\theta = 4.6^\circ$ ($d = 1.9$ nm), celui-ci s'est trouvé déplacé vers les angles les plus bas dans le cas des systèmes PET/C3OB, à $2\theta = 2.4^\circ$, ce qui implique que les couches sont espacées d'une distance

interfoliaire de 3.70 nm. L'augmentation de la distance interfoliaire est attribuée principalement à l'intercalation des chaînes du PET dans une galerie de silicate (Tab.12). De nombreuses études antérieures, portant sur l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites poly (éthylène téréphtalate)/argile, ont abouti à des résultats similaires.

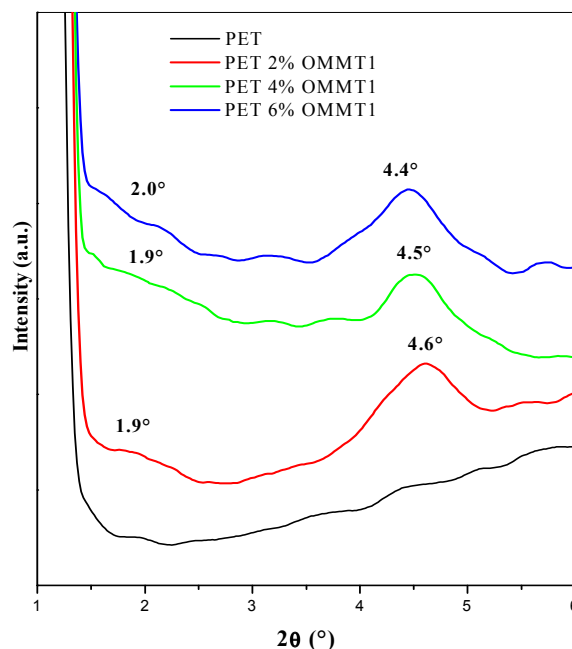


Figure 13 : Diffractogrammes RX du PET et de ses nanocomposites PET/OMMT1

Il est à noter également que pour chacun de nos nanocomposites, un deuxième pic de diffraction est observé et est situé à des angles encore plus bas, à $2\theta = 1.9^\circ$ ($d=4.7$ nm) et $2\theta = 1.6^\circ$ ($d=5.5$ nm) pour le PET2% OMMT1, PET4% OMMT1 et le PET6% OMMT1 respectivement (Tab.12). Ce pic assez large traduirait la formation d'une structure mixte intercalée et refléterait une meilleure dispersion de l'argile au sein des chaînes polymériques.

Table 12: Pics de diffraction et distances interfoliaires des différents nanocomposites

Echantillons	$2\theta(^\circ)$	d_{100} (nm)
PET2% OMMT1	1.9 – 4.6	4.7 – 1.9
PET4% OMMT2	1.9 – 4.6	4.9 – 1.9
PET6% C30B	1.6 – 4.4	2.0

II.4. Par microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de confirmer la structure intercalée ou exfoliée de nos différents nanocomposites, nous avons visualisé leur morphologie par microscopie électronique à transmission. A titre d'exemple, nous illustrons en figure 14, les clichés TEM du nanomatériau PET 4% OMMT1 à

l'échelle nanométrique (200nm). Les lignes et les surfaces noires représentent les feuillets et les agrégats de la montmorillonite organophile, la région lumineuse (blanche) correspond à la matrice polymérique du PET. Nous remarquons une dispersion aléatoire des tactoïdes de l'OMMT1 au sein de la matrice du PET. La formation majoritaire de structures intercalées et des agrégats est observées. Notons également la présence d'empilements constitués de quelques feuillets (10 à 20 feuillets) exfoliés dans la matrice du PET.

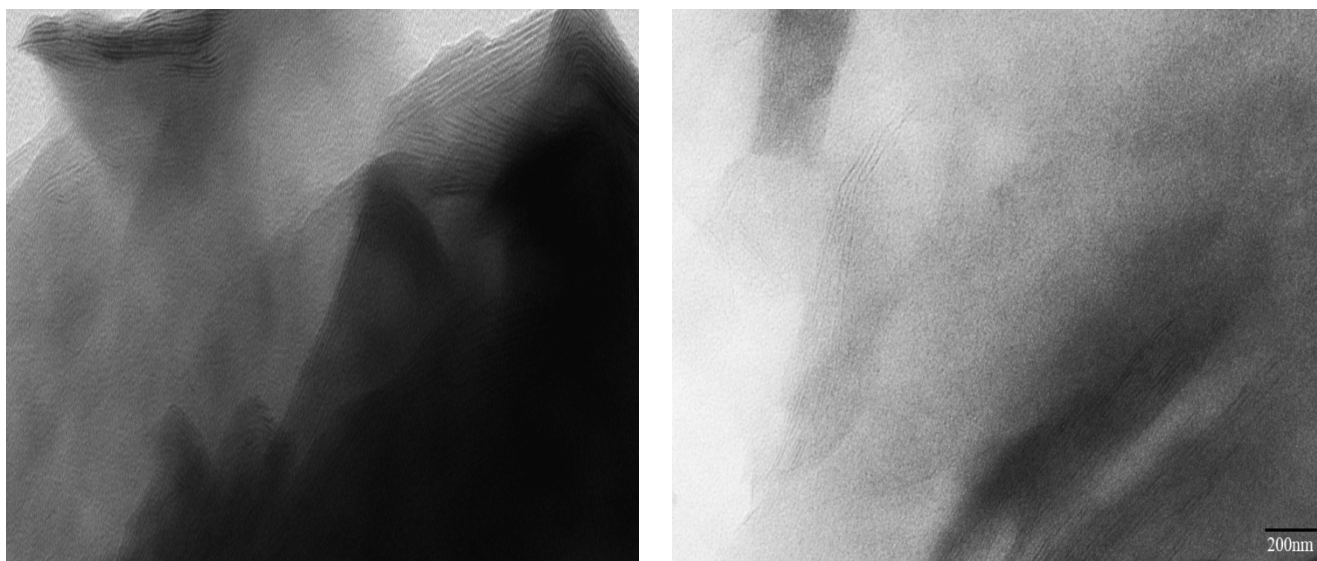


Figure 14 : Micrographes TEM du nanocomposite PET 4%OMMT1

II.5. Etude des propriétés thermiques des nanocomposites PET/nanocharge

II.5.1. Par analyse enthalpique différentielle DSC

Les polymères semi-cristallins présentent une structure organisée et leurs composantes moléculaires sont solidement entassées. Ils sont généralement constitués de deux phases : une phase amorphe qui se manifeste par une transition vitreuse et une phase cristalline qui se révèle par un pic de cristallisation et/ou un pic de fusion. Cette catégorie de polymères a systématiquement de meilleures propriétés mécaniques que le polymère amorphe correspondant, ce qui explique son grand développement industriel.

Les paramètres de cristallinité (taille des cristallites, taux de cristallinité, ...) dépendent de plusieurs facteurs tels que la structure chimique du polymère, le poids moléculaire, la température de cristallisation T_c , la vitesse de refroidissement autour de T_c , le traitement thermique et mécanique après la cristallisation. De plus, la régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un matériau polymère

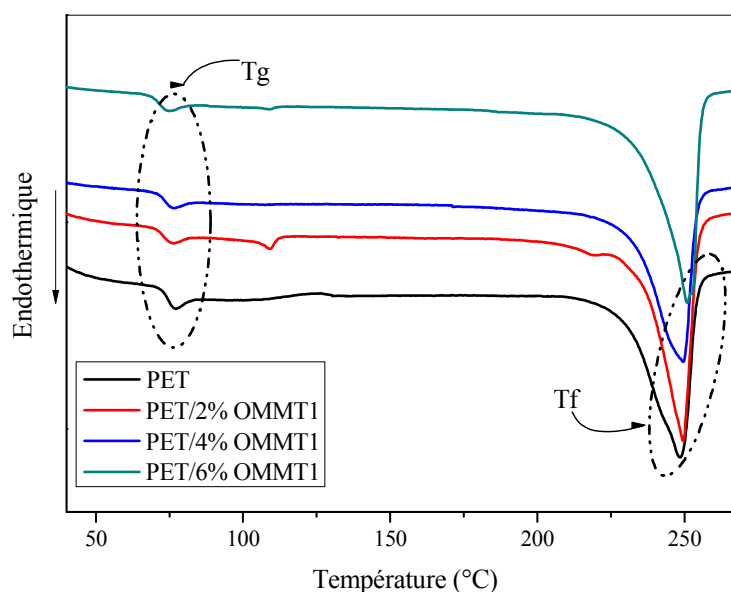
cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente.

Il est à noter aussi, que dans le cas des polymères thermoplastiques semi-cristallins, la montmorillonite peut avoir un effet sur la cristallinité. Elle peut favoriser l'apparition de nouvelles formes cristallines et ainsi modifier les propriétés de la matrice.

La DSC nous a permis, dans une première étape, de déterminer les températures de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation du PET pur et de ses nanocomposites PET/OMMT1, PET/C30B. Elle nous a permis aussi d'évaluer les enthalpies de fusion et de cristallisation puis d'en déduire le taux de cristallinité de chaque matériau. Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude du phénomène de cristallisation et l'influence de l'incorporation de la nanocharge sur la vitesse cristallisation du poly (éthylène téréphtalate).

II.5.1.a. Températures de transition vitreuse et températures de fusion

Les échantillons préparés pour l'analyse thermique ont d'abord été chauffés de 40°C à 270°C avec une vitesse de chauffe de 10°C min⁻¹. Après le maintien de la température à 270°C, pendant 5 min, les échantillons sont refroidis à 40°C à la même vitesse. Enfin ils sont à nouveau chauffés jusqu'à 270°C. Les figures 15 et 16 représentent respectivement les thermogrammes de DSC des systèmes PET/OMMT1 et PET/C30B, enregistrés lors de la première montée en température. Ces derniers sont caractérisés par l'apparition d'une température de transition vitreuse rendant compte de la phase amorphe du polymère et d'un pic endothermique de fusion traduisant la phase cristalline du PET.



**Figure 15: Thermogrammes de DSC obtenus au premier
Balayage des nanocomposites PET/OMMT1**

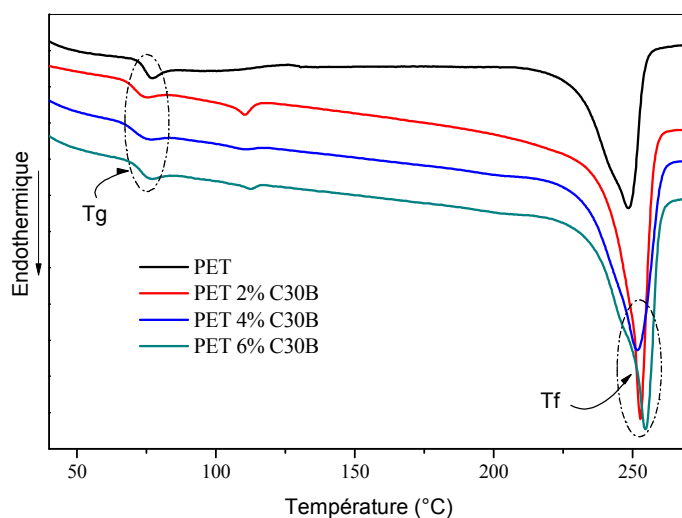


Figure 16: Thermogrammes de DSC obtenus au premier
Balayage des nanocomposites PET/C30B

Le tableau 13 regroupe les températures de transition vitreuse, les températures de fusion, déterminées lors du premier balayage ainsi que les enthalpies de fusion.

Tableau 13: Paramètres de fusion des nanocomposites PET/OMMT1
et PET/C30B (premier balayage)

Echantillon	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PET	74	246	38.02	27.7
PET2% OMMT1	73	249	43.96	32.04
PET4%OMMT1	73	250	48.25	35.9
PET6%OMMT1	71	251	45.85	34.8
PET2%C30B	70	252	52.42	38.2
PET4%C30B	71	252	50.42	37.5
PET6%C30B	72	253	44.10	33.5

Comme nous pouvons le constater, au cours du premier cycle de chauffage, les T_g des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B subissent un léger décalage vers les

températures les plus basses par rapport au PET pur. I. K. Moon et Y-H. Jeong [17] attribuent cette diminution de T_g à une relaxation d'enthalpie que manifestent les nanocomposites lors du premier chauffage. Celle-ci serait due d'une part à l'existence d'une certaine cristallinité initiale du polymère due à l'incorporation de la montmorillonite organophile, qui favoriserait l'apparition de nouvelles formes cristallines et d'autre part à la présence de quelques arrangements désordonnés de la partie amorphe du polymère et ou à la présence de structures d'oligomères [17]. A la température de transition vitreuse, ces structures essayent d'atteindre un nouvel état d'équilibre qui conduirait à une telle relaxation d'enthalpie et par conséquent à un abaissement de la température de transition vitreuse.

Par ailleurs, les températures de fusion T_f des nanocomposites sont légèrement plus élevées que celle du PET pur ($T_f=246^\circ\text{C}$), ce qui est dû principalement à la dispersion de l'argile à l'échelle nanométrique. En comparant les valeurs des températures de fusion des deux types de nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B, nous remarquons que les températures de fusion des nanocomposites PET/C30B ($T_f=253$) sont supérieures à celles des PET/OMMT1. Ceci pourrait refléter une meilleure dispersion de la cloisite 30B, qui développerait plus d'interactions avec la matrice PET que l'OMMT1. Signalons toutefois que ces valeurs ne sont pas affectées par le taux d'OMMT1 ou de C30B incorporée.

Les enthalpies de fusion (ΔH_m) augmentent également après introduction de la nanocharge et suivent la même évolution que les températures de fusion. Les ΔH_f des nanocomposites PET/C30B sont plus élevées que celles des nanocomposites PET/OMMT1.

Nous avons, par la suite, estimé le taux de cristallinité pour chaque nanocomposite à partir de la relation suivante :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{(1-m)\Delta H^o} \times 100 \quad (11)$$

χ_c (%): taux de cristallinité

ΔH_f : Enthalpie de fusion de l'échantillon (J/g)

m : fraction de la charge nanométrique ajoutée (OMMT1 ou C30B).

ΔH^o : Enthalpie théorique de fusion du PET totalement cristallin (J/g)

$\Delta H^o = 140 \text{ J/g}$ [18].

Les valeurs des taux de cristallinité des différents nanocomposites sont représentées dans le tableau 13. Nous relevons que le taux de cristallinité augmente dans le cas des nanocomposites. L'incorporation de la montmorillonite au sein des chaînes du PET a sans aucun doute induit la formation de nouvelles formes cristallines.

Il est à remarquer, là aussi, que la quantité de nanocharge introduite reste sans aucun effet sur le taux de cristallinité.

Les figures 17 et 18 illustrent respectivement les thermogrammes de DSC des systèmes PET/OMMT1 et PET/C30B, enregistrés cette fois ci au cours du second cycle de chauffage.

Ces derniers révèlent l'existence d'une température de transition vitreuse et une température de fusion.

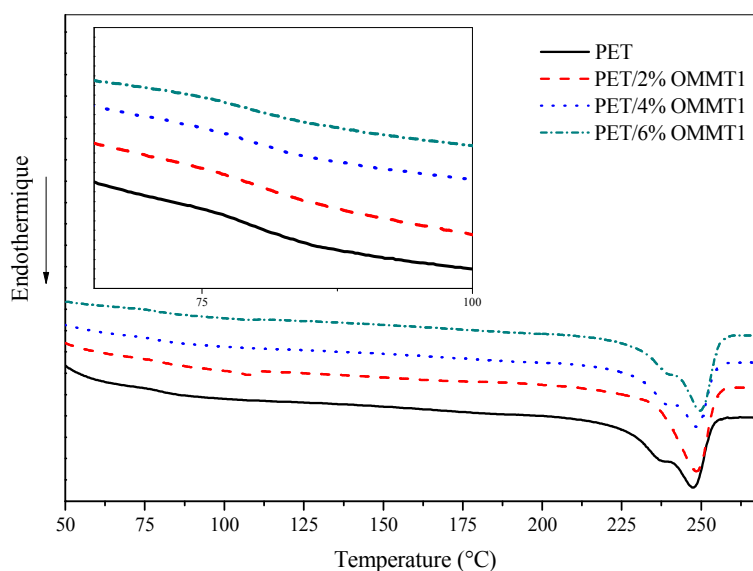


Figure 17: Thermogrammes de DSC obtenus au second balayage des nanocomposites PET/OMMT1

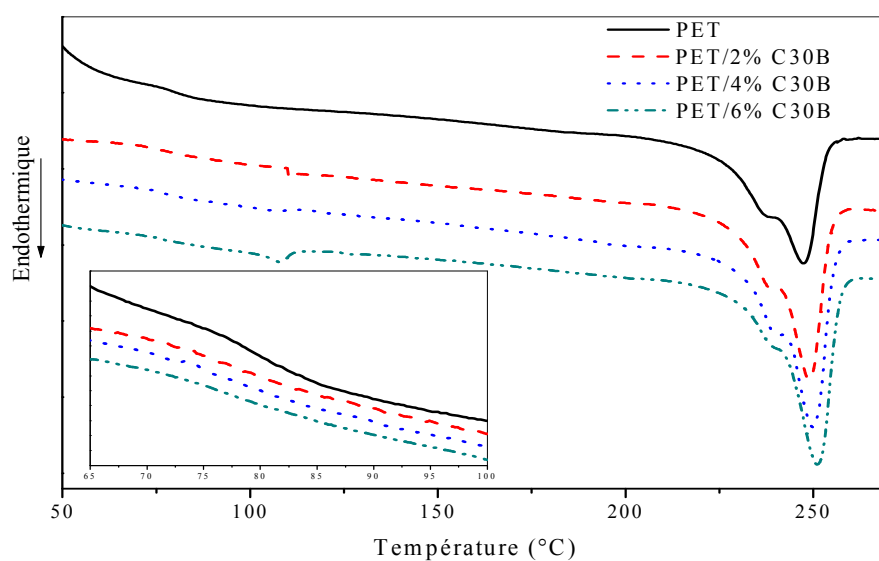


Figure 18: Thermogrammes de DSC obtenus au second balayage des nanocomposites PET/C30B

Les valeurs des températures de transition vitreuse et de fusion sont données dans le tableau 14.

Tableau 14: Paramètres de fusion des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (second balayage)

Echantillon	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PET	81.30	246.00	37.20	26.57
PET2% OMMT1	80.50	248.00	43.96	32.04
PET4%OMMT1	79.80	249.00	40.29	30.00
PET6%OMMT1	78.20	250.00	41.00	31.15
PET2% C30B	77.30	249.01	49.09	35.77
PET4% C30B	77.10	250.10	52.80	39.28
PET6% C30B	76.90	252.20	50.04	38.04

Les températures de transition vitreuse des nanocomposites PET/OMMT1 ou PET/C30B diminuent légèrement (de quelques degrés) par rapport au polymère vierge. Malgré une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice PET, les interactions nanoparticules- polymère seraient de très faible intensité pour induire une quelconque restriction significative de la mobilité de chaînes polymériques. Des observations similaires sont rapportées dans la littérature [19].

Contrairement à l'évolution des températures de transition vitreuse, les températures de fusion des nanocomposites augmentent légèrement par rapport à celle du PET vierge. Le pic endothermique, caractéristique de la fusion de chaque échantillon, se distingue par la présence d'un épaulement qui refléterait la présence d'une seconde espèce de sphérolites de taille probablement différente. Lors de la fusion, le pic de plus basse température ($T_m = 238^\circ\text{C}$) est attribué à la forme "*inhabituelle*" alors que la forme "*habituelle*" a une température de fusion de 246°C . Ces derniers cristaux sont plus stables mais sont formés plus lentement.

De nombreux auteurs ont observé cette même distribution de sphérolites qui se forment au cours du second cycle de chauffage [20].

L'équation (11), nous a permis de calculer le taux de cristallinité au second balayage. Les résultats sont représentés dans le tableau 13. Nous notons, comme pour le premier balayage, une augmentation du taux de cristallinité avec l'incorporation de la nanocharge. Ceci confirme le rôle d'agent de nucléation de la montmorillonite et son aptitude à générer d'autres formes cristallines au voisinage de sa surface.

Les nanocomposites PET/C30B montrent un taux de cristallinité plus élevé que le PET/OMMT1. Ceci peut s'expliquer par le fait que la C30B agirait comme agent de nucléation hétérogène plus efficace que l'OMMT1. Sa nanostructure favoriserait probablement plus l'empilement des molécules de PET les unes sur les autres en donnant de nouvelles formes de cristallites [21].

II.5.1.b. Etude de la cristallisation du PET et de ses nanocomposites

Après être chauffés de 40°C à 270°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (premier cycle de chauffage), les échantillons fondus ont été maintenus à la température à 270°C , pendant 5 min dans le but d'effacer l'histoire thermique de chaque échantillon polymère, puis ont été refroidis avec la même vitesse de chauffe, jusqu'à température ambiante. A partir des thermogrammes de DSC des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C 30B, enregistrés au cours du cycle de refroidissement et illustrés en figure(19a, 19b), nous pouvons remarquer que la température de cristallisation évolue positivement avec

l'incorporation de la nanocharge dans la matrice du PET (Tab.15). Elle augmente de 183°C pour le PET pur à 190°C et 197°C dans le cas des nanocomposites PET4%OMMT1 et PET4%C30B respectivement. Une augmentation de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) est aussi obtenue pour les nanocomposites comparativement au PET pur. Ceci confirme, une fois de plus, le mécanisme de nucléation des nanoparticules, responsables ici de la croissance des sphérolites dans les nanocomposites. Toutefois, les valeurs de ΔH_c restent indépendantes du taux de nanocharge OMMT1 incorporée [22].

Tableau 15: Paramètres de cristallisation des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (pendant le cycle de refroidissement)

Echantillon	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PET	183	35.75
PET2%OMMT1	189	41.75
PET4%OMMT1	190	41.59
PET6%OMMT1	191	41.29
PET2%C30B	192	60.79
PET4%C30B	197	57.35
PET6%C30B	195	43.35

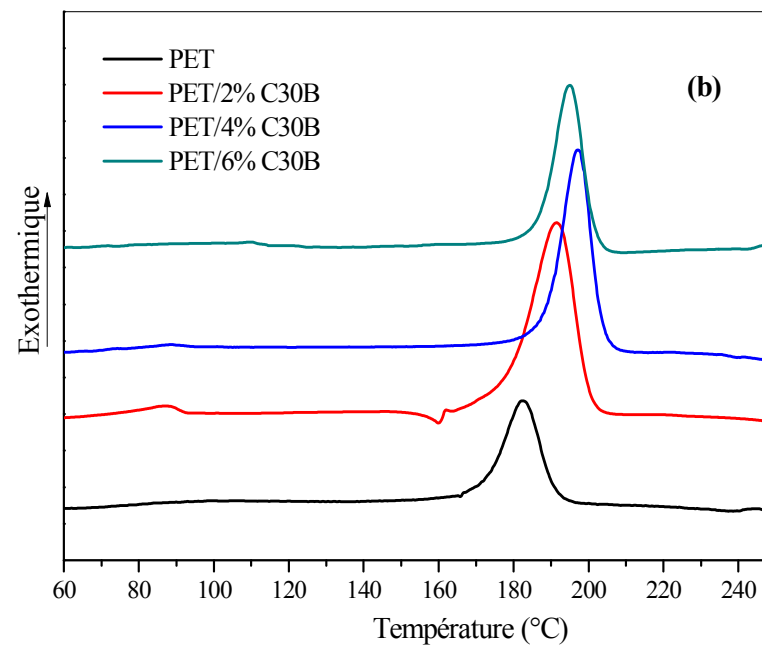
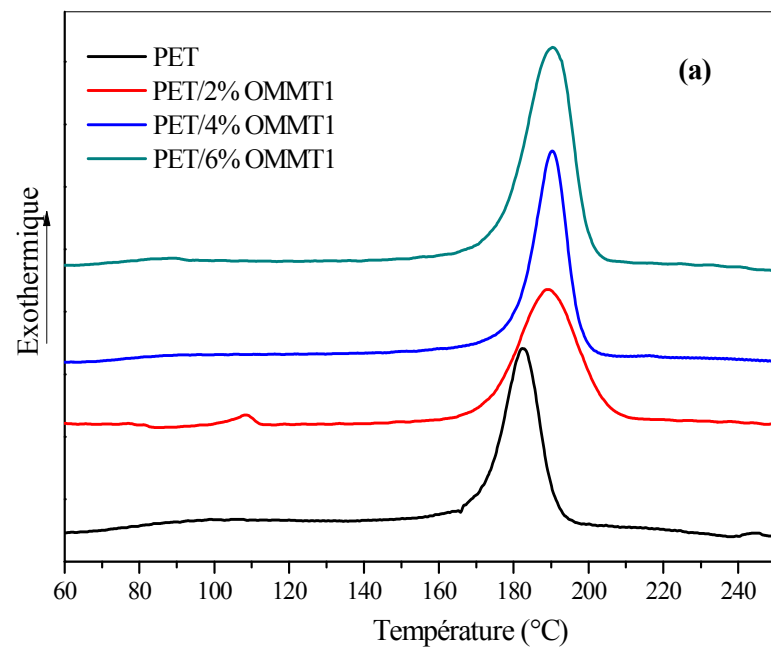


Figure 19: Thermogrammes de DSC obtenus au cours du cycle de refroidissement des nanocomposites PET/ (OMMT1, C30B)

II.5.1.c. Etude de la cinétique de cristallisation

A partir du degré de surfusion

Durant le cycle de refroidissement, la température de cristallisation T_c reflète une recristallisation globale du polymère qui serait induite à la fois par les effets de nucléation et de croissance de sphérolites. Des études antérieures [23] ont montré qu'il est possible d'estimer qualitativement la cinétique de cristallisation, à partir du degré de surfusion ΔT qui peut être considéré comme une mesure de la cristallisabilité d'un polymère.

ΔT calculé à partir de l'expression ($\Delta T = T_f - T_c$), est inversement proportionnel à la **vitesse de cristallisation**, c'est-à-dire, plus les valeurs de ΔT sont élevées, plus la cinétique de recristallisation est lente.

Les valeurs de ΔT regroupés dans le tableau (Tab.16) révèlent que la cristallisation est plus rapide dans les nanocomposites que dans le PET pur. Ceci permet de confirmer que la présence de la montmorillonite accélère la cristallisation du PET.

A partir du temps de demi-cristallisation

Le temps de demi-cristallisation ($t_{1/2}$) est le temps nécessaire au polymère pour que la moitié de sa fraction cristallisable ait cristallisé [24]. Par analyse enthalpique différentielle, le temps correspondant à la moitié de l'intégration du pic représente le temps de demi-recristallisation. Ainsi, nous avons également suivi la cinétique de cristallisation du PET et de ses nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B à partir de la détermination du temps de demi-cristallisation ($t_{1/2}$) calculé à partir de la relation suivante :

$$t_{1/2} = (T_{ont} - T_c) / \chi \quad (12)$$

Où

T_{ont} est la température de début de cristallisation

T_c est la température de cristallisation.

χ : vitesse de refroidissement.

Le tableau 16 regroupe les valeurs de $t_{1/2}$ pour les différents échantillons.

L'examen du tableau 16 permet de constater que le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ des nanocomposites est inférieur à celui du PET pur et qu'il a tendance à diminuer au fur et à mesure que le taux de la nanocharge augmente dans la matrice polymère. De plus les valeurs de $t_{1/2}$ des nanocomposites PET/C30B sont inférieures à celles des PET/OMMT1. Selon nos résultats, la cristallisation dans les nanocomposites PET/OMMT1 serait 2.83 fois plus rapide que dans le PET pur, alors que dans les PET/C30B, elle serait de 1.6 fois plus rapide.

A partir de l'enthalpie de cristallisation

En se référant aux travaux de Cheng Fang Ou et ses collaborateurs [25] qui ont estimé la vitesse de cristallisation à partir du rapport de l'enthalpie de cristallisation sur le temps nécessaire à l'achèvement de toute la cristallisation (du début jusqu'à la fin de la cristallisation, nous avons calculé le rapport ($\Delta H_c / \text{temps}$) pour tous nos échantillons. Les résultats obtenus et récapitulés dans le tableau 16, permettent de confirmer une fois de plus que :

- 1/ la cristallisation du PET croît après introduction de la nanocharge.
- 2/ les valeurs des $\Delta H_c / \text{temps}$ augmentent avec le taux d'argile
- 3/ la cloisite 30B utilisée comme nanocharge au sein de la matrice PET favorise le mécanisme de nucléation en accélérant la cristallisation et faisant augmenter par conséquent le taux de cristallinité.

Tableau 16: Paramètres de cristallisation des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B (pendant le cycle de refroidissement)

Echantillon	$t_{1/2}(\text{min})$	$\Delta H_c / t \text{ (J/g s)}$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
PET	3.03	0.12	63
PET2%OMMT1	2.30	0.15	59
PET4%OMMT1	1.68	0.21	59
PET6%OMMT1	1.07	0.23	60
PET2%C30B	2.9	0.36	60
PET4%C30B	2.57	0.37	55
PET6%C30B	1.88	0.33	58

Calcul de la fraction de cristallinité

Pour mieux comprendre l'effet de l'incorporation de la nanocharge sur le phénomène de cristallisation du PET, une étude de la cinétique de cristallisation a été menée en mode anisotherme en suivant la variation de la fraction de la phase cristalline en fonction du temps de cristallisation.

La fraction de la phase cristalline $X_T(t)$ est donnée par la relation suivante:

$$X_T(t) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_{\infty}} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \quad (13)$$

Où

T_0 et T_∞ représentent la température début et de la fin de la cristallisation respectivement
 dH_c est l'enthalpie de cristallisation déterminée dans un domaine infinitésimal de dT .

L'équation (13) peut s'écrire donc

$$X_T(t) = \frac{A_t}{A} \quad (14)$$

Avec :

A_t correspond à l'aire sous le pic exothermique de cristallisation entre $t=0$ et $t=t$

A_0 représente l'aire totale sous le pic exothermique de cristallisation.

La figure 20 illustre l'évolution de la fraction de la phase cristalline en fonction du temps dans les deux types de nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B respectivement.

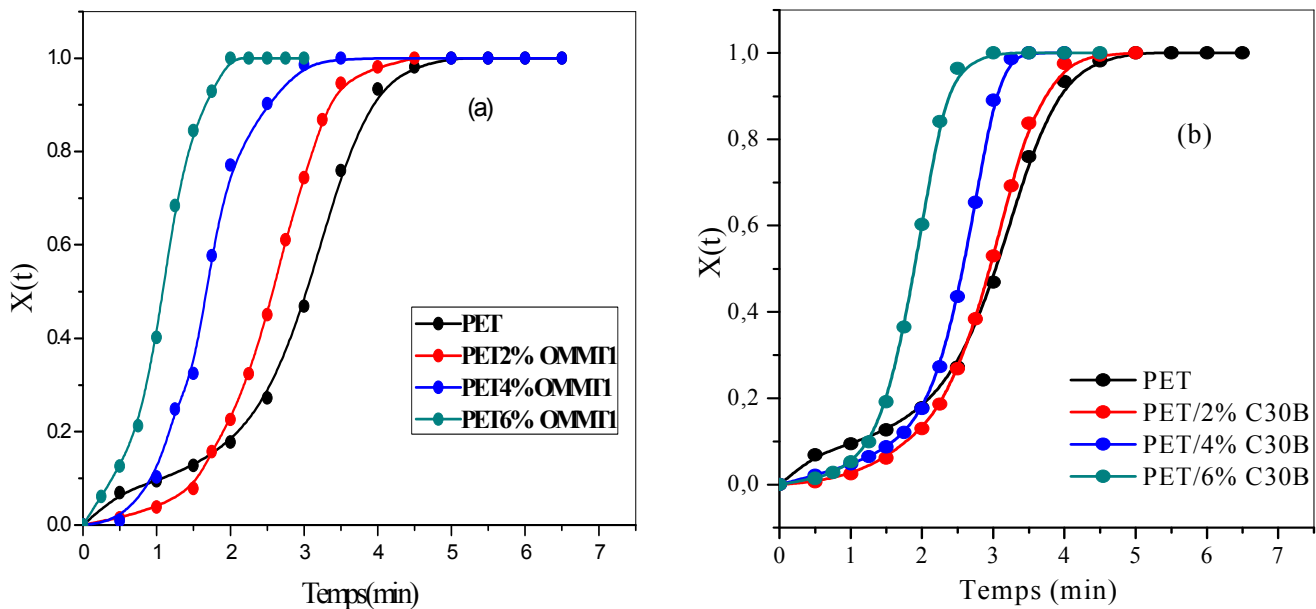


Figure 20 : Evolution de la fraction de la phase cristalline en fonction du temps pour les nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B

L'examen de cette figure confirme que la fraction de la phase cristalline augmente dans le cas des nanocomposites comparativement au PET vierge et ceci quelle que soit la nanocharge utilisée. Notons également que la fraction de cristallinité croît avec le taux d'argile (OMMT1 ou C30B) incorporée dans la matrice du PET et est beaucoup plus importante dans le cas de la cloisite 30B (fig.21).

Ces résultats confirment toutes nos observations précédentes et nous permettent d'affirmer que la cloisite 30B est un agent de nucléation hétérogène plus efficace que l'OMMT1 qui accélère la recristallisation du PET en favorisant plus l'empilement des chaînes polymériques les unes sur les autres en générant de nouvelles formes de cristallites.

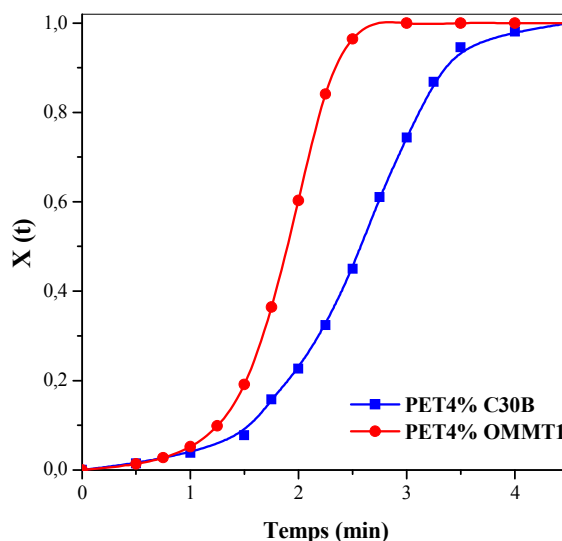


Figure 21 : Comparaison de la fraction cristalline en fonction du temps pour les nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B

II.5.2. Par analyse thermogravimétrique ATG

Une étude de l'évolution thermique du PET et de ses nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B est suivie par analyse thermogravimétrique. Les figures 22 et 23 illustrent les thermogrammes ATG et les dérivés premières de la perte de masse $d(ATG)$ en fonction de la température, à la vitesse de chauffe de 10°C/min, des nanocomposites PET/OMMT1 ou PET/C30B respectivement.

Comme montré par ces figures, le mécanisme de dégradation du PET se fait en une seule étape principale. De nombreux auteurs [26] ont largement étudié la dégradation thermique du poly (éthylène téréphtalate) et ont tous aboutit à un même mécanisme de dégradation : Le PET se dégraderait avec une scission de chaînes aléatoires des liaisons ester et le groupe méthylène est considéré comme le principal point de fragilité de la chaîne polymérique.

Il est à noter, que l'allure des différents thermogrammes ATG des nanocomposites reste semblable à celle du PET pur, indiquant qu'il n'y a pas de changements remarquables au cours de la dégradation du polyester après incorporation de l'argile dans la matrice du PET. De plus,

nous ne décelons aucune perte de masse significative ($<0,5\%$) jusqu'à 320°C , traduisant la bonne thermostabilité du PET et de ses nanocomposites.

Afin d'évaluer la stabilité thermique du PET et de ses nanocomposites, nous nous sommes intéressés à quatre paramètres essentiels à savoir la température de début de dégradation, la température de dégradation maximale, le taux de résidu et l'effet de l'incorporation de l'argile sur la cinétique de réaction de dégradation.

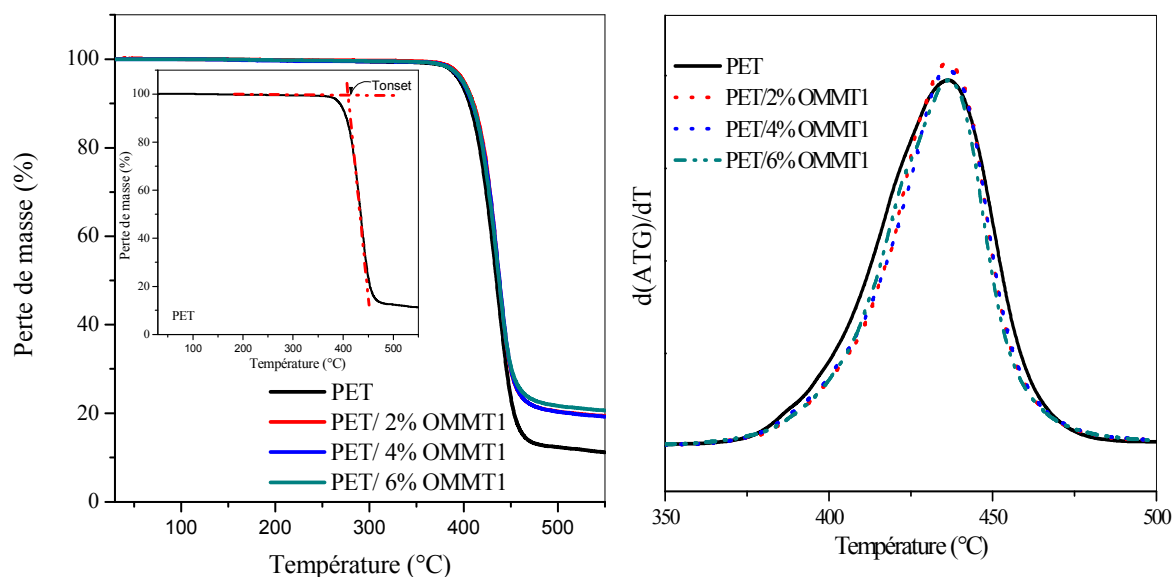


Figure 22 : Evolution de la perte de masse des nanocomposites PET/OMMT1 en fonction de la température.

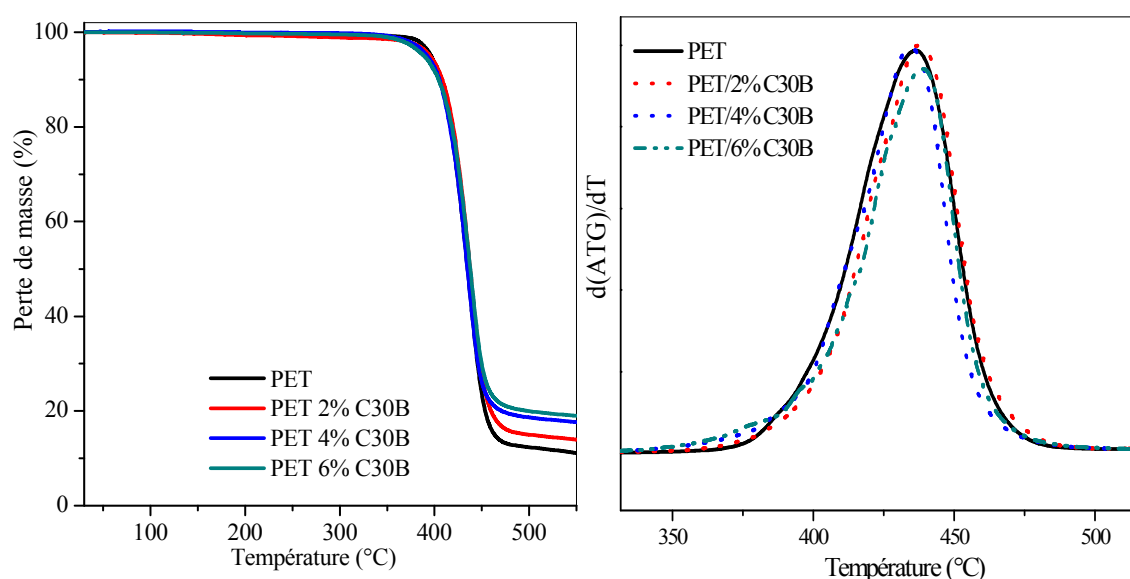


Figure 23: Evolution de la perte de masse des nanocomposites PET/C30B en fonction de la température.

1. Température de début de dégradation

La stabilité thermique de chaque échantillon est d'abord évaluée à partir de la température de début de dégradation T_{onset} , déterminée par la méthode d'intersection des bitangentes à partir des courbes ATG (Fig22).

Les valeurs T_{onset} obtenues, dans le cas des deux types de nanocomposites sont légèrement supérieures à celle du PET pur (Tab.17), ce qui reflète une légère amélioration de la stabilité thermique du PET après ajout de l'argile au sein de sa matrice. En effet, pendant la dégradation du PET, l'argile développerait un effet de barrière qui gênerait la diffusion des produits volatils dégagés lors de la décomposition du matériau [27]. Par ailleurs, les nanocomposites PET/OMMT1 manifestent une meilleure stabilité thermique que les PET/C30B. Cette meilleure amélioration est due certainement à la bonne stabilité thermique du sel phosphonium qui a servi à la modification organique de la montmorillonite.

2. Température maximale de dégradation

Les températures de dégradation maximale (T_{max}) du PET et de ses nanocomposites sont déterminées à partir des maxima des pics d(ATG), les valeurs sont regroupées dans le tableau 17.

Nanocomposites PET/OMMT1

Rappelons que pour l'élaboration des nanocomposites PET/OMMT1, nous avons modifié organiquement la montmorillonite avec le tetraphenyl phosphonium, un tensioactif de grande stabilité thermique et ceci dans le but d'améliorer les propriétés thermiques de ces nanocomposites. Néanmoins, nous n'avons pas noté une amélioration de leur stabilité thermique, malgré la bonne résistance à la dégradation qu'a montrée l'OMMT1 à la température de mise en œuvre des nanocomposites. Leurs températures de dégradation maximale ($T_{max} = 437-438^{\circ}\text{C}$) restent pratiquement inchangées par rapport à celle du PET pur ($T_{max} = 436^{\circ}\text{C}$). Ces résultats sont en accord à ceux évoqués dans la littérature [28].

En effet, la faible compatibilité de l'OMMT1 et du PET reste une limite critique. Les groupements phényles rigides du sel phosphonium manifestent une compacité plus élevée de l'agent modifiant entre les feuillets de d'argile, ce qui pourrait constituer un obstacle à la pénétration des chaînes polymères dans l'espace existant entre les feuillets de silicate.

Nanocomposites PET/C30B

Concernant les nanocomposites préparés avec la cloisite 30B, les températures de dégradation maximale sont légèrement supérieures à celle du PET. Certains auteurs [28] ont associé cette augmentation à la présence des deux groupements hydroxyles de la C30B qui accroîtraient la compatibilité entre les chaînes de PET et l'argile organiquement modifiée.

Mais néanmoins, ces groupements hydroxyles sont fortement suspectés de causer la dégradation thermique de l'agent de surface à la température de mélange. Xie et al [29] ont démontré que la décomposition des tensioactifs tels que les sels d'alkyles ammoniums pourrait provoquer la dégradation de la matrice polymérique et modifier les propriétés physiques et mécaniques finales des nanocomposites [29].

3. Taux de résidu

L'étude de la dégradation thermique, nous a permis aussi, d'évaluer le taux de résidu obtenu à la fin de la dégradation totale des différents échantillons (tab. 17). Nous pouvons noter deux observations :

❖ L'incorporation de l'argile au sein de la matrice du PET a fait augmenter la quantité de résidu à 600 °C. Il passe de 10% dans le cas du PET vierge à 20% pour les nanocomposites PET/6%OMMT1 ou PET/6%C30B.

❖ La quantité de résidu ne dépend ni de la structure du tensioactif ni de la nature de l'argile utilisée, puisque pratiquement la même quantité de résidu est obtenue pour les deux types de nanocomposites. Des résultats similaires ont été obtenus par [30].

Tableau 17: Paramètres thermogravimétriques du PET et de ses nanocomposites

	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Résidu (%) (600°C)
PET	385	436	10.27
PET2%OMMT	387	436	16.00
PET4%OMMT	388	437	18.80
PET6%OMMT	389	438	20.00
PET2%C30B	388	437	13.00
PET4%C30B	386	438	17.00
PET6%C30B	386	439	19.60

4. Effet de l'argile sur la cinétique de réaction de dégradation du PET

Comme nous l'avons déjà signalé, au début de cette partie, l'incorporation de l'argile au sein de la matrice du PET ne semble pas affecter le mécanisme de dégradation, qui reste pratiquement semblable à celui de la dégradation du polyester. Cependant il serait intéressant d'examiner si la cinétique de dégradation serait affectée par l'ajout de nanocharges.

La cinétique de dégradation thermique d'un polymère peut être évaluée à partir de l'approche de Kissinger [31] et Coats–Redfern [32] et basée sur l'équation cinétique suivante :

$$\gamma = \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (15)$$

Dans laquelle :

γ représente la vitesse de dégradation,

α le degré de conversion $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$ avec m_0 : masse initiale et m_∞ : masse finale.

t le temps, T la température, A le facteur de fréquence, E_a l'énergie d'activation et n l'ordre de la réaction.

Xinfeng Xu et ses collaborateurs [33] ont défini un paramètre $\bar{\gamma}$, traduisant la vitesse moyenne relative à la réaction de décomposition.

$$\bar{\gamma} (\% \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{(m_f - m_i)}{(T_f - T_i)} \quad (16)$$

Où :

m_i représente la perte de masse déterminée à la température de début de dégradation T_i .

m_f est la perte de masse déterminée à la température de fin de dégradation T_f .

Nous avons appliqué cette approche pour calculer la vitesse moyenne de dégradation de nos différents échantillons. Afin d'homogénéiser nos calculs et être conformes aux travaux de Xinfeng Xu et al [33], nous avons fixé la température de début de dégradation T_i pour laquelle nous notons 5% de perte de masse ($T_i = T_{0.05}$) et la température de fin de dégradation à la température pour laquelle 70% de perte de masse sont atteints ($T_f = T_{0.7}$).

L'examen du tableau 18, récapitulant les valeurs de $\bar{\gamma}$, montre que celles-ci sont plus faibles dans les nanocomposites que dans le PET pur. Ceci traduit un retardement de la dégradation du PET dû à l'effet de barrière de l'argile, plus important avec l'OMMT1 que la C30B

$$(\bar{\gamma}_{\text{PET/OMMT1}} < \bar{\gamma}_{\text{PET/C30B}}).$$

Par la suite, nous avons estimé l'ordre n de la réaction de décomposition thermique, utilisant l'approche de Kissinger [31] :

$$n = 1.26 (\text{s})^{1/2} \quad (17)$$

s est l'indice de forme de la dérivé première de la perte de masse d(ATG) obtenue mode anisotherme.

L'ordre de la réaction de dégradation du PET vierge est sensiblement égal à 1 (Tab.18), ce qui est en accord avec la valeur rapportée parla littérature [34]. Dans le cas des nanocomposites PET/OMMT1, l'ordre de la réaction est assez proche de 1, confirmant ainsi, que l'incorporation de l'OMMT1, au sein de la matrice du PET, affecte très peu sa dégradation, alors que dans le cas des PET/C30B, l'addition de C30B tend à réduire l'ordre de la réaction, ce qui dû à l'effet catalyse de C30B [35].

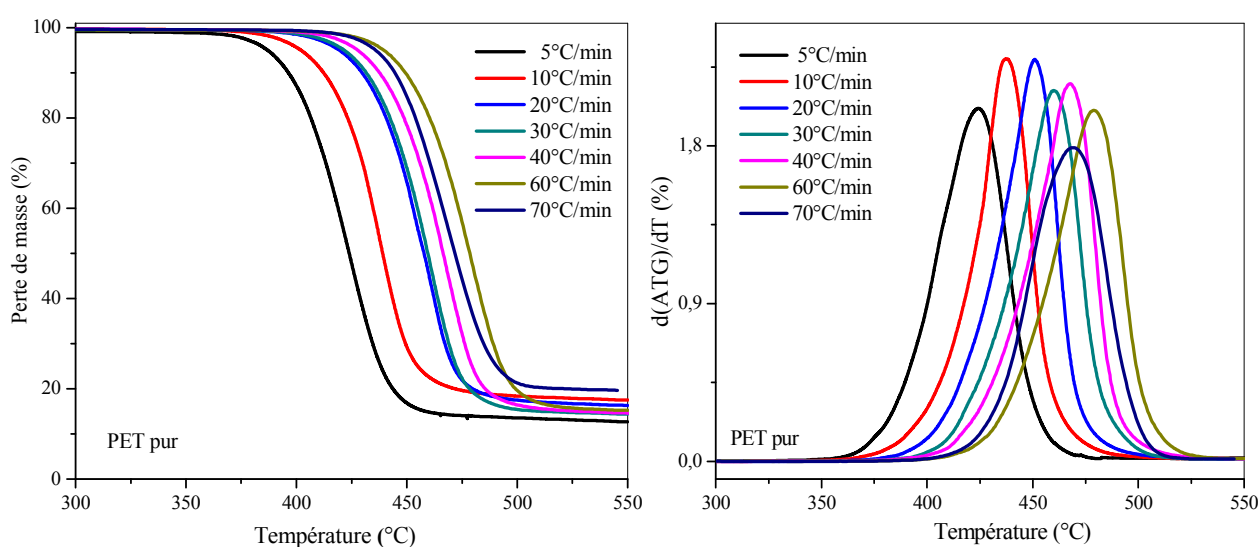
Tableau 18: Paramètres cinétiques de la réaction de dégradation du PET et de ses nanocomposites

	$T_{0.05}$ (°C)	$T_{0.7}$ (°C)	$\bar{\gamma}$ (%/°C)	s	n
PET	397.0	446.5	1.31	0.624	0.995 ~1
PET2%OMMT1	398.0	450.0	1.25	0.729	1.075
PET4%OMMT1	398.0	452.0	1.20	0.603	0.978
PET6%OMMT1	398.0	454.0	1.16	0.565	0.947
PET2%C30B	394.0	444.0	1.27	0.532	0.920
PET4%C30B	393.0	446.0	1.23	0.547	0.932
PET6%C30B	389.0	449.0	1.08	0.533	0.920

III.3. Influence de la vitesse de chauffe sur la dégradation du PET et de ses nanocomposites

Dans une dernière étape de notre travail, nous avons étudié la cinétique de dégradation thermique du PET et de ses nanocomposites et ceci en suivant la variation de la perte de masse en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe ($\beta = 5, 10, 20, 30, 40, 60$ et 70°C/min).

Les figures (24-26) représentent l'évolution de la perte de masse du PET et de ses nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C 30B respectivement.



**Figure 24 : Thermogrammes ATG et d(ATG) du PET
aux différentes vitesses de chauffe.**

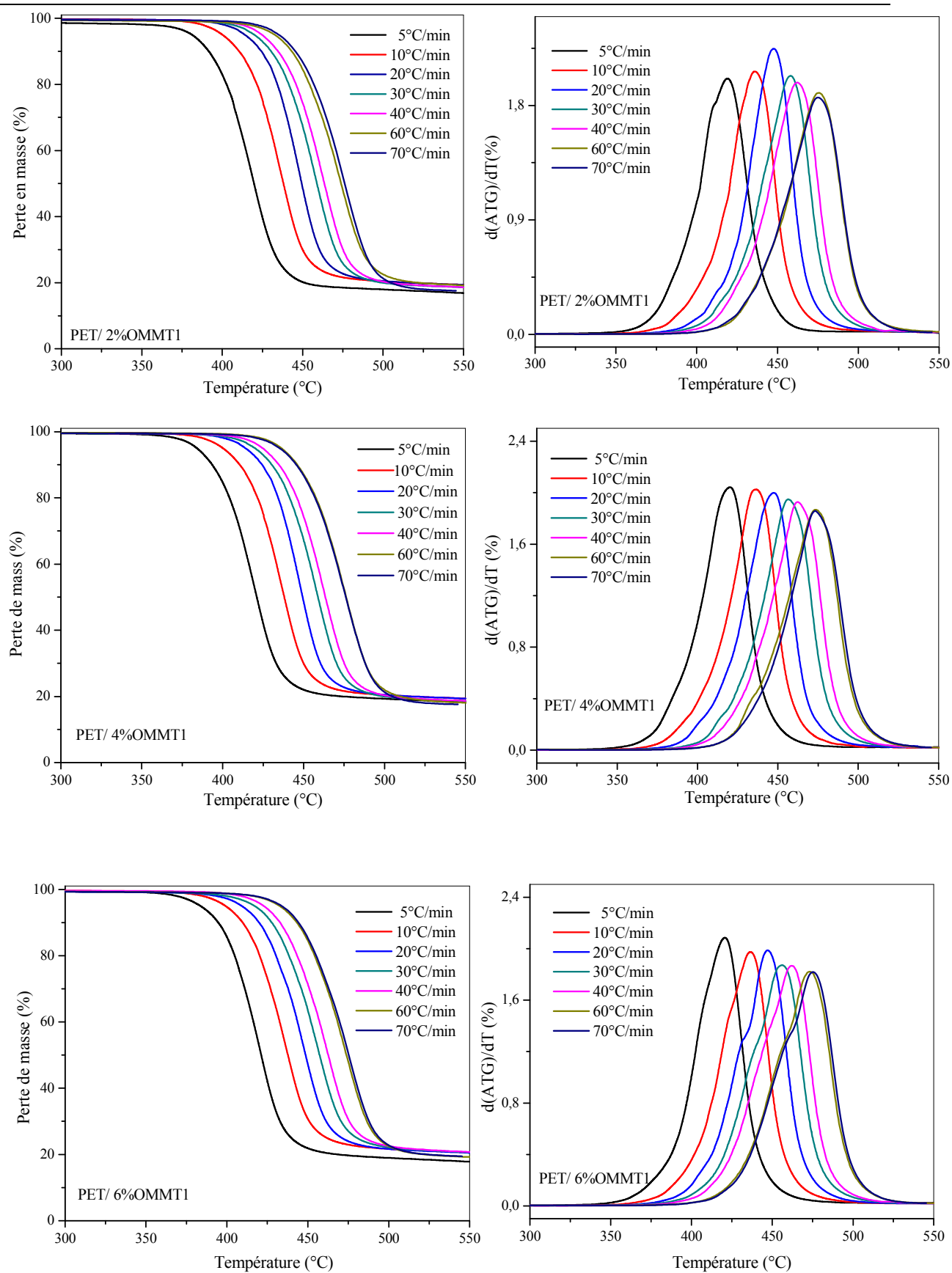


Figure 25 : Thermogrammes ATG et d(ATG) des nanocomposites PET/OMMT1
aux différentes vitesses de chauffe

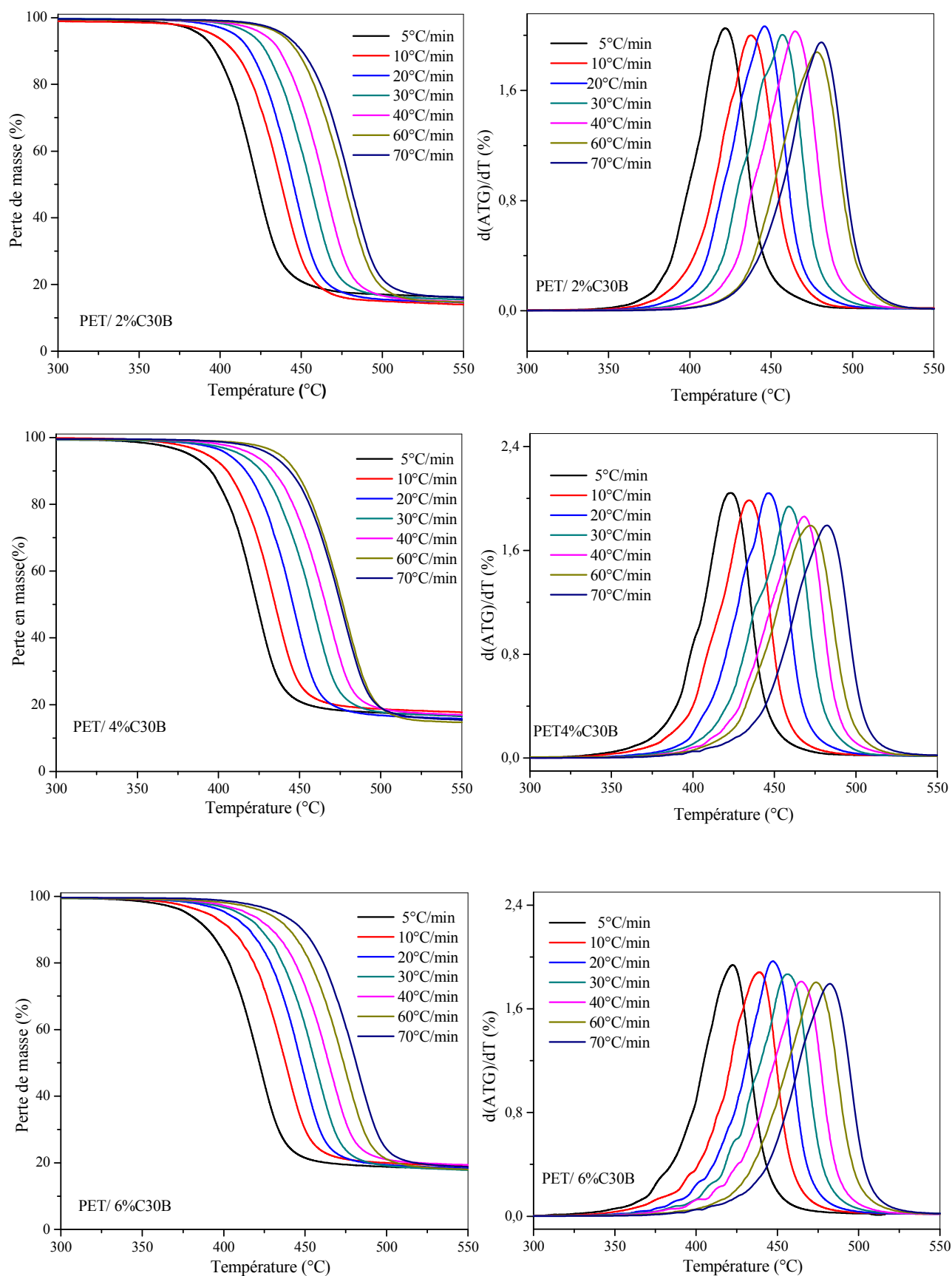


Figure 26 : Thermogrammes ATG et d(ATG) des nanocomposites PET/C30B aux différentes vitesses de chauffe

Nous constatons à partir des figures ci-dessus, que l'augmentation de la vitesse de chauffe provoque un décalage des phénomènes vers des températures plus élevées. De même, il y a décalage vers les valeurs plus élevées de la température T_{max} . Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par X. Yuan et al [36] qui interprètent cette augmentation de la température de décomposition thermique du PET pur ou de ses nanocomposites, induite par l'augmentation de la vitesse de chauffe, par un phénomène d'hystérésis thermique (la température de la partie intérieure des échantillons ne peut pas suivre la température du programme, suite à une augmentation trop rapide de la température)[37].

Signalons cependant, que pour la vitesse de chauffe de 5°C/min, nous observons une diminution de la stabilité thermique : les températures de début de dégradation des deux types de nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B deviennent inférieures à celle du PET pur. X. Yuan et al [36] attribuent majoritairement ce phénomène, à l'effet catalytique de l'OMMT1 ou de la C30B au cours de la dégradation thermique des nanocomposites [39].

Il est intéressant de noter aussi que la masse restante au niveau du pseudo-plateau (résidu) est très semblable quelle que soit la vitesse de chauffe considérée, ce qui peut laisser supposer que la cinétique de dégradation est modifiée mais pas la nature des mécanismes mis en jeu ni des espèces créées.

**Tableau 19: Paramètres thermogravimétriques du PET pur et
De ses nanocomposites PET/OMMT1**

Samples	β (°C/min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$R(\%)$
PET	5	382	425	12.77
	10	385	436	11.02
	20	425	451	9.40
	30	428	458	12.50
	40	434	466	12.60
	60	442	475	11.20
	70	444	475	11.10
PET/2%OMMT1	5	380	419	16.73
	10	387	437	18.93
	20	427	447	19.20
	30	429	458	18.70
	40	436	462	18.90
	60	445	474	18.10
	70	446	475	17.60
PET/4%OMMT1	5	381	420	18.00
	10	388	437	18.76
	20	428	447	19.20
	30	430	456	19.64
	40	437	462	19.32
	60	447	473	17.00
	70	447	474	19.20
PET/6%OMMT1	5	382	421	18.10
	10	389	437	20.12
	20	429	447	20.44
	30	431	456	20.60
	40	439	462	21.00
	60	448	473	19.40
	70	449	474	19.60

En se référant aux travaux de X. Yuan [36], nous avons tenté d'éliminer l'influence de la vitesse de chauffe sur le phénomène d'hystérésis thermique, en suivant la variation de T_{max} en fonction de la vitesse de chauffage (Fig.27). La relation entre T_{max} et β peut être exprimée par l'équation suivante :

$$T_{max} = T_{max}^0 + A\beta \quad (18)$$

Où

T_{max}^0 est la température de dégradation maximale de l'échantillon, correspondant à une vitesse de chauffe de 0 °C/min. A est une constante de vitesse [40].

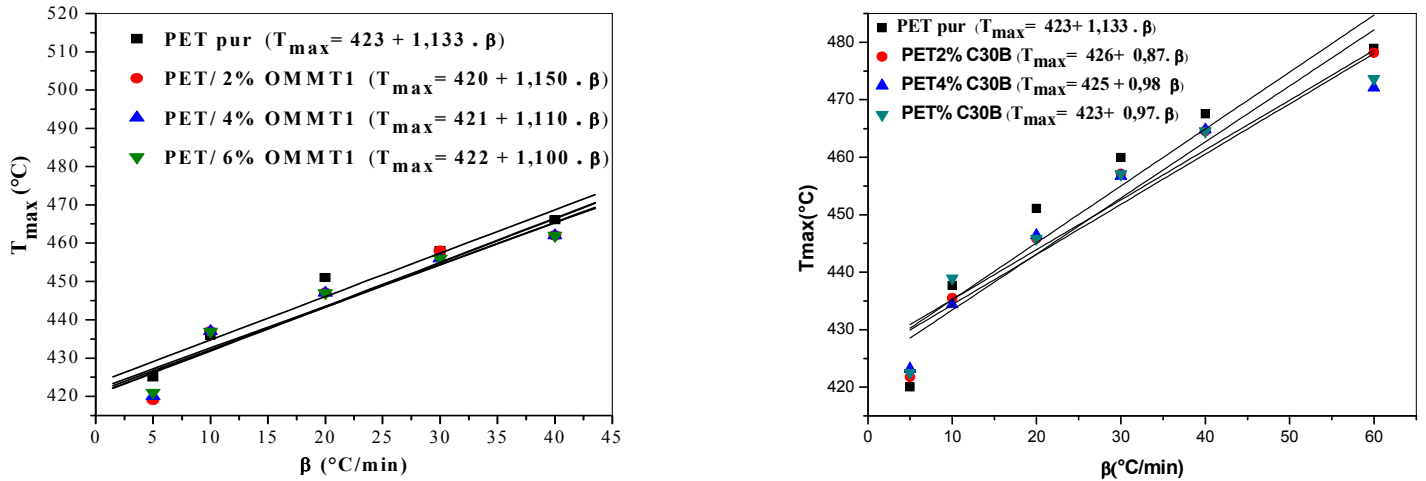


Figure 27 : Variation de la température de dégradation maximale en fonction de la vitesse de chauffe du PET et de ses nanocomposites PET/clay

Comme le montre la figure 27, T_{max} augmente linéairement avec les vitesses de chauffage. La T_{max}^0 et la valeur de A des nanocomposites PET/OMMT1 sont pratiquement les mêmes que celle du PET pur. Ceci nous permet de prédire que l'OMMT1 ne développe pas d'effet barrière aux hautes températures. Par conséquent, l'insertion de la nanocharge OMMT1 dans la matrice du polyester PET améliore la stabilité thermique uniquement aux basses températures.

III.4. Détermination des paramètres cinétiques

III.4.a. Utilisant la méthode de Ozawa, Flynn et Wall

Rappelons que la méthode Ozawa, Flynn et Wall suppose que la fonction de conversion $f(\alpha)$ ne change pas avec la vitesse de chauffe quelle que soit le taux de conversion α et par

conséquent les tracés $\ln\beta$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), utilisant l'équation(9), devraient se présenter sous forme de droites linéaires, dont la pente est directement proportionnelle à l'énergie d'activation. Il est à savoir aussi que l'énergie d'activation calculée par la méthode FWO à partir de l'analyse thermogravimétrique est appelée énergie d'activation apparente, car elle représente à la fois la somme des énergies d'activation des réactions chimiques et physiques qui se produisent simultanément lors de la dégradation thermique [41]. T. Ozawa [42] a montré également que lorsque l'énergie d'activation E_a reste inchangée pour les différentes valeurs de α , alors la réaction se déroule en une seule étape. Cependant, lorsque des changements de E_a sont notés avec l'augmentation du taux de conversion, alors un mécanisme de réaction complexe est conclu. Ce qui invalide la séparation des variables impliquées dans l'approche OFW.

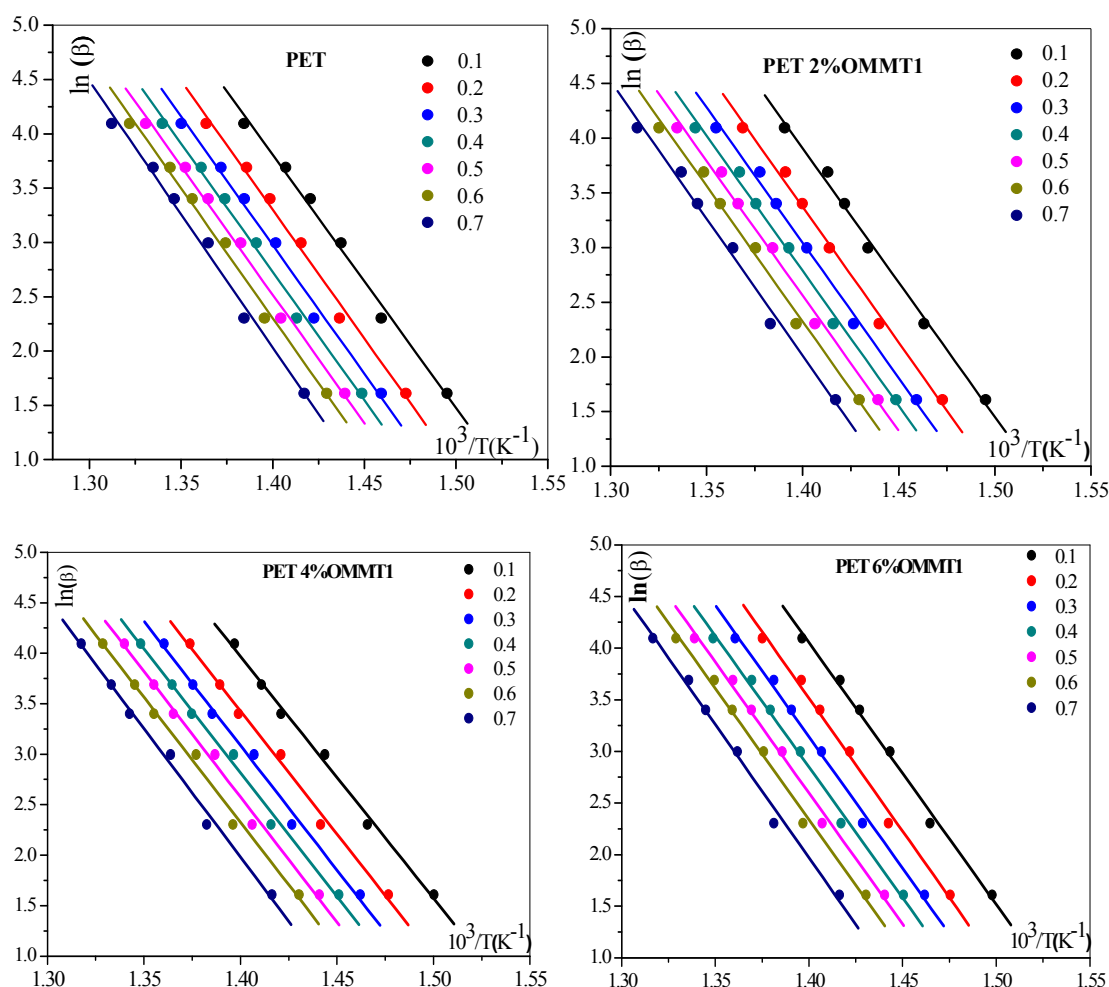


Figure 28: Variation de $\ln(\beta)$ en fonction de l'inverse de la température pour le PET vierge et pour ses nanocomposites PET/OMMT1

Comme illustré en figures (28, 29), les variations de $\ln\beta$ en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) dans le cas du PET vierge et de ses nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B suivent des droites linéaires (avec un facteur de corrélation supérieur à 0.996) pour les différentes valeurs α comprises entre [0.1-0.7]. Les droites obtenues sont pratiquement parallèles, ce qui indique l'applicabilité de la méthode Ozawa, Flynn et Wall pour tous nos échantillons. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de A.Vassiliou [38] et X.Yuan [36].

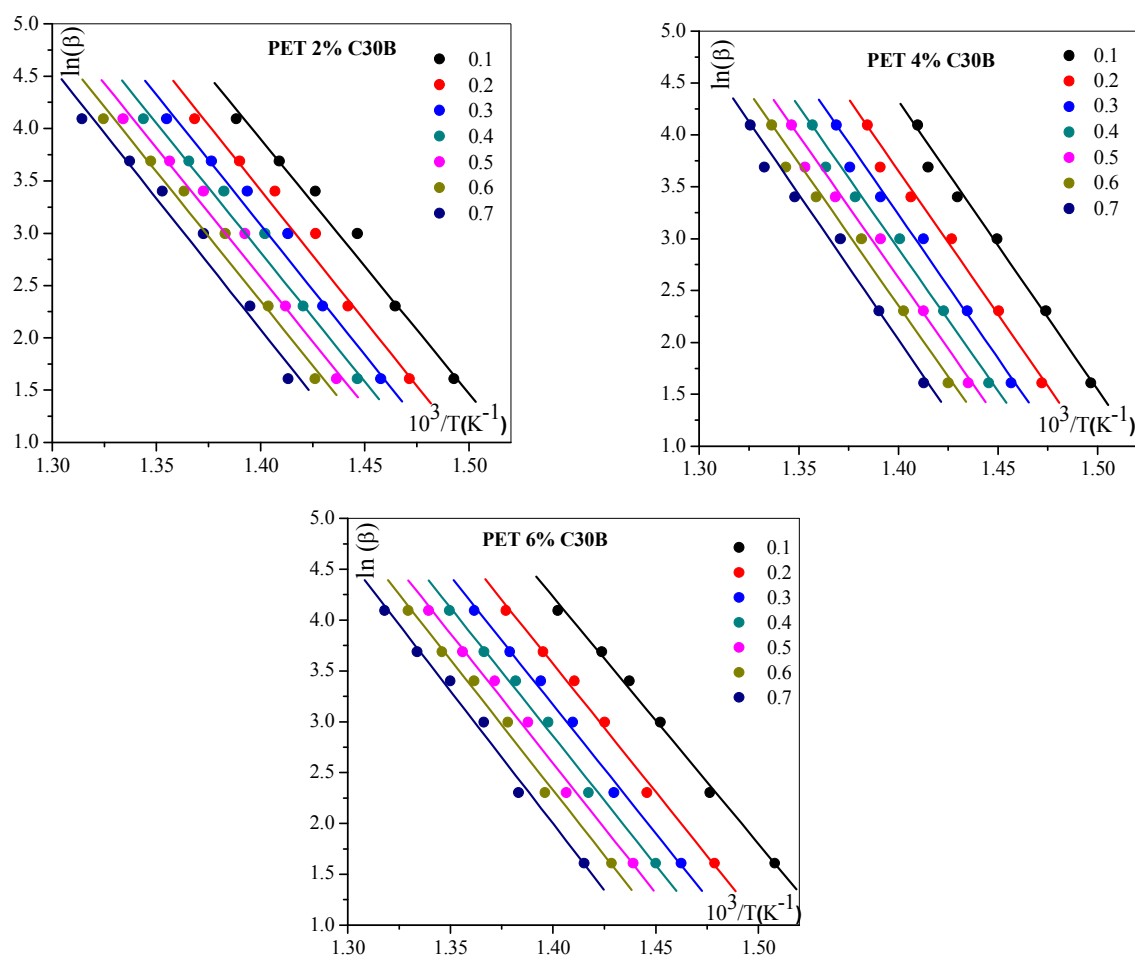


Figure 29 : Variation de $\ln(\beta)$ en fonction de l'inverse de la température
Pour les nanocomposites PET/C30B

Le tableau 20 regroupe les valeurs des énergies d'activation du PET pur et de ses nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B calculées à partir des pentes des tracés $\ln\beta$ en fonction de $(1/T)$. Il est à noter qu'une seule valeur de l'énergie d'activation E_a est obtenue pour chaque valeur de α , ce qui laisse prédire que le mécanisme de dégradation serait certainement régi par une seule étape de dégradation.

Tableau 20 : Energies d'activation du PET pur et de ses différents nanocomposites calculées à partir de la méthode (OFW)

α $Ea(kJ/mol)$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
PET	184.74	187.60	187.36	186.88	187.27	189.10	194.14
PET 2%OMMT1	194.00	196.00	195.50	195.03	196.00	195.74	198.35
PET 4%OMMT1	190.00	192.66	194.50	194.00	195.00	196.50	201.3
PET 6%OMMT1	200.50	203.60	201.2	200.20	200.50	200.80	204.04
PET 2%C30B	192.30	197.24	196.70	195.50	195.10	195.60	198.00
PET 4% C30B	220.02	219.10	219.10	216.79	216.46	216.80	221.44
PET 6% C30B	199.80	199.14	199.93	200.25	201.91	203.02	202.65

La figure 30 représente la variation de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion α . Nous pouvons constater que les énergies d'activation des nanocomposites (PET/OMMT1 ou PET/C30B) sont supérieures à celles du PET pur. Ceci est une indication que l'incorporation de la nanocharge (OMMT1 ou C30B) au sein de la matrice du PET a permis d'améliorer sa stabilité thermique. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par A.Vassiliou et al [38]. En effet lorsque les nanoparticules de la montmorillonite sont dispersées dans une matrice polymère, les phyllosilicates sont soit intercalés ou exfoliés par les chaînes polymériques. Dans les deux cas, les couches dispersées sont imperméables aux petites molécules de gaz ou de liquides volatiles qui sont générés lors de la dégradation thermique et un itinéraire plus long autour des couches d'argile est nécessaire pour leur sortie de la matrice décomposée. Ainsi, une meilleure stabilité thermique de ces nanocomposites peut être attribuée à l'effet barrière de ces nanocharges [38].

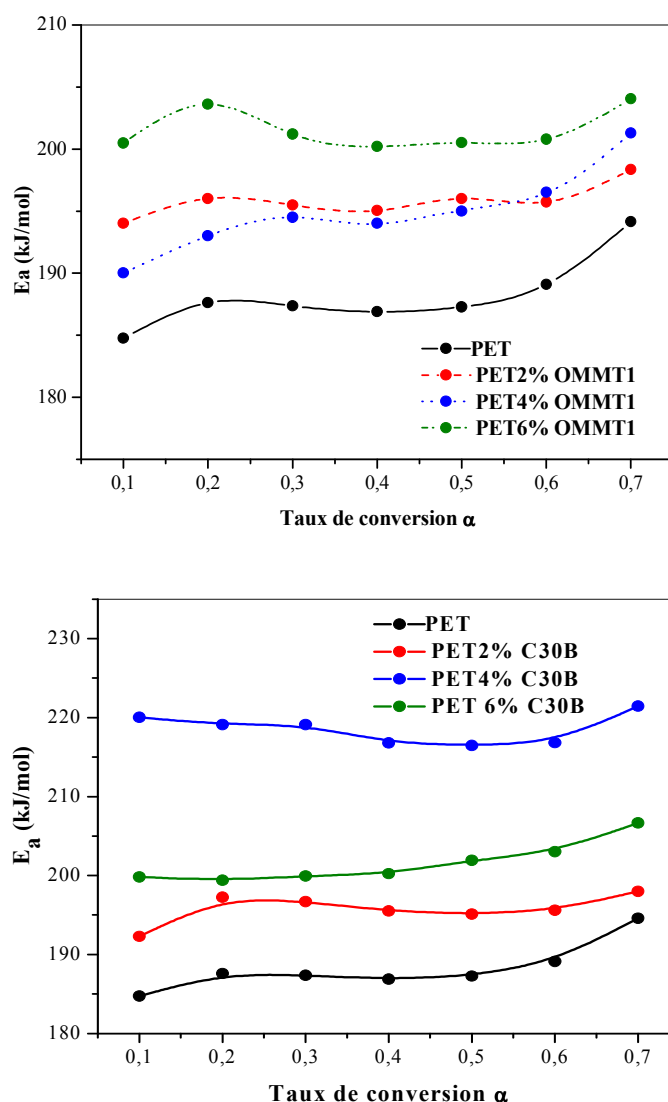


Figure 30: Variation de l'énergie d'activation (E_a) en fonction du taux de conversion (α) du PET vierge et de ses deux types de nanocomposites

Comme nous pouvons le remarquer aussi (Fig.30), la variation de E_a en fonction du taux de conversion α passe par trois étapes bien distinctes. La première étape se situant à des valeurs de α allant jusqu'à 0.2 se distingue par une augmentation rapide de E_a . La seconde étape comprise entre [0.2 -0.5] reflète une faible variation de E_a avec α , alors que dans la troisième étape (α égal ou supérieur 0.6) un accroissement plus important est noté. De nombreux travaux sur la cinétique de dégradation thermique des polymères ont observé une dépendance similaire de E_a en fonction du taux de conversion α [43-46]. Cette dernière traduirait l'existence d'une réaction complexe dans laquelle au moins deux mécanismes de dégradation

seraient mis en jeu [46]. Le premier mécanisme correspondrait à l'étape où la perte de masse serait faible tandis que le second, lié à une importante perte de masse, serait attribué à la décomposition principale de la chaîne polymérique. En effet, l'ajout de l'argile modifiée (OMMT1 ou C30B) à la matrice du PET, augmente les produits de décomposition : les sel d'ammonium ou de phosphonium se dégraderaient et produiraient des résidus qui pourraient à leur tour catalyser la réaction de décomposition principale. L'effet barrière des couches de silice dispersées serait fortement diminué à ce stade de la réaction [47].

III.4.b. Utilisant la méthode de Kissinger

Nous avons par la suite appliqué la méthode de Kissinger [31] afin de calculer les énergies d'activation de nos différents échantillons et de les comparer par rapport à celles déterminées par la méthode de OFW.

L'énergie d'activation peut être déterminée sans une connaissance précise du mécanisme de réaction. En utilisant l'équation(10), les valeurs de E_a , pour tous les échantillons étudiés, ont été obtenues à partir des pentes des droites $\ln(\beta/T_{max}^2)$ en fonction de $(1/T_{max})$ (Fig. 31).

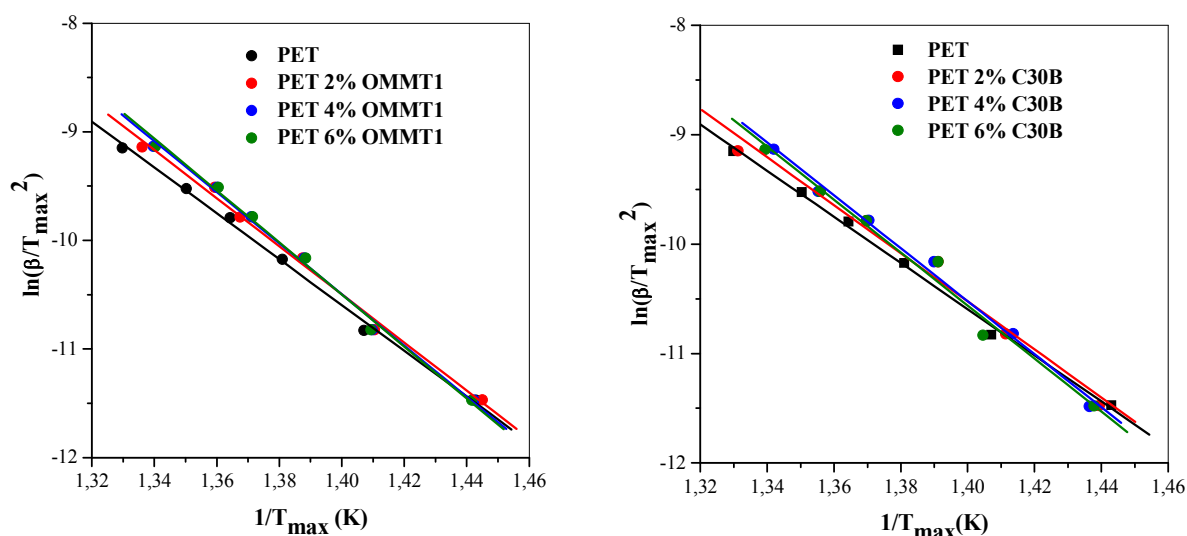


Figure 31 : Evolution de $\ln \frac{\beta}{T_{max}^2}$ en fonction de $1/T_{max}$ selon la méthode de Kissinger

Les paramètres cinétiques (énergie d'activation apparente, facteur pré-exponentiel) pour le PET pur et ses nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B sont résumés dans le tableau 21.

Tableau 21: Energie d'activation du PET pur et de ses nanocomposites calculées par la méthode de (Kissinger)

Echantillon	E_a (kJ/mol)	$\ln A(\text{min}^{-1})$	Facteur de corrélation
PET	175.5	9.55	0.998
PET2%OMMT	184.1	10.23	0.997
PET4%OMMT	195.9	11.13	0.977
PET6%OMMT	198.9	11.36	0.977
PET2%C30B	182.7	10.13	0.991
PET4% C30B	201.2	11.52	0.996
PET6% C30B	201.4	11.52	0.991

Les énergies d'activation des nanocomposites PET/OMMT1 et PET/C30B sont supérieures à celle du PET pur. Cette augmentation de l'énergie d'activation de la dégradation thermique reflète une amélioration de la stabilité thermique de la matrice polymère qui serait dû essentiellement à l'effet protecteur des couches OMMT ou C30B présentes au sein du PET.

Références

- [1] Y. S. Choi, M. H. Choi, K. H. Wang, *Macromolecules*, 34, 8978-8985 (2001).
- [2] S. Semenzato, A. Lorenzetti, M. Modesti, E. Ugel, D. Hrelja, S. Besco, R. A. Michelin, A. Sassi, G. Facchin, F. Zorzi, R. Bertani, *Applied Clay Science*, 44, 35–42 (2009).
- [3] J. U. Calderon, B. Lennox, M. R. Kamal, *Applied Clay Science*, 40, 90–98 (2008).
- [4] M. S. Lakshmi, B. Narmadha, B. S.Reddy, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 201-213 (2008).
- [5] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, Ronald, D. Sanderson, *Polymer*, 48, 1490-1499 (2007).
- [6] J. M. Cervantes, J. Cauich-Rodriguez, H. Torres, L. F. Garfias-Mesias, D. R. Paul, *Thermochimica Acta*, 457, 92–102 (2007).
- [7] A.H. Patel, R. S. Somani, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Applied Clay Science*, 35, 194–200 (2007).
- [8] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials*, 6, 1017-1022 (1994).
- [9] W. Xie, Z. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chemistry of Materials*, 13, 2979- 2990 (2001).
- [10] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, J. F. Gérard, *The Journal of Adhesion*, 78, 645-662 (2002).
- [11] W. Xie, Z. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Thermochim Acta*, 339, 367-368 (2001).
- [12] L. Cui, D. Khramov, C. Bielawski, D. L. Hunter, P. J. Yoon, D. R. Paul, *Polymer*, 49, 3751-6761 (2008).
- [13] H. Jiang-Ping, L. Hua-Ming, W. Xia-Yu, G. Yong, *European Polymer Journal*, 42, 1128–1134 (2006).
- [14] M. Parvinzadeh, S. Moradian, A. Rashidi, M. E. Yazdanshenas, *Applied Surface Science* 256, 2792–2802, (2010).
- [15] S. J. Hinder, C. Lowe, J. T. Maxted, J. F. Watts, *Progress in Organic Coatings*, 54, 104–112 (2005).
- [16] C. Pouchert, *La Bibliothèque Aldrich spectres FTIR*, Aldrich Chemical Compagny, Milwaukee, (1985).
- [17] I. K. Moon, Y. H. Jeong, *Pure and Applied Chemistry*, 11, 2321-2328 (1997).
- [18] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, fourth ed, Wiley, New York, (1999).

- [19] B. Wen, X. Xu, X. Gao, Y. Ding, F. Wang, S. Zhang, M. Yang, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, 362–371 (2011).
- [20] Y. A. Mubarakm, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, 635–645 (2011).
- [21] M. Lai, K. Chang, W. Huang, S. Hsu, J. Yeh, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1371–1374 (2008).
- [22] Y. Wang, C. Shen, L. Haimei, L. Qian, C. Jingbo, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 308–314 (2004).
- [23] C. Xiaolei, L. Chunzhong, S. Wei, L. Tianxi, W. Lumin, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3753–3762 (2008).
- [24] J. Bandyopadhyay, S. Ray, M. Bousmina, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 822–837 (2010).
- [25] C. Fang Ou, M. T. Ho, J. R. Lin, *Journal of Polymer Research*, 10, 127–132 (2003).
- [26] G. Wang, Y. Chen, Q. Wang, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 807–817 (2008).
- [27] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S. H. Phillips, *Chemistry of Materials*, 12, 1866–1872 (2000).
- [28] K. Stoeffler, P. GLafleur, J. Denault, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1332–1350 (2008).
- [29] W. Xie, Z. Cao, W. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chemistry of Materials*, 13, 2979–2985 (2001).
- [30] L. Mei-Chun, C. Kung-Chin, H. Wan-Chun, S. Chieh, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1371–1374 (2008).
- [31] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29, 1702–1711 (1957).
- [32] A. W. Coats–Redfern, J. P. Coats Redfern, *Nature*, 201, 68–77 (1964).
- [33] X. Xinfeng, D. Yanfen, W. Feng, W. Bin, Z. Junhua, Z. Shimin, Y. Mingshu, *Polymer Composites*, 31, 825–834, (2010).
- [34] A. A. Vassilioua, K. Chrissafisb, D. N. Bikiaris, *Thermochimica Acta*, 500, 21–29 (2010).
- [35] H. Ghasemi, P. J. Carreau, M. R. Kamal, J. U. Calderon, *Polymer Engineering & Science*, 51, 1178–1185 (2011).
- [36] X. Yuan, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 466–475 (2008).
- [37] Y. Xuepei, C. Li, G. Guan, Y. Xiao, D. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 4112–4120 (2008).

- [38] A. A. Vassiliou, K. Chrissafis, D. N. Bikiaris, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100, 1063-1071 (2010).
- [39] P. Zheng, X. K. Ling, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1061-1069 (2007).
- [40] P. Zheng, S. Li, M. Huang, K. Xu, C. Wang, P. Li, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2952-2962 (2002).
- [41] V. A. Alvarez, A. Vazquez, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 13-21, (2004).
- [42] T. Ozawa, *Journal of Thermal Analysis*, 2, 301-324 (1970).
- [43] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 775-784 (2001).
- [44] Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi, *Polymer Degradation and Stability*, 76, 53-61 (2002).
- [45] G. Sivalingam, G. Madras, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 11-19 (2003).
- [46] G. Sivalingam, R. Karthik, G. Madras, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70,631-639 (2003).
- [47] R. A. Ruseckaite, A.Jimenez, *Polymer Degradation and Stability*, 8, 353-358 (2003).
- [48] K. Chrissafis, G. Antoniadis, K. M. Paraskevopoulos, A. Vassiliou, D. N. Bikiaris, *Composites Science and Technology*, 67, 2165–2174 (2007).

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous avons élaboré par voie fondue des nanocomposites de polyéthylène téréphtalate utilisant deux nanocharges lamellaires : la montmorillonite de Maghnia organomodifiée par le tetraphenylphosphonium et la cloisite 30B).

La première étape de ce travail a été consacrée à l'organomodification de la montmorillonite de Maghnia par différents surfactants tels que les sels d'alkyle ammonium ou de phosphonium. Les argiles organophiles obtenues ont été ensuite caractérisées par spectroscopie FTIR, par diffraction de rayons X et par analyse thermogravimétrique ATG. Ces différentes techniques ont permis de mettre en évidence la présence et l'intercalation du surfactant entre les feuillets de l'argile.

Dans une seconde étape, nous avons utilisé la cloisite 30B ou l'argile organophile la plus stable thermiquement OMMT1 dans l'élaboration de nanocomposites poly(éthylène téréphtalate) par voie fondue.

La présence de la nanocharge (OMMT1 ou C30B) dans les nanocomposites polyéthylène téréphtalate a été mise en évidence par spectroscopie FTIR, par microanalyse EDAX et par diffraction de rayons X

La microscopie électronique à transmissions TEM a montré la formation de nanocomposites PET/OMMT1 ou PET/C30B à morphologie majoritairement intercalée.

Dans une dernière étape, nous avons examiné les propriétés thermiques des nanocomposites après ajout de l'argile. L'étude menée par analyse enthalpique différentielle a confirmé le rôle d'agent de nucléation hétérogène que développe l'OMMT1 ou la C30B à la surface du PET. Les résultats obtenus ont montré que la C30B est comme meilleur agent de nucléation que l'OMMT1.

L'étude menée par analyse thermogravimétrique a permis de confirmer l'effet barrière de l'OMMT1 ou de la C30B à partir des valeurs des énergies d'activation des réactions de décomposition des nanocomposites. En effet, les énergies d'activation des PET nanocomposites, calculées à partir des méthodes d'Ozawa et Kissinger, sont supérieures à celle du PET vierge et ceci quelle que soit la nature et le taux de la nanocharge utilisée. De plus, en examinant et comparant les valeurs de E_a des nanocomposites, nous pouvons conclure que la nature du sel servant à l'organo-modification de la montmorillonite (ammonium ou phosphonium) n'aurait apparemment aucun effet ni sur le mécanisme ni sur la cinétique de dégradation.