

N° d'ordre :28/012-M/CH

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



MEMOIRE

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

EN : CHIMIE

Spécialité : **CHIMIE MACROMOLECULAIRE**

Par : **M^r ABIZA Amirouche**

Sujet :

**Contribution à l'étude de la structure - propriétés de
nanocomposites ternaires polymère - polymère – nanocharge**

Soutenu publiquement le 06/12/2011 devant le jury composé de :

M^r Trari Mohamed	Professeur à l'USTHB	Président
M^r Djadoun Said	Professeur à l'USTHB	Directeur de mémoire
M^r Boufatit Makhoulf	Maître de conférences à l'USTHB	Examineur
M^r Metref Farid	Maître de conférences à l'USTHB	Examineur

LABORATOIRE DES MATERIAUX POLYMERES

Mémoire de Magister

Présenté par :

M^r ABIZA Amirouche

Sujet :

**Contribution à l'étude de la structure - propriétés de
nanocomposites ternaires polymère - polymère – nanocharge**

Directeur de Mémoire : Mr Said Djadoun

Professeur à l'USTHB

DEDICACES

Je dédie ce travail.

A ma mère,

A mes chers frères, et soeurs

A Madjbeur lemya,

Et à toute ma famille.....

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères, de la faculté de chimie (USTHB). Je remercie en premier lieu Mr le Professeur **Said DJADOUN** de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, qu'il trouve ici tous mes remerciements ainsi que pour m'avoir encadré et aidé pour arriver au terme de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mr le Professeur **Mohamed TRARI** Professeur à l'USTHB d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. C'est un grand honneur pour moi de voir son nom figurer sur mon mémoire.

Je remercie Mr **Farid METREF** Maître de Conférences à l'USTHB et Mr **Makhlouf BOUFATIT** Maître Conférences à l'USTHB qui me font l'honneur d'examiner ce mémoire. Leurs critiques et suggestions seront certainement constructives.

Je remercie vivement Mr **A. BENABESS**, de l'université de Jijel, d'avoir réalisé les analyses DRX de mes échantillons.

Un grand merci à Mr **O. AROUS**, Docteur au CRAPC pour nous avoir aimablement effectué les analyses FTIR de mes échantillons.

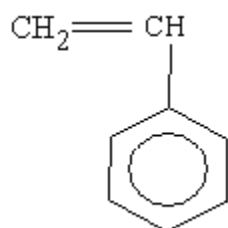
Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Mr **K. OUAD**, Doctorant à l'USTHB, d'avoir fait les analyses DSC et ATG pendant son stage à Nice.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues du Laboratoire des Matériaux Polymères ainsi que tous mes amis.

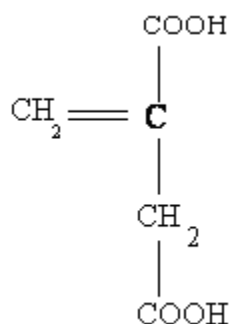
Sans oublier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

Liste des abréviations

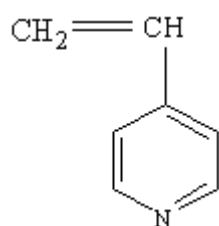
S : styrène.



AI: acide itaconique:



4VP: vinyl -4- pyridine.



OBT: bentonite organophile.

BT: bentonite brute.

PSAI: poly (styrène -co- acide itaconique).

PS4VP: poly (styrène –co- vinyl -4- pyridine).

SOMMAIRE

Titre	Page
Introduction.....	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I : Partie théorique	
I. Introduction.....	4
I.1. Présentation de la bentonite de Maghnia.....	4
I.2. Traitement organophile des silicates lamellaires.....	4
I.3. Structure cristallographique.....	5
I.4. Les nanocomposites.....	5
I.4.1. Définition d'un nanocomposite.....	5
I.4.2. Les différentes morphologies des nanocomposites polymère / argile.....	6
I.4.3. Différentes voies d'élaboration des nanocomposites.....	7
I.4.3.1. Mélange en solution.....	8
I.4.3.2. Polymérisation in situ.....	8
I.4.3.3. Mélange à l'état fondu.....	9
I.4.4. Les propriétés des nanocomposites polymère/argile.....	9
I.4.4.1. Propriétés barrières.....	10
I.4.4.2. Propriétés thermiques.....	10
I.4.4.3. Propriétés mécaniques.....	11
Références bibliographiques.....	12
Chapitre II : Partie expérimentale	
II. Synthèse et caractérisation des copolymères.....	14

II.1. Synthèse des copolymères.....	14
II.2. Caractérisations.....	15
II.2.1. <i>Par spectroscopie ultra violette (UV)</i>.....	15
II.2.1.1. Le poly (styrène -co- acide itaconique) PSAI.....	15
II.2.1.2. Le poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) PS4VP.....	15
II.2.2. <i>Par spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)</i>.....	18
II.2.2.1. Le poly (styrène-co-acide itaconique) PSAI 17.....	18
II.2.2.2. Le poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) PS4VP 20.....	19
II.2.3. <i>Par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)</i>.....	20
II.2.4. <i>Par Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>.....	21
II.3. Préparation et caractérisation des mélanges de PSAI17/PS4VP20 (blends).....	23
II.4. Modification organophile de la bentonite de Maghnia.....	23
II.4.1. <i>Caractérisation de la bentonite pure et modifiée</i>.....	24
II.4.1.1. <i>Par spectroscopie FTIR</i>	24
II.4.1.2. <i>Par diffraction des rayons</i>.....	25
II.5. Préparation et caractérisation des mélanges binaires et ternaires.....	26
Références bibliographiques.....	28
 Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Mélange PSAI17/PS4VP20 (blends).....	29
III.1.1. Etude par spectroscopie FTIR	29
III .1.1.1. <i>Etude qualitative</i>	29
A) Domaine des carbonyles 1800-1650 cm ⁻¹	32
B) Domaine de la pyridine 1650-1570 cm ⁻¹	33
III.1.1.2. <i>Etude quantitative</i>	33

A) Domaine des carbonyles 1650-1780cm ⁻¹	33
B) Domaine de la pyridine 1650-1570 cm ⁻¹	36
III.1.2. Etude par analyse différentielle calorimétrique à balayage (DSC)	38
III.1.3. Etude de la stabilité thermique par ATG.....	41
III.2. Mélanges binaires PSAI17/OBT 3% et PS4VP20 /OBT 3%.....	44
III.2.1. Etude par FTIR	44
III.2.2. Etude Par diffraction RX	46
III.2.3. Etude par DSC.....	46
III.2.4. Etude par ATG	48
III.3. Mélange ternaires PSAI17/ PS4VP20/OBT 3% de différents rapports	50
III.3.1. Etude par FTIR	50
III.3 .1.1. Etude qualitative	50
A) Domaine de la pyridine 1650-1570 cm ⁻¹	51
B) domaine des carbonyles 1780-1650 cm ⁻¹	51
III.3.1.2. Etude quantitative.....	52
A) Domaine des carbonyles 1780-1650 cm ⁻¹	52
B) Domaine de la pyridine 1650-1570cm ⁻¹	53
III.3.2. Etude par diffraction RX	55
III.3.3. Etude par DSC.....	56
III.3.4. Etude par ATG.....	57
Références bibliographiques.....	61
Conclusion générale.....	62

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

FIGURES

Figure I.1 : Structure des phyllosilicates de type 2 :1	5
Figure I.2 : Les différentes morphologies des nanocomposites Polymère/argile.....	6
Figure I.3 : élaboration de nanocomposites par mélange en solution.....	8
Figure I.4 : élaboration des nanocomposites par polymérisation in situ.....	9
Figure I.5 : élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.....	9
Figure I.6 : Tortuosité du chemin de diffusion.....	10
Figure II.1 : Spectres d'absorption UV des copolymères PSAI et PS4VP dans le chloroforme.....	17
Figure II.2 : Spectres d'absorption UV du polystyrène dans le chloroforme à différentes concentrations.....	17
Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du PS dans le chloroforme (Absorbance à 262 nm).....	18
Figure II.4 : Spectre FTIR du copolymère (PS4VP 20).....	19
Figure II.5 : Spectre FTIR du copolymère (PSAI 17).....	20
Figure II.6 : Thermogrammes DSC des copolymères PSAI17 et PS4VP.....	21
Figure II.7 : Variation de la perte de masse en fonction de la température des copolymères PSAI17 et PS4VP20.....	22
Figure II.8 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température des copolymères PSAI 17et PS4VP 20.....	22
Figure II.9 : Spectres FTIR de la bentonite pure et modifiée.....	25

Figure II.10 : Diffractogrammes de la bentonite brute et modifiée.....	26
Figure III.1 : Structure de copolymère PSAl17.....	29
Figure III-2 : Structure de copolymère PS4VP20.....	30
Figure III.3 : Spectres FTIR du SAl17, du S4VP20 et de leurs mélanges dans le domaine 1550-1780 cm^{-1}	32
Figure III-4 : La déconvolution du spectre du mélange PSAl17/PS4VP20 de rapport 40/60 dans le domaine 1650 – 1780 cm^{-1}	35
Figure III.5 : Variation de la fraction en aire des carbonyles en fonction de la composition dans le mélange PSAl17/PS4VP20.....	36
Figure III.6 : Variation de la fraction en aire des pyridines en fonction de la composition dans le mélange PSAl17P/S4VP20.....	38
Figure III.7 : Thermogramme de DSC du mélange de PSAl17/ PS4VP20 de différents rapports.....	39
Figure III.8 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids du PSAl17.....	40
Figure III.9 : Variation de la perte de masse en fonction de la température du mélange de PSAl17/PS4VP20 de différents rapports.....	43
Figure III.10 : Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température du mélangePSAl17/PS4VP20 de différents rapports.....	43
Figure III.11: Variation de la température de dégradation maximale ($T_{d\text{ max}}$) en fonction de la composition en poids du PSAl17.....	44
Figure III.12 Spectres FTIR de l'OBT, PSAl17et PSAl17 /OBT 3%.....	45
Figure III.13: Spectres FTIR de l'OBT, PS4VP20 et PS4VP20/OBT 3%.....	46
Figure III.14: Diffractogrammes RX de PBT, OBT, PSAl17/OBT et PS4VP20/OBT	46
Figure III.15: Thermogramme de DSC du PSAl17, du PS4VP20, du PSAl17/OBT3% et du	

PS4VP20/OBT3%.....	48
Figure III.16: Variation de la perte de masse en fonction de la température du PSAl17, du PS4VP20 et leurs mélanges chargés.....	49
Figure III.17 Variation de la dérivée première de la perte de masse et en fonction de la température du PSAl17, PS4VP20 et de leurs mélanges chargés.....	49
Figure III.18 : Spectres FTIR de l'OBT, et du PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.....	51
Figure III.19 : Les spectres FTIR des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports dans le domaine 1780- 1550 cm ⁻¹	52
Figure III.20 : Diffractogrammes RX du PBT, OBT et le mélange PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.....	55
Figure III.21: Thermogramme de DSC des mélanges de PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.....	57
Figure III.22 : T _{dmax} du mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT3% de différents rapport en fonction de la composition de copolymères PSAl17/OBT3%.....	59
Figure III.23 : Variation de la perte de masse en fonction de la température PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.....	59
Figure III.24 Variation de la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température des mélanges PSAl17/PS4V20/OBT de différents rapports.....	60

TABLEAUX

Tableau I-1: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia	4
Tableau I-2 : Propriétés mécaniques de polyamide 6 et de nanocomposite polyamide 6 avec 4,7 % en masse de silicate lamellaire.....	11
Tableau II-1 : Conditions de synthèse des copolymères PSAI et PS4VP	14
Tableau II-2 : Composition des copolymères PSAI et PS4VP déduites par UV.....	16
Tableau II-3 : Températures de dégradation des copolymères et le Résidu à 500°C déterminés par ATG.....	21
Tableau II-4 : Composition en % de la Bentonite.....	23
Tableau II-5 : Les conditions opératoires de synthèse des différents mélanges binaires et ternaires en solution.....	27
Tableau III-1 : Autodéconvolution du système PSAI17/PS4VP20 dans la région $1780-1650\text{ cm}^{-1}$ utilisant la fonction mathématique Gaussienne.....	34
Tableau III-2 : Déconvolution du système PSAI17/PS4VP20 dans la région $1650-1570\text{ cm}^{-1}$. Utilisant la fonction mathématique Lorentzienne, en fixant les N d'ondes des bandes de styrène.....	37
Tableau III-3 : Les paramètres de Kwei et Brostow de mélange PSA17/PS4VP20.....	41
Tableau III-4 : Paramètres thermogravimétrique des mélanges <i>PSAI17/PS4VP20</i> de différents rapports.....	44
Tableau III-5 : Les T_g des <i>PSAI17</i> , <i>PS4VP20</i> , <i>PSAI17/OBT 3%</i> et <i>PS4VP20/OBT 3%</i>	47
Tableau III-6 : Paramètres thermogravimétrique du <i>PSAI17</i> , <i>PS4VP20</i> et de leurs mélanges binaires.....	50

Tableau III-7 : Déconvolution du système (PSAI17/PS4VP20/OBT 3%) dans la région 1780-1650 cm^{-1} utilisant la fonction mathématique Gaussienne.....	53
Tableau III-8 : Déconvolution du système (PSAI17/PS4VP20/OBT 3%) dans la région 1650-1570 cm^{-1} . utilisant la fonction mathématique Lorentzienne, en fixant les N d'ondes des bandes de styrène.....	54
Tableau III-9 : Les Tg du PSAI17/OBT 3%, du PS4VP20/OBT 3% et des mélanges PSAI17/PS4VP20/OBT3% de différents rapports.....	56
Tableau III-10 : Paramètres thermogravimétrique des copolymères PSAI17, PS4VP et les mélanges PSAI17/PS4VP20/OBT 3 %.....	58

Introduction

L'élaboration des matériaux nouveaux ou aux propriétés améliorées à partir de mélanges binaires ou ternaires de polymères miscibles, associant les avantages des uns et minimisant les inconvénients des autres, continue d'être une approche idéale pour les industriels.

Depuis deux décennies, les matériaux composites renforcés par des charges de dimensions nanométriques (en très faible quantité) sous forme de binaires « polymère+charge » appelés nanocomposites ou ternaires « polymère+polymère+charge » (nanoblends), suscitent un grand intérêt chez les chercheurs et les industriels [1-5] car ils présentent très souvent des propriétés améliorées ou meilleures que celles des composites conventionnels. L'amélioration de ces propriétés dépendra toutefois de la dispersion de la nano charge au sein de la matrice polymère et de sa compatibilité avec cette dernière.

Comme la plupart des mélanges de polymères ne sont pas miscibles, de nombreux travaux [6-9] ont montré que l'incorporation de faibles quantités d'argiles modifiées organiquement comme « compatibilisants » au sein de ces mélanges, a conduit à une amélioration de certaines propriétés.

Nous nous proposons dans le cadre de ce travail, d'étudier dans une première étape, le comportement de phases des mélanges à base de poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) (PS4VP20) et poly (styrène-co-acide itaconique) (PSAI17), qualitativement et quantitativement par DSC, utilisant les approches théoriques de Kwei et de Brostow tout récemment développée.

Nous analyserons, dans une deuxième étape, par FTIR qualitativement et quantitativement, les interactions spécifiques de type liaisons Hydrogène ou ioniques susceptibles de se développer entre les groupements acides carboxyliques et pyridine au sein de ces PSAI17/PS4VP20 mélanges.

Dans une troisième partie, nous modifierons la bentonite de Maghnia par le chlorure d'hexadecyl trimethyl ammonium et préparerons en présence de 3% en masse de cette argile des mélanges binaires PSAI17/OBT, PS4VP20/OBT et ternaires PSAI17/PS4VP20/OBT que nous caractériserons par FTIR, DRX, DSC et ATG.

Nous examinerons dans une dernière étape l'effet de l'OBT sur la miscibilité des blends, la structure des matériaux composites ternaires résultants et leur comportement thermique que nous comparerons à celui des mélanges binaires PSAI17/OBT et PS4VP20/OBT.

Ce mémoire est reparti en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre : présente des généralités sur les silicates lamellaires et les nanocomposites polymère/silicates lamellaires.

Le deuxième chapitre : est consacré à la partie expérimentale qui présente les différents protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre : porte sur la discussion qualitative et quantitative des résultats obtenus. Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

1. S. S. Ray, J. Bandayopadhyay, M. Bousmina, Mac. Mater. Eng, 292 (2007) 729-747.
2. W. Xie, J. M. Hwu, G. J. Jiang, T. M. Buthelez, W. Pan, Polym. Eng. Sci, 43 (2003) 214-222.
3. W. Xie, Z. Gao, W. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Chem. Mater, 13 (2001) 2979-2990.
4. H. Wang, K. Chang, H. Chih Chu, Polym. Int, 54 (2005) 114–119.
5. H. J. Choi, J. W. Kim, M. H. Noh, D. C. Lee, J. Mater. Sci. Let, 18 (1999) 1505 – 1507.
6. S. S. Ray, M. Okamoto, Prog. Polym. Sci, 28 (2003) 1539–1641.
7. H. Akat, M. A. Tasdelen, F. D. Prez, Y Yagci, J. Polym, 44 (2008) 1949 – 1954.
8. M. Jose, H. Alonso, E. Marand, J. Litle, S.S. Cox, Polymer, 50 (2009) 09-054.
9. H. Acharya, S. K. Srivastava, A. K. Bhowmick, Compo. Sci. Tech, 67 (2007) 2807-2816.

I. Introduction

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la bentonite de Maghnia pour préparer des mélanges binaires polymère/charge et des mélange ternaires polymère/polymère /charge.

Nous nous proposons de présenter quelques généralités sur la bentonite de Maghnia et les nanocomposites à base de polymères.

I.1. Présentation de la bentonite de Maghnia

La présence de la bentonite dans la région de Maghnia, a été signalée pour la première fois en 1903. Les carrières de bentonite sont situées à 15Km environs au Nord Est de la ville de Maghnia dans l'Ouest d'Algérie. Elle est particulièrement utilisée pour la décoloration des huiles alimentaires et pour le traitement des liquides industriels contaminés par des métaux lourds. La bentonite de Maghnia est composée essentiellement de montmorillonite, dont celle de Hammam Boughrara. C'est une bentonite sodique, de couleur blanche [1]. Le tableau (I-1) présente quelques caractéristiques de cette bentonite [2].

Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia [2].

Bentonite Maghnia	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cation échangeable (méq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ⁺	Na ⁺	K ⁺
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	86,2	9,5

I.2. Traitement organophile des silicates lamellaires

Le problème qui se pose lors de la synthèse des nanocomposites est la difficulté de disperser les silicates inorganiques et hydrophiles dans un milieu organique [3]. Pour palier ce problème, le traitement organophile de ces argiles est nécessaire et l'état de dispersion de la charge dans la matrice donne naissance à trois catégories de nanocomposites de différentes morphologies.

Pour faciliter l'intercalation du polymère dans les galeries de la nanocharge, il faut modifier sa surface hydrophile et lui donner un caractère organophile [4]. La méthode de modification la plus largement utilisée est l'échange cationique [5-6].

I.3. Structure cristallographique

La structure des phyllosilicates de type 2 :1 est caractérisée par la superposition des feuillets composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atome d'oxygène avec un atome de silice ou d'aluminium au centre) et de couche octaédrique (octaèdre d'atome d'oxygène et d'hydrogène avec un atome d'aluminium ou de magnésium au centre) (figure I-1) [7].

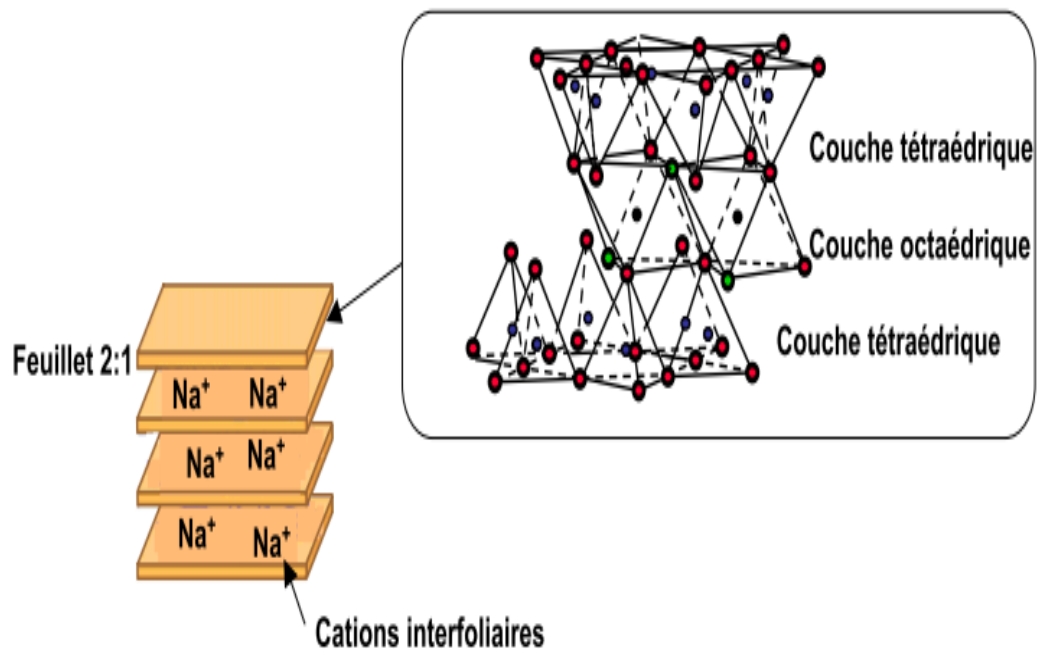


Figure I.1 : Structure des phyllosilicates de type 2 :1.

I.4. Les nanocomposites

I.4.1. Définition d'un nanocomposite

Un nanocomposite est une combinaison de deux phases ou plus, dont l'une au moins est nanométrique dans au moins une dimension [8].

I.4.2. Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile

Selon le type de polymère, d'argile et de méthode de mélange, trois types de nanocomposites peuvent être obtenus (Figure I.2).

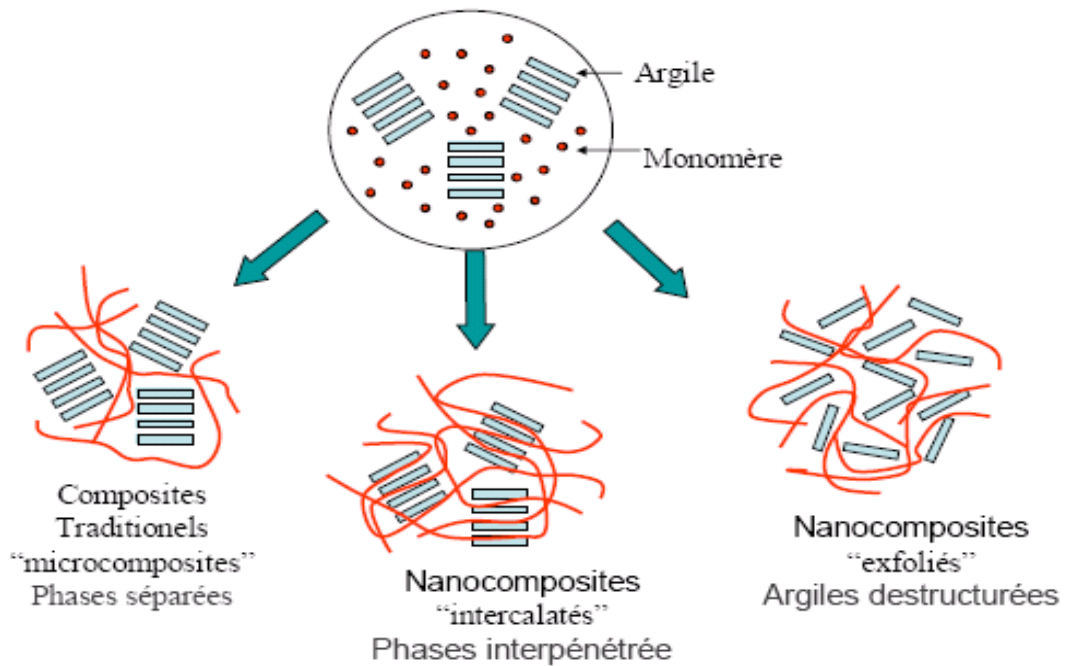
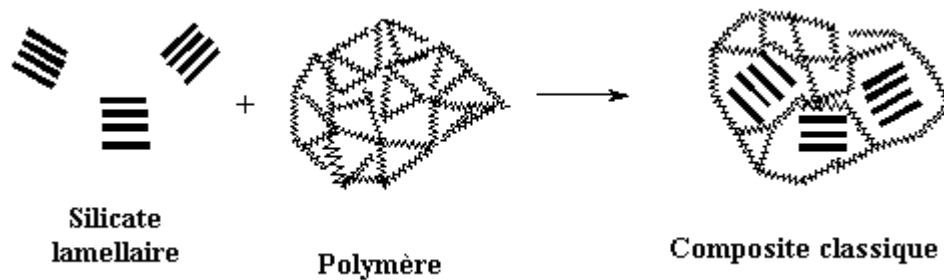
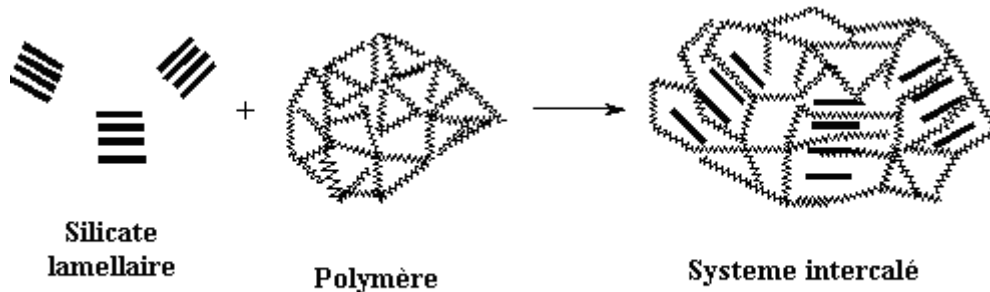


Figure I.2 : Les différentes morphologies des systèmes polymère/argile [9].

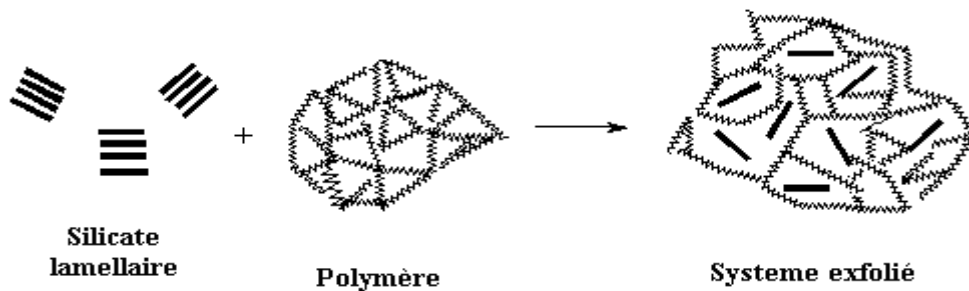
Microcomposite classique : dans lequel, l'argile est simplement dispersée dans la matrice polymère, sans aucune insertion de chaînes polymériques dans l'espace interfoliaire. Les propriétés de ce type de composite ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine.



Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets d'argile, et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets est mesurée, on parle alors de **nanocomposite intercalé**.



Un **nanocomposite exfolié** est obtenu lorsque les feuillets sont complètement séparés (ou délamинés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée. Elle est potentiellement la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau. Mais il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite. Les deux structures peuvent en effet très bien coexister au sein d'une même matrice [10].



I.4.3. Différentes voies d'élaboration des nanocomposites

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite intercalé ou exfolié. Trois voies principales d'élaboration sont utilisées : le mélange en solution, la polymérisation in situ et l'intercalation à l'état fondu [11-12].

I.4.3.1. Mélange en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les feuillets d'argile dans un solvant dans lequel le polymère est soluble.

Le solvant du polymère est utilisé pour favoriser la diffusion des chaînes polymériques dans les galeries interfoliaires. Une fois l'argile gonflée, le solvant utilisé doit être évaporé. C'est à ce stade que se forme la structure du nanocomposite [13].

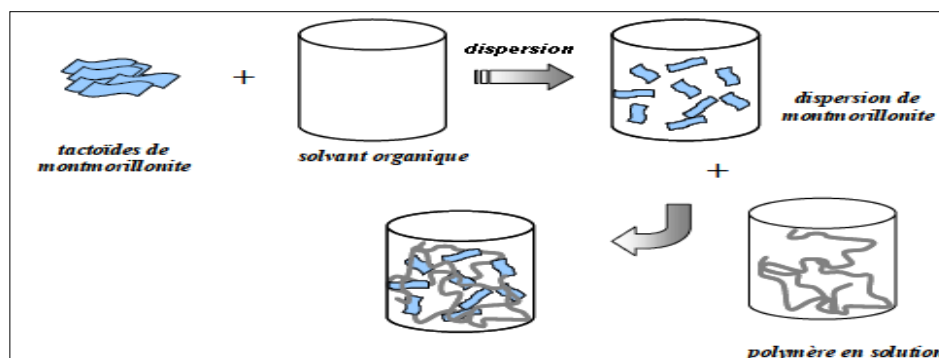


Figure I-3 : Elaboration des nanocomposites par mélange en solution.

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas de polymères hydrosolubles comme le poly (alcool vinylique) [14], poly (oxyde d'éthylène) [15-16], poly (styrène -co- acrylonitrile) [17], l'acide polyacrylique [18] et poly (styrène -co- acide méthacrylique) / poly (isobutyl méthacrylate-co-4-vinyle pyridine) [19].

I.4.3.2. Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à mélanger l'argile organophile au monomère. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La réaction est amorcée par la chaleur, par rayonnement ou par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, ce qui permet de former des chaînes polymériques entre les feuillets et les particules primaires de l'argile [26].

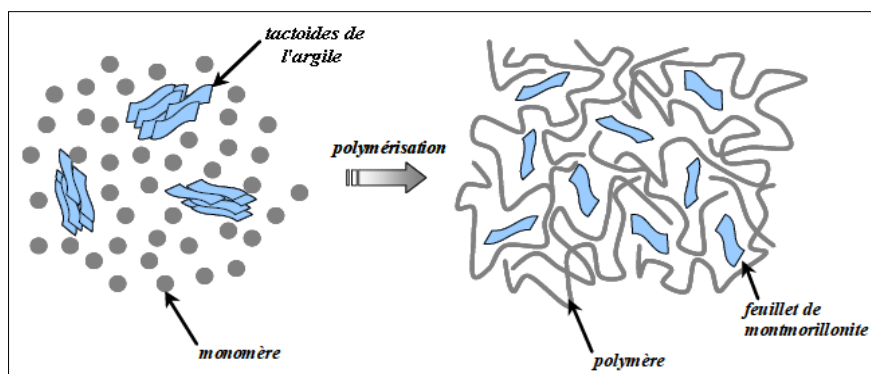


Figure I-4 : Elaboration des nanocomposites par polymérisation in situ.

Les époxydes ont été les premières matrices, après le polyamide 6, qui ont été étudiées pour élaborer des nanocomposites par voie in situ [20-21].

I.4.3.3. Mélange à l'état fondu

Le polymère et l'argile sont mélangés à chaud et cisailés (à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse).

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

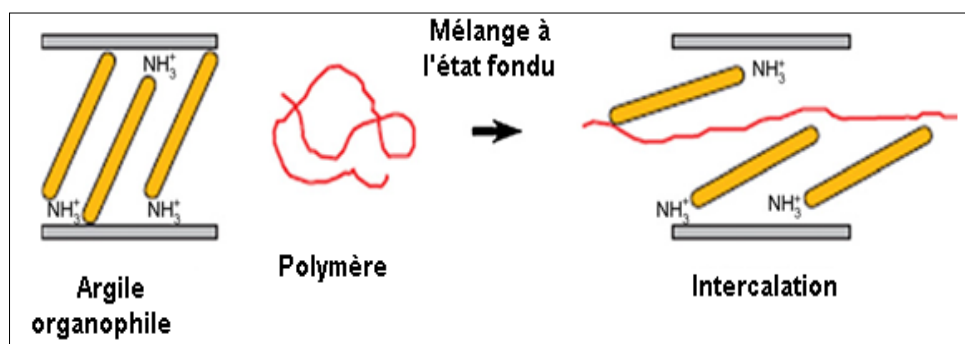


Figure I-5 : Elaboration des nanocomposites par mélange à l'état fondu [25].

I.4.4. Les propriétés des nanocomposites polymère/argile

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés, à savoir les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, le comportement au feu et les propriétés barrières au gaz ou aux liquides. L'amélioration de ces propriétés peut survenir à des taux de charges très faibles,

généralement moins de 5% en masse, comparée aux composites conventionnels qui utilisent jusqu'à 30% de charge.

La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets d'argile [22].

I.4.4.1. Propriétés barrière

Le facteur de forme élevé (L/e) des silicates lamellaires finement dispersés dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si la nanocharge lamellaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée, comme nous l'avons schématisé grossièrement sur la figure (I-6).

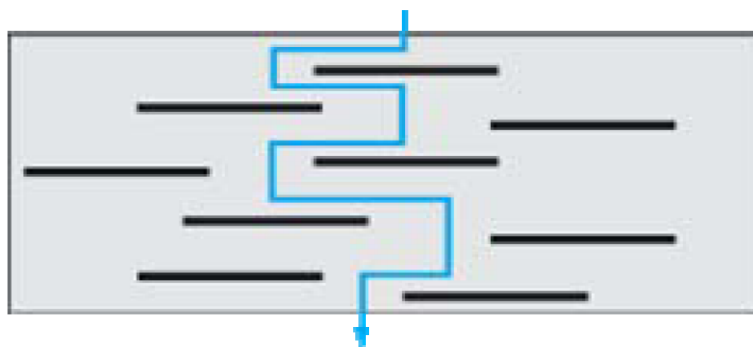


Figure I.6 : Tortuosité du chemin de diffusion [23].

Ces propriétés sont particulièrement intéressantes en vue d'une utilisation des nanocomposites polymère /argile dans le domaine de l'emballage alimentaire et des produits pharmaceutiques, pour lesquels les normes en matière de perméabilité aux gaz et aux arômes sont très exigeantes et vigoureuses.

I.4.4.2. Propriétés thermiques

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères augmente après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est

expliquée par un effet des feuillets d'argile et fortement dépendante de l'état de dispersion de la nanocharge au sein du polymère.

I.4.3. Propriétés mécaniques

De nombreux travaux mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction de charges lamellaires. Le tableau (I-1) nous montre par exemple la comparaison des propriétés mécaniques de polyamide 6 et de nanocomposite polyamide 6 avec 4,7 % en masse de silicate lamellaire [24].

Tableau I-1 : propriétés mécaniques de polyamide 6 et de nanocomposite polyamide 6 avec 4,7 % en masse de silicate lamellaire.

Propriété	Polyamide 6	Nanocomposite polyamide 6/ silicate lamellaire 4,7 % en masse
Module de traction (GPa)	1.11	1.87
Résistance à la traction (MPa)	68.60	97.20
Résistance aux chocs (Kj/m²)	6.21	7.06

Références bibliographiques

1. L. Youcef, S. Achour, Larhyss. J. Issin, 04 (2005) 129-140.
2. A. Bouras, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
3. F. Santiago, A. E. Mucientes, M. Osorio, C. Review, Eur. Polym. J, 43 (2007) 1-9.
4. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan. R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, Ther. Acta, 368 (2001) 339-450.
5. F. Hartmut, Mater. Sci. Eng, 23 (2003) 763- 772.
6. F. Santiago, A. Mucientes, M. Osorio, C. Rivera, Eur. Polym. J, 43 (2007) 1-9.
7. S. S. Ray, M. Bousmina, Prog. Mater. Sci, 50 (2005) 962-1079.
8. P. Kelly, A. Aklah, S. Qutubuddin, A. Moet, J. Mater. Sci, 29 (1994) 2274-228.
9. M. Annou, Mémoire de magister USTHB (2009).
10. W. Gacitua, E. Ballerini, J. Zhang, Mad. Cien. Tech, 7 (2005) 159-178.
11. D. Xang, C. A. Wilkie, J. Vinyl. Tech, 8 (2002) 238-245.
12. A. Dasarín, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, Comp. Sci. Tech, 65 (2005) 2314-2328.
13. K. E. Strawhecker, E. Manias, Chem. Mater, 12 (2000) 2943-2949.
14. D. J. Greenland, J. Colloid Sci, 18 (1963) 647-664.
15. Z. Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, Polymer, 43 (2002) 3251-4260.
16. N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, J. Appl. Polym. Sci, 66 (1997). 573-581.
17. M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, Mac. Mater. Eng, 279 (2000) 1-9.
18. J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood. Vibr. Spectrosc, 14 (1997) 19-34.
19. A. Habi, S. Djadoun, Y. Grohens, J. Appl. Polym. Sci, 114 (2009) 322 – 330.
20. X. Kornman, H. Lindberg, L. A. Berglund, Polymer, 42 (2001) 4493-2210.

21. I. J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russel, J. Wang, *Polymer*, 42 (2001) 5947-5952.
22. D. Yei, S. Kou, Y. Su, F. Chang, *Polymer*, 45 (2004) 2633-2640.
23. A. Okada, *Polym. Prep*, 28 (1987) 447.
24. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng*, 28, (2000) 1.
25. S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119–1198.
26. K. Ouaad, S. Djadoun, H. H. Ferfera, N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, *J. Appl. Polym. Sci*, 119 (2011) 3227–3233.

Partie expérimentale

II. Synthèse et caractérisation des copolymères

II.1. Synthèse des copolymères

Les copolymères de type poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) et poly (styrène-co-acide itaconique) utilisés dans le cadre de cette étude ont été synthétisés au sein de notre laboratoire comme suit :

Le poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) (PS4VP) a été synthétisé par voie radicalaire en masse à 60 °C, utilisant l'aso-bis isobutyronitrile (AIBN) comme initiateur.

Le poly (styrène-co-acide itaconique) (PSAI) a été synthétisé en solution par voie radicalaire à 60 °C, utilisant le dioxanne comme solvant et l'AIBN comme amorceur. Les temps de copolymérisation ont été choisis de façon à ne pas dépasser un taux de conversion de 15% en poids.

Le tableau (II-1) regroupe les conditions de synthèse.

Tableau II-1 : Conditions de synthèse des copolymères PSAI et PS4VP.

Copolymères	Monomères			Amorceurs (g)	Solvants	précipitants	Temps (mn)
	S (g)	AI (g)	4VP (g)				
PS4VP	120.50	/	36.105	AIBN 0.2	/	heptane	/
PSAI	97.8798	2.1202	/	AIBN 0.115	Dioxane	heptane	300

S : styrène.

AI : acide itaconique.

4VP : vinyl-4-pyridine.

II.2. Caractérisations

Les copolymères synthétisés ont été recaractérisés par spectroscopie ultra violet (UV), spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), analyse Thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

II.2.1. Par spectroscopie ultra violet (UV)

Les compositions en comonomère styrène (S) dans le copolymère PSAI et en comonomère vinyl-4-pyridine (V4P) dans le copolymère PS4VP ont été déterminées par spectroscopie ultraviolet [1].

II.2.1.1. Le poly (styrène -co- acide itaconique) (PSAI)

La composition en comonomère styrène (S) dans le copolymère PSAI a été déterminée à partir du maximum d'absorption du copolymère à 262 nm (figure II-1a) et de la courbe d'étalonnage du polystyrène (figure II-3), sachant que le groupement acide itaconique (AI) est transparent dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 240 nm et 300 nm. La composition en comonomère AI dans le copolymère PSAI est obtenue par simple différence.

II.2.1.2. Le poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) (PS4VP)

Les deux unités répétitives styrène et vinyl-4-pyridine dans le copolymère PS4VP absorbent à des longueurs d'onde très proches (les maxima d'absorption sont respectivement à 262 nm et 256 nm). Le recouvrement de leurs bandes caractéristiques, dans le domaine des longueurs d'onde 240- 300 nm, rend a priori leur caractérisation difficile (figureII-1b). La connaissance des coefficients d'extinction de ces deux chromophores à chacune des longueurs d'onde 262 nm et 256 nm nous permet d'obtenir la composition V4P au sein du copolymère PSV4P.

D'après la relation de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} LC \quad \text{(II-1)}$$

Avec :

A_{λ} : Absorbance à la longueur d'onde λ .

ε_{λ} : Coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ .

L : largeur de cuve utilisée.

C : Concentration du copolymère.

$$\text{On a donc : } \begin{cases} A_{262} = \varepsilon_{262}^{sty} C^{STY} + \varepsilon_{262}^{PYR} C^{PYR} \\ A_{256} = \varepsilon_{256}^{sty} C^{STY} + \varepsilon_{256}^{PYR} C^{PYR} \end{cases} \quad (\text{II-2})$$

Les concentrations du styrène et du vinyl-4-pyridine sont notées respectivement C^{sty} et C^{pyr} . Les valeurs des coefficients d'extinction ε_{λ} correspondant aux polystyrène et poly (vinyl-4-pyridine) ont été obtenues à partir des spectres UV de ces derniers.

La résolution du système d'équation (II-2) permet de calculer la composition du 4VP :

$$C^{PYR} = \frac{A_{262} \varepsilon_{256}^{STY} - A_{256} \varepsilon_{262}^{STY}}{\left(\varepsilon_{256}^{STY} \varepsilon_{262}^{PYR} - \varepsilon_{262}^{STY} \varepsilon_{256}^{PYR} \right)} \quad (\text{II-3})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{262}^{STY} = 239.20 l.mol^{-1}.cm^{-1} \\ \varepsilon_{262}^{PYR} = 1152.90 l.mol^{-1}.cm^{-1} \\ \varepsilon_{256}^{STY} = 215.80 l.mol^{-1}.cm^{-1} \\ \varepsilon_{256}^{PYR} = 1533.82 l.mol^{-1}.cm^{-1} \end{array} \right.$$

Le tableau ci –dessous regroupe les pourcentages en comonomères styrène et vinyl-4-pyridine dans les copolymères PSAI et PS4VP respectivement.

Tableau II-2 : Composition des copolymères PSAI et PS4VP déduites par UV.

Monomères	Copolymères	
	PS4VP	PSAI
Styrène	80	83
Vinyl-4-pyridine	20	-
Acide itaconique	-	17

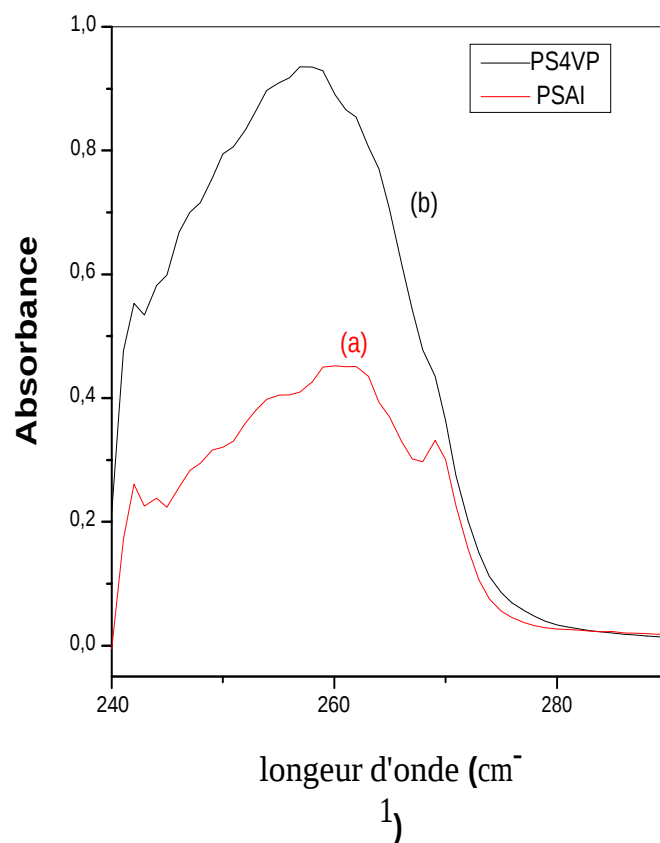


Figure II.1 : Spectres d'absorption UV des copolymères PSAI (a) ($C=0.2\text{g/l}$) et PS4VP (b) ($C=0.4\text{g/l}$) dans le chloroforme.

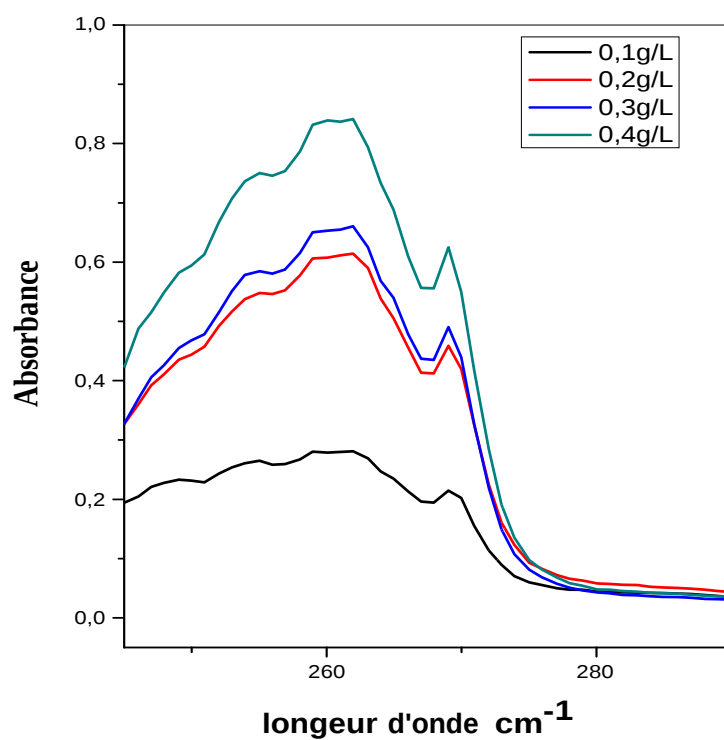


Figure II.2 : Spectres d'absorption UV du polystyrène dans le chloroforme à différentes concentrations.

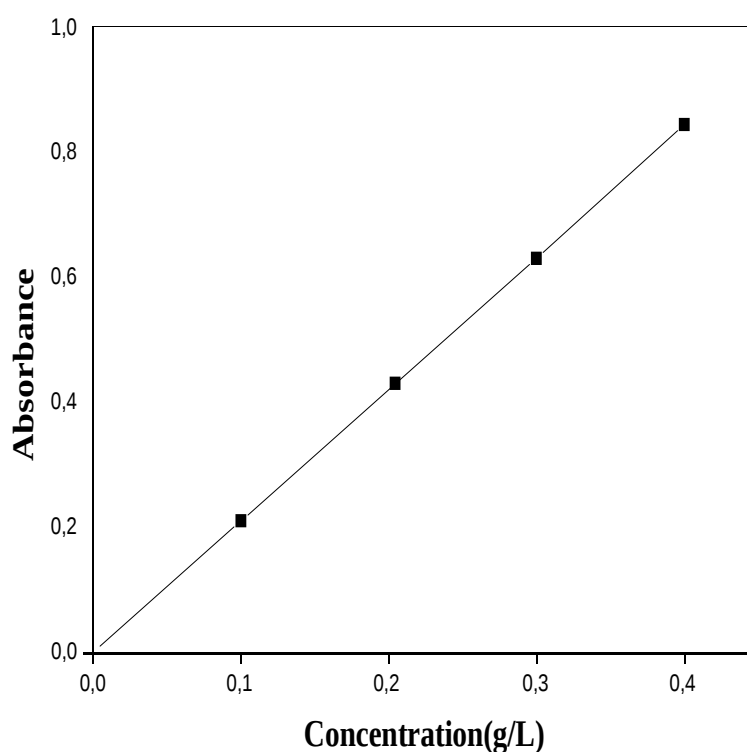


Figure II.3: Courbe d'étalonnage du polystyrène à 262 nm dans le chloroforme.

II.2.2. Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les copolymères ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) sous forme de films préparés en solution dans le THF à une concentration de 0.3g/L et étalés sur des pastilles KBr spectroscopique. Après évaporation du solvant à température ambiante, les échantillons sont maintenus dans une étuve sous vide à 60°C pendant plusieurs jours afin d'éliminer toute éventuelle trace de solvant et d'humidité.

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

II.2.2.1. Le poly (styrène-co-acide itaconique) (PSAI 17)

La figure (II-4) présente le spectre FTIR du copolymère (PSAI 17). Nous pouvons constater quatre bandes principales et caractéristiques aux deux comonomères styrène et acide itaconique. Le pK_a de cette acide est égal 4,5 [2].

- à 1706 et 1740 cm^{-1} sont relatives respectivement aux vibrations d'élongation de la fonction carbonyle ($\text{C} = \text{O}$) des acides autoassociés et libres du comonomère acide itaconique.
- à 1601 et 1583 cm^{-1} sont propres aux vibrations d'élongation de la liaison ($\text{C} = \text{C}$) du cycle aromatique de styrène [3].

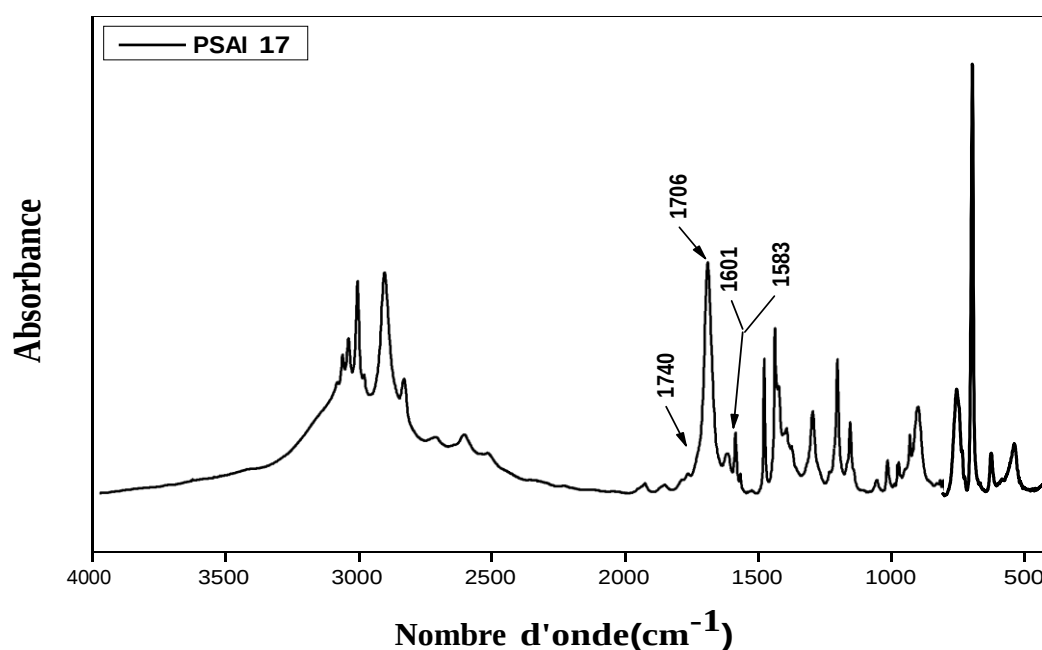


Figure II.4: Spectre FTIR du copolymère (PSAI 17).

II.2.2.2. Le poly (styrène-co-vinyl-4-pyridine) (PS4VP 20)

La figure (II-5) présente le spectre FTIR du copolymère (PS4VP20). La présence du comonomère 4VP dans le copolymère est localisée par une bande à 1597 cm^{-1} de forme asymétrique qui subit un léger recouvrement avec celle groupement aromatique du styrène à 1601 cm^{-1} . Aussi, on peut repérer d'autres pics caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison ($\text{C} = \text{C}$) au sein de cycle aromatique de la (4VP) à 1555 , 1414 , 1220 , 821 , 993 cm^{-1} , qui sont inexistantes initialement dans le spectre du polystyrène [4].

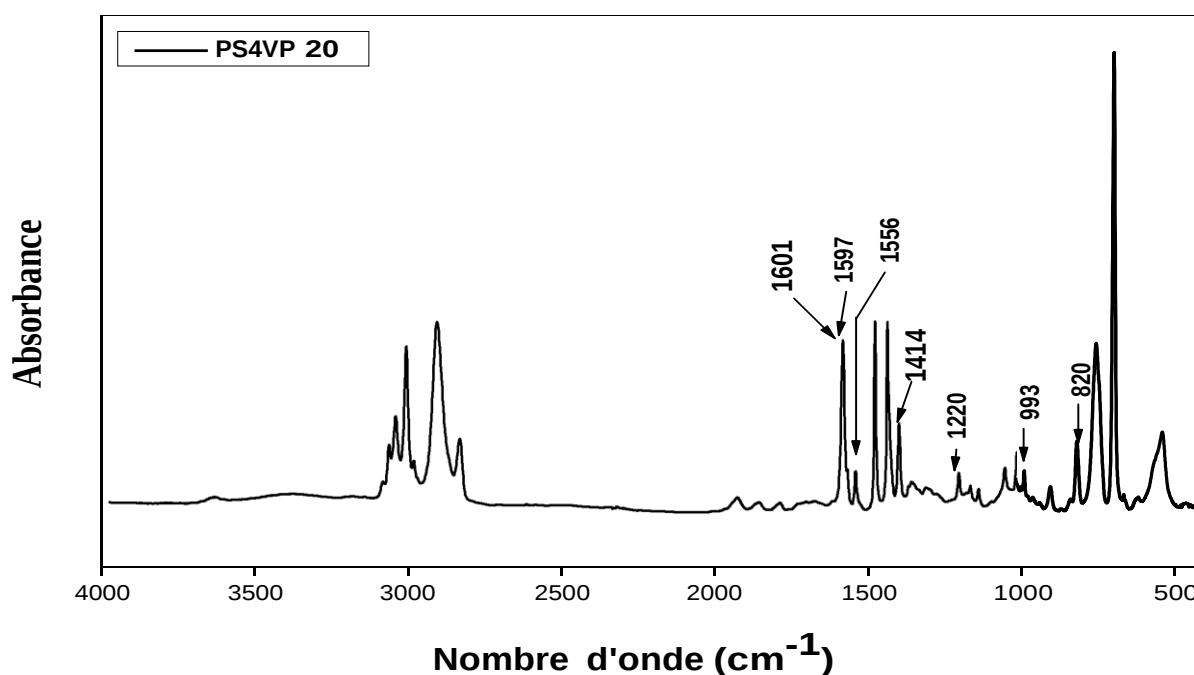


Figure II.5 : Spectre FTIR du copolymère (PS4VP 20).

II.2.3. Par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Nous avons mesuré par la technique (DSC), les températures de transition vitreuses des copolymères, sous forme de films préparés en solution dans le THF et séchés sous vide à 60 °C pendant plusieurs jours. Les différents échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil DSC de marque Metler Toledo 823 sous un flux d'azote dans l'intervalle de température de 25 à 180 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn.

Les thermogrammes DSC obtenus sont représentés dans la figure (II-6). Les températures de transition vitreuse du PSAI 17 et du PS4VP sont 90 °C et 104 °C respectivement.

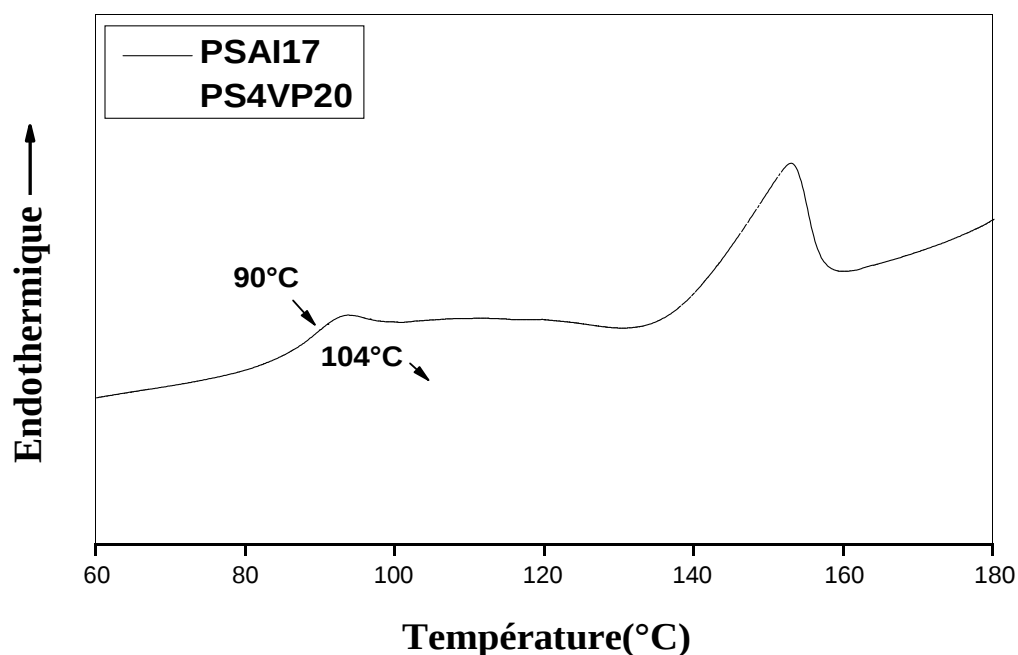


Figure II.6 : Thermogrammes DSC des copolymères PSAI 17 et PS4VP20.

II.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les copolymères, préparés sous forme de films en solution dans le THF, ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse a été menée de 25°C à 600°C à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique de type Metler Toledo 851 ATG, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn, sous courant d'azote.

Les températures de dégradation ($T_{d_{max}}$) des deux copolymères sont calculées à partir du maximum de la variation de la dérivée première en fonction de la température et regroupées dans le tableau II-3.

Les Thermogrammes ATG et dTG obtenus sont représentés dans les figures (II-7, II-8).

Tableau II-3 : Températures de dégradation ($T_{d_{max}}$) des copolymères et le résidu à 500°C déterminés par ATG.

Copolymères	$T_{d_{max}}$ °C	Résidu à 500 °C
PS4VP 20	403	3.3
PSAI 17	409	3.4

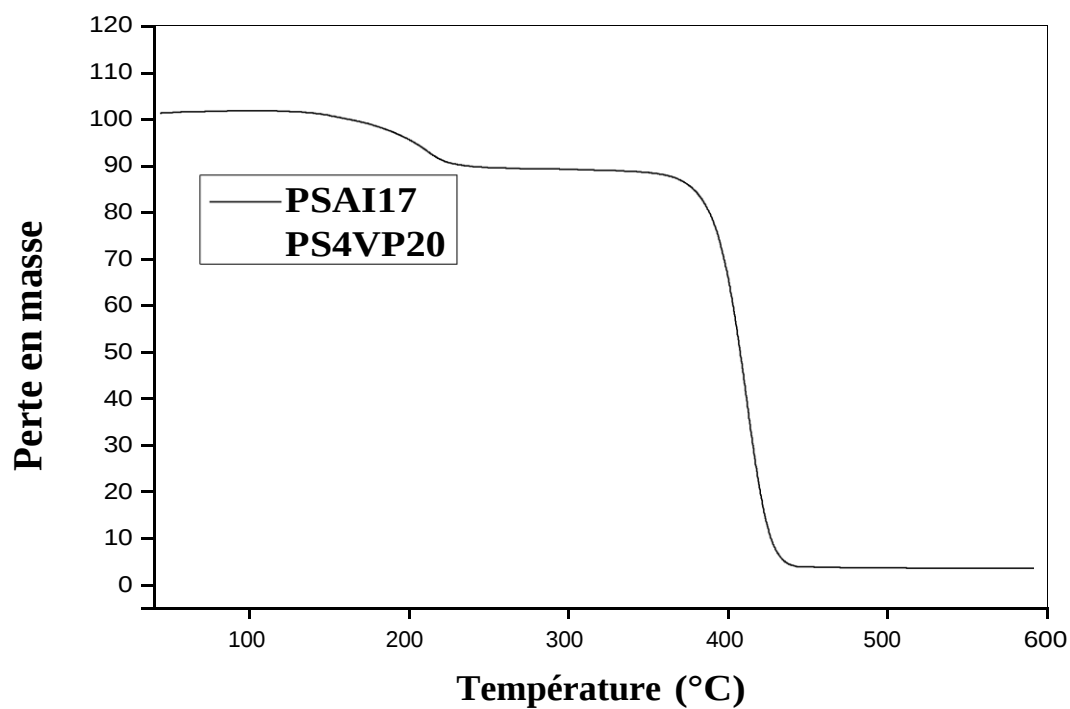


Figure II.7: Variation de la perte en masse en fonction de la température des copolymères PSAI17 et PS4VP20.

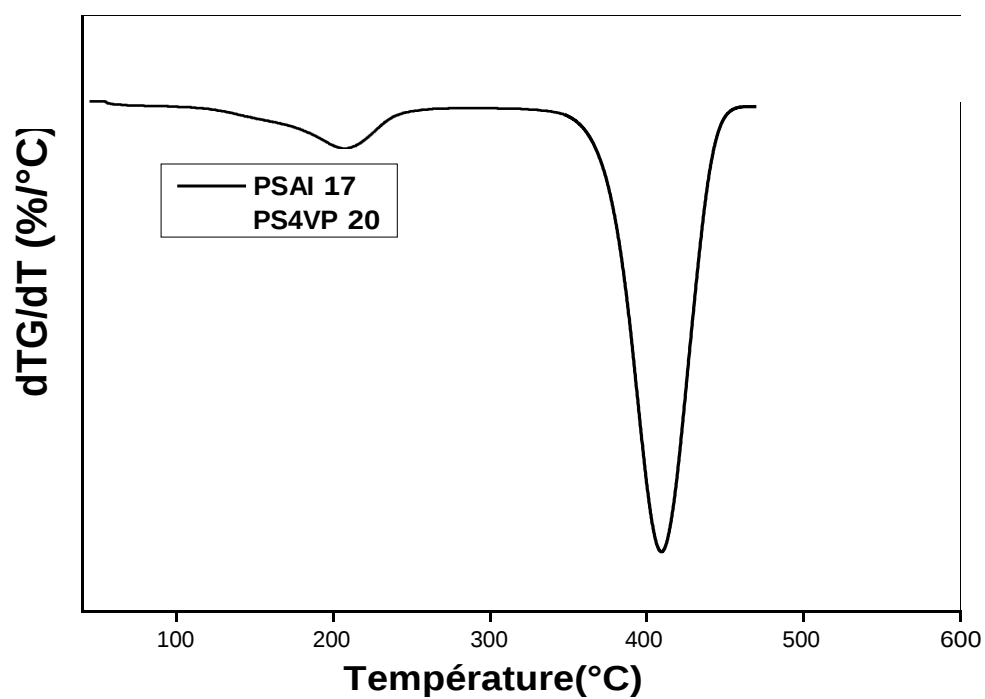


Figure II.8 : Variation de la dérivée première de la perte en masse en fonction de la température des copolymères PSAI 17et PS4VP 20.

II.3. Préparation et caractérisation des mélanges de PS4VP20 (blends)

Les mélanges (PS4VP20) sont préparés sous forme des films en solution dans le THF avec différent rapport (20/80), (40/60), (60/40) et (80/20) et caractérisés par FTIR, DSC et ATG.

II.4. Modification organophile de la bentonite de Maghnia

La bentonite de Maghnia (BT), commercialisée par “Bentonite Compagny of Algeria“, est utilisée comme charge dans la préparation des mélanges binaires et ternaires. Celle-ci est connue comme étant une argile hydrophile, composée essentiellement de montmorillonite (MMT). Pour rendre cette bentonite organophile, on utilise la méthode d'échange cationique [5 - 6]. La composition chimique de cette argile en % (tableau II-4) a été déterminée par la fluorescence -X par le laboratoire ENOF [7].

Tableau II-4 : Composition en % de la Bentonite brute.

SiO ₂	55 – 65 %
Al ₂ O ₃	12 – 18%
Fe ₂ O ₃	1 – 3%
Na ₂ O	1 – 3%
CaO	1 – 5%
K ₂ O	0.76 - 1.75%
MgO	2 – 3%

La méthode d'échange cationique consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes alkyles. Les cations les plus usuels sont les alkyles ammoniums. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la bentonite facilite l'insertion des ions alkyles ammonium au sein des galeries interfoliaires. La présence des ions alkyles ammoniums dans l'espace interfoliaire, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère entre les feuillets [8].

On procède à la modification organophile de la bentonite comme suit [7]:

a) On introduit 5,7g du chlorure d'hexadecyltriméthyl ammonium (HDTMA) dans 150 ml d'eau distillée. La solution (a) obtenue est portée à la température de 80 °C sous agitation pendant une demi-heure.

b) Dans 600 ml d'eau distillée, on rajoute 7.5 grammes de Bentonite. La suspension (b) obtenue est portée à 80 °C sous agitation pendant une demi-heure.

c) Le mélange des deux solutions **(a)** et **(b)** est laissé sous agitation pendant une heure à 80 °C. Ce mélange est ensuite filtré et rincé avec un mélange eau/éthanol (50/50 % en volume) plusieurs fois jusqu'à l'élimination de toute trace d'ions chlorures. L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent (AgNO_3).

d) La bentonite modifiée (OBT) obtenue est séchée dans une étuve sous vide, à 80 °C pendant plusieurs jours.

II.4.1. Caractérisation de la bentonite brute et modifiée

Les deux bentonites brute et modifiée, sous forme de poudre, ont été caractérisées par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X.

II.4.1.1. Par spectroscopie FTIR

L'examen des spectres (FTIR) de la bentonite brute (PBT) et de la bentonite modifiée (OBT), représentés par la figure II-9, révèle les principales bandes caractéristiques [7-9] suivantes :

- La bande d'absorption située à 3630 cm^{-1} est relative aux vibrations d'élongation des groupements O-H de la couche octaédrique caractérisant la montmorillonite.
- Le pic d'absorption à 3430 cm^{-1} est attribué aux molécules d'eau associées qui sont piégées dans l'espace interfoliaire de la bentonite.
- Le pic d'absorption à 1037 cm^{-1} caractérise la vibration de valence de la liaison (Si-O).
- Les bandes situées à 529 et 462 cm^{-1} caractérisent les vibrations de déformation des liaisons (Al –O) et (Si – O) respectivement.

- Les pics d'absorption relatifs au spectre de la bentonite organophile (OBT) situés à 2930, 2842 et 1475 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement ($-\text{CH}_2$). Cette observation confirme la modification organophile de la bentonite.

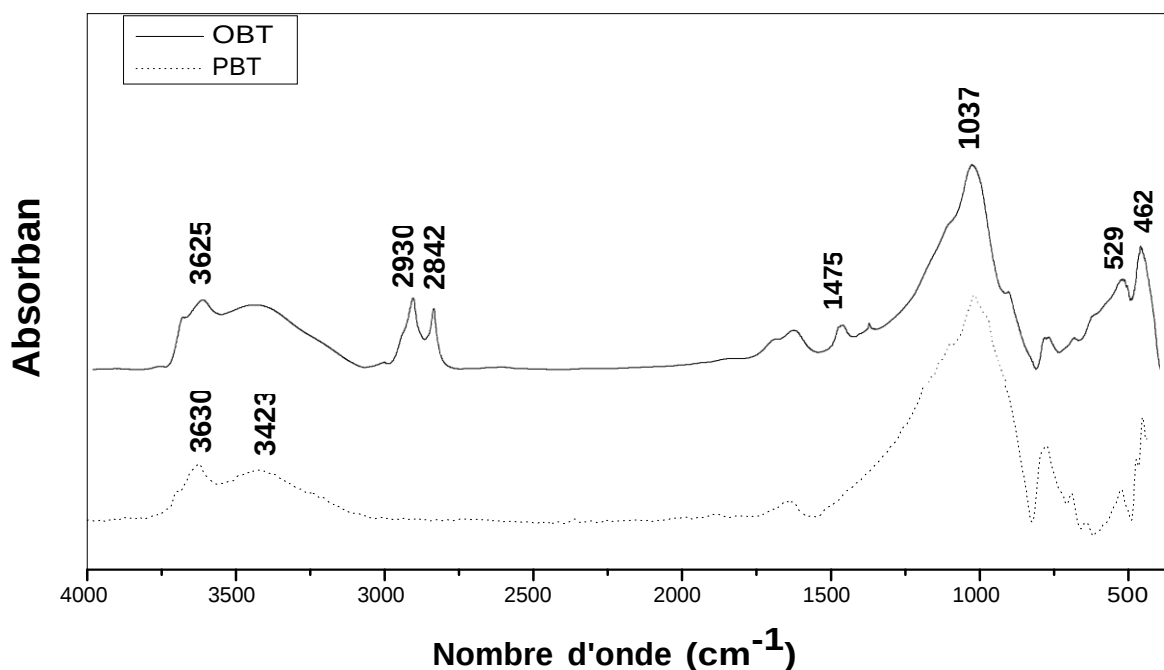


Figure II.9: Spectres FTIR de la bentonite brute et modifiée.

II.4.1.2. Par diffraction des rayons X

D'après les spectres (DRX) de la bentonite pure (PBT) et de la bentonite modifiée (OBT), représentés par la figure II-10, nous notons l'augmentation de la distance interfoliaire de 1,34 nm pour la bentonite pure à 2.12 nm pour la bentonite modifiée. Ceci confirme l'intercalation des ions alkyles ammonium dans l'espace interfoliaire occupé par les ions sodium [10-11].

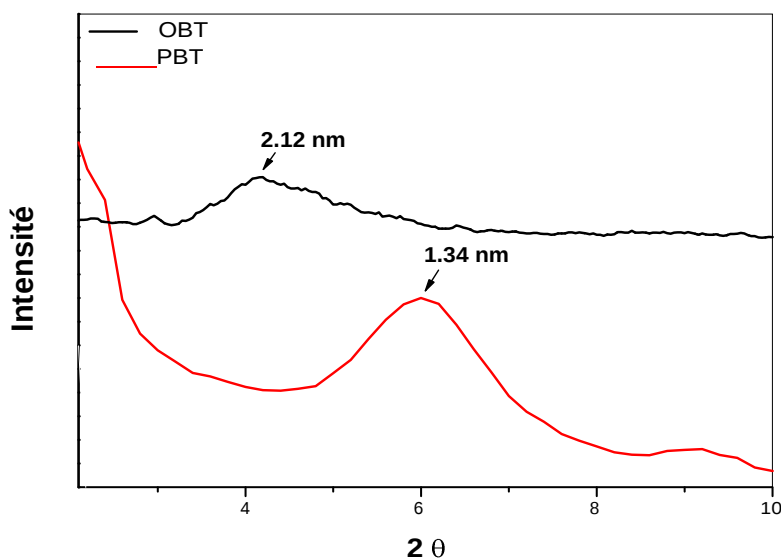


Figure II.10 : Diffractogrammes des deux bentonites brute et modifiée.

II.5. Préparation et caractérisation des mélanges binaires et ternaires PSAl17/PS4VP20/OBT 3%

Les différents mélanges binaires et ternaires ont été préparés en solution utilisant le THF comme solvant commun. Les copolymères de PSAl17, PS4VP20 et les mélanges PSAl17 / PS4VP20 de différents rapports 30/70, 50/50 et 70/30 ont été dissouts dans le THF de même que la bentonite (3 % en poids) et laissés sous agitation pendant 24 heures. Une fois dissouts, les copolymères et les blends ont été mélangés avec la bentonite et laissés sous agitation pendant 24 heures. Les mélanges PSAl17/OBT, PS4VP20/OBT et PSAl17/PS4VP20/OBT de rapports 30/70/3%, 50/50/3% et 70/30/3% ont été étalés sous forme de films [12]. Une fois séchés dans une étuve sous vide à une température de 60 °C pendant 5 jours, les différents échantillons ont été caractérisés par : DSC, ATG, FTIR et DRX.

- FTIR à l'aide d'un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier de marque Perkin Elmer Spectrum one.
- DSC à l'aide d'un appareil DSC de marque Metler Toledo 823.
- ATG à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique de type Metler Toledo 851 ATG.
- DRX à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance de BRUKER AXS.

Le tableau (II-5) regroupe les conditions opératoires de synthèse des différents mélanges binaires et ternaires en solution.

Tableau II-5 : Les conditions opératoires d'élaboration des différents mélanges binaires et ternaires en solution.

Mélanges binaires et ternaires	Erlen (1)				Erlen (2)			Mélange (1 + 2)
	PSAI (g)	PS4VP (g)	THF (ml)	Temps d'agitation (h)	OBT (g)	THF (ml)	Temps d'agitation (h)	Temps d'agitation (h)
PSAI17/OBT	0.3	00	5	24	0.009	2.5	24	24
PS4VP20/OBT	00	0.3	5	24	0.009	2.5	24	24
PSAI17/PS4VP20/OBT (30/70/3%)	0.09	0.21	5	24	0.009	2.5	24	24
PSAI17/PS4VP20/OBT (50/50/3%)	0.15	0.15	5	24	0.009	2.5	24	24
PSAI17/PS4VP20/OBT (70/30/3%)	0.21	0.09	5	24	0.009	2.5	24	24

Références bibliographiques

1. M. Benygzer, Thèse de magister, Faculté de chimie, USTHB, (1999).
2. S. L. Tomic, J. A. Micic, S. N. Dobic, J. M. Filiponic, E. H. Suljovujic, Rad. Physic. Chem, 79 (2010) 643-649.
3. M. Kalagasidis Kru, E. D. Zunuzovi, S. Trifunovi, J. Filipovi, Eur. Polym. J, 40 (2004) 793-798.
4. W. Chen, J. A. Sauer, M. Hara, Polymer, 44 (2003) 7729-7738.
5. K. A. Carrado, Appl. Clay. Sci, 17 (2000) 1-23.
6. P. Meneghetti, S. Qutubuddin, Thermochim. Acta, 442 (2006) 74-77.
7. N. Cherifi, L. Billon, J. C. Dupin, S. Djadoun, Polym. Mater. Sci. Eng, 97 (2007) 916-917.
8. B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, C. Calberg, R. Jerome, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, Polymer, 44 (2003) 2033-2040.
9. A. Habi, S. Djadoun, Y Grohens, J. Appl. Polym. Sci, 114 (2009) 322 – 330.
10. B. Chen, J. R. G. Evans, Polym, 49 (2008) 5113-5118.
11. H. W. Wang, K. C. Chang, H.C. Chu, Polym. Int, 54 (2005) 114-119.
12. A. Habi, Thèse de doctorat d'état, Faculté de chimie, USTHB, (2008).

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Mélange PSAI17/PS4VP20 (blends)

III.1.1. Etude par spectroscopie FTIR

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique largement utilisée pour étudier qualitativement et quantitativement la miscibilité des mélanges de polymères [1, 2, 5].

III .1.1.1. Etude qualitative

Nous avons étudié les interactions de type liaisons hydrogène et ionique qui se développent d'une part entre les groupements acide carboxylique-acide carboxylique et d'autre part entre les groupements acide carboxylique-pyridine, au sein des mélanges PSAI17/PS4VP20.

D'après les structures chimiques des copolymères PSAI17 et PS4VP20, nous avons envisagé différents équilibres susceptibles de se développer au sein des mélanges PSAI17/PS4VP20 décrits ci-dessous [1].

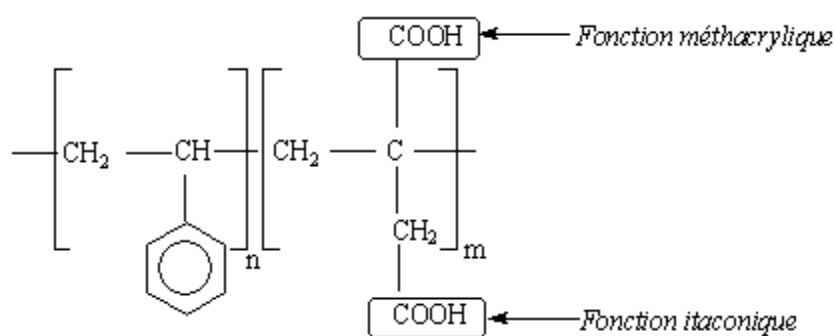


Figure III- 1 : Structure du copolymère PSAI17.

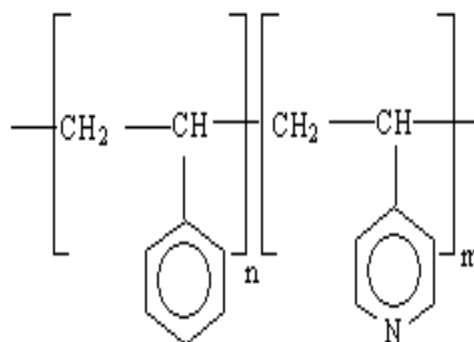
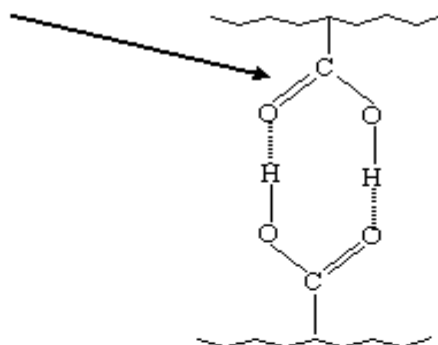


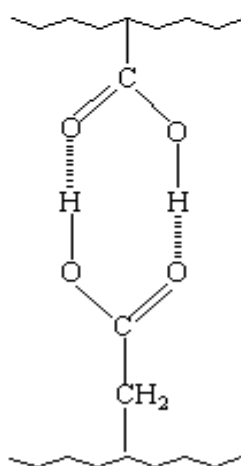
Figure III- 2 : Structure du copolymère PS4VP20.

Equilibres 1 : Les autoassociations acide-acide développées au sein du copolymère PSAI17.

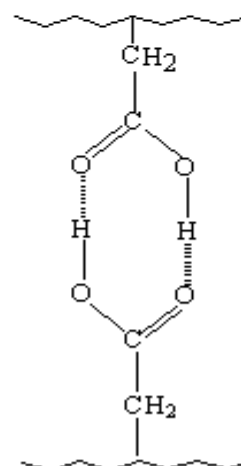
Carbonyle dimérique



COOH méthacrylique – COOH méthacrylique

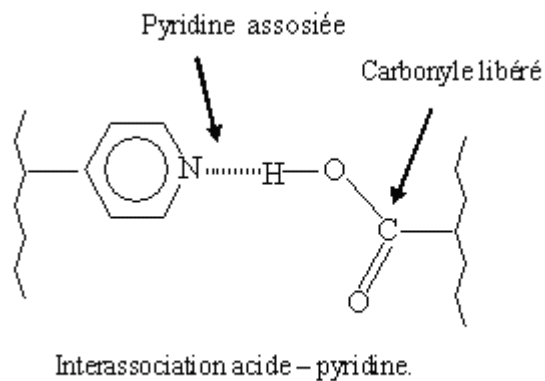


COOH méthacrylique- COOH itaconique

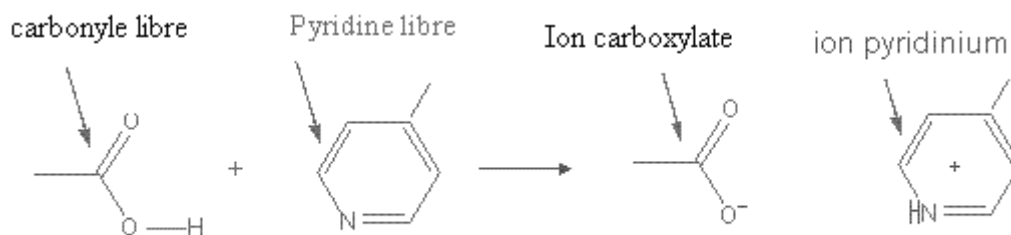


COOH itaconique- COOH itaconique

Equilibre 2 : Les interassociations de type liaisons hydrogène acide-pyridine qui seraient à l'origine de la miscibilité des mélanges PSAI17/PS4VP20.



Interactions ioniques : Les interactions de type ioniques entre la pyridine libre et les carbonyles libres susceptibles de se développer au sein du mélange PSAI17/PS4VP20.



La figure (III-3) présente les spectres FTIR des copolymères PSAI17, PS4VP20 et leurs mélanges de différents rapports dans le domaine de vibration des groupements carbonyles et de la pyridine ($1800\text{cm}^{-1} - 1550\text{cm}^{-1}$).

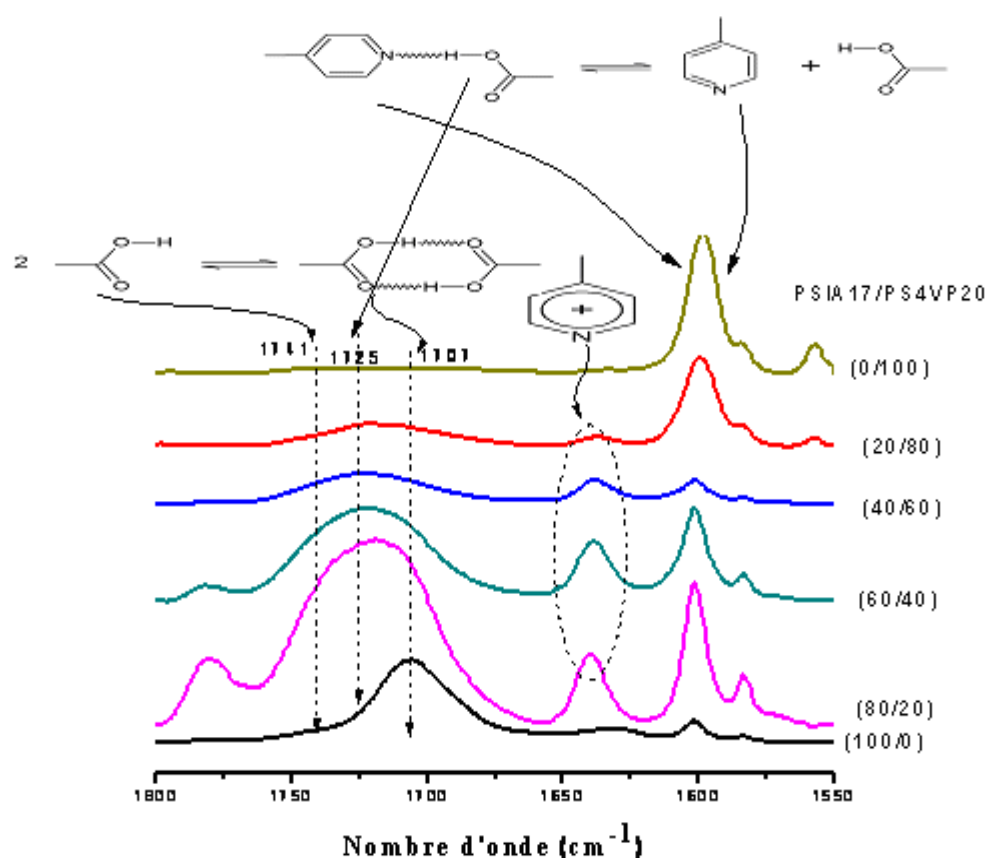


Figure III-3 : Spectres FTIR du PSIA17, PS4VP20 et de leurs mélanges dans le domaine $1550 - 1800\text{ cm}^{-1}$.

Les différentes interactions développées au sein de ces mélanges, se manifestent par la tendance à la disparition de certaines bandes et l'apparition de nouvelles.

A) Domaine des carbonyles $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$

• Une redistribution des bandes caractéristiques des groupements propres aux carbonyles dimériques et monomériques à $1707, 1741\text{ cm}^{-1}$ respectivement est observée dans ces mélanges.

• L'apparition d'une nouvelle bande à 1725 cm^{-1} due aux interactions de type liens hydrogène au sein de ces mélanges attribuée aux groupements carbonyles « libérés » (issus des différents équilibres) ci dessus.

B) Domaine de la pyridine $1650\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$

• L'intensité de la bande propre aux groupements pyridine libre apparaissant à 1597 cm^{-1} qui se recouvre avec celle du styrène dans ce domaine à 1601 cm^{-1} diminue en présence du PSAI17.

• L'apparition d'un épaulement à 1607 cm^{-1} et d'une nouvelle bande à 1638 cm^{-1} caractérisent les interactions acide carboxylique – pyridine sous forme de lien hydrogène et ion pyridinium respectivement.

III.1.1.2. Etude quantitative

A) Domaine des carbonyles $1650\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$

Les fractions des carboxyliques libres $f_{lib}^{c=O}$, dimériques $f_{dim}^{c=O}$, libérés $f_{libéré}^{c=O}$ sont calculées à partir de la relation (III-1) utilisant les aires de chaque espèce (monomérique, dimérique et libérée) respectivement, qui ont été déterminées par la méthode déconvolution des spectres FTIR de chaque mélange dans ce domaine, utilisant la fonction mathématique Gaussienne qui a permis d'avoir le meilleur facteur de corrélation.

$$f_{lib}^{c=O} = \frac{A_{lib}}{A_{lib} + A_{libéré} + \frac{\epsilon_{lib}}{\epsilon_{dim}} A_{dim}} \quad (\text{III-1})$$

Où A_{lib} , $A_{libéré}$ et A_{dim} sont respectivement les surfaces des bandes des carbonyles libres, libérés et dimériques. $\frac{\epsilon_{lib}}{\epsilon_{dim}}$: est le rapport des coefficients d'absorptivité des carbonyles libres, dimériques dont la valeur est 1.1 [1].

La déconvolution effectuée dans la région des carbonyles est une autodéconvolution utilisant la fonction mathématique Gaussienne.

Les résultats de la déconvolution sont regroupés dans le tableau (III-1).

Tableau III-1 : autodéconvolution du système (PSAI17/PS4VP20) dans la région 1780-1650 cm^{-1} utilisant la fonction mathématique Gaussienne.

Fraction en poids PSAI17/PS4VP20	C=O monomérique			C= O dimérique			C=O libéré		
	Nb (cm^{-1})	W1/2 (cm^{-1})	F (%)	Nb (cm^{-1})	W1/2 (cm^{-1})	F (%)	Nb (cm^{-1})	W1/2 (cm^{-1})	F (%)
100/0	1744	18.0	0.08	1705.2	32.45	0.92	-	-	-
80/20	1745	18.4	0.11	1707.5	32.70	0.51	1729	28.60	0.38
60/40	1744	20.5	0.13	1707	32.40	0.43	1728	30.20	0.44
40/60	1744	20.0	0.12	1707	35.00	0.41	1726	30.20	0.47
20/80	1745	19.0	0.10	1707	35.00	0.50	1726.	29.10	0.40

Nb : correspond au nombre d'onde (cm^{-1}).

W_{1/2} : est la largeur à la mi-hauteur des différentes bandes (cm^{-1}).

F : est la fraction de toutes les espèces présentes dans le mélange.

Nous ne tenons pas compte de la faible fraction des anhydrides obtenue aux alentours de 1783 cm^{-1} .

D'une façon générale, l'analyse des résultats obtenus permet de constater que :

- La fraction des carbonyles dimériques diminue avec l'augmentation du PS4VP20 dans le mélange qui traduit l'existence des interactions de type liaisons hydrogène entre acide carboxylique - acide carboxylique (carbonyle dimérique – carbonyle monomérique) et ionique entre acide carboxylique - pyridine.
- La fraction des groupements libérés augmente avec l'augmentation de la composition de PS4VP20 dans le mélange et atteint un maximum.

- La fraction des monomériques reste pratiquement inchangée pour chaque mélange. Cette fraction est faible par rapport aux deux fractions précédentes.

La figure III-4 illustre à titre d'exemple la déconvolution du spectre du mélange PSAl17/PS4VP20 de rapport 40/60 dans le domaine $1650 - 1780 \text{ cm}^{-1}$.

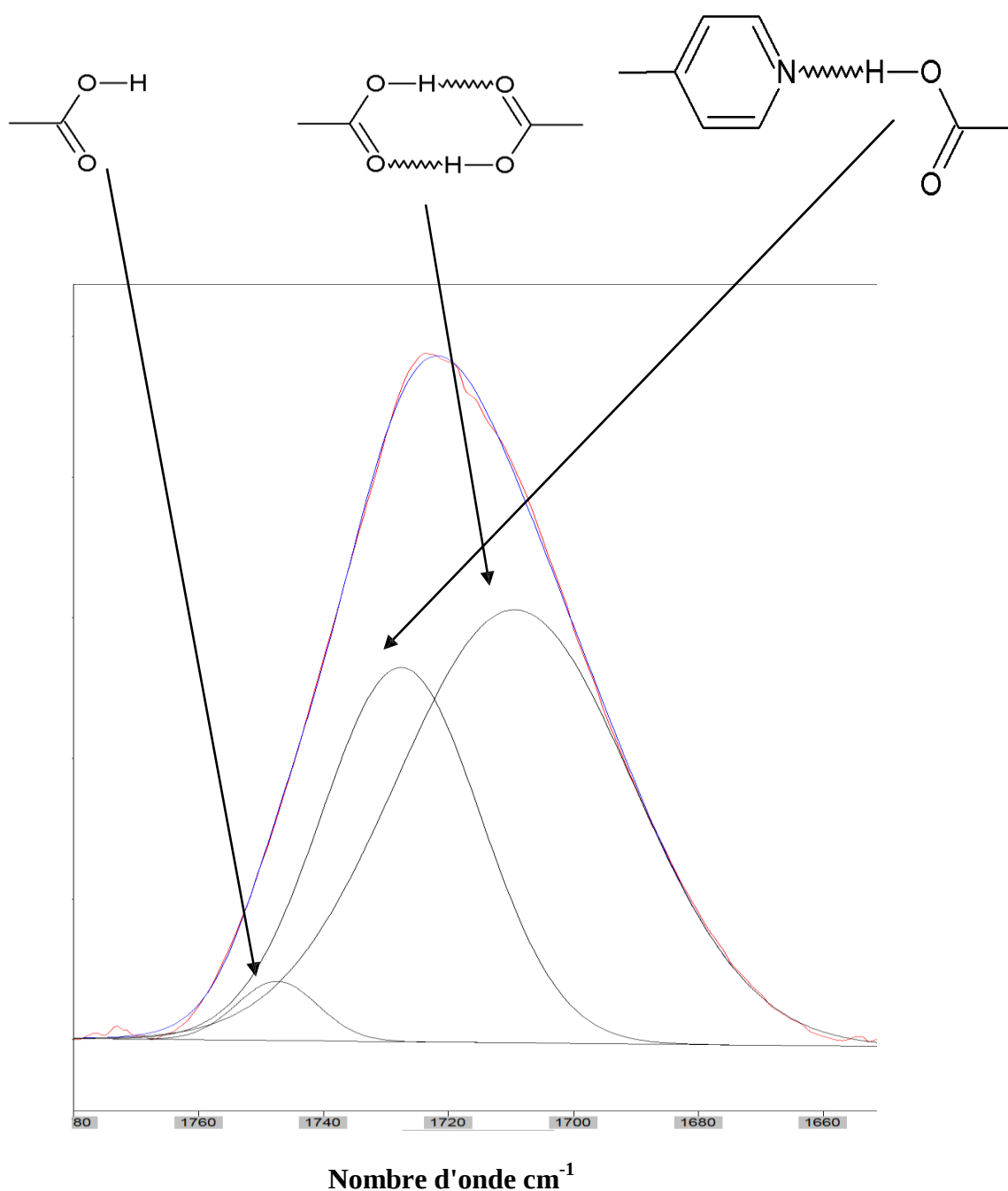


Figure III-4 : La déconvolution du spectre du mélange PSAl17/PS4VP20 de rapport 40/60 dans le domaine $1650 - 1780 \text{ cm}^{-1}$.

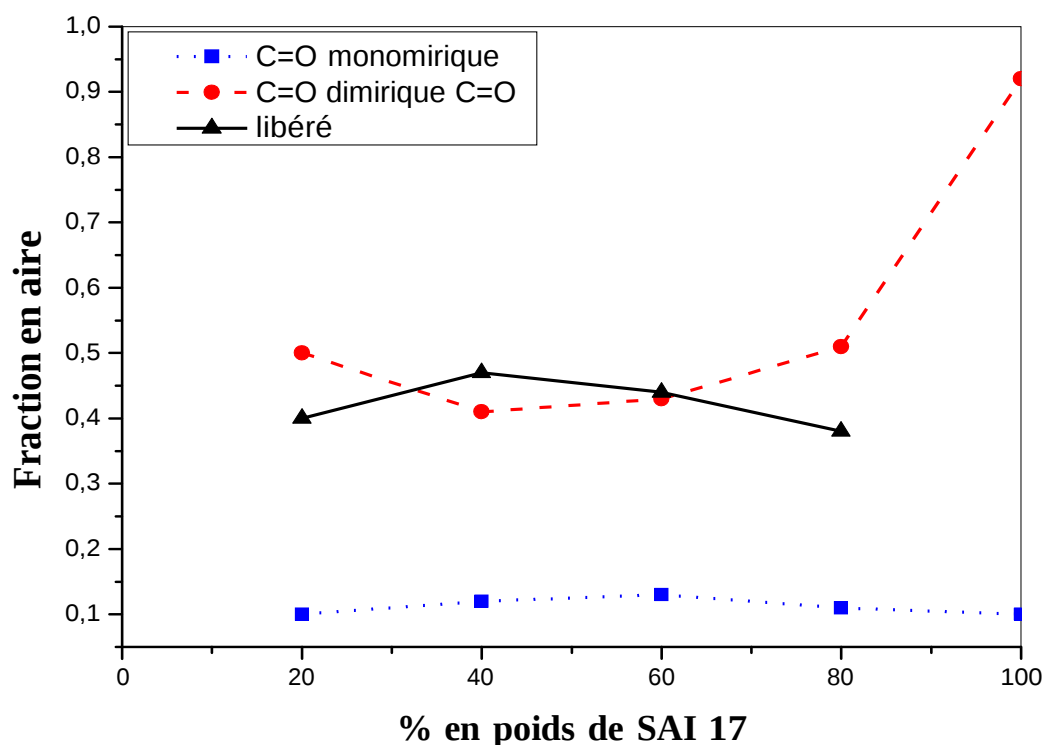


Figure III-5 : Variation de la fraction en aire des carbonylés en fonction de la composition dans le mélange PSAI17/PS4VP20.

B) Domaine de la pyridine 1650-1570 cm^{-1}

Nous avons également calculé les fractions de la pyridine libre, associée et ion pyridinium dans le domaine 1650-1570 cm^{-1} à partir de la relation (III-2).

La fonction mathématique Lorentzienne a été choisie lors de la déconvolution de ces spectres car elle a donné le meilleur coefficient de corrélation.

$$f_{lib}^{pyr} = \frac{A_{lib}^{pyr}}{A_{lib}^{pyr} + A_{asso}^{pyr} + A_{pyridinium}} \quad (\text{III-2})$$

Où A_{lib}^{pyr} , A_{asso}^{pyr} et $A_{pyridinium}$ représentent les aires des bandes situées à 1597 cm^{-1} , 1607 cm^{-1} et 1638 cm^{-1} respectivement.

Les résultats de ces déconvolutions sont regroupés dans le tableau (III-2).

Tableau III-2 : Déconvolution du système (PSAI17/PS4VP20) dans la région $1650\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, utilisant la fonction mathématique Lorentzienne, en fixant les nombres d'ondes des bandes de styrène.

		Fraction en poids SAI17 /S4VP20									
		0/100		20/80		40/60		60/40		80/20	
Styrène	Nb (cm^{-1})	1601	1583	1601	1583	1601	1583	1601	1583	1601	1582
	W1/2 (cm^{-1})	07	06	10	06	08	06	09	06	08	06
Pyridine libre	Nb (cm^{-1})	1596		1596		1596		1596		1597	
	W1/2 (cm^{-1})	10		11		11		09		09	
	F %	0.86		0.32		0.20		0.10		0.27	
Pyridine associée	Nb (cm^{-1})	1604		1607		1605		1604		1605	
	W1/2 (cm^{-1})	07		11		12		12		08	
	F %	0.14		0.24		0.18		0.20		0.10	
Ion pyridinium	Nb (cm^{-1})	-		1637		1638		1638		1639	
	W1/2 (cm^{-1})	-		16		15		18		17	
	F %	-		0.44		0.62		0.70		0.63	

Nb : correspond au nombre d'onde (cm^{-1}).

W_{1/2} : est la largeur à la mi-hauteur des différentes bandes (cm^{-1}).

F : est la fraction de toutes les espèces présentes dans le mélange.

L'analyse de ces résultats permet de constater que :

- La fraction de la pyridine libre diminue et passe par minimum autour du rapport 60/40 avec l'augmentation du PSAI17 dans le mélange. Ceci traduit la prédominance d'interactions de type liaisons hydrogène et ionique entre le groupement carbonyles et la pyridine au détriment des interactions des dimériques.
- La fraction des ions pyridinium augmente avec l'augmentation de la composition du PSAI17 dans le mélange et atteint un plateau.
- La fraction de la pyridine associée reste faible pratiquement inchangée pour les différents rapports dans le mélange.

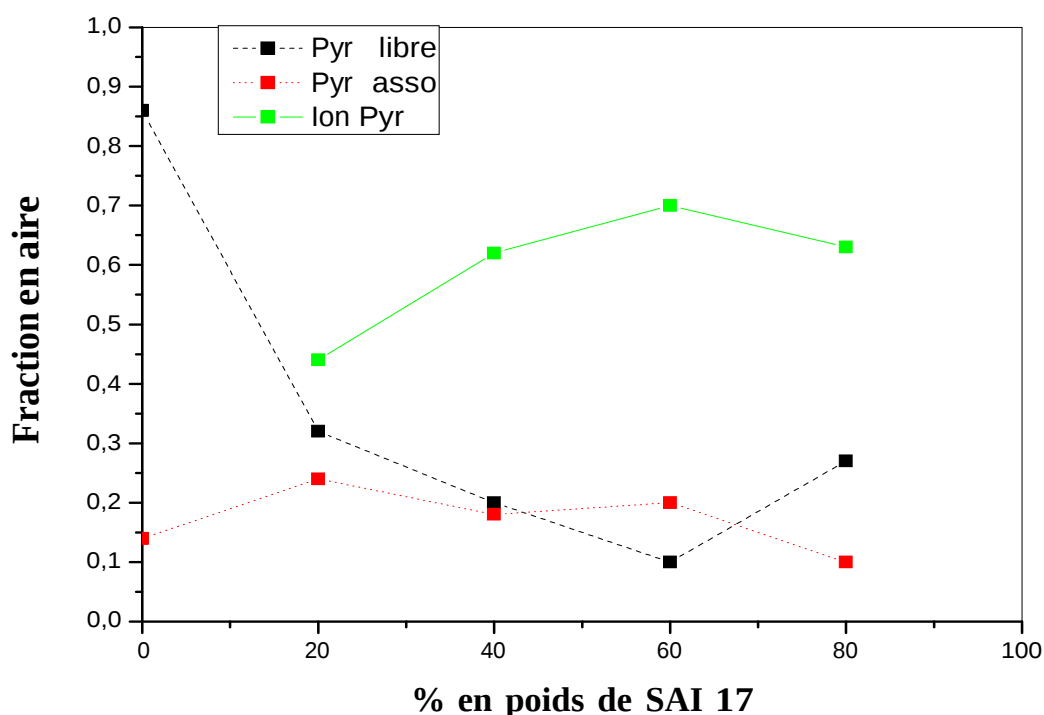


Figure III-6 : Variation de la fraction en aire des pyridines en fonction de la composition dans le mélange SAI17/S4VP20.

III.1.2. Etude par analyse différentielle calorimétrique à balayage (DSC)

Nous avons étudié par (DSC), les mélanges de différents rapports du système PSAI17/PS4VP20. Dans les diagrammes DSC de ces mélanges, une seule température de transition vitreuse (T_g), intermédiaire entre celles des deux constituants purs du mélange est observée avec chaque mélange. Ceci peut traduire la miscibilité de ce système en toute proportion. Cette dernière étant induite par le développement d'interactions spécifiques de

type liaisons hydrogène et ionique entre les groupements acides du PSAl17 et pyridine du PS4VP20.

La figure (III-7) illustre les diagrammes DSC des mélanges PSAl17/PS4VP20.

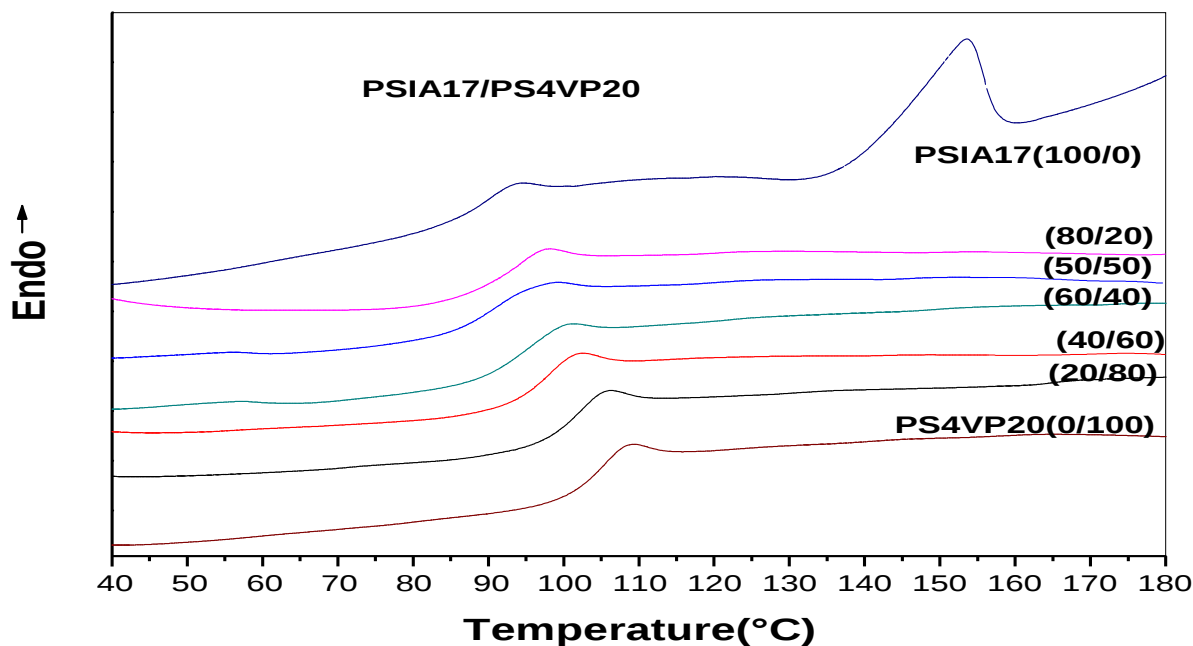


Figure III-7 : Thermogrammes DSC des mélanges de différents rapports.

Une quantification des interactions au sein de ces mélanges a été menée, utilisant les approches théoriques de Kwei et de Brostow [4, 6, 14] exprimées par les relations :

Approche de Kwei

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k_{kwei} w_2 T_{g2}}{w_1 + k_{kwei} w_2} + q w_1 w_2 \quad (III-3)$$

T_g , T_{g1} , T_{g2} : Températures de transition vitreuses du mélange et de ses deux constituants (1) et (2).

w_1 , w_2 : Fraction en poids des polymères (1) et (2) du mélange k et q : Paramètres ajustables, proportionnels à l'intensité des interactions spécifiques entre les constituants du mélange. Dans le cas d'un système à fortes interactions spécifiques on assimile $k_{kwei} = 1$ et l'équation

(III-3) simplifiée devient.

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + q w_1 w_2 \quad (\text{III-4})$$

Approche de Brostow

$$T_g = w_1 T_{g1} + (1-w_1) T_{g2} + w_1 (1-w_1) [a_0 + a_1 (2w_1-1) + a_2 (2w_1-1)^2] \quad (\text{III-5})$$

Les constantes, a_0 , a_1 et a_2 sont des paramètres ajustables, obtenues par lissage de courbes (T_g – composition).

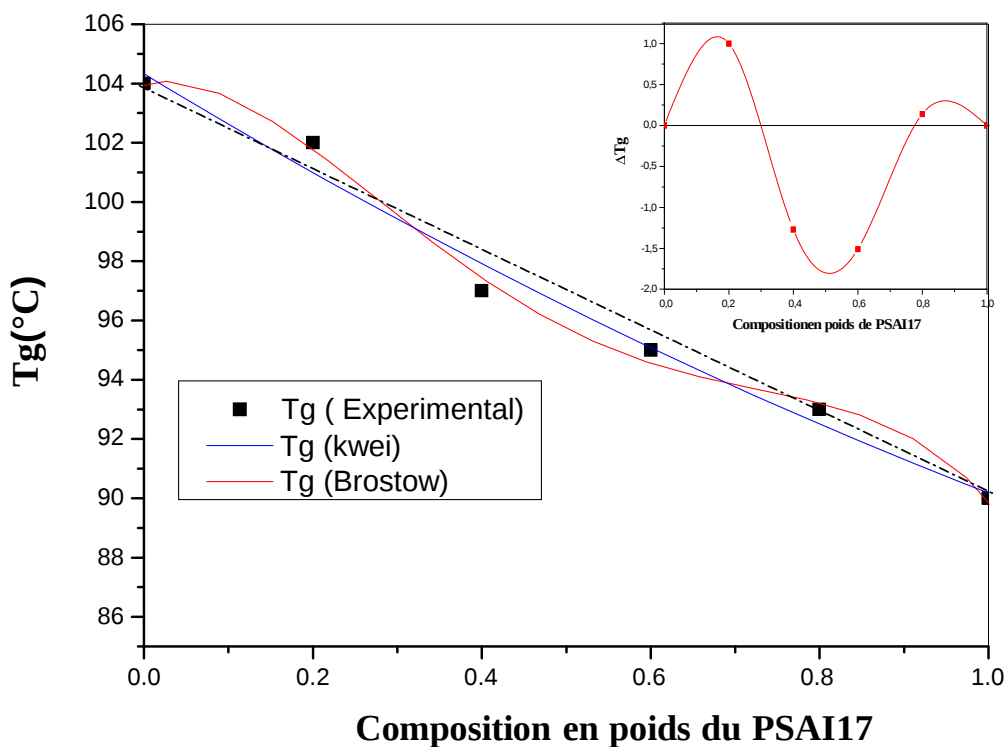


Figure III-8: Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en poids du PSAI17.

Nous avons remarqué que le lissage de la courbe T_g –composition à partir de l'équation de Brostow a donné le meilleur facteur de corrélation comparée à celle de Kwei.

La courbe T_g –composition du mélange PSAI17/PS4VP20 (figure III-8) présente une déviation sous forme de S. Ce type de déviation s'explique généralement par l'existence des

différentes interactions intermoléculaires et intramoléculaires entre les groupements carbonyle de AI et la pyridine de 4VP.

Après lissage mathématique effectué sur les valeurs expérimentales, nous obtenons des valeurs des paramètres q et a_0 , négatives et faibles comme illustrés dans le tableau (III-3). Ceci peut être traduit par une prédominance des autoassociations développées au sein du copolymère PSAI17 par rapport aux interassociations PSAI17- PS4VP20.

Le second paramètre de Brostow a_1 est négatif. Dans ce cas avec des valeurs de $a_0 < 0$ et $a_1 < 0$, le maximum d'interactions est localisé à des compositions riches en copolymère ayant la T_g la plus élevée (figure III-8).

Le troisième paramètre a_2 caractérisant la complexité du comportement des mélanges miscibles de polymères et la variation de la morphologie de ces derniers en fonction de la composition du mélange, est relativement faible. Ce qui indiquerait une complexité modérée dans le comportement de ces mélanges. La morphologie et la structure de ces mélanges de polymères en fonction de la composition est presque la même.

Le tableau (III-3) regroupe les paramètres de Kwei et Brostow de ce système PSAI17/PS4VP20.

Tableau III-3 : Les paramètres de Kwei et Brostow de mélange PSA17/PS4VP.

Mélange	Kwei	Brostow
PSA17/PS4VP20	$q = -1.92$ $k = 1.00$	$a_0 = -5.078$ $a_1 = -0.83$ $a_2 = 22.08$

III.1.3. Etude de la stabilité thermique par ATG

Une étude de la stabilité thermique de ces mélanges a été menée par ATG. Les figures (III-9, III-10) représentant la perte en masse et la dérivée première (dTG) en fonction de la température du copolymère PSAI17, PS4VP20 et des mélanges PSAI17/PS4VP20 de différents rapports, montrent que le processus de dégradation du copolymère PS4VP20 se fait en deux étapes [1]. La faible perte de masse enregistrée entre 160 - 250 °C est attribuée aux molécules d'eau adsorbées par l'atome d'azote. Après, une légère perte de masse (3%) est enregistrée entre 250 et 350°C avant qu'une chute brutale de cette dernière ne soit observée à partir de 350 °C. La température de dégradation, déterminée à partir du maximum du pic de la

courbe dTG/dT en fonction de la température, située à 403 °C, correspond à la dégradation principale du copolymère. Notons que le copolymère se dégrade totalement à une température de 449°C.

Le processus de dégradation du copolymère PSAl17 se fait également en deux étapes [6]. La première entre 150-220 °C correspondant à une perte en masse d'environ 10 % dans ce domaine est attribuée d'une part à une adsorption d'eau (humidité) par les groupements hydrophiles de l'acide itaconique et d'autre part à une éventuelle formation d'anhydrides. Lors de la deuxième étape, le copolymère reste stable dans le domaine 220-350 °C, puis subit une perte masse d'environ 10 % dans le domaine 350-380 °C avant qu'une chute brutale de celle-ci ne se produise. La température de dégradation correspondant au maximum du tracé dTG/dT est de 409 °C.

Pour les mélanges PSAl17/PS4VP20, on remarque que les $T_{d\ max}$ des différents mélanges sont supérieurs aux $T_{d\ max}$ des deux constituants purs, ceci traduit l'existence d'interactions spécifiques entre les groupements acide du PSAl17 et la pyridine du PS4VP20. Dans la figure (III-10) représentant la variation de la température de dégradation maximale ($T_{d\ max}$) en fonction de la composition en poids du PSAl17, on observe une déviation positive de $T_{d\ max}$, cette dernière explique que ces mélanges sont plus stables thermiquement par rapport aux deux constituants purs.

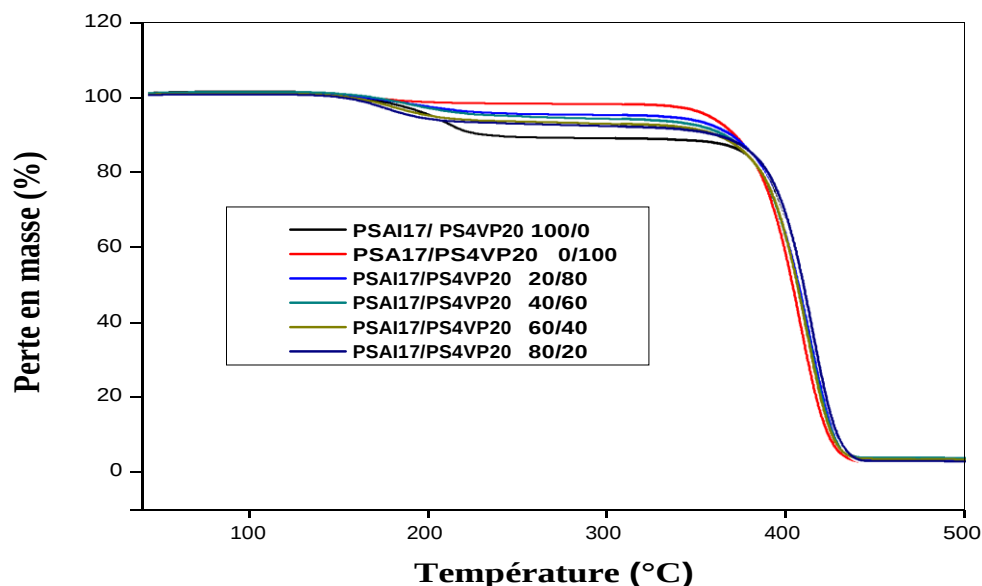


Figure III-9 : Variation de la perte en masse en fonction de la température du mélange de PSAl17/PS4VP20 de différents rapports.

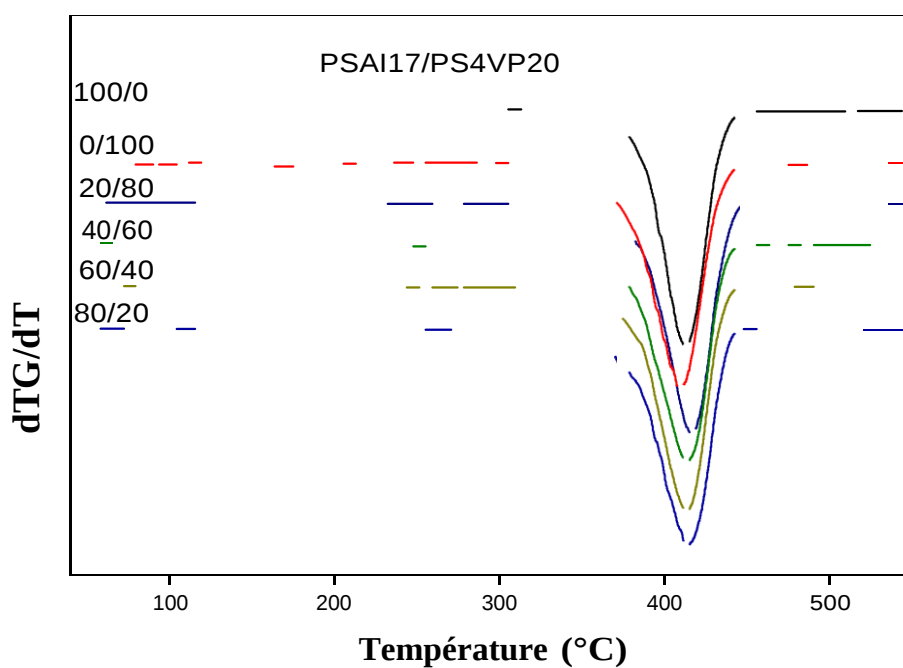


Figure III-10 : Variation de la dérivée première de la perte en masse en fonction de la température du mélange PSAl17/PS4VP20 de différents rapports.

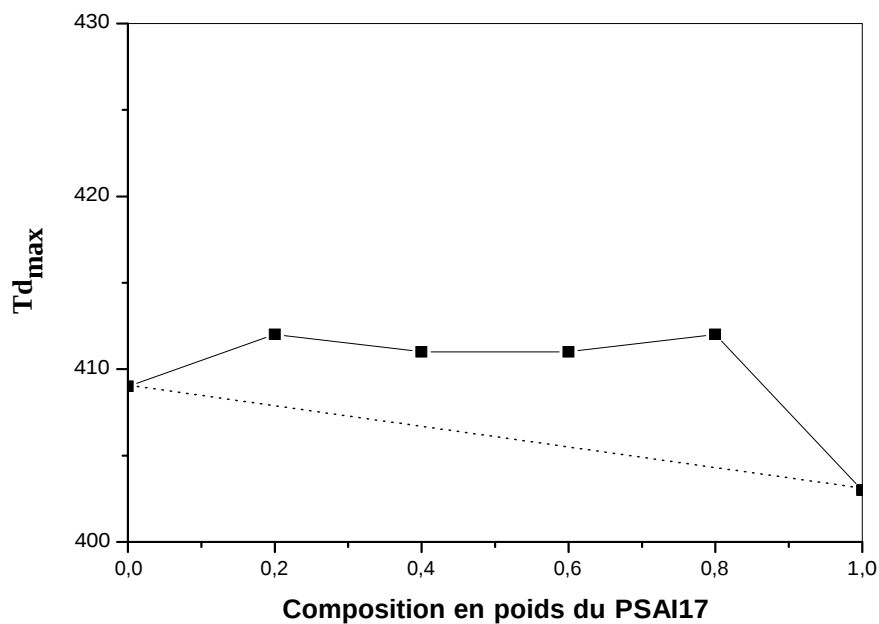


Figure III-11: Variation de la température de dégradation maximale (Td_{max}) en fonction de la composition en poids du PSAl17.

Le tableau (III-4) regroupe les paramètres thermogravimétriques des mélanges PSAI17/PS4VP20 de différents rapports.

Tableau III-4 : Paramètres thermogravimétriques des mélanges PSAI17/PS4VP20 de différents rapports.

Composites	T10 % (°C)	T20 % (°C)	T50 % (°C)	T80 % (°C)	Td max (°C)	Td total (°C)	Résidu à Td total (%)
PSAI17/PS4VP20 100/0	237	386	405	418	409	450	3.35
PSAI17/PS4VP20 0/100	370	383	400	415	403	449	2.33
PSAI17/PS4VP20 20/80	370	385	406	418	412	450	3.00
PSAI17/PS4VP20 40/60	365	383	405	418	411	449	4.08
PSAI17/PS4VP20 60/40	363	383	405	417	411	449	3.40
PSAI17/PS4VP20 80/20	367	389	408	420	412	449	2.33

III.2. Mélanges binaires PSAI17/OBT 3% et PS4VP20 /OBT 3%

Dans cette partie nous avons étudié par différentes techniques (FTIR, DRX, DSC et ATG) les mélanges binaires PSAI17/OBT et PS4VP20/OBT.

III.2.1. Etude par FTIR

Les figures (III-11, III-12) regroupent les spectres FTIR de la bentonite organiquement modifié OBT, du PSAI17, du PSAI17/OBT 3%, du PS4VP20 et du PS4VP20/OBT 3%.

Nous remarquons l'apparition des bandes caractéristiques de l'argile organophile sur les spectres des mélanges binaires :

- à 529 et à 462 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des liaisons (Al – O) et (Si - O) avec une faible intensité.
- à 1037 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation des liaisons (Si - O).

Ces bandes confirment l'existence de la bentonite organiquement modifiée dans les matrices des deux copolymères PSAI17 et PS4VP20 [8 ,9].

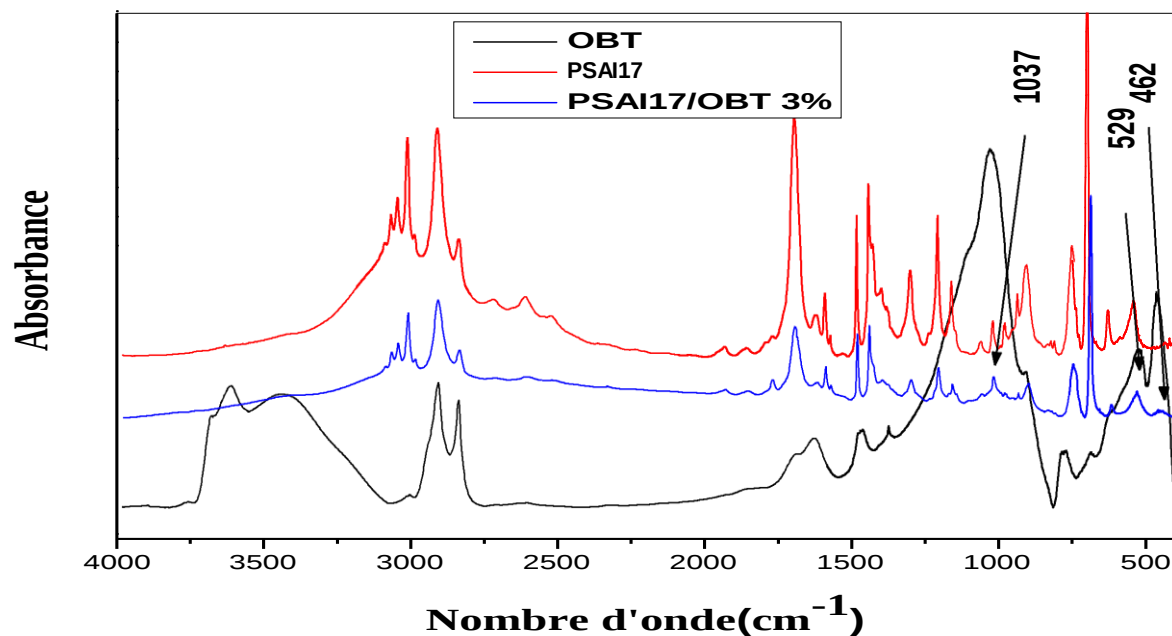


Figure III-12: Spectres FTIR de l'OBT, du PSAI17 et du PSAI17 /OBT 3%.

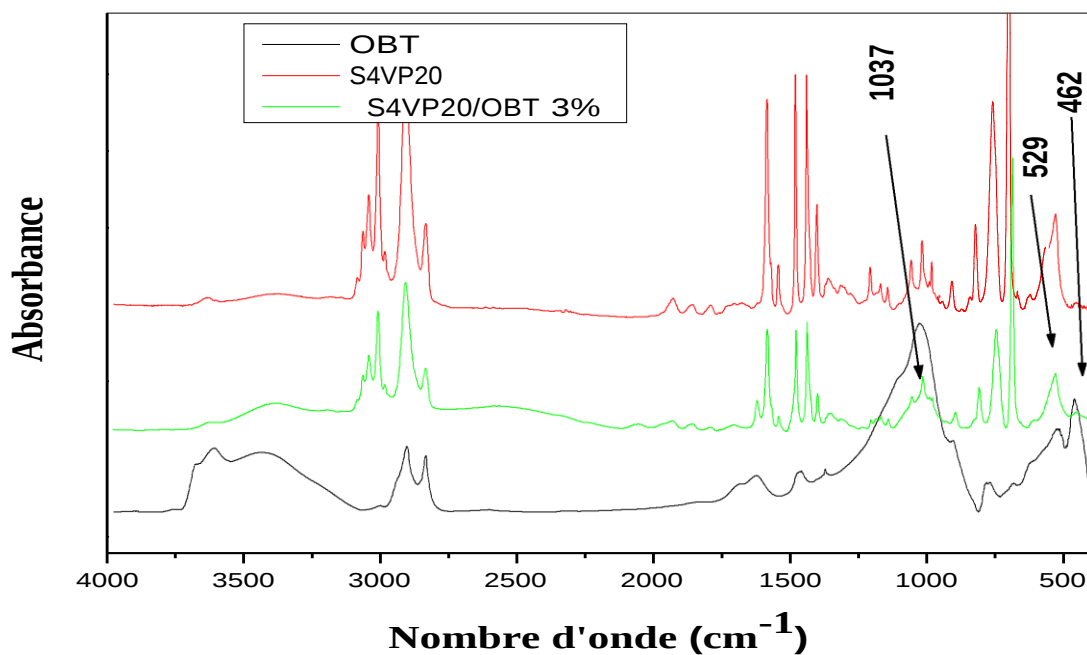


Figure III-13: Spectres FTIR de l'OBT, du PS4VP20 et du PS4VP20/OBT 3%.

III.2.2. Etude Par diffraction RX

La figure (III-13) montre l'intercalation de l'argile modifiée au sein des matrices copolymères à partir de l'augmentation des distances interfoliaires de 2.12 nm pour la bentonite modifiée à 3.26 nm et 3.07 nm pour les mélanges PS4VP20/OBT et PS4VP20/OBT respectivement [3,10].

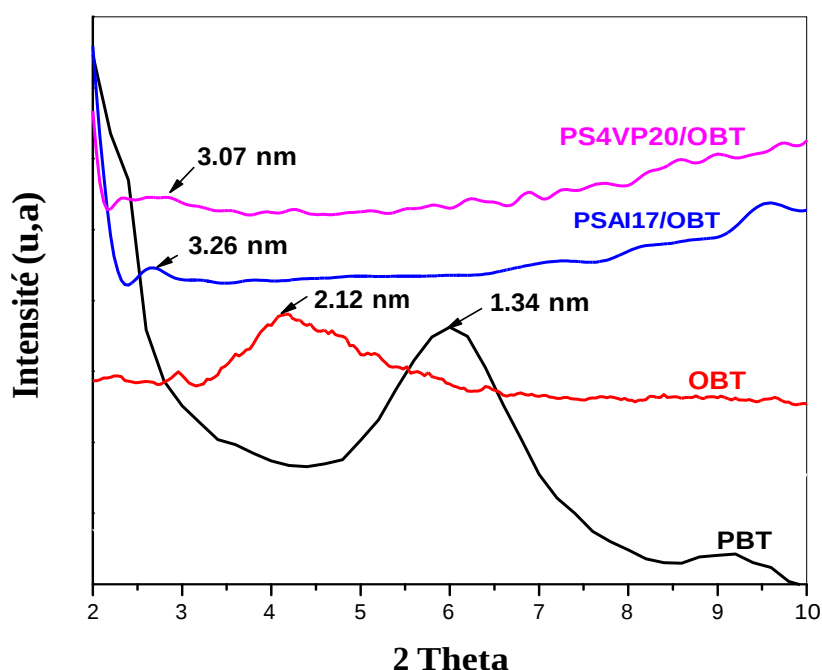


Figure III-14 : Diffractogrammes RX du PBT, de l'OBT, du PS4VP20/OBT et PS4VP20/OBT.

III.2.3. Etude par DSC

Les valeurs des températures de transition vitreuses T_g des copolymères PS4VP20, PS4VP20 et des mélanges binaires PS4VP20/OBT3%, PS4VP20/OBT 3% déterminées par cette technique, sont regroupées dans le tableau (III-5) et les thermogrammes de ces derniers sont illustrés dans la figure (III-13).

Tableau III-5 : Les Tg des PSAI17, PS4VP20, PSAI17/OBT 3% et PS4VP20/OBT 3%.

Matériaux	Tg (°C)
PSAI17	90
PSAI17/OBT 3%	80
PS4VP20	104
PS4VP20/OBT 3%	110

On remarque une diminution de la température de transition vitreuse du matériau PSAI17/OBT 3% par rapport à celle du copolymère pur. R.Qi et al [11], ont observé des diminutions dans les températures de transition vitreuses des nanomatériaux à matrice PS, avec l'augmentation du taux d'argile. Ils ont attribué cette réduction à l'effet de plastification de la matrice PS par l'argile organiquement modifiée.

Par contre la température de transition vitreuse du matériau PS4VP20/OBT3% augmente par rapport au copolymère pur. Cette augmentation peut être expliquée par un effet barrière des feuillets d'argile [12].

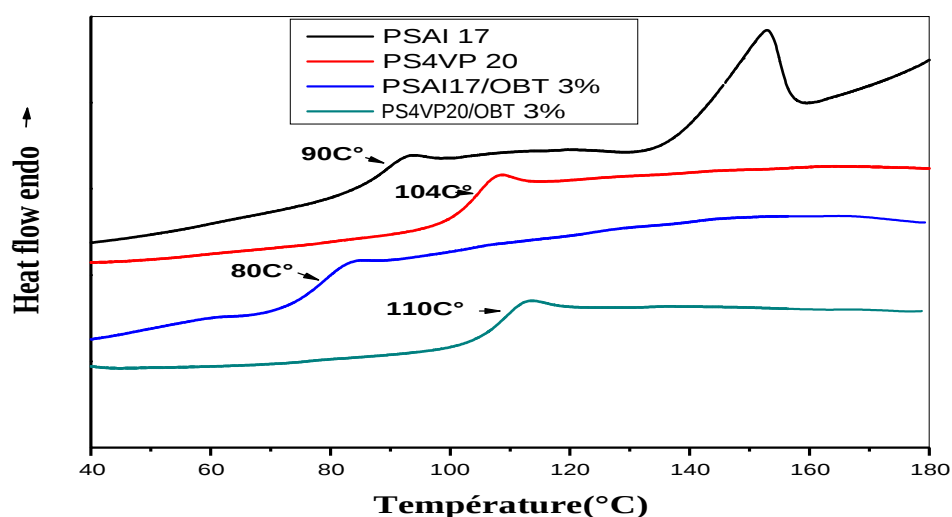


Figure III-15 : Thermogrammes DSC du PSAI17, du PS4VP20, du PSAI17/OBT3% et du PS4VP20/OBT3%.

III.2.4. Etude par ATG

Les figures (III-15 et III-16) montrent les thermogrammes ATG et la dérivée première de la perte de masse des deux copolymères et de leurs mélanges binaires chargés. On constate dans ces deux figures :

- Une diminution de la température de début de dégradation des mélanges PSAl17/OBT 3 % et PS4VP20/OBT 3 % par rapport aux copolymères non chargés PSAl17 et PS4VP20.
- Une augmentation de la température de dégradation totale des mélanges binaires chargés par rapport aux copolymères purs.
- Une augmentation du résidu des copolymères chargés par rapport aux matrices pures. Ces augmentations confirment la présence de la bentonite modifiée dans la matrice copolymère.

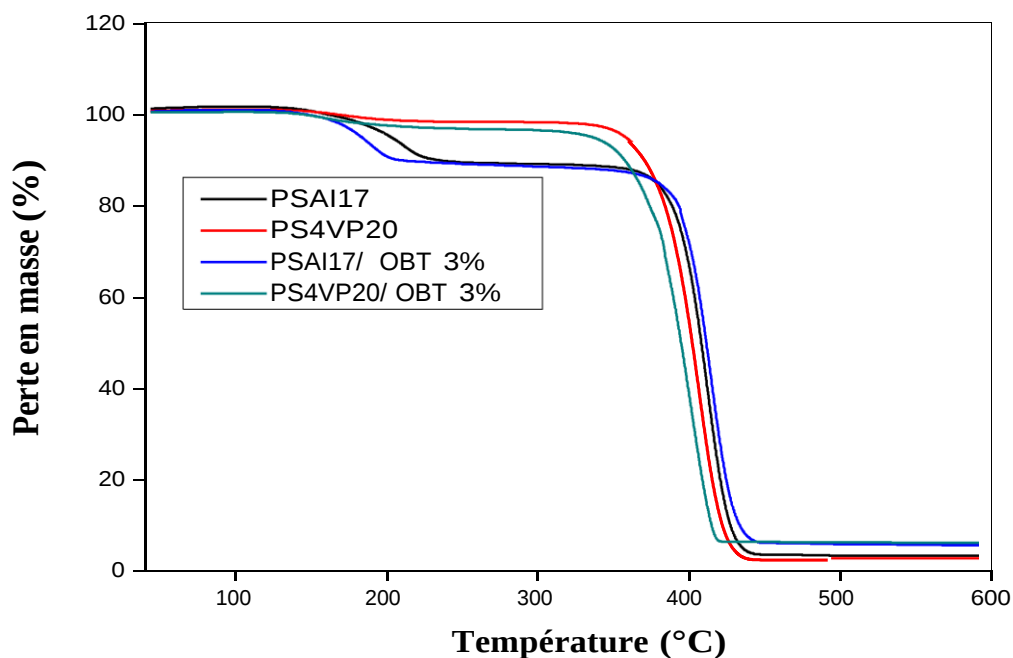


Figure III-16 : Variation de la perte en masse en fonction de la température du PSAl17, PS4VP20 et leurs mélanges chargés.

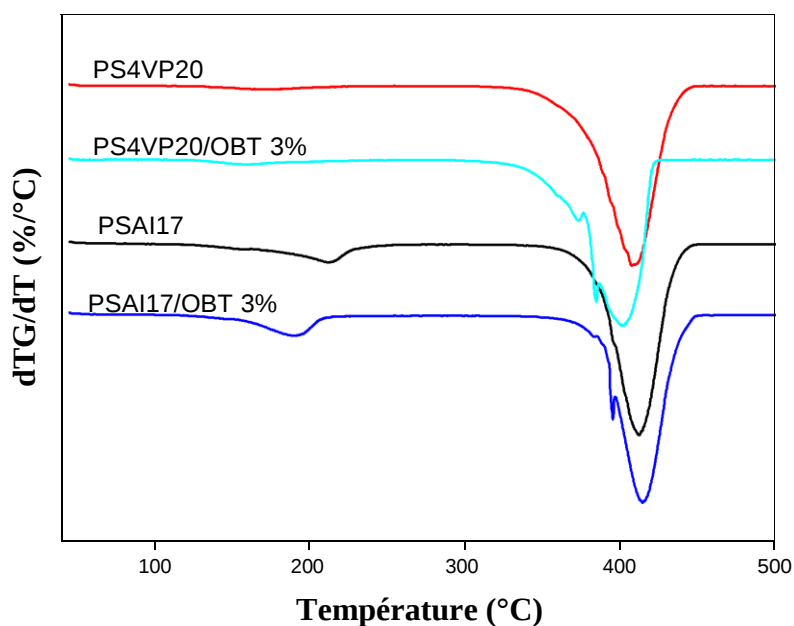


Figure III-17: Variation de la dérivée première de la perte en masse en fonction de la température du PSAl17, PS4VP20 et de leurs mélanges chargés.

Le tableau (III-6) regroupe les paramètres thermogravimétriques du PSAl17, PS4VP20 et de leurs mélanges chargés.

Tableau III-6 : Paramètres thermogravimétriques du PSAl17, PS4VP20 et de leurs mélanges chargés.

Matériaux	T 10 % (°C)	T 20 % (°C)	T 50 % (°C)	T 80 % (°C)	Td max (°C)	Td total (°C)	Résidu à Td total %
PSAl17	237	386	405	418	409	450	3.35
PS4VP20	370	383	400	415	408	449	2.33
PSAl17/OBT 3%	235	389	409	420	411	484	5.49
PS4VP20/OBT 3%	356	371	391	406	400	493	5.53

III.3. Mélange ternaires PSAl17/ PS4VP20/OBT 3% de différents rapports

Les mélanges ternaires PSAl17/PS4VP20/OBT ont été caractérisés qualitativement et quantitativement par FTIR, XRD, DSC et ATG.

III.3.1. Etude par FTIR

La figure (III-17) présente les spectres FTIR de l'OBT, du PS4VP20 et des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT 3% de différents rapports (30/70/3%), (50/50/3%), (70/30/3%).

On observe l'existence des bandes caractéristiques de la bentonite organophile sur les spectres des mélanges ternaires. Ce qui confirme l'existence de la bentonite organiquement modifiée dans les blends chargés. Les bandes caractéristiques des groupements carbonyles et pyridine dans les mélanges ternaires sont décalées vers des nombres d'ondes élevées par rapport à celles des blends non chargés.

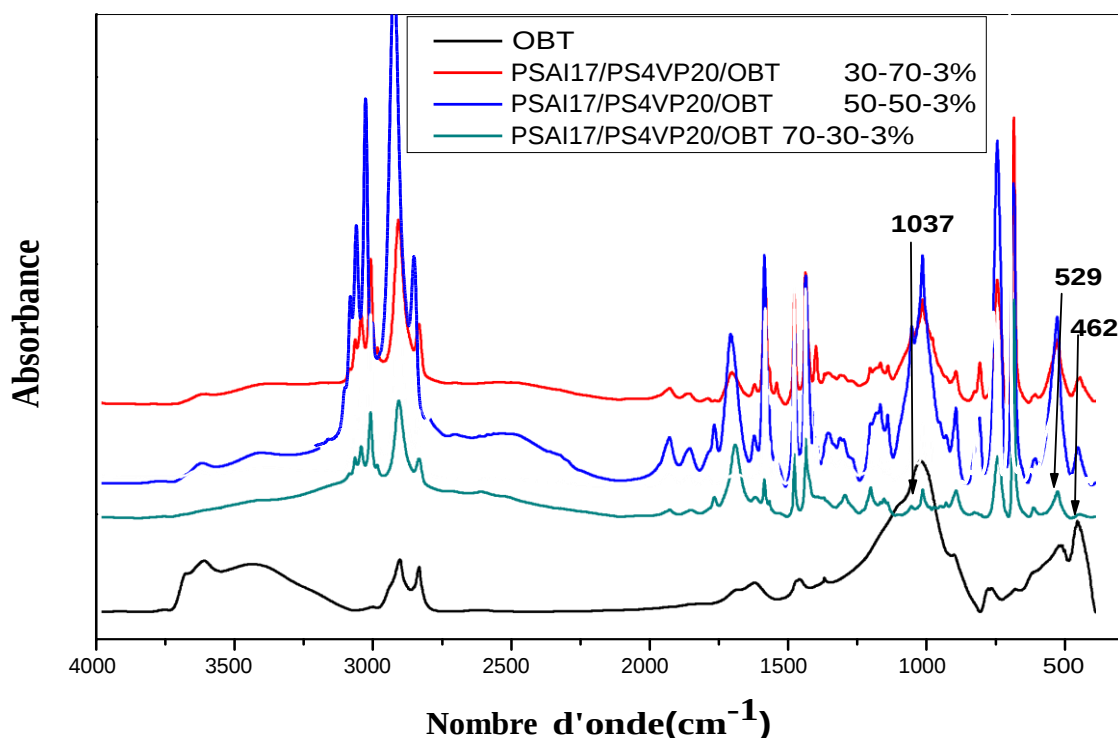


Figure III-18: Spectres FTIR de l'OBT et des PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.

III.3 .1.1. Etude qualitative

Nous avons étudié les interactions spécifiques de type liaisons hydrogène et ioniques qui se développent entre les groupements acide carboxylique- acide carboxylique et acide carboxylique -pyridine, au sein des mélanges ternaires PSAI17/PS4VP20/OBT 3% de différents rapports et l'effet de la bentonite organophile sur la miscibilité de ces mélanges binaires.

La figure (III-18) présente les spectres FTIR du PSAI17, du PS4VP20 et des mélanges PSAI17/PS4VP20/OBT3% de différents rapports dans le domaine des carbonyles ($1780-1650\text{ cm}^{-1}$) et de la pyridine ($1650 - 1550\text{ cm}^{-1}$).

A) Domaine de la pyridine $1650-1570\text{ cm}^{-1}$

Les résultats obtenus montrent que :

- L'intensité de la bande propre au groupement pyridine libre à 1597 cm^{-1} qui se recouvre avec celle du styrène dans ce domaine ($1650-1570\text{ cm}^{-1}$) à 1601 cm^{-1} diminue en présence de la bentonite organophile.
- L'intensité des bandes situées à 1607 cm^{-1} et 1638 cm^{-1} qui caractérisent les interactions acides carboxylique – pyridine sous forme de liens hydrogènes et ion pyridinium respectivement sont faibles par rapport à celles des mélanges non chargés.

B) domaine des carbonyles $1780-1650\text{ cm}^{-1}$

- Un décalage vers des nombres d'ondes plus élevées des bandes caractéristiques des groupements propres aux carbonyles dimérique et monomérique à 1707 et 1741 cm^{-1} est observé dans ces mélanges.

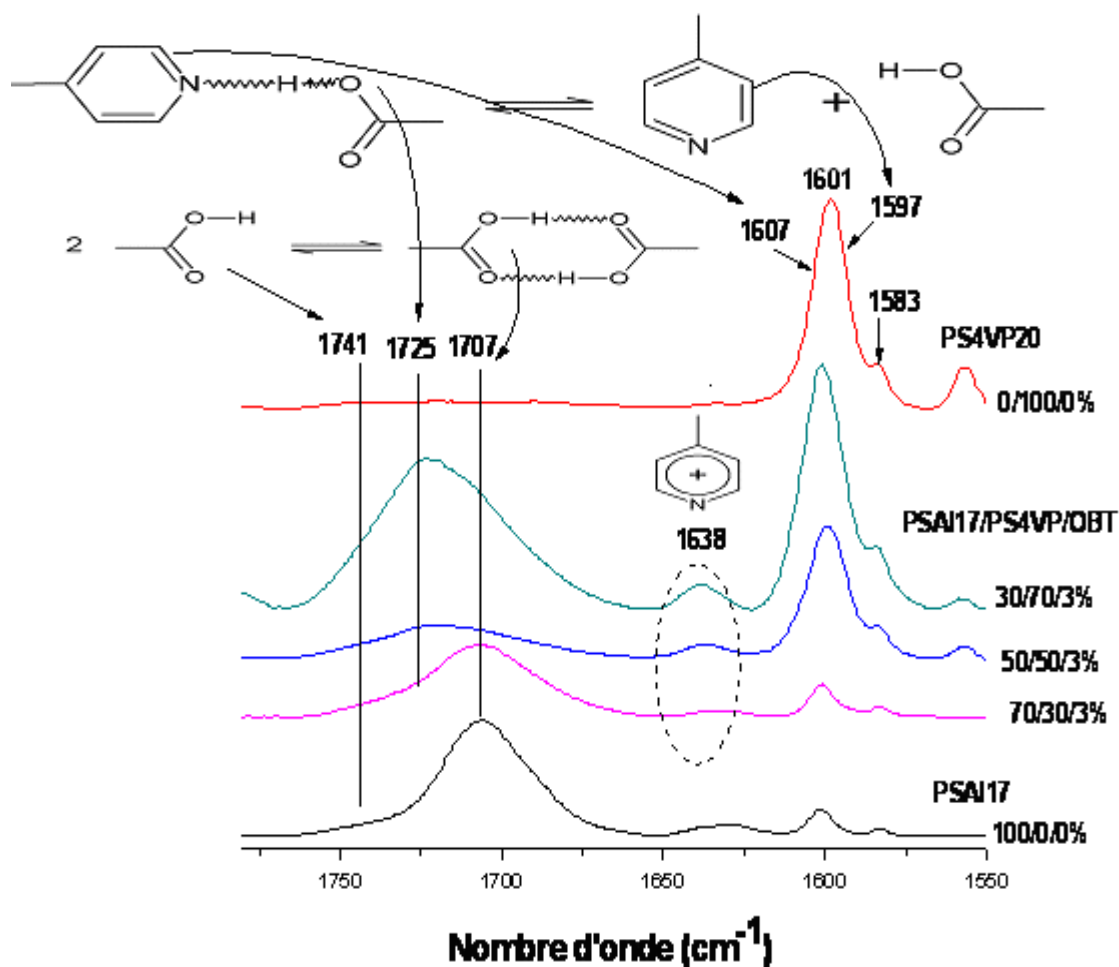


Figure III-19 : Les spectres FTIR des mélanges PSAI17/PS4VP20/OBT de différents rapports dans le domaine 1780- 1550 cm^{-1} .

III.3.1.2. Etude quantitative

Nous avons étudié quantitativement les interactions spécifiques de type lien hydrogène et ionique dans le système PSAI17/PS4VP20/OBT3% de la même manière pour le système PSAI17/PS4VP20.

A) Domaine des carbonyles 1780-1650 cm^{-1}

Les fractions des carboxyliques libres $f_{\text{lib}}^{c=O}$, dimériques $f_{\text{dim}}^{c=O}$, libérés $f_{\text{libéré}}^{c=O}$ calculée à partir de la déconvolutions des spectres FTIR de chaque mélange, utilisant la fonction mathématique Gaussienne, qui a permis d'avoir un meilleur facteur de corrélation.

La déconvolution que nous avons effectué dans la région $1780 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ est une autodéconvolution utilisant la fonction mathématique Gaussienne.

Les résultats de ces déconvolutions sont regroupés dans le tableau (III-7).

Tableau III-7 : Déconvolution du système (PSAI17/PS4VP20/OBT 3%) dans la région $1780-1650 \text{ cm}^{-1}$ utilisant la fonction mathématique Gaussienne.

Fraction en poids PSAI17/PS4VP20 /OBT 3%	C=O monomérique			C= O dimérique			C=O libéré		
	Nb (cm^{-1})	W1/2 (cm^{-1})	F (%)	Nb (cm^{-1})	W1/2 (cm^{-1})	F (%)	Nb (cm^{-1})	W1/2 (cm^{-1})	F (%)
100/0/0%	1743	18	0.08	1705	32.45	0.92	-	-	-
30/70/3%	1747	18	0.06	1707	45	0.67	1725	28	0.26
50/50/3%	1747	16	0.03	1708	44	0.61	1727	29	0.36
70/30/3%	1745	14	0.02	1707	40	0.90	1730	18	0.08

Nb : correspond au nombre d'onde (cm^{-1}).

W_{1/2} : est la largeur à la mi-hauteur des différentes bandes (cm^{-1}).

F : est la fraction de toutes les espèces présentes dans le mélange.

B) Domaine de la pyridine $1650-1570\text{cm}^{-1}$

Nous avons calculé les fractions de la pyridine libre, associée et ion pyridinium dans le domaine ($1650-1570 \text{ cm}^{-1}$).

La fonction mathématique Lorentzienne a été choisie lors de la déconvolutions des spectres car elle a donné le meilleur coefficient de corrélation.

La déconvolution de ce système dans la région $1650-1570 \text{ cm}^{-1}$ a été réalisée en utilisant la fonction mathématique Lorentzienne et en fixant les N d'ondes des bandes de styrène.

Les résultats de ces déconvolutions sont regroupés dans le tableau (III-8).

Tableau III-8 : Déconvolution du système (PSAI17/PS4VP20/OBT 3%) dans la région 1650-1570 cm^{-1} . utilisant la fonction mathématique Lorentzienne, en fixant les N d'ondes des bandes de styrène.

		Fraction en poids PSAI17 dans PSAI17/PS4VP20/OBT 3%							
		0/100		30/70		50/50		70/30	
Styrène	Nb (cm^{-1})	1601	1583	1601	1583	1601	1583	1601	1583
	W1/2 (cm^{-1})	10	06	10	07	10	07	10	07
Pyridine libre	Nb (cm^{-1})	1596.		1597		1596		1598	
	W1/2 (cm^{-1})	10		11		11		09	
	F %	0.86		0.68		0.42		0.33	
Pyridine associée	Nb (cm^{-1})	1604		1607		1606		1605	
	W1/2 (cm^{-1})	07		08		09		08	
	F %	0.14		0.07		0.28		0.30	
Ion pyridinium	Nb (cm^{-1})	-		1639		1638		1637	
	W1/2 (cm^{-1})	-		20		20		20	
	F %	-		0.25		0.30		0.37	

Nb : correspond au nombre d'onde (cm^{-1}).

W_{1/2} : est la largeur à la mi-hauteur des différentes bandes (cm^{-1}).

F : est la fraction de toutes les espèces présentes dans le mélange.

L'analyse des résultats de déconvolutions du système PSAI17/PS4VP20/OBT 3 % montre d'une façon générale que les fractions des ions pyridinium et carbonyles libérés sont faibles par rapport à celles des mélanges non chargés PSAI17 /PS4VP20.

Cette diminution de la fraction des ions pyridinium et des carbonyles libérés confirme une diminution des interactions spécifiques entre les deux constituants du mélange tout en préservant leur miscibilité en présence de la bentonite organophile.

III.3.2. Etude par diffraction RX

La figure (III-19) illustre les diffractogrammes de l'OBT, du PBT et des mélanges ternaires PSAl17/PS4VP20/OBT.

Aucun pic n'est observé dans les diffractogrammes des mélanges chargés présentés dans la figure (III-19). L'absence des pics caractérisant l'argile modifiée (OBT) peut a priori être due à l'exfoliation de cette dernière dans la matrice du mélange PSAl17/PS4VP20.

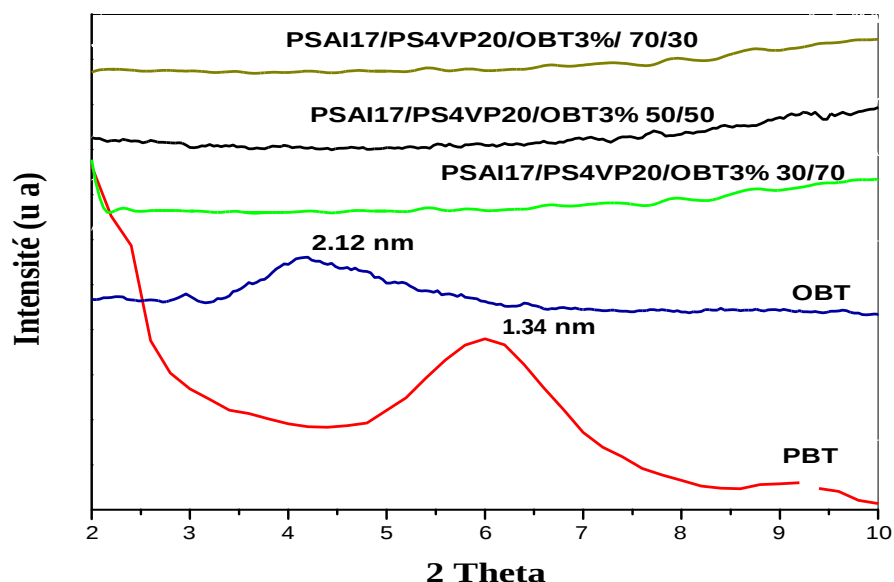


Figure III-20 : Diffractogrammes RX du PBT, OBT et des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT3% de différents rapports.

Une étude complémentaire par la microscopie électronique à transmission (TEM) s'impose quant à la mise en évidence de l'exfoliation de l'OBT au sein de cette matrice des mélanges ternaires PSAl17/PS4VP20/OBT.

III.3.3. Etude par DSC

La figure (III-20) illustre les thermogrammes DSC des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT 3%. Une seule température de transition vitreuse T_g , intermédiaire entre celles des deux constituants charges du mélange est observée avec chaque mélange qui traduit la miscibilité de ce système en toute proportion.

Le tableau (III-9) regroupe les T_g du PSAl17/OBT 3%, du PS4VP20/OBT 3% et des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT3% de différents rapports.

Tableau III-9 : Les T_g du PSAl17/OBT 3%, du PS4VP20/OBT 3% et des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT3% de différents rapports.

Matériaux	PSAl17/ OBT 3%	PS4VP20/ OBT 3%	PSAl17/PS4VP/ OBT 30/70/3%	PSAl17/PS4VP/ OBT 50/50/3%	PSAl17/PS4VP/ OBT 70/30/3%
T_g (°C)	80	110	105	94	92

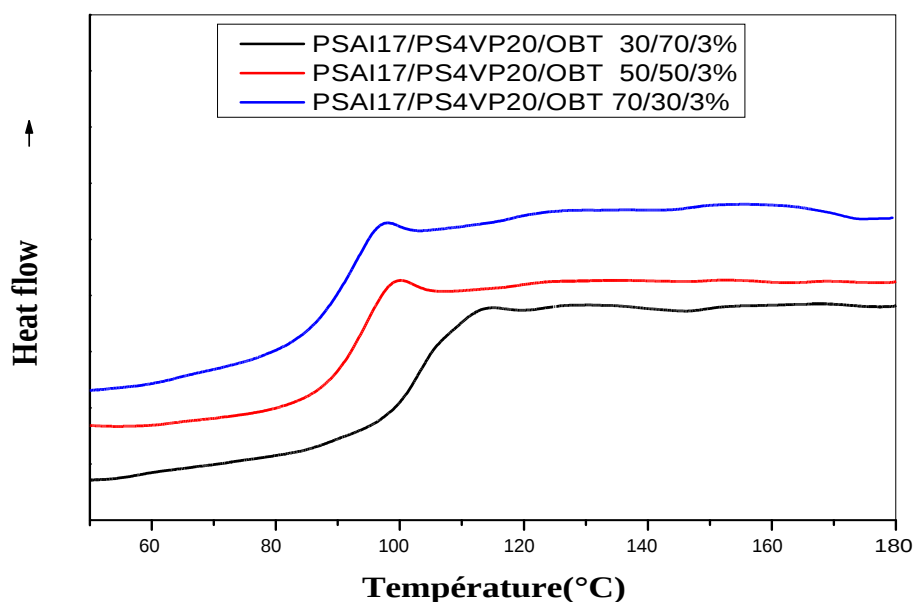


Figure III-21 : Thermogrammes DSC des mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.

III.3.4. Etude par ATG

Dans cette dernière partie nous avons étudié la stabilité thermique du système PSAl17/PS4VP20/OBT 3% de différents rapports par ATG.

Les figures (III-23, III-24) représentent les spectres TG et d (TG) de se système.

Les tracés des thermogrammes TG des systèmes PSAl17/PS4VP20/OBT 3% montrent une meilleure stabilité thermique de ces derniers par rapport aux mélanges binaires, ceci s'explique par la déviation positive du tracé des $T_{d_{max}}$, des mélanges ternaires chargés, en fonction de la composition en poids du PSAl17/OBT par rapport à la moyenne arithmétique figure (III-22). Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile et par un effet de barrière [13].

D'une façon générale, le mécanisme de dégradation suit trois étapes principales. Les deux premières étapes correspondent respectivement au phénomène d'adsorption d'eau par la bentonite et à la dégradation partielle de d'hexadexyl trimethyl ammonium. La troisième étape traduit la décomposition totale des systèmes. Les paramètres thermogravimétriques relatifs sont regroupés dans le tableau (III-10).

L'examen des valeurs des résidus obtenus après la dégradation totale des systèmes ternaires, montre que la bentonite a permis d'augmenter le taux des résidus particulièrement pour le mélange présentant un excès en copolymère basique PS4VP20.

Tableau III-10 : Paramètres thermogravimétriques des copolymères PSAI17, PS4VP et les mélanges PSAI17/PS4VP20/OBT 3 %.

Matériaux	T 10 % (°C)	T 20 % (°C)	T50 % (°C)	T80 % (°C)	Td max (°C)	Td total (°C)	Résidu X à Td total
PSAI17/OBT3%	235	389	409	420	411	484	5.49
PS4VP20/OBT3%	356	371	391	406	400	493	5.53
PSAI17/PS4VP20/OBT 30/70/3%	327	365	396	415	405	498	6.17
PSAI17/PS4VP20/OBT 50/50/3%	361	375	401	419	415	510	7.24
PSAI17/PS4VP20/OBT 70/30/3%	223	374	405	422	412	501	4.41

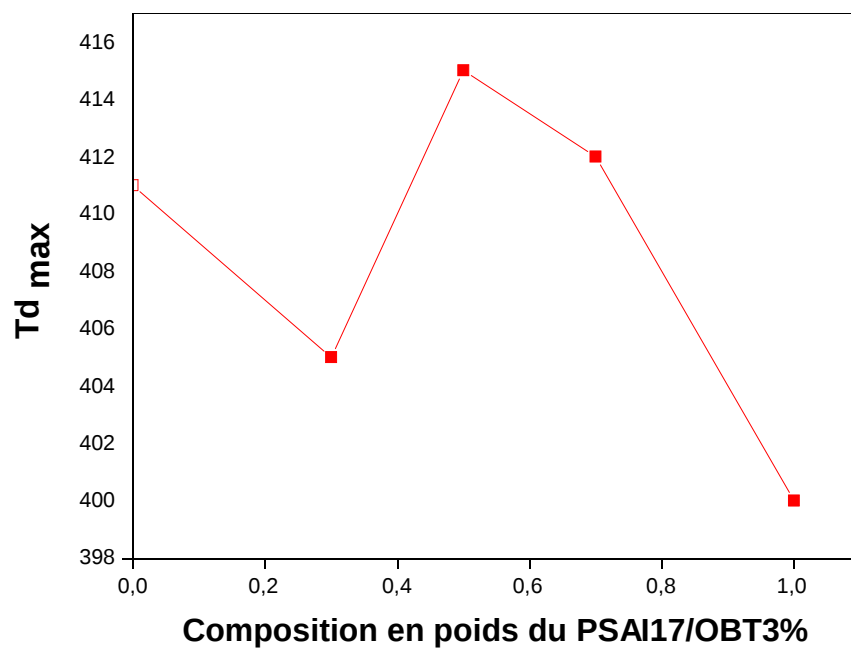


Figure III- 22 : $T_{d_{max}}$ du mélanges PSAl17/PS4VP20/OBT3% de différents rapport en fonction de la composition de copolymères PSAl17/OBT3%.

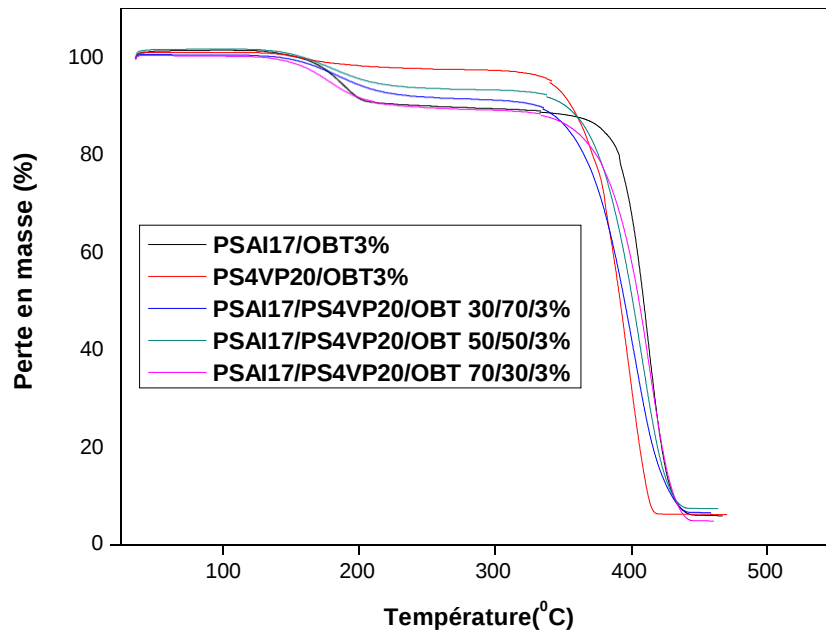


Figure III-23 : Variation de la perte en masse en fonction de la température de PSAl17/PS4VP20/OBT de différents rapports.

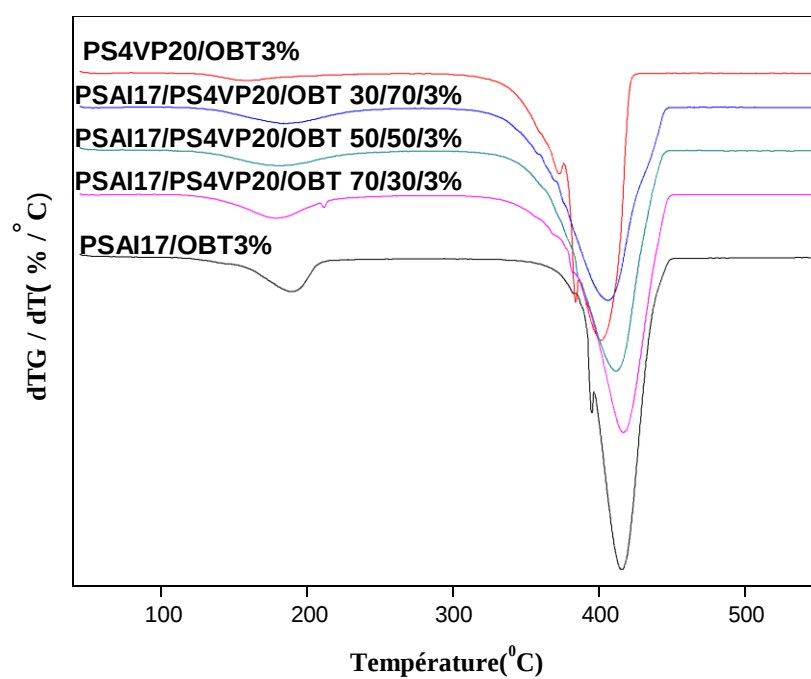


Figure III-24 : Variation de la dérivée première de la perte en masse en fonction de la température des mélanges PSAl17/PS4V20/OBT de différents rapports.

Références bibliographiques

1. K. Elmiloudi, S. Djadoun, J. Polym. Sci, Part B, Polym. Phys, 47 (2009) 923- 931.
2. A. Habi, S. Djadoun, Thermochemica. Acta, 469 (2008) 1-7.
3. J. W. Kim, L. W. Jang, H. J. Choi, M. S. Jhon, J. Appl. Polym. Sci, 89 (2003) 821-827.
4. I. M. Kalogeras, W. Brostow, J. Polym. Sci, Part B, Polym. Phys, 47 (2009) 80- 95.
5. K. H. Wu, Y. R. Wang, W. H. Hwu, Polym. Degr. Stab, 79 (2003) 195-200.
6. R. Bouyahia, F. Metref, S. Djadoun, Macromol. Symp, 263 (2008) 86–95.
7. H. W. Wang, K. C. Chang, H. C. Chu, Polym. Int, 54 (2005) 114-119.
8. K. S. Sivudu, S. Thomas, D. Shailaja, Appl. Clay. Sci, 37 (2007) 185-192.
9. Z. Gu, G Song, W. Liu, B. Wang, J. Li, Appl. Clay. Sci, 45 (2009) 50–53.
10. R. Qi, X. Jin, J. Nie, W. Yu, C. Zhou, J. Appl. Polym. Sci, 97 (2005) 201–207.
11. L. Madaleno, J. S. Thomsen, J. C. Pinto, Compos. Sci. Technol, xxx (2010) xxx-xxx.
12. J. H. Chang, Y. U. An, S. J. Kim, S. Im, Polymer, 44 (2003) 5655-5661.
13. R. Bouyahia, S. Djadoun, J. Therm. Anal. Calorim, DOI 10.1007/s10973-011-1618-2.

CONCLUSIONS

Nous avons dans le cadre de ce mémoire, dans une première étape, recaractérisé par différentes techniques les copolymères PSAl17 et PS4VP20 préparés au sein de notre laboratoire et étudié la miscibilité de leurs PSAl17/PS4VP20 blends qualitativement et quantitativement par DSC, FTIR et ATG.

L'observation d'une seule température de transition vitreuse T_g avec chaque mélange, intermédiaire entre celles des deux constituants purs du mélange, traduit qualitativement la miscibilité de ce système en toute proportion.

L'analyse des comportements T_g -composition, utilisant les approches théoriques de Kwei et celle de Brostow tout récemment développée, montre que la meilleure corrélation est obtenue à l'aide de cette dernière approche.

Les interactions spécifiques de type liaisons Hydrogène et ioniques entre les groupements acides carboxyliques et pyridine au sein de ces mélanges PSAl17/PS4VP20 sont à l'origine de leur miscibilité. Ces interactions ont été confirmées et quantifiées par FTIR qualitativement et quantitativement.

Des mélanges binaires PSAl17/OBT, PS4VP20/OBT et ternaires PSAl17/PS4VP20/OBT ont été ensuite préparés et caractérisés qualitativement et quantitativement par FTIR, DRX, DSC et ATG.

L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence une augmentation de la température de dégradation totale des mélanges binaires chargés par rapport aux copolymères purs.

L'effet de l'OBT sur la miscibilité de ce système, la structure des matériaux composites ternaires résultants et leur comportement thermique ont été examinés.

Cette étude confirme une diminution des interactions spécifiques entre les deux constituants du mélange tout en préservant leur miscibilité en présence de la bentonite de Maghnia organiquement modifiée.