N° d'ordre : 10/2014-11/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 (USTHB) D'ALGER

FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Mémoire Présenté pour l'obtention Du Diplôme de Magister

En CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par : Mr Chabane RABAH

THEME

ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYSTYRENE ET/OU DE POLY ETHYLENE TEREPHTALATE

Soutenu publiquement le : 27 février 2014,

devant le jury composé de :

Mr A. BENABOURA	**Professeur à l'USTHB**	**Président**
Mme N.BOUSLAH	**Maître de conférence A à l'USTHB**	**Directrice de Mémoire**
Mme G. TABAK	**Maître de conférence A à l'USTHB**	**Examinatrice**
Mr F. METREF	**Professeur à l'USTHB**	**Examinateur**
Mr M. BOUFATIT	**Professeur à l'USTHB**	**Examinateur**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de **Synthèse Macromoléculaire et Thio-Organique Macromoléculaire** de la Faculté de Chimie de **l'USTHB**. Que Monsieur le **Professeur AHMED Benaboura,** directeur du laboratoire trouve ici l'expression de mon grand respect et ma grande gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance et mes sincères remerciements les plus profonds à **Madame Mokhnachi NAIMA née Bouslah**, **Maître de conférence « A » à L'USTHB** ; directrice du mémoire, pour son épaulement permanant tout au long de ce travail, ses conseils incessants, sa disponibilité, ses encouragements, sa gentillesse, son talent d'orientation et sa patience qui m'ont permis de persévérer et d'achever ce travail.

Monsieur **Metref FARID professeur à l'USTHB**, me fait l'honneur de sa participation au jury pour examiner ce travail. Qu'il en soit sincèrement remercié.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **BOUFATIT Makhlouf professeur à l'USTHB** qui a consacré une partie de son temps pour juger ce mémoire.

Je tiens à remercier aussi **Mme TABAK Ghezala, maître de conférences « A » à l'USTHB**, pour l'attention qu'elle porte pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Tous mes remerciements pour **Mr Arous OMAR, Directeur de recherches, au centre de recherche CRAPC** pour avoir réalisé des analyses FTIR.

Mes remerciements vont également à Mlle **Bait NADIA maître de recherches « B » au centre de recherche CRAPC**, pour avoir réalisé des analyses DSC et ATG.

Je remercie Mme Lerari DJAHIDA, maître de recherches « B » au centre de recherche CRAPC pour les analyses ATG.

Mme Cherifi NABILA, maître de recherches « B » au centre de recherche CRAPC et Mme Rahmoune NABILA maître de conférences « A », à l'USTHB. Pour avoir réalisé des analyses ATG et DRX.

Grand merci à tous mes collègues du laboratoire Synthèse Macromoléculaire et Thio - Organique Macromoléculaire en particulier **Lynda et Farid**.

Dédicace

- A mes très chers parents, je vous dédie ce travail, et cela ne pourra jamais être à la hauteur de ce que vous m'avez donné, comme éducation et amour durant ma vie. Que Dieu vous garde.
- A ma femme

- A ma fille mon trésor CERINE

- A mes chèrs frères et ma sœur pour leur soutien.

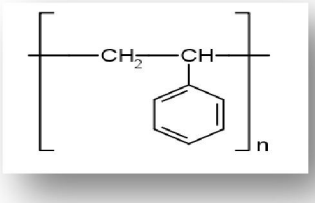
- A ma belle famille

- A tout mes enseignants depuis le primaire

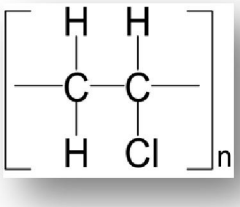
- A tous ceux qui se sacrifient pour la recherche.

-Nota

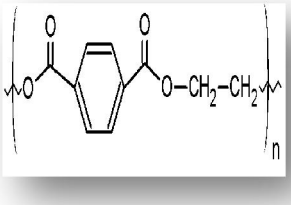
- **Polymères**



Polystyrène

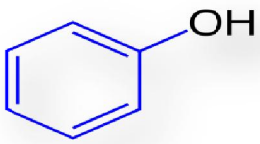


poly chlorure de vinyle PVC

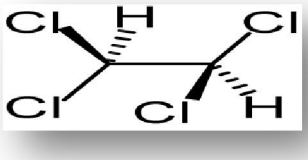


Poly éthylène téréphtalate

- **Solvants**



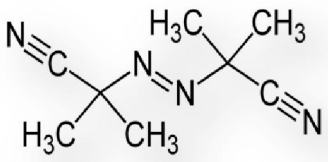
Phénol



Tétrachloréthane

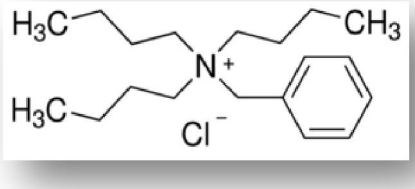
Tétra hydro furane

Initiateur



Asobis isobutyronitrile

sel



chlorure de Benzyle tributyle ammonium

Sommaire

Introduction……01
Références Bibliographiques……...03
Partie théorique……....04
I-MELANGES POLYMERES ……04
I-1- Généralités…… .04
I-2- Prévision de la miscibilité à partir du calcul de l'enthalpie libre de mélange Δgm …05
I-3- Compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles…… 06
I-3-1 - Objectifs de la compatibilisation…….. 06
I-3-2- Les différentes méthodes de compatibilisation…… 06
a-Compatibilisation par création de liaisons chimiques…….06
b-Compatibilisation par création de liaisons physiques…….07
I-4-Critères de miscibilité……...07
I-4-1- Transparence des films……07
I-4-2- Unicité de la température de transition vitreuse……...08
I-4-3-Abaissement du point de fusion……08
I-4-4- Module de Young…… 08
I-4-5-Méthodes spectroscopiques……..09
I-4-6-Résonance magnétique nucléaire…….09
II-LES ARGILES……..09
II-1-Généralités……09
II-2- morphologie de l'argile……..10
II-2-1-Le feuillet……..10
II-2-2-La particule primaire……..10
II-2-3- L'agrégat…….10
II-3- Structure cristallographique…….11
II-4-Propriétés physique des argiles…….14
II-4-1 La capacité d'échange cationique (CEC)……..14
II-4-2- La surface spécifique……..16
II-4-3- Le gonflement……..17
II-5- Méthode de synthèse des composites polymère/argile…….17
II-5-1- Polymérisation in-situ……**18**
II-5-2- Mélange à l'état fondu……18
II-5-3- Mélange polymères argile en solution…….19
II-6- Morphologie des composites polymères……..19
II-6-1-Microcomposite conventionnel…….20
II-6-2-Nanocomposite intercalé……20
II-6-3-Nanocomposite exfolié……20

III- PROPRIETES DES COMPOSITES POLYMERE/ARGILE……...20
III-1- Propriétés mécaniques……21
III-2- Propriétés barrières……22
III-3- Amélioration de la stabilité thermique……..22
IV - ETAT DE L'ART DE L'INTRODUCTION DE PARTICULES D'ARGILE DANS DE MELANGES POLYMERES…….23
Références bibliographiques…….25
PARTIE EXPERIMENTALE……29
I-POLYMERES ET REACTIFS……29
II- TRAITEMENT DE L'ARGILE……30
II-1- Purification de l'argile…….30
II-2 -Lavage avec HCl 0.05N……31
II-3-Monoionisation de la MMT…….32
II-4- Organomodification de la montmorillonite MMT-Na……..33
III- ELABORATION DES ECHANTILLONS……34
III-1-Préparation des films pour DSC, ATG et MEB……...34
III-2-Préparation des échantillons pour FTIR……..34
IV-TECHNIQUES DE CARACTERISATION……35
IV-1-Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR…….35
IV-2-Analyse par diffraction des rayons X (DRX) …….35
IV-3-Analyse thermogravimétrique (ATG)……...36
IV-4-Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)……..36
IV-5- Microscopie optique et microscopie électronique à balayage…….36
Référence bibliographique……...38
RESULTATS ET DISCUSSION…..……...39
I- CARACTERISATION DE L'ARGILE……39
I-1-Par spectroscopie FTIR…….39
I-2-Par Diffraction des rayons X (DRX)…….42
I-3-Par Analyse thermogravimétrique ATG…….43
II-ETUDE DES COMPOSITES POLYMERE/ARGILE……45
II-1- Etude par analyse enthalpique différentielle DSC…….....45
II-1-1- Matériaux PVC et PVC/OMMT……...46
II-1-2-Matériaux PS et PS/OMMT……...47

II-1-3-Matériaux PET et PET/OMMT……48
II-1-3-a) Degré de cristallinité du PET seul…….49
II-1-3-b) Effet de l'introduction des particules d'argile sur la cristallisation du PET……50
II-1-3-c) Taux de cristallinité et temps de cristallisation des composites PET/OMMT…..53
II-1-3-d) Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur les phénomènes thermiques……...55
II-2-Etude par Analyse thermograviimétrique ATG…….....57
II-3- Par microscopie électronique à balayage……62
II-4- Par microscopie optique…….64
III -SYSTEMES POLYMERE/POLYMERE/ARGILE……66
III-1 - Par Analyse enthalpique Différentielle DSC……..66
III-1-1 -Etude des mélanges PVC/PS……66
III-1-2 -Etude des Mélanges PET/PS……..68
III-2 - Etude par ATG……..75
III-2-1 - Etude des mélanges PVC/PS……75
III-2-2 - Etude des mélanges PET/PS…….78
III-3-Etude des matériaux ternaires par MEB et MO ……..……79
III-3-1- Par MEB…… 79
III-3-2- Par Microscopie Optique…….81
III-3-3-Etude par DRX……82
Références bibliographiques……...85
Conclusion…….87

liste des figures

Partie théorique

Figure 1 : **Microstructure de la montmorillonite.**

Figure 2 : **Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique**

Figure 3 : **Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.**

Figure 4 : **Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 2/1.**

Figure 5 : **Arrangement des sels organiques dans l'espace interfoliaire des argiles**

Figure 6 : **Représentation de l'élaboration de composite par polymérisation in-situ.**

Figure 7 : **Représentation de l'élaboration de composites à l'état fondu.**

Figure 8 : **Représentation de l'élaboration de composites par mélange en solution.**

Figure 9 : **Différentes structures obtenues dans les composites polymères/argile**

Figure10 : **Evolution du module d'élasticité en fonction de taux de charge minérale pour le Nylon6.**

Figure 11: **Tortuosité du chemin de diffusion.**

Figure 12 : **Photographies du mélange vierge et du nanocomposite 30B, démontrant une différence spectaculaire du niveau de transparence entre ces deux échantillons.**

Figure 13: **Micrographies optiques du mélange vierge et des nanocomposites contenant 5% d'argile.**

Partie expérimentale

Figure 1: **Purification de l'argile avec l'eau distillée.**

Figure 2: Traitement de l'argile avec HCl à 0.05N

Figure3 : Traitement de l'argile avec NaCl 0.5N.

Partie résultat et discussion

Figure 1 : **Spectres FTIR de l'argile brute, de l'argile sodique et de l'argile organiquement modifiée.**

Figure 2 : **Spectres FTIR des trois argiles dans la région des hydroxyles**

Figure 3 : Spectres FTIR de la OMMT et du sel.

Figure 4 : **Spectres de diffraction des rayons X de la MMT-Na et de la OMMT.**

Figure 5 : **Thermogrammes ATG de la MMT-Na et de la OMMT.**

Figure 6 : **Courbes DTGA de la MMT-Na et de la OMMT.**

Figure 7 : Thermogrammes de DSC du PVC et du PVC/OMMT3% enregistrés en montée de température lors du premier et second balayage.

Figure 8 : Thermogrammes de DSC du PS et du PS/OMMT3% enregistrés en montée de température (second balayage).

Figure 9 : Thermogrammes de DSC du PET.

Figure 10: Thermogrammes de DSC du PET et des composites PET/OMMT enregistrés en descente de température (le taux de OMMT dans le composite est signalé).

Figure 11 : Thermogrammes de DSC du PET et des PET/OMMT enregistrés lors du deuxième balayage en montée de température(le pourcentage d'argile est indiqué sur la figure)

Figure 12 : Thermogrammes de DSC du nanocomposite PET/OMMT3 enregistré en descente de température à différentes vitesses de balayage.

Figure 13 : **Thermogrammes de DSC du PET/OMMT3 enregistrés lors du second chauffage.**

Figure 14 : Thermogrammes ATG du PS et du PS/OMMT3.

Figure15 : Thermogrammes ATG et DTGA du PVC.

Figure 16: **Thermogrammes ATG et DTGA du PET**

Figure 17 : **Thermogrammes ATG des nanocomposites PET/OMMT (Le taux d'argile est signalé sur la fig).**

Figure 18 : **Thermogrammes DTGA des PET/OMMT contenant différents taux d'argile.**

Figure 19 : Clichés MEB PS/OMMT3 à différents grossissements

Figure 20 : **Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites**

Figure 21 : Clichés MEB des matériaux PVC/OMMT3% à différents grossissements

Figure 22 : Représentation schématique et photo d'un sphérolite

Figure 23. Microscopies optiques du PET (en haut) et du PET/OMMT3 (en bas)

Figure 24 : **Thermogrammes de DSC des mélanges PVC/PS avec et sans argile**

Figure 25 : **Thermogrammes de DSC du PET et du PET/PS enregistrés en descente de température.**

Figure 26 : Thermogrammes de DSC du PET et du PET/PS enregistrés en montée de température (2^{e} chauffage)

Figure 27 : Thermogrammes de DSC des mélanges PET/PS/OMMT. Le taux d'argile introduit dans le mélange est indiqué sur la figure.

Figure 28 : **Evolution du Tg des composites PET/PS/OMMT en fonction du taux d'argile introduit.**

.**Figure 29** : **Thermogramme DSC enregistrés en descente de température du PET/PS contenant différents (%) d'argile.**

Figure 30 : **Thermogrammes de DSC des mélanges PET/PS/OMMT contenant différents taux d'argile. Thermogrammes enregistrés lors du second chauffage**.

Figure 31 : Thermogrammes ATG et DTG du mélange PVC/PS

Figure 32 : Thermogrammes ATG du mélange PVC/PS et de ses polymères constitutifs.

Figure 33: Thermogrammes DTG du mélange PVC/PS et de ses polymères constitutifs.

Figure 34 : Thermogrammes ATG du mélange PVC/PS avec et sans argile

Figure 35 : Thermogrammes ATG des matériaux PET/PS et PET/PS/OMMT

Figure 36: Thermogrammes DTGA des matériaux PET/PS et PET/PS/OMMT

Figure 37 : Clichés MEB du PVC/PS(à gauche) et du PVC/PS/OMMT3(à droite).

Figure 38 : Clichés MEB du PET/PS(à gauche) et du PVC/PS/OMMT3(à droite)

Figure 39 : Micrographies optiques du PET/PS (en haut) et PET/PS/OMMT5 (en bas)

Figure 40 : Diffractogrammes DRX (a) de la OMMT, (b) du mélange PVC/PS/OMMT3

Figure 41 : Diffractogramme du composite PET/PS/OMMT3.

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau 1: Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 :

Tableau 2: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses en meq/100g

Tableau 2: Valeurs de Tg enregistrées par DSC

Tableau 3 : Valeurs spécifiques des particules argileuses.

Partie experimentale

Tableau 1: Caractéristiques du PVC

Résultat et discussion

Tableau 1 : Attributions des bandes des spectres reportés en Figure 1

Tableau 4 : Degrés de Cristallinité.

Tableau 5 : Temps de cristallisation

Tableau 6 : Données thermiques du PET/OMMT3 obtenues par DSC à différentes vitesses de balayage.

Tableau 7 : Taux de cristallinité à différentes vitesses

Tableau 8 : Données thermiques de l'analyse ATG du PET et PET/OMMT

Tableau 9 : Valeurs de Tg des différents matériaux

Tableau 10 : Données thermiques par DSC du PET/PS avec et sans Argile.

Tableau 11 : Paramètres de cristallisation du PET/PS/OMMT à différents taux d'argile (2^e chauffage).

Tableau 12 : Températures de dégradation thermique dans les matériaux PVC/PS et PVC/PS/OMMT

Introduction

Le mélange de deux ou plusieurs polymères est une technique couramment utilisée depuis plusieurs décennies pour obtenir de nouveaux matériaux avec des caractéristiques plus définis, différentes de celles des polymères de départ. Elle remplace avantageusement la synthèse chimique de nouveaux polymères nettement plus coûteuse et à impact environnemental très critiqué [1-5].

Bien qu'il existe de nombreux exemples commerciaux de mélanges de polymères, il est assez difficile d'obtenir des matériaux présentant de bonnes caractéristiques finales en raison de la non-miscibilité et de l'incompatibilité de presque toutes les paires de polymères. En effet les propriétés finales de mélanges binaires de polymères non miscibles sont fortement influencées à la fois par la taille de la phase dispersée et par son interface. Dans ces cas, une étape de compatibilisation appropriée est nécessaire afin d'améliorer la morphologie de ces matériaux hétérogènes en vue de réduire la taille de cette phase dispersée ainsi que pour réduire la tension interfaciale entre les deux phases du matériau. La miscibilité totale ou partielle qui s'en suivra permettra à de tels matériaux de trouver des champs d'application variés.

Alors que les molécules organiques et les copolymères à blocs sont depuis plusieurs décennies les plus couramment utilisés dans cette perspective de compatibilisation, des études plus récentes ont mis en évidence l'efficacité de particules solides inorganiques comme nouveau type de compatibilisants [3-4]. En particulier, des silicates lamellaires ont été signalés comme ayant amélioré la morphologie de certains mélanges non miscibles [6-9].

La petite dimension de la charge, et sa surface spécifique élevée, garantissent une amélioration significative de plusieurs propriétés physiques mécaniques et thermiques, en ajoutant de petites quantités seulement de charge, préservant ainsi d'autres propriétés importantes telles que la transparence, la densité etc.

Plusieurs explications ont été mises en avant pour la compréhension de l'effet de compatibilisation de la matière inorganique lorsqu'elle est incorporée dans des mélanges non miscibles; une de ces explications est attribuée à la diminution de la mobilité moléculaire qui empêche la séparation des phases des composants [3,6].

Bien sûr, afin d'atteindre ce but il est nécessaire d'avoir une bonne dispersion et adhérence de la nanocharge et c'est pour cette raison que celles-ci doivent être traitées et modifiées afin de les rendre compatibles avec la matrice polymérique [10-12].

Le polyéthylène téréphtalate (PET), le polystyrène (PS) et le polychlorure de vinyle (PVC), sont des thermoplastiques de grande diffusion dont la production et les importations annuelles sont parmi les plus importantes en Algérie.

Le recyclage de ces polymères reste à développer dans notre pays. Cette perspective devient une priorité en raison de l'envahissement sans cesse alarmant de ces matériaux pour sauvegarder l'environnement urbain d'autant que les producteurs sont de plus en plus nombreux et la consommation de plus en plus importante. A l'échelle industrielle, le recyclage des matières plastiques passe souvent par des chaines de tri et de lavage .avec pour objectif l'obtention d'une matière parfaitement purifiée. Cependant cette opération est lourde et extrêmement coûteuse, en raison de la diversité des constituants dans les déchets. Le recyclage par la voie du mélange peut répondre à des exigences en termes de diminution du volume des déchets et peut éviter l'étape de tri au cours de cette opération.

Dans le cadre de cette étude, nous envisageons d'élaborer de nouveaux matériaux issus de mélanges de ces polymères et d'introduire l'argile au sein de ces matrices afin d'évaluer son pouvoir compatibilisant sur des mélanges de polymères.

Ce manuscrit s'articule autour de 4 Chapitres :

Dans le premier chapitre, nous proposons un rappel de quelques généralités sur les mélanges de polymères et les renforts utilisés pour leur compatibilisation. Nous présentons également une revue bibliographique sur la structure et morphologie des argiles lamellaires. Dans une seconde partie de ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les études réalisées sur les mélanges de polymères utilisant l'argile comme renfort.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du travail expérimental. Nous décrivons également le matériel ainsi que les techniques de caractérisations employées.

Dans le troisième chapitre, nous tenons à présenter les résultats obtenus. Nous commentons ces résultats en vue d'apporter une contribution de l'étude de tels systèmes.

En conclusion, après avoir rappelé l'essentiel des résultats obtenus lors de cette étude, des perspectives sont proposées pour la suite de ce travail.

Références Bibliographiques

[1] G.O .Shonaike, G.P.Simon. Polymer blends and alloys. Marcel Dekker; 1999.

[2] D.R .Paul, C.B .Bucknall, Polymer blends. John Wiley and Sons; 2000.

[3] W.E .Baker, C.E .Scott, G.H.Hu. Reactive polymer blending. Hanser Gardner; 2001.

[4] L.A. Utracki. Polymer blends handbook. Kluwer Academic; 2003.

[5] L.M. Robeson. Polymer blends: a comprehensive review. USA: Hanser; 2007

[6] L.T. Vo, Giannelis EP. , Macromolecules;40(23), (2007) 8271

[7] F . Hemmati, H . Garmabi, H. Modarress, express Polym Lett 7, No.12 (2013) 996

[8] M .Arroyo, MA.L.Manchado, J.L.Valentin, J.Carretero, Comp Sci Technol; (2007)1330

[9] A.Dasari, Z.Z .Yu, M.S.Yang, Q.X.Zhang, X.L.Xie, Y.W.Mai. , Comp Sci Technol (2006); 3097.

[10] Z.Spitalsky, D. Tasis, K.Papagelis, C. Galiotis. , Prog Polym Sci 35(2010) 357.

[11] D.R. Paul, L.M.Robeson., Polymer 49 (2008) 3187.

[12] H. Zou, S. Wu, J.Shen, Chem Rev 108 (2008) 3893.

Partie théorique

I-MELANGES POLYMERES:

I-1- Généralités:

Le développement d'un nouveau matériau polymère peut être réalisé soit en synthétisant une nouvelle molécule monomère dotée de propriétés recherchées, soit en associant les performances de polymères déjà existants.

Les mélanges de polymères offrent une voie pratique et économique pour élaborer de nouveaux matériaux avec des propriétés nouvelles ou améliorées par rapport aux polymères pris séparément sans avoir à inventer de nouvelles molécules dont la mise au point est longue est onéreuse. Malheureusement la principale difficulté que rencontre ce procédé d'élaboration et que les mélanges de polymères sont le plus souvent non miscibles ; le mélange de deux polymères non miscibles n'est cependant pas toujours sans intérêt.

Deux termes sont généralement employés dans la littérature pour décrire les mélanges de polymères : mélange miscible et mélange compatible.

La notion de compatibilité repose sur l'homogénéité, au niveau macroscopique, des propriétés du matériau résultant du mélange, bien que contenant des microdomaines hétérogènes qui peuvent être mis en évidence par des techniques à haute résolution.

La miscibilité implique l'interpénétration des chaînes macromoléculaires au niveau microscopique.

A l'échelle industrielle c'est le critère de compatibilité qui est déterminant. Dans l'hypothèse où l'un des polymères forme des nodules noyés dans la matrice constituée par l'autre polymère, et que les nodules sont suffisamment solidaires de cette matrice, on obtient un mélange aux propriétés mécaniques à priori nouvelles, certaines pouvant même être meilleures que celles correspondant à chacun des polymères pris séparément

Ainsi de nombreux mélanges ont envahi le marché des matériaux polymères. Nous pouvons en citer à titre d'exemple :

- Le mélange PVC/ABS (polychlorure de vinyle/acrylonitrile butadiène styrène) qui a été élaboré vers les années 1970. Il est doté d'une tenue thermique, et une résistance aux chocs meilleure par rapport au PVC. Par rapport à l'ABS, il a une meilleure tenue aux UV et un

meilleur aspect de surface. Ces performances en ont fait un matériau particulièrement utilisé dans les capotages de photocopieurs, ordinateurs, téléphones, télécopieurs, boitiers électroniques divers, tuyaux,….

- Le noryle utilisé dans la carrosserie de l'automobile est un mélange de polystyrène et de polyphénylène éther. C'est un mélange qui a connu un grand succès dès son introduction en 1964 dans l'industrie automobile. Alors que le polyoxyde de phénylène améliore la résistance aux chocs, le PS diminue le coût de fabrication des matériaux.
- De même l'ABS a connu de nombreuses applications dans les pièces automobiles et dans l'électroménager. C'est un matériau biphasé obtenu en mélangeant un copolymère styrène-acrylonitrile avec un matériau élastomère à base de polybutadiène. Des nodules de la structure élastomère sont noyés dans la matrice. La phase élastomère apporte de la résistance aux chocs et de la souplesse.

I-2- Prévision de la miscibilité à partir du calcul de l'enthalpie libre de mélange ΔGm :

La miscibilité d'un mélange de polymères est régie par la variation de l'enthalpie libre de mélange **ΔGm.**

$$\mathbf{\Delta G_m = \Delta H_m - T\,\Delta S_m} \qquad \mathbf{(1)}$$

ΔH_m: enthalpie ou chaleur de mélange.

ΔS_m: entropie de mélange.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que le mélange soit miscible, est : $\mathbf{\Delta G_m < 0}$

Pour les polymères à hauts poids moléculaires, contrairement aux petites molécules, le terme entropique est négligeable par rapport au terme enthalpique. En effet $\mathbf{\Delta S_m}$ mesure le désordre du système et celui-ci est faible pour les macromolécules en raison du nombre peu élevé d'arrangement que celles-ci peuvent prendre. Ce nombre est inversement proportionnel au degré de polymérisation. De ce fait la contribution enthalpique à l'énergie libre domine dans les systèmes polymériques

$$\mathbf{\Delta G_m \approx \Delta H_m} \qquad \mathbf{(2)}$$

La miscibilité peut alors être atteinte si $\mathbf{\Delta H_m < 0.}$

Les cas où cette condition est satisfaite sont rares. Néanmoins la miscibilité est souvent atteinte lorsque les polymères à mélanger sont porteurs de groupements fonctionnels capables de développer des interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogènes

I-3- Compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles :

I-3-1 : Objectifs de la compatibilisation : Pour améliorer la miscibilité des polymères, on peut introduire à l'interface des deux polymères A et B immiscibles un troisième composant C présentant des affinités avec A et/ou avec B. Le rôle principal de ce composé C est d'empêcher la coalescence. Le compatibilisant permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence. Il peut être introduit directement sous sa forme active ou être généré in situ. Ce troisième constituant appelé compatibilisant va induire :

- Une réduction de la tension interfaciale, le compatibilisant se place à l'interface des deux phases et joue le rôle de surfactant. Il provoque de ce fait une diminution de la tension interfaciale. Cette diminution dépend de la nature et de la structure du compatibilisant.
- Une meilleure dispersion pendant le mélange
- Une stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci pendant la mise en œuvre et ceci en raison de la diminution de la mobilité interfaciale que le gêne stérique provoque par la présence des chaines du compatibilisant à l'interface.
- Une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les phases à l'état solide pour améliorer les propriétés mécaniques.

I-3-2- Les différentes méthodes de compatibilisation:

Ces méthodes peuvent faire appel à la synthèse préalable de compatibilisants ou à des modifications de polymères au cours du mélange.

a-Compatibilisation par création de liaisons chimiques

Le principe de cette méthode est la formation in situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les espèces réactives des phases.

Généralement ce copolymère va venir se placer à l'interface des deux phases en créant des liaisons chimiques entre les polymères immiscibles. Une partie de ce copolymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va s'enchevêtrer et il va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase. Cette méthode de synthèse peut être réalisée en solution ou par un procédé d'extrusion-réaction. Elle permet en outre de former des compatibilisants d'architectures très variées en fonction du type de réaction mis en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules des différent polymères du mélange.

A titre d'exemple nous pouvons citer les travaux de Horiuchi et al.[1] qui ont élaboré des mélanges de polyamide PA et de polycarbonate PC/PA par compatibilisation réactive in situ en ajoutant du copolymère à blocs poly[styrene-b-(ethylène-co-butylène)-b-styrène fonctionnalisé avec des groupements

anhydride maléique (SEBS-gMA). L'adhésion de l'interface entre les domaines de PC et PA a été grandement améliorée ; d'autre travaux ont également étés menés dans ce sens.

b-Compatibilisation par création de liaisons physiques :

Cette technique consiste à introduire dans un mélange de polymères non miscible un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger. Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases.

La nature chimique, l'architecture ainsi que la composition du copolymère ont une grande influence sur son efficacité ainsi une masse molaire faible de ce polymère va faciliter sa diffusion dans le milieu fondu et va privilégier son accessibilité et sa concentration dans l'interface entre les deux phases du mélange.

Par ailleurs il est admis que l'efficacité du compatibilisant diminue lorsqu'on passe d'un copolymère à bloc à un copolymère greffé puis à un copolymère statistique à masses molaires comparables.

Il semble cependant que l'amélioration générale des qualités du mélange est limitée par les énergies de liaisons relativement faibles mises en jeu et par la difficulté de faire s'enchevêtrer efficacement le copolymère.

I-4-Critères de miscibilité :

Il existe quelques critères pour discuter de la miscibilité des mélanges de polymères. Certains sont simples et très facilement vérifiables et d'autres plus complexes et nécessitent la mise à contribution d'une technique expérimentale.

I-4-1- Transparence des films

C'est l'un des critères les plus simples à vérifier, puisqu'une observation à l'œil nu peut suffire [2]. En effet, l'opacité d'un film témoigne d'une structure irrégulière, hétérogène : le mélange est donc biphasique. En revanche, la transparence d'un film ne permet pas de conclure à la miscibilité de ses composants : si leurs indices de réfraction sont proches l'un de l'autre, le film, même hétérogène, restera transparent, et ce, quelle que soit la taille des phases (on montre qu'une différence de valeur des indices de réfraction de $\Delta n = 0,01$ ne permet plus de distinguer plusieurs phases). De la même façon, si la taille des phases dispersées est trop faible (inférieure à 10nm, c'est-à-dire trop éloignée des longueurs d'onde du rayonnement visible), le film restera transparent, même s'il est hétérogène. Enfin, il faut observer le film un certain temps après sa

mise en œuvre, parce qu'il pourrait se produire un phénomène de démixtion, provoquant alors une opacification.

I-4-2- Unicité de la température de transition vitreuse :

Chaque polymère amorphe est caractérisé par une température de transition vitreuse, Tg qui lui est propre et au-delà de laquelle les chaines macromoléculaires deviennent mobiles. Lorsque' un mélange de deux polymères et caractérisé par deux températures de transition vitreuse distinctes et identiques aux polymères parents cela indique la non miscibilité du mélange.

A l'inverse, lors de l'analyse thermique d'un mélange de polymères, la détection d'une seule température de transition vitreuse Tg est indicatrice de la miscibilité des deux polymères. Cette condition n'est cependant pas suffisante. Si les températures de transition vitreuse Tg_a et Tg_b des polymères A et B que l'on a mélangé sont très proches ($Tg_a - Tg_b < 20°C$), on ne décèlera qu'une Tg apparente même si le mélange n'est pas miscible. De même, la détection d'une transition vitreuse très étalée nécessitera un complément d'analyse pour conclure à la miscibilité du système.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) ainsi que l'analyse thermomécanique dynamique (ATMD) sont les techniques les plus couramment utilisées pour observer l'évolution de la Tg des mélanges.

I-4-3-Abaissement du point de fusion :

Dans le cas des mélanges si l'un des polymères est semi-cristallin, l'abaissement du point de fusion est un critère de miscibilité des constituants dans la phase amorphe. Cependant l'abaissement de la température de fusion peut également être induite par certaines modification morphologique des cristallites. Ce critère ne peut donc constituer à lui seul une preuve irréfutable de la miscibilité du système.

I-4-4- Module de Young :

Le module de Young d'un mélange de polymères peut être utilisé pour prédire la miscibilité de polymères.

En effet deux modèles théoriques ont été établis et permettent de définir un encadrement de ce module de Young

-le modèle en parallèle $\mathbf{E_p = \varphi_1 E_1 + \varphi_2 E_2}$ **(3)**

- le modèle en série $$\frac{1}{E_s} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2}$$ **(4)**

E_i : module de Young du polymère i.

φ_i : fraction volumique du polymère i.

Le modèle en parallèle définit une limite supérieure alors que le modèle en série définit une limite inférieure.

Ces lois décrivent le comportement de mélanges miscibles. Un mélange présentant un module de Young en dehors de ces limites sera considéré comme non miscible et en fonction de l'écart de la valeur expérimentale plus au moins important, une évaluation de sa compatibilité pourra être établie.

I-4-5-Méthodes spectroscopiques :

La microscopie électronique à balayage ainsi que la microscopie optique permettent l'observation directe de la distribution des phases et éventuellement des domaines démixés. Une mesure précise des dimensions des différentes phases peut être atteinte.

II-LES ARGILES :

II-1-Généralités :

Les composites classiques et nanocomposites sont obtenus à partir d'une combinaison de renforts avec une matrice polymère. Celle-ci peut être obtenue par un polymère seul ou par mélange de deux polymères ou plus selon les propriétés désirées. La nuance entre composites et nanocomposites réside dans la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique pour le nanocomposite ou 100 à 100000 fois plus grand dans le composite classique. Les nanocharges les plus utilisés sont les argiles et plus particulièrement la montmorillonite. Ceci revient à leur facilité d'utilisation, leur coût modéré et leur abondance naturelle. Il existe plusieurs propositions de définition des argiles selon l'utilisateur et selon le domaine d'étude auquel elles sont destinées.

Généralement le terme argile désigne une roche sédimentaire, imperméable et résistante dotée de propriétés de plasticité, d'absorption, de gonflement et qui durcit par séchage ou par chauffage.

II-2- morphologie de l'argile :

L'argile se présente sous forme d'une poudre très fine de la taille de quelques micromètres. Cette poudre se constitue d'agrégats qui se composent en général de petites particules appelées particules primaires. Celles-ci sont elles même assemblées sous forme d'un empilement de feuillets, Figure 1.

II-2-1-Le feuillet:

Il est formé par la répétition de la maille dans les directions X et Y. Il est assimilable à une plaquette de dimension latérale variant de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes lui confèrent une surface spécifique très élevé de l'ordre de 600 à 1000 m^2/g. La combinaison de ces deux propriétés anisotropes et surface d'interaction importante rend ces matériaux attractifs comme renfort dans les nanocomposites. Ces plaquettes sont également considérées comme souples et relativement déformables.

II-2-2-La particule primaire :

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance inter feuillet en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Et qui est de 5 à 10 nm d'épaisseur généralement.

II-2-3- L'agrégat :

Enfin, l'assemblage des particules primaires d'une façon non orientée, d'épaisseur moyenne 10 nm, forment des amas de taille micronique 1 à 30 μm, encore appelés agrégats. L'argile, qui sert entre autres à élaborer des composites, se présente généralement sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

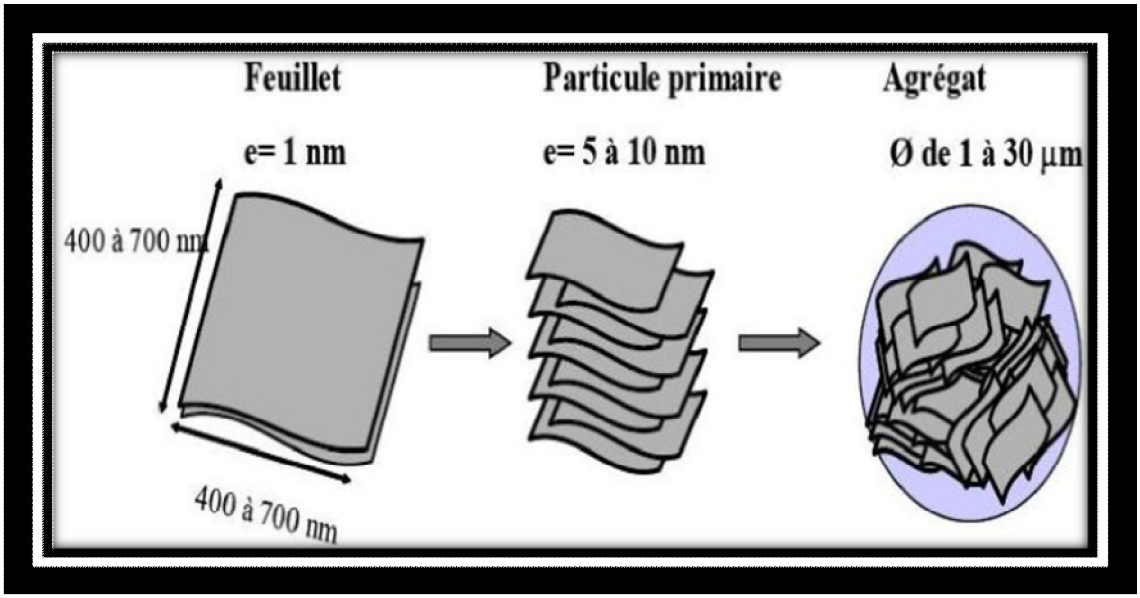


Figure 1 : **Microstructure de la montmorillonite. [3]**

II-3- Structure cristallographique :

La structure cristallographique des argiles a été établie depuis plusieurs années déjà. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires les tétraèdres et les octaèdres.

Les phyllosilicates sont constitués de couches tétraédriques (T) de (SiO_4^{-4}) condensées avec des couches d'octaèdre (O) d'hydroxyles, dont les centres sont occupés par des atomes d'Al, de Mg, ou de Fe. Les tétraèdres de (SiO_4^{-4}) sont formés par un atome de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure 2). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres (T) ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique.

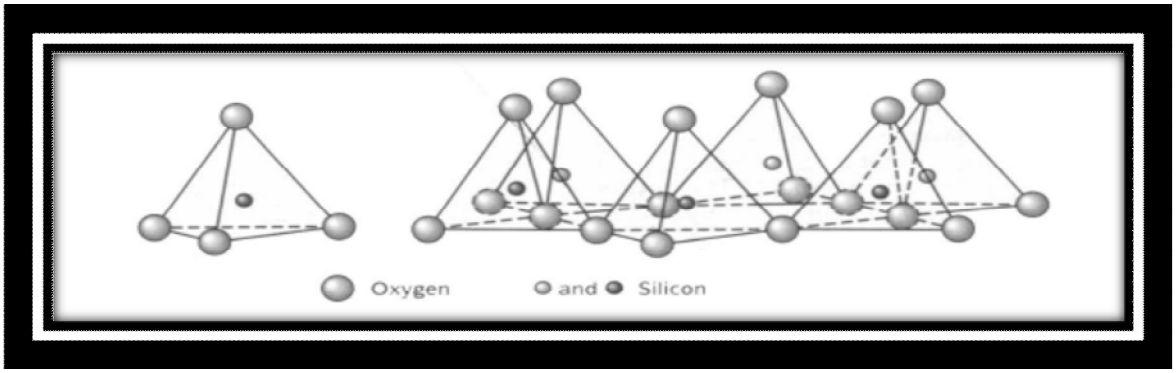


Figure 2 : **Représentation d'un tétraèdre de silicium et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [4]**

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+}, dont les octaèdres de coordination partagent uniquement des arêtes entre eux. (Figure 3)

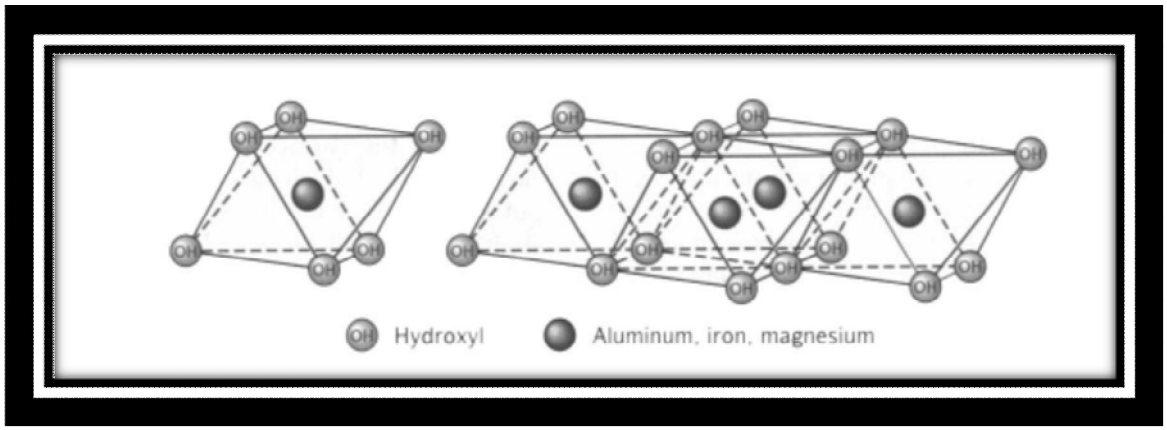


Figure 3 : **Représentation d'un octaèdre de silicium et agencement d'octaèdres en couche octaédrique. [4]**

Généralement les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates peuvent être classées en trois groupes selon l'épaisseur du feuillet :

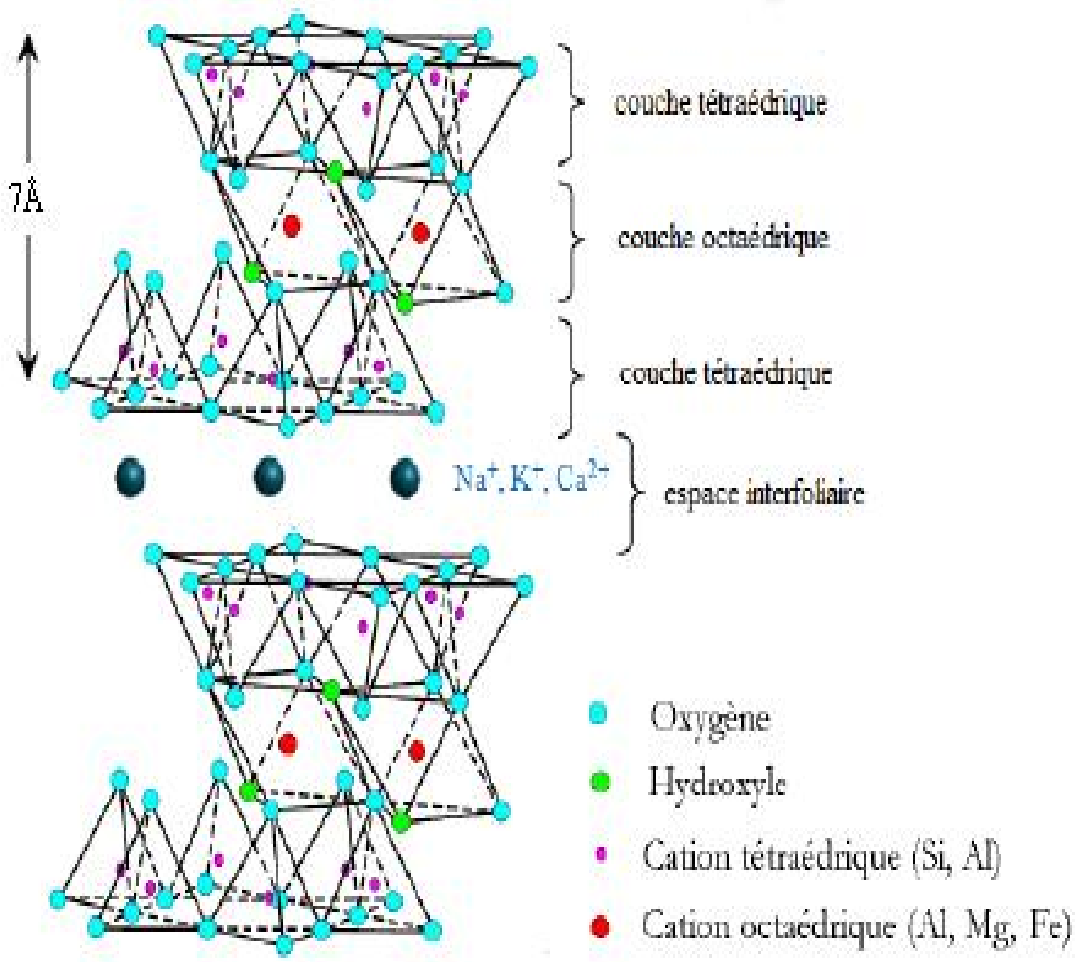


Figure 4 : **Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 2/1.[4]**

- Minéraux 1/1 avec une distance interlamelaire de 7 A° :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1) juxtaposées par leur base. Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite.

- Minéraux 2/1 avec une distance interlamelaire de 10 A°

Le feuillet est constitué d'une couche d'alumine (octaèdre) comprise entre deux couches de silices (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première comme illustré au (figure 4). Ces types d'argile appartiennent au groupe des smectites.

- Minéraux (2 /1/1) avec une distance interlamailaire de 14 A° : dans ce cas une structure de type (2/1) a une couche additionnelle soit de brucite soit de gibbsite par rapport à la structure (2/1).

La valeur de la charge par maille du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 (Tableau 1) :

Tableau 1: Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 : [5]

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1: 1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)0_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)0_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}{}_{6-x}M^{3+}{}_x)0_{10}(OH)_8$
	#0	Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)0_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)0_{20}(OH)_4$
2: 1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4,M_y^+$ Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4\ O_{20}(OH)_4,M_x^+$	Hectorite $(Si_8)\ (Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$ Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4,M_x^+$
	1.2 a 1.8	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}{}_y)O_{20}(OH)_4$ K^+_{x-y}	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3-}{}_y)O_{20}(OH)_4$ K^-_{x-y}
		MICAS	
	2	Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)0_{20}(OH)_2K^-_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)0_{20}(OH)_2K^+_2$
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)0_{20}(OH)_2Ca^{2+}{}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)0_{20}(OH)_2Ca^{2-}{}_2$

II-4-propriétés physique des argiles:

II-4-1 La capacité d'échange cationique (CEC) :

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange

cationique (CEC). C'est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle mesure le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux ions compensateurs (Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 gr d'argile calcinée à pH = 7. Elle est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g). En présence de plusieurs espèces dans la solution, la concentration joue le rôle du régulateur tranchant en réservant la plus grande surface à l'ion compensateur le plus présent : le plus concentré. Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un excès de cette espèce. La capacité d'échange cationique dépend du type d'argile. Elle est relativement faible pour les Illites et la Kaolinite mais importante pour les smectites.

Le tableau (2) regroupe les valeurs de la CEC pour les principales familles argileuses

Tableau 2: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses en meq/100gr [6]

Argile	**CEC (meq/100 grs)**
Vermiculite	**120-200**
Illite	**10-40**
Kaolinite	**1-10**
Chlorite	**<10**
Smectites	**80 -150**

Il est possible d'obtenir de la Na-montmorillonite, c'est-à-dire de la montmorillonite ayant pour unique espèce interfoliaire des cations Na^+, en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl. Ensuite, après rinçage, on obtient de la Na-montmorillonite.

Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être également adsorbés par la montmorillonite. Le remplacement des cations compensateurs interfoliaires par des cations organiques trouve tout naturellement son application dans les composites, puisque c'est cette propriété qui permet de rendre les argiles organophiles et ainsi d'envisager leur dispersion dans la matrice polymère. [7-9].

L'arrangement de ces sels organiques dans l'espace interfoliaire se présente sous plusieurs formes comme le montre la **figure 5**. [10]

La distance entre les feuillets varie selon la longueur de la chaine carbonée et l'angle d'inclinaison des chaines par rapport à la surface des feuillets. Ces différentes conformations dépendent non seulement de la structure des sels alkylammonium mais également de leur concentration

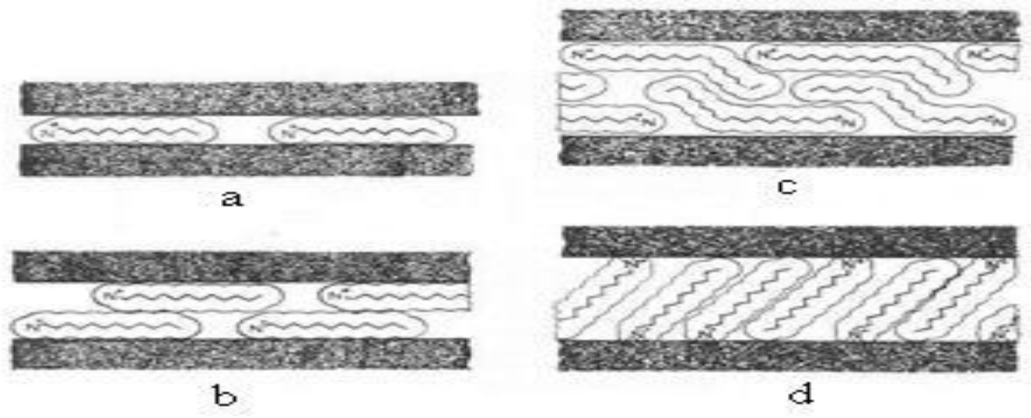


Figure 5 : **Arrangement des sels organiques dans l'espace interfoliaire des argiles [10]**

II-4-2- La surface spécifique :

La surface spécifique est la surface par unité de masse dans le cas d'une poudre. La surface réelle est la somme des surfaces des grains. Plus les graines sont fins plus la surface spécifique est importante.

La surface des argiles organisées en feuillets et espaces interfoliaires conduit à une très grande surface spécifique : la surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire.

L'introduction d'un réactif en suspension aqueuse jusqu'à saturation, est l'une des méthodes la plus utilisée pour la détermination de la surface spécifique des phyllosilicates. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires.

Tableau 3 : Valeurs spécifique des particules argileuses. **[11]**

Argile	**Surface Interne (m^2/g)**	**Surface Externe (m^2/g)**	**Surface Totale (m^2/g)**
Smectite	**750**	**50**	**800**
Vermiculite	**750**	**<1**	**750**
Chlotrite	**0**	**15**	**15**
Kaolinite	**0**	**15**	**15**
Illite	**5**	**25**	**30**

II-4-3- Le gonflement :

Les argiles ont la possibilité d'insérer dans les espaces interfoliaires des molécules d'eau en quantités parfois importantes. Cette propriété varie d'une famille d'argile à une autre. Ainsi les argiles de type T-O sont stables et la distance interfoliaire n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont donc aucune capacité à ce gonfler. A l'inverse pour les minéraux argileux de types T-O-T, notamment les smectites, la propriété de gonflement qui consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée est importante. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement de la montmorillonite sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Plus les cations compensateurs sont petits et mobiles, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau, la diminution des forces attractives entre feuillets.

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$. [12]

II-5- Méthode de synthèse des composites polymère/argile :

Plusieurs méthodes permettant l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère ont été utilisées dans le cadre de l'élaboration de ce type de composites

- la polymérisation in-situ.
- mélange à l'état fondu.
- mélange en solution

II-5-1- Polymérisation in-situ [13] **:**

L'argile est ajoutée au monomère liquide afin de la faire gonfler par celui-ci qui peut être soit liquide soit en solution. La polymérisation est ensuite amorcée à l'intérieur des galeries, soit thermiquement par chauffage ou par des rayonnements, soit chimiquement par un initiateur ajouté initialement à l'argile cette dernière est souvent modifiée pour augmenter son affinité aux matières organiques ainsi que la distance intérfoliaire afin de permettre la pénétration du monomère plus aisément.

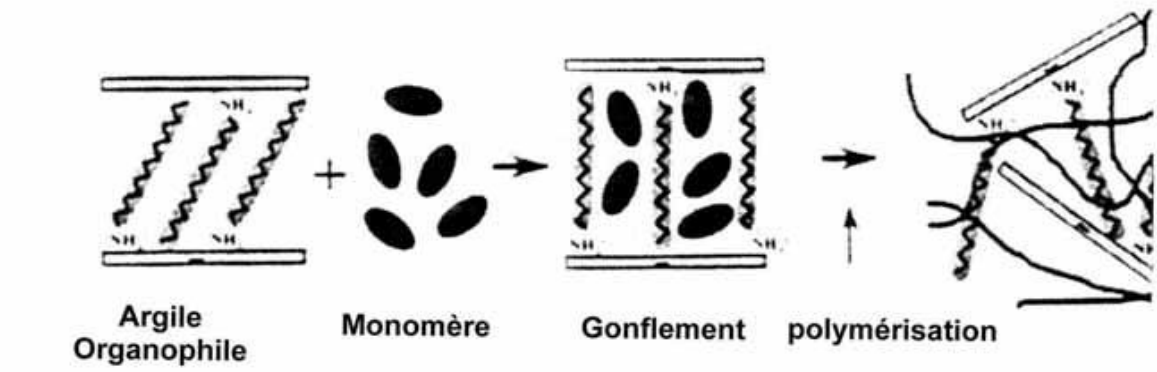


Figure 6 : **Représentation de l'élaboration de composite par polymérisation in-situ.[14]**

II-5-2- Mélange à l'état fondu :

Le malaxage de l'argile modifiée ou non avec le polymère est le procédé le plus intéressant à l'échelle industriel puisqu'il permet d'éviter le procédé de synthèse de polymère. Il prévoit de chauffer l'ensemble jusqu'à faire fondre le polymère tout en malaxant mécaniquement. Le mélange est réalisé au dessus de la température de fusion du polymère ou des deux polymères dans le cas de mélange. Ce procédé d'élaboration a été rapporté pour la première fois par Vaia et Al en 1997[15] C'est la technique la plus économique et la plus écologique, car elle ne demande pas l'utilisation de solvant.

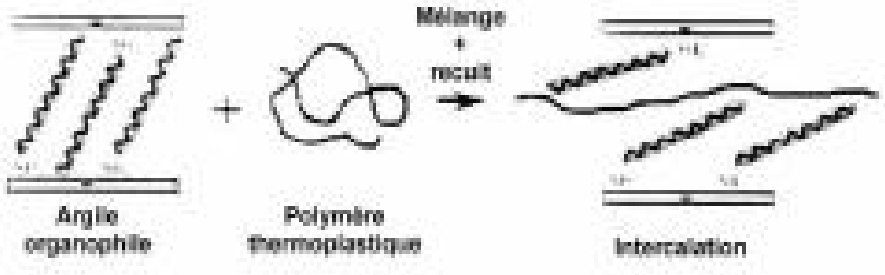


Figure 7 : **Représentation de l'élaboration de composites à l'état fondu.[14]**

II-5-3- Mélange polymère Argile en solution :

Cette méthode consiste à faire dissoudre dans un solvant à la fois l'argile et le polymère. Le solvant est choisi de telle sorte qu'il puisse gonfler et exfolier l'argile. Celle-ci est d'abord introduite dans le solvant, le polymère est ensuite ajouté. Il s'adsorbe sur les feuillets. Après évaporation du solvant il reste piégé à l'intérieur des galeries d'argile. Cette méthode présente des limites : souvent elle conduit à une morphologie intercalée et utilise une grande quantité de solvant.

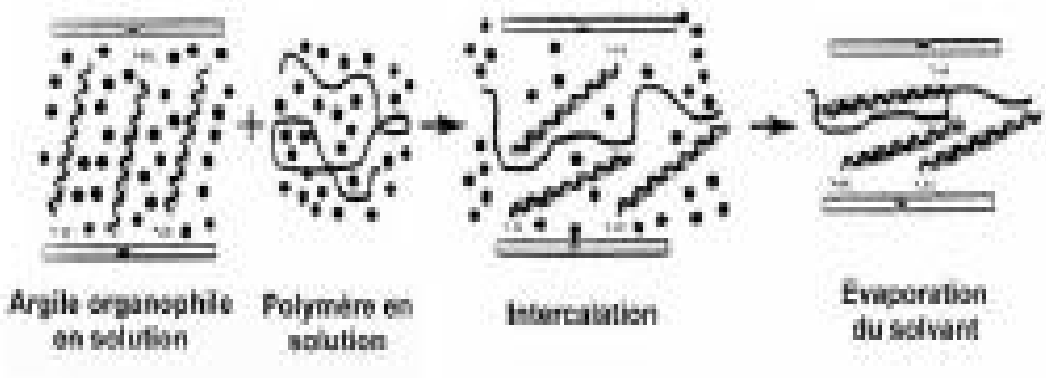


Figure 8 : **Représentation de l'élaboration de composites par mélange en solution.[14]**

II-6- Morphologie des composites polymères argile :

Selon le mode d'élaboration du composite mais également selon la nature de l'argile utilisée ou encore de la matrice polymère, trois principaux types de structures peuvent être obtenus.

II-6-1-Microcomposite conventionnel :

Des chaines macromoléculaires ne s'insèrent pas dans les galeries interfoliaires. L'empilement des feuillets est apparent. Des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice. [16]

II-6-2-Nanocomposite intercalé :

L'intercalation des chaines de polymère est obtenue. La distance interfoliaire est augmentée par cette insertion mais les feuillets restent face à face à des distances inferieures à 30A°.

II-6-3-Nanocomposite exfolié :

Les feuillets sont individualisés et totalement dispersés. La dispersion est aléatoire et les interactions polymères- renfort sont au maximum.

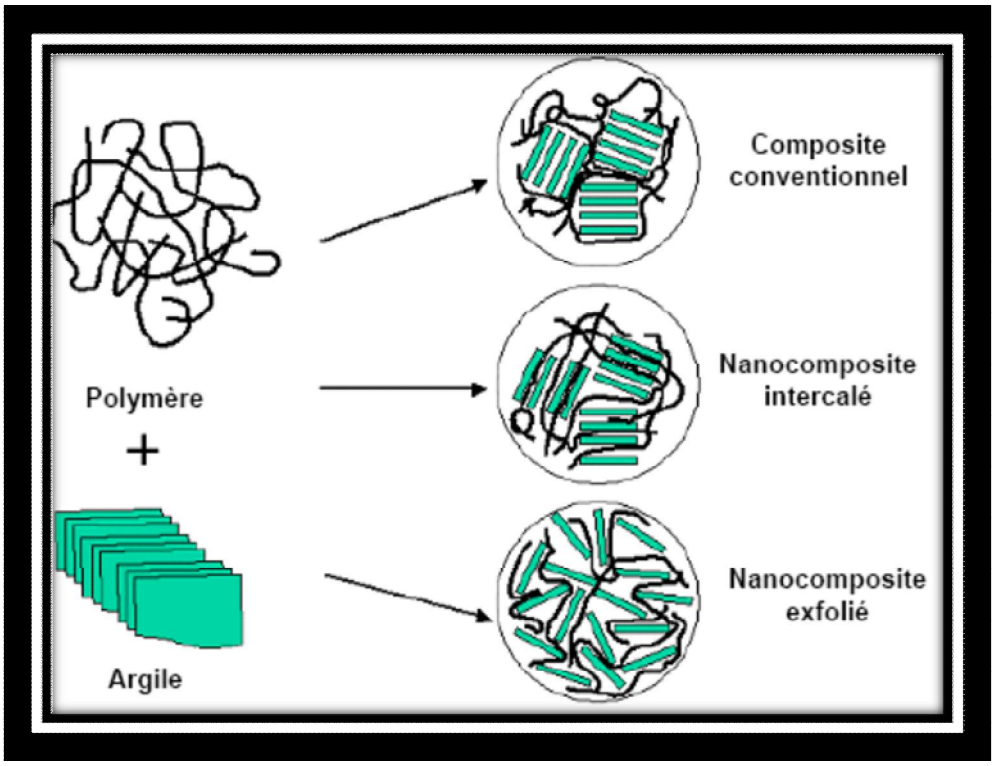


Figure 9 : **Différentes structures obtenues dans les composites polymères/argile [4]**

III- PROPRIETES DES COMPOSITES POLYMERE/ARGILE :

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés des polymères dans lesquels elles sont dispersées même lorsqu'elles sont introduites en très faibles proportions.

Elles permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, le comportement au feu et les propriétés de barrière aux gaz ou aux liquides.

La principale raison de l'amélioration des propriétés de composites résulte d'une forte interaction entre la matrice polymère et les feuillets.

III-1- Propriétés mécaniques :

Les propriétés des nanocomposites dépendent non seulement des propriétés des polymères constituant la matrice mais également de l'interface polymère/argile et de la morphologie de l'ensemble.

L'argile permet d'améliorer les propriétés mécaniques en particulier le module de Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module de Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration [17]. A titre d'exemple dans l'industrie automobile, l'utilisation de nanocharges dans le polyamide -6 à la place de charges traditionnelles telles que les fibres verres ou du talc a permis d'améliorer les propriétés mécanique du matériau à des taux de charge faibles moins de 10% comme le montre la figure 10.

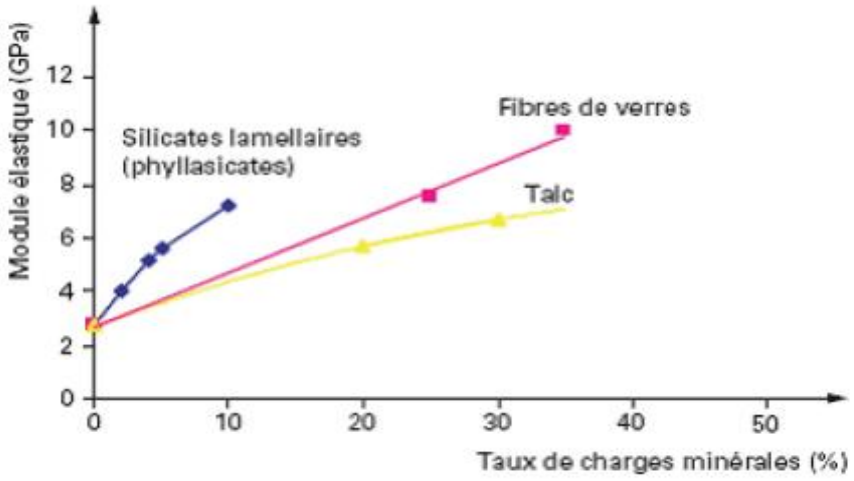


Figure10 : **Evolution du module d'élasticité en fonction de taux de charge minérale pour le Nylon6. [18]**

Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interactions interfaciales entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, a savoir du polypropylène greffé par l'anhydride maléique.

III-2- Propriétés barrières :

Le facteur de forme élevé de la montmorillonite finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si la charge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée ce qui retarderait la diffusion des molécules à travers la matrice polymère. Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.

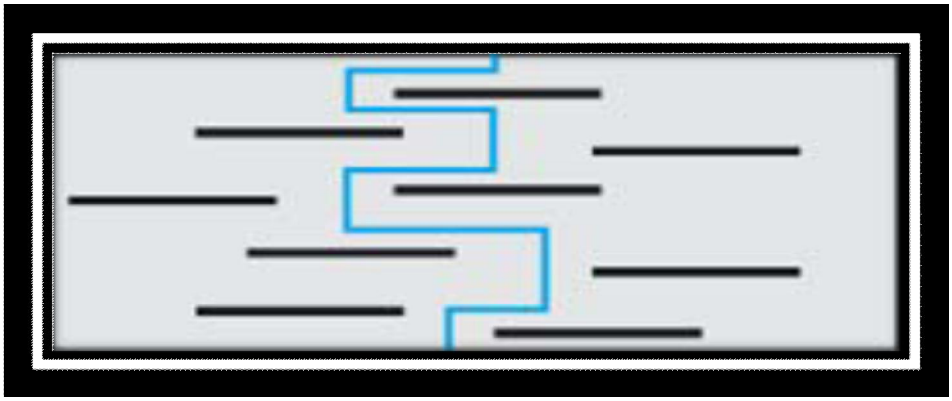


Figure 11: **Tortuosité du chemin de diffusion.[20]**

III-3- Amélioration de la stabilité thermique :

L'une des propriétés recherchée lors de l'ajout d'argile aux polymères est la réduction de l'inflammabilité et la stabilité thermique ce qui constitue une performance importante permettant leur application dans des domaines spécifiques tels que le bâtiment. Ainsi ces matériaux sont de plus en plus stables à l'augmentation de la température. [21], et leur température de dégradation augmente ce qui permet leur utilisation à des températures plus élevées.

A titre d'exemple *Wang et al*. [22] Ont réussi à retarder la température de dégradation de 50°C du polydimithylsiloxane en y incorporant 8% de montmorillonite avec une structure intercalée. L'exfoliation de l'argile a permis une augmentation de la température de dégradation du même système de 140°C [23]

IV - ETAT DE L'ART DE L'INTRODUCTION DE PARTICULES D'ARGILE DANS DES MELANGES POLYMERES:

Alors que l'introduction de copolymères greffés ou à blocs comme compatibilisants, permettant l'amélioration de la miscibilité de paires de polymères, est une stratégie connue depuis plus d'une cinquantaine d'années, l'utilisation de nanocharges dans cette perspective est relativement récente. De nombreux travaux de recherche entrepris ont permis de mettre en évidence l'effet compatibilisant de l'argile [24-34]

Dans ce contexte, *Kelarakis et al.* [35] ont étudié l'effet de l'ajout de deux montmorillonites organiquement modifiées par deux surfactants, l'un polaire et l'autre apolaire, sur les caractéristiques morphologiques et les propriétés macroscopiques d'un mélange de propylène isotactique , PP et de poly(oxyde d'éthylène) PEO. Les auteurs ont montré lors de cette étude que l'incorporation d'une petite quantité de nanocharges ne dépassant pas les 5% a induit une transformation radicale d'un système opaque à un système transparent comme le montre la **figure12**

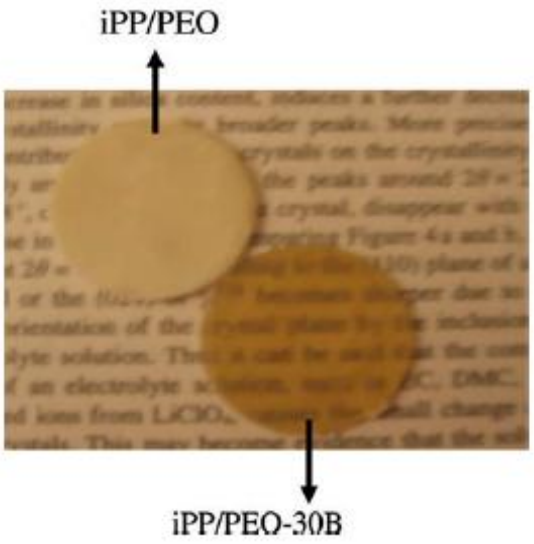


Figure 12 : **Photographies du mélange vierge et du nanocomposite 30B, démontrant une différence spectaculaire du niveau de transparence entre ces deux échantillons.[35]**

Cette amélioration de l'aspect macrosocopique, est le résultat d'une modification radicale de la distribution du PEO induite par l'introduction de la nanoargile 30B comme le montre la **figure13.**

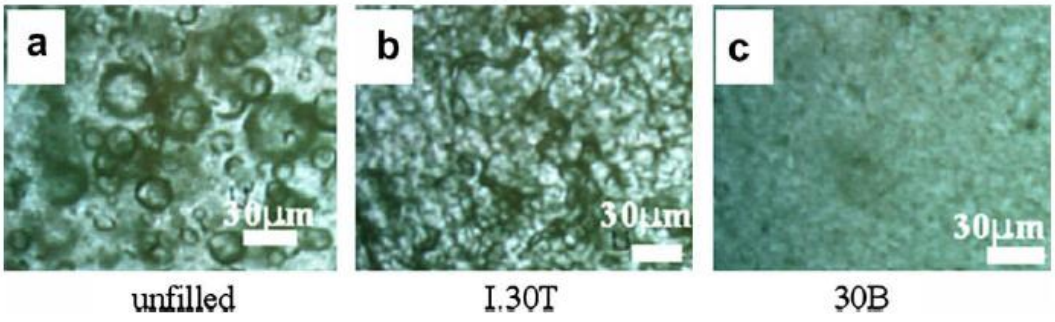


Figure 13: **Micrographies optiques du mélange vierge et des nanocomposites contenant 5% d'argile. [35]**

Les résultats d'une étude qui vient d'être publiée [36] ont révélé qu'une faible quantité de nanocharge de 3% non modifiée a suffi à ralentir le processus de séparation de phase dans le système poly éthylène (PE)/éthylène vinyle acétate copolymère (EVA) et à améliorer la solubilité d'un polymère dans chacun des domaines de son homologue. Les auteurs ont rapporté que même lorsque la nano argile était mal dispersée elle avait agi comme agent de compatibilisation et avait permis de transformer le système PE/EVA de non miscible à partiellement miscible.

Par ailleurs l'étude de la dégradation thermique et de la stabilisation des polymères d'une manière générale et de leurs mélanges ou composites de manière plus particulière est très importante en vue de prédire leurs utilisations dans des champs d'applications spécifiques. En effet la connaissance de cette caractéristique est primordiale pour le processus de conception et de fabrication car la température de seuil de décomposition détermine la limite supérieure de la température de fabrication. La stabilité thermique et le mode de décomposition des mélanges de polymères et composites dépendent en grande partie de la structure chimique des motifs répétitifs des polymères ainsi que de la nature des interactions entre les polymères et les renforts. Divers travaux de recherche ont été entrepris dans ce contexte [37-45].

A titre d'exemple les effets d'une argile organiquement modifiée, cloisite 20A°, sur le comportement de dégradation thermique des mélanges polyéthylène basse densité (LLDPE)/(éthylène-co-acrylate de méthyle) ont été étudiés par *Chaki et al* [46]. Les résultats de cette étude ont montré que la cloisite 20A° diminue légèrement la température de décomposition initiale Tonset du mélange LLDPE/EMA, mais améliore considérablement la température de décomposition maximale Tmax. L'ajout de peroxyde de dicumyle au LLDPE/EMA/cloisite 20A° augmente encore plus la stabilité thermique des nanocomposites élaborés.

Les particules inorganique telles que les particules d'argile ont également été utilisées dans le durcissement des matériaux polymères avec pour objectif une amélioration de leurs propriétés élastiques et mécaniques de manière générale.

Dans cette perspective, *Mauler et al* [47] ont étudié l'effet de l'addition de la montmorillonite sur la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges polypropylène (PP)/poly(éthylène téréphtalate). Des essais de traction et d'impact ont été menés sur ces matériaux. Les résultats obtenus ont révélé que la limite d'élasticité, le module de Young et l'allongement à la rupture avaient augmenté sans compromettre la résistance aux chocs.

Par ailleurs, l'étude des phénomènes de cristallisation est vitale dans le traitement des polymères. Ceci est dû au fait que toutes les propriétés sont contrôlées par la morphologie moléculaire qui à son tour est déterminée par des mécanismes de cristallisation. En outre l'étude de la cinétique de cristallisation donne des informations sur les mécanismes que celle-ci développe. De plus même si la cristallisation des polymères au cours des procédés industriels se produit lors du refroidissement non isotherme, il est toujours important que le processus de cristallisation isotherme soit étudié.

Dans ce contexte l'étude de la cristallisation isotherme du mélange polylactide (PLA)/(poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) a été menée par *Sinha Ray et al*. [48]. Les résultats de cette étude ont montré que pour les deux processus de cristallisation froide et à l'état fondu, la vitesse de cristallisation et le taux de cristallisation du PLA dépendaient fortement non seulement du taux d'argile introduite mais également de sa localisation dans l'un des polymères. Pour des taux d'argiles de 2 et 6 % une cristallisation lente avait été observée. La cinétique de cristallisation décrite par le model d'Avrami a révélé que les mécanismes de nucléation et de la croissance cristalline étaient les mêmes pour la cristallisation froide et à l'état fondu même si le taux de croissance a été nettement plus rapide dans le cas de la cristallisation froide.

Références bibliographiques:

[1] S. Horiuchi, N. Matchairiyakult, K. Yase , T. Kitano Polymer 38(1997) 59

[2] H. Leverne, L. Williams, J. Appl. Polym. Sci. ,43(2), (1991) 379

[3] V. Bocchi, G. P. Gardini, S. Rapi, Mater. Sci. Lett., 6 (1987) 1283

[4] F.Bergaya, B.K.G. Theng, G.Lagaly, Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).

[5] R.C. McKenzie, The classification of soil silicates and oxide, in Soil components vol. 2: Inorganic components, Gieseking J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1

(1975).

[6] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles. 2 ; Classification et nomenclature, 2ème édition, Masson, (1982)

[7] G. Lagaly, Solid State Ionics, 22, 43 (1986).

[8] T.Lan, P. D.Kaviratna, T. J.Pinnavaia, Chem Mater 7(1995), 21.

[9] Z.Wang, Pinnavaia T. J., Chem Mater,10(1998), 1820.

[10] G. Lagaly (1986). Smectitic clays as ionic macromolecules. In: Wilson, A.D., Prosser,

H.J.Z. Eds., Development Ionic Polymer, vol. 2, Elsevier, London, pp. 77-140.

[11] : E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988)

[12] K. Norrish, The swelling of montmorillonite, Disc. Faraday Soc., 18, 120 (**1954**).

[13] Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., Mater. Res. Soc. Pro., 171(1990), 45.

[14] X.Kornmann , Synthesis and characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites. Thèse, Lulea University of Technology **(2000).**

[15] R-A. Vaia , E-P. Giannelis, Macromolecules, 30(1997), 7990.

[16] C.Bathias et coll., « Matériaux composites », collection Dunod, Paris (2005).

[17] M. T. Benaniba, Valerie Massardier-Nageotte DOI 10.1002/app.32713 Wiley InterScience 2010

[18] K. Yasue, S. Ktahira, M. Yoshikawa, and K. Fujimoto. In Situ polymerization Route to Nylon6-Clay Nanocomposites. John Wiley and Sons Ltd, 2000.

[19] M Balachandran, P. Lisha, R. Stanly, S. Mulaleekrishnan.S. Bhagawan online 14 July 2010 in Wiley InterScience DOI 10.1002/app.32147

[20] Bruzud, la polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposite thèse de doctorat, université de Bretagne sud, (2006)

[21] J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. P. Kumar, R.P. Singh, Polym Degrad Stab. 88 (2005) 234

[22] Z.Wang , T.J. Pinnavia, , Chem. Mater. 10. (1998) 1828

[23] S. D. Burnside, , E. P. Giannelis, Chem. Mater. 7(1995),1597

[24] S.K. Lim, J.W. Kim, J. Chin, Y.K. Kwon, H.J.Choi, Chem Mater 14(2002)1989.

[25] D.Voulgaris, D.Petridis, Polymer 2002;43:2.

[26] M.Y.Gelfer, H.H.Song, L.Liu, B.S. Hsiao, B. Chu, M. Rafailovich et al. J Polym Sci B Polym Phys 41 (2003) 44.

[27] Y Wang, Q Zhang, Q.Fu , Macromol Rapid Commun 24(2003) 231.

[28] SS Ray, S Pouliot, M Bousima, LA.Utracki Polymer 45(2004) 8403.

[29] Y Li, H.Shimizu, Polymer 45(2004) 7381.

[30] BB Khatua, DJ Lee, HY Kim, JK Kim. Macromolecules 37(2004) 2454.

[31] Y. Yoo, C. Park, S.G. Lee, K.Y. Choi, D.S. Kim, J.H. Lee. Macromol Chem Phys 206 (2005) 878.

[32] S.S. Ray, Bousmina M. Macromol Rapid Commun 26(2005)1639.

[33] K Yurekli, A. Karim , E.J. Amis, R. Krishnamoorti, Macromolecules 36(2003)7256.

[34] K Yurekli, A. Karim , E.J. Amis, R. Krishnamoorti. Macromolecules 37 (2004) 507.

[35] A Kelarakis, E.P. Giannelis, K.Yoon, Polymer 48(2007) 7567.

[36] F. Hemmati, H. Garmabi, H. Modarress, eXPRESS Polym. Lett. Vol.7, No.12 (2013) 996

[37] A. Kelarakis , K. Yoon , Eur. Polym. J. 44 (2008) 3941

[38] L.T. Vo, E.P. Giannelis. Macromolecules (40) 2007,8271.

[39] I. Brnardic, J. Macan, H. Ivankovic, M. Ivankovic, J. Appl. Polym. Sci. 107 (2008) 1932–1938.

[40] S.M. Lomakin, L.L. Dubnikova, A.N. Shchegolikhin, G.E. Zaikov, R. Kozlowski,

G.M. Kim, G.H. Michler, J. Therm. Anal. Calorimetry 94 (2008) 719

[41] J. Lopez, M. Rico, B. Montero, J. Diez, C. Ramirez, J. Therm. Anal. Calorimetry 95

(2009) 369 [42] Z.I. Ali, H.A. Youssef, H.M. Said, H.H. Saleh, Thermochim. Acta 438 (2005) 70

[43] S.P. Vijayalakshmi, G. Madras, J. Appl. Polym. Sci. 101 (2006) 233.

[44] R.N. Santra, P.G. Mukundo, T.K. Chaki, G.B. Nando,

, Thermochim. Acta 219 (1993) 283–292.

[45] A. Tiwari, A.K. Nema, C.K. Das, S.K. Nema, Thermochim. Acta 417 (2004) 133

[46] J.S. Borah, T.K. Chaki, Thermochim. Acta 529 (2012) 45– 50

[47] C.I.W. Calcagno , C.M. Mariani, S.R. Teixeira, R.S. Mauler, Comp. Sci. and Techn. 68 (2008) 2193

[48] V. Ojijo, T. Malwela , S. S. Ray , R. Sadiku, Polymer 53 (2012) 505

Partie expérimentale

I. Polymères et réactifs :

Le polystyrène PS a été synthétisé en solution par voie radicalaire à une température de 60°C, utilisant l'AIBN comme agent initiateur. Des quantités appropriées de styrène, de THF et d'amorceur ont été introduites dans un ballon bicols de 500 ml, muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote. L'air dissout dans la solution polymérique a été déplacé par barbotage, sous agitation, pendant une vingtaine de minutes sous courant d'azote afin d'éviter toute réaction d'inhibition par l'oxygène. Le mélange réactionnel a été introduit dans un bain thermostaté durant 8h30min. Enfin la solution polymérique a été ramenée à la température ambiante par refroidissement rapide sous eau courante.

Le polymère en solution a été précipité sous agitation vigoureuse dans un excès de méthanol, puis purifié par redissolution, filtration et reprécipitation dans le même solvant. Le polymère ainsi obtenu a été isolé, séché à l'air libre pendant plusieurs jours à température ambiante puis sous vide dans une étuve durant 36 heures.

Le Poly (éthylène téréphtalate), PET est issu de la récupération de bouteilles d'eau minérale (Lalla khedidja).

Le poly (chlorure de vinyle) PVC est un polymère commercial fourni par l'ENIP de skikda. Le tableau 1 regroupe ses caractéristiques.

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle de Mostaganem fournie par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF Algérie).

Le sel alkyl ammonium choisi est le chlorure du benzyltributylammonium (BTBA)(Aldrich), de formule chimique ($C_{19}H_{34}N^{+}$,Cl^{-}). Ce sel se présente sous forme de cristaux blancs. Son poids moléculaire est de 311.94 (g/mol), et son point de fusion est de 160 °C.

Tableau 1: Caractéristiques du PVC.

Caractéristique	Unité	Spécification	Norme de mesure
Aspect		Poudre blanche	
Valeur K		65 à67	
Degré de polymérisation		970 à1070	
Viscosité propre	Cs	0.89 à 1.95	ASTM D-1243-58T
Densité apparente	g/ml	0.5 à 0.54	ASTM D-1895-67
Granulométrie	%	95 -0.3	
Résistivité cubique	Sv,cm	$3.5*10^{15}$	MTC
Temps d'absorption	Sec	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Mn	65	ISO-R-182
Impuretés	Nbr	5	
Teneur en cendre	%	0.03	

II- traitement de l'argile [1-2] :

Pour obtenir une montmorillonite compatible avec les polymères ou leurs mélanges, nous avons procédé en plusieurs tapes :

- purification de l'argile en éliminant toutes les impuretés ainsi que les particules de grosse taille.
- activation des sites pour augmenter leur réactivité.
- remplacement des cations échangeables par des cations Na^+
- remplacement des cations minéraux Na^+ par des cations organiques.

II-1- Purification de l'argile :

100 g d'argile, préalablement broyée, sont dispersés dans 1,2 litre d'eau distillée sous agitation magnétique à raison de 700 tr/min pendant 4 heures. Après une décantation, le surnageant est centrifugé pendant 15 mn à raison de 4000 tr/mn. L'argile récupérée est séchée dans l'étuve à 60° pendant 48h puis broyée pour être traitée par l'acide chlorhydrique (HCl).

Le lavage à l'eau distillée, l'agitation et la décantation de l'argile naturelle permettent l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,…), des matières solubles dans l'eau et la séparation des particules en fonction de leur taille et leur vitesse de chute dans l'eau. Ainsi, l'argile sera débarrassée des impuretés et des grosses particules avant

son utilisation. Le schéma illustré en Figure 1, récapitule les différentes étapes de cette purification :

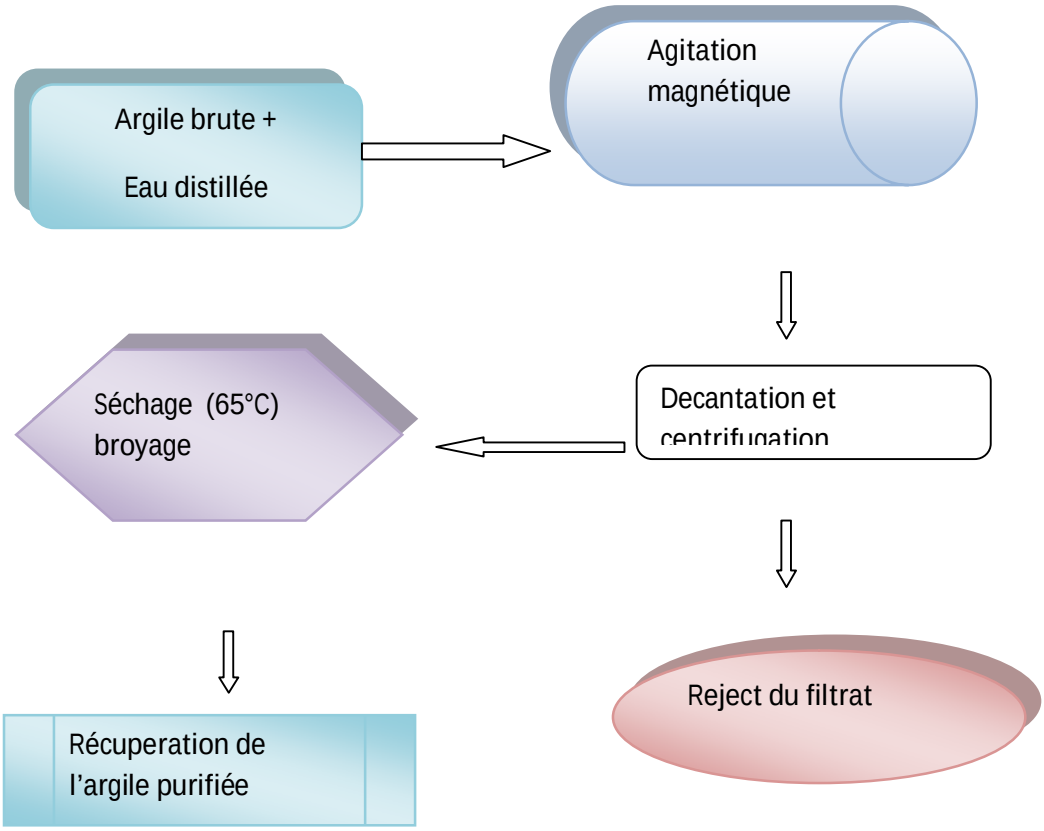


Figure 1: **Purification de l'argile.**

II-2 -Lavage avec HCl 0.05M:

100 g d'argile sont mis dans 800 ml d'une solution de HCl à 0.05 M et placés sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après décantation, l'argile subit une centrifugation à 4000 tr/min pendant 15 mn, puis est lavée à l'eau distillé dans un bécher relié à une trompe à eau jusqu'à disparition des ions chlorures. La vérification de l'élimination de ces derniers est réalisée grâce au teste du nitrate d'argent $AgNO_3$. L'argile est ensuite séchée et broyée.

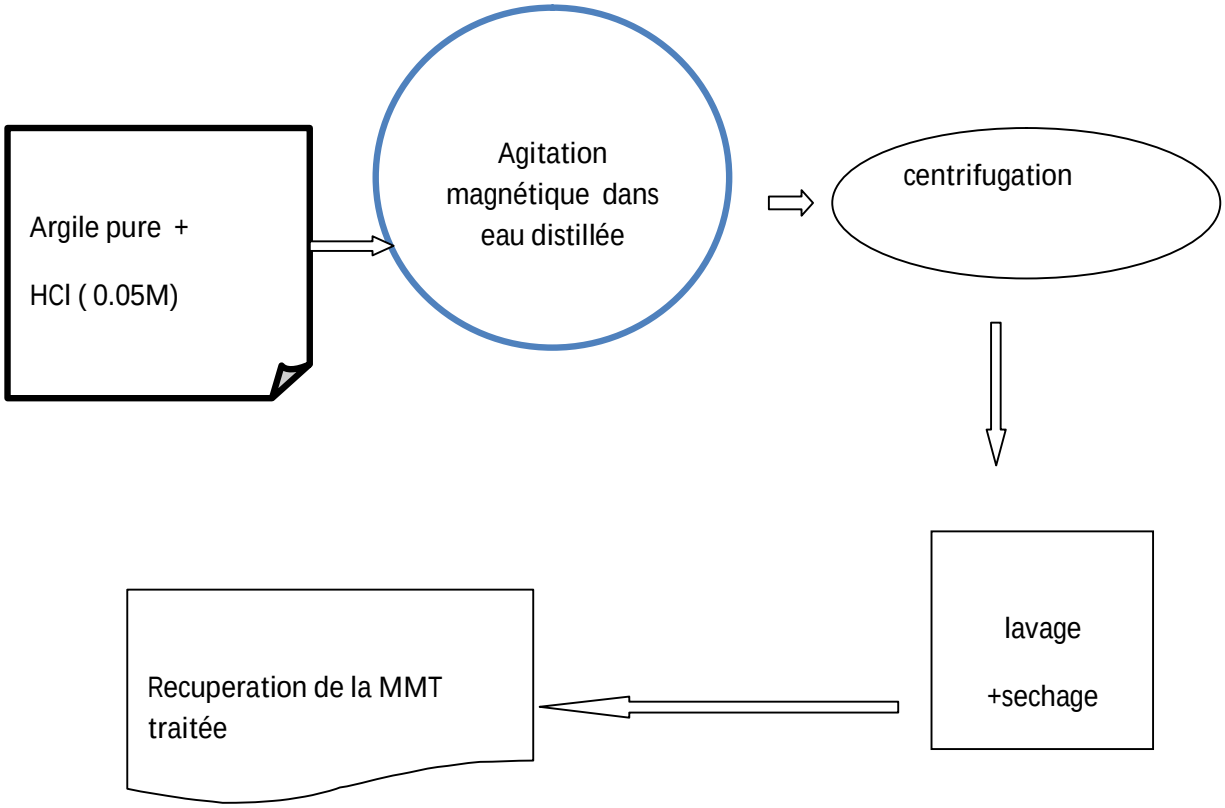


Figure 2: Traitement de l'argile avec HCl à 0.05M

II-3-Monoionisation de la MMT :

Pour homogénéiser les cations qui existent dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite on substitue des ions de sodium aux ions initialement présents dans les galeries par un processus d'échange cationique. La méthode utilisée est la saturation de la montmorillonite avec une solution de NaCl à 0.5M.

Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs pour être insérés dans l'espace interfoliaire car ils sont facilement hydratables et échangeables, ce qui favorise le gonflement et la séparation des feuillets.

18 g de montmorillonite purifiée sont dispersés dans 300 ml d'une solution de NaCl (0.5M), mis sous agitation magnétique durant 3 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3500 tr/mn. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une argile monoionique. L'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'$AgNO_3$. Elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

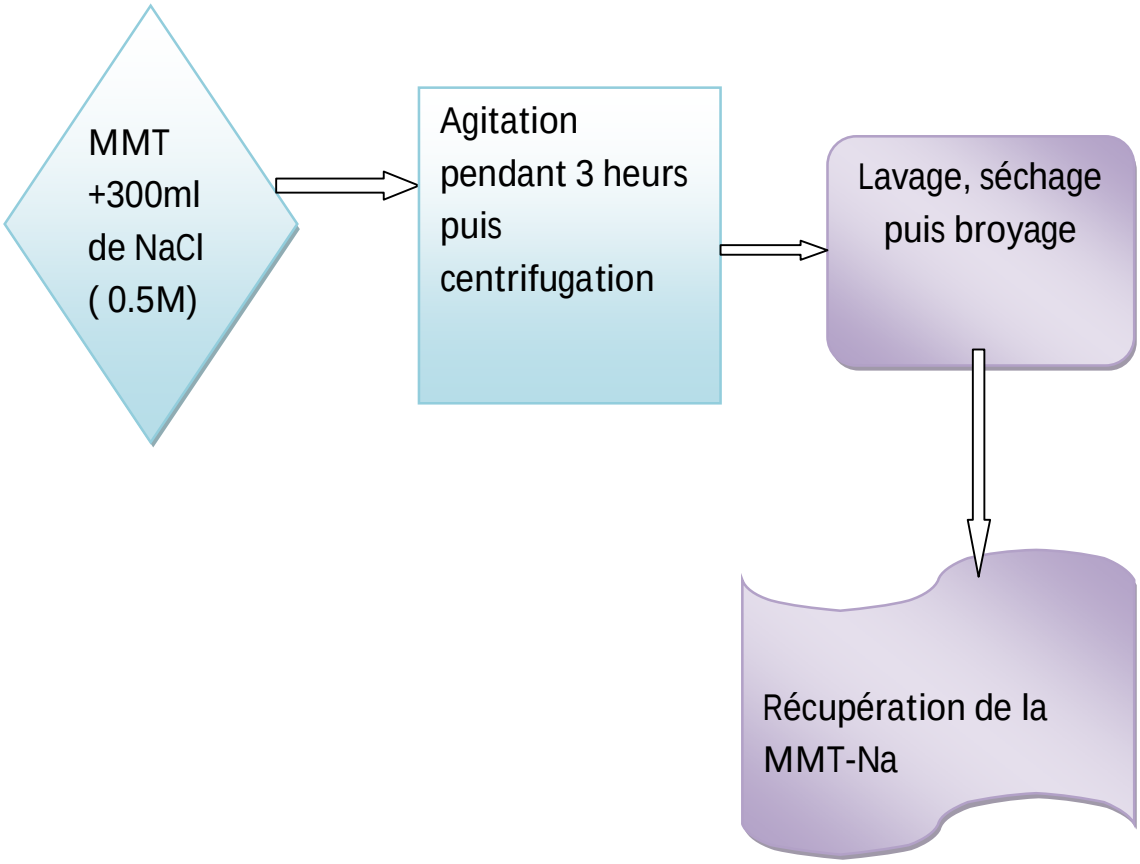


Figure3 : Traitement de l'argile avec NaCl .

II-4- Organomodification de la montmorillonite MMT-Na :

Au cours de cette étape nous avons procédé à la substitution des cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes alkyles soit le sel chlorure de benzyle tributyle ammonium par un processus d'échange cationique. Le but de cette étape est d'une part d'augmenter l'espace interfoliaire en diminuant les interactions entre les feuillets de l'argile et d'autre part, de donner un caractère organophile à l'argile pour la rendre compatible avec la matrice polymère destinée à la recevoir et éviter la formation d'agrégats dans les nanocomposites.

A cet effet, une quantité de 5 g d'argile MMT-Na a été mise sous agitation dans 400 ml d'eau distillée pendant 3h. Dans un autre bêcher contenant 400ml d'eau distillée, on introduit 1.7 g de chlorure de benzyltributylammonium qu'on laisse sous agitation pendant 3h.

Une fois le sel dissout, nous ajoutons cette solution à la solution d'argile gonflée dans le premier bécher. L'agitation est maintenue pendant 18h à 80°C. Ensuite, l'argile organomodifiée est récupérée par filtration, puis rincée quatre fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès des ions Cl^- . L'efficacité du rinçage est vérifiée par addition de quelques gouttes d'$AgNO_3$ au résidu de rinçage jusqu'à disparition du précipité blanc éventuel lié au

composé AgCl. L'argile organiquement modifiée, ainsi obtenue, est maintenue dans une étuve sous vide à 45 °C pendant plusieurs jours. La MMT modifiée est notée **OMMT**

III- Elaboration des échantillons :

Nous avons choisi l'élaboration des matériaux en solution. Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans le même solvant qui sera éliminé par la suite. Le solvant doit, à la fois, gonfler l'argile et solubiliser le polymère.

Les mélanges de rapport 50/50 PVC/PS avec ou sans argile ont été préparés à partir de solutions de THF alors que les mélanges PET/PS 50/50 ont été obtenus à partir de solutions (phénol/tetrachloroéthane) 60/40 en volume.

L'argile organiquement modifiée OMMT a été introduite dans les mélanges de polymères précédents en tant que compatibilisant à raison de 1, 3, 5 et 7 % en poids.

III-1-Préparation des films pour DSC, ATG et MEB :

Solubilisation des polymères

0.1g de chacun des polymères ou de leur mélange sont solubilisés dans 1cc de solvant. Le mélange obtenu est agitée pendant 24h .

Dispersion de l'argile

Une quantité adéquate d'argile correspondant à 1, 3,5 ou 7% en masse du polymère considéré ou du mélange de polymères est mise dans un bécher contenant 2cc de solvant et maintenue sous agitation magnétique jusqu'à disparition totale de toute particule d'argile et obtention d'un mélange homogène d'une couleur jaunâtre.

Préparation du film

Le polymère ou mélange de polymères en solution est versé dans le bécher contenant l'argile. Le mélange est introduit dans un bain à ultrasons pendant 2h.

A l'issue de cette étape, la solution est étalée sur une plaque en téflon. Le film obtenu est séché à l'air pendant plusieurs jours puis dans une étuve sous vide à 25°C.

III-2-Préparation des échantillons pour FTIR :

Pour les échantillons d'argile, nous avons réalisé des pastilles à 0,18 g en KBr dont 7% d'argile.

Les échantillons à base de polymères ou de leurs mélanges ont été analysés sous forme de films étalés sur pastilles vierges de KBr à partir de solutions polymériques à la concentration de 0.2 $g.l^{-1}$. Après évaporation du solvant à l'air libre, le séchage final des films a été effectué dans une étuve à vide pendant 72 h au minimum.

IV-Techniques de caractérisation :

IV-1-Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

L'analyse FTIR a été réalisée sur un appareil PERKIN Elmer muni d'un banc optique relié à une station de données permettant de piloter l'appareil grâce au logiciel Spectrum.

Les échantillons ont été analysés de 4000 à 400 cm^{-1} avec un nombre de balayage de 32 scans et une résolution de $2cm^{-1}$.

IV-2-Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction X a été utilisée afin de caractériser la microstructure des différents composites. Dans cette étude, cette technique nous a renseignés sur l'intercalation des chaines de polymères dans l'espace interfeuillet de l'argile.

Le pic de diffraction correspond à un angle de diffraction θ équivalent à une distance interfoliaire d selon la loi de Bragg

$$2\, d_{hkl}\, \sin\theta = n\,.\,\lambda \qquad (1)$$

avec :

- *d* : distance entre deux plans cristallographiques.
- θ : angle de Bragg qui représente le demi-angle de déviation entre le faisceau incident et la direction du détecteur.
- *n* : ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde des rayons X.

L'appareil utilisé est de type Siemens D-5000 Axes fonctionnant avec une anticathode de cuivre CuKα (λ=1,5405A°). Les conditions d'analyse sont comme suit:

La vitesse de l'analyse est de 0,02 ° par seconde. L'angle d'incidence est de 2θ varie entre 1 et 20 °, la tension est de 40KV et l'intensité est de 40 mA.

IV-3-Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique est principalement utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux. Elle mesure la variation de masse d'un échantillon, en fonction de la température.

Le principe de la mesure est simple : la masse d'un échantillon chauffé, à vitesse constante, est enregistrée en continu. Cette masse est mesurée au moyen d'une thermobalance qui permet d'enregistrer des variations au milligramme prés. Les échantillons sont placés dans une coupelle elle-même placée sur le portoir de la thermobalance le tout dans un four.

Une quantité variant de 5 à 8 mg de chaque échantillon a été analysée sur un appareil TAQ500 avec une vitesse chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte.

IV-4-Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

La DSC permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre deux capsules, une qui comporte l'échantillon à analyser et l'autre vide comme référence. Cette technique permet d'enregistrer tout les changements d'état exothermique ou endothermique.

Les analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'un PERKIN Elmer de type Diamond sous atmosphère inerte entre 0°C et 280°C à une vitesse de 20 , 10, 15 ou 5°C/min

Des échantillons de masse comprise entre 5 et 8 mg ont été pesés dans des creusets en aluminium. Après les avoir sertis, ceux-ci ont été placés dans l'appareil pour l'analyse.

Les thermogrammes obtenus ont permis de mesurer certains paramètres tel que la capacité calorifique (Cp), la Tg, Tf, Tc, ΔH_f et $\Delta H_{c,}$ et d'en calculer d'autres tels que le taux de cristallinité et le temps de cristallisation.

IV-5- Microscopie optique et microscopie électronique à balayage :

Les échantillons, sous forme de films, ont été analysés sur un microscope électronique à balayages du type environnemental de marque Philips ESEM XL30 à filament de tungstène ainsi que sur un microscope optique de marque MOTIC équipé d'objectifs de 4, 10, 40, 100 et d'une camera pilotée par ordinateur.

Le but des observations en microscopie optique était de vérifier la présence d'agglomérats d'argiles qui ne peuvent pas toujours être observés par microscopie MEB ou TEM car à fort grossissement, la taille réduite des volumes observés associée à une faible proportion d'agglomérats fait que leur détection devient parfois impossible.

Référence bibliographique

[1] : M. Boufatit, H. Ait-Amar Desalination 206 (2007) 300–310

[2] : K. Sterky, T. Hjertberg, H. Jacobsen, Polym. Degrad. Stab. 94 (2009) 1564-1570

Résultats et discussion

I- Caractérisation de l'argile

I-1. Par spectroscopie FTIR :

Avant son insertion dans les mélanges de polymères, l'argile a été caractérisée par spectroscopie FTIR pour mettre en évidence le succès de son organomodification. En effet cette technique va permettre de détecter de nouveaux pics correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation de l'agent modificateur des molécules qui ont été intercalés entre les couches de la montmorillonite après que la réaction d'échange cationique ait eu lieu.

La **figure 1** montre les spectres FTIR de l'argile purifiée MMT, de l'argile sodique Na-MMT et de l'argile organiquement modifiée OMMT.

Les trois spectres montrent une bande à 3621 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements OH de l'argile présents à la surface des feuillets.
La bande d'absorption située à 3430 cm^{-1}, plus large, est attribué aux groupements –OH des molécules d'eau adsorbées à l'argile dans l'espace interfoliaire.
Les vibrations de déformation des OH de surface et ceux de l'hydratation sont situés respectivement à 1640 cm^{-1} et 1434 cm^{-1}.

La bande large qui apparait à 1037 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence du groupement Si-O du réseau argileux, tandis que les bandes de déformation apparaissent respectivement vers 530 cm^{-1} pour le groupement Al-O-Si et à 470 cm^{-1} pour le groupement Si-O-Si. La vibration d'élongation de la liaison Al-O des sites octaédriques ($AlOH_6$) apparaît à 795 cm^{-1}. Les principales bandes d'absorption de l'argile brute sont représentées dans le tableau 1.

Un examen attentif des deux bandes relatives aux groupements hydroxyles, **Figure 2**, montre :

- une diminution de l'intensité de la bande à 3621 cm^{-1} dans le spectre de la OMMT par rapport à ceux de l'argile brute et de la MMT-Na ce qui indique qu'une modification de certains groupements hydroxyles a effectivement eu lieu.
- une diminution de l'intensité de la bande correspondant aux groupements –OH des molécules d'eau adsorbées à l'argile et sa migration vers les nombres d'onde plus faibles de 3421 cm-1 à 3292 cm^{-1}. Ceci est dû au caractère organophile du sel.

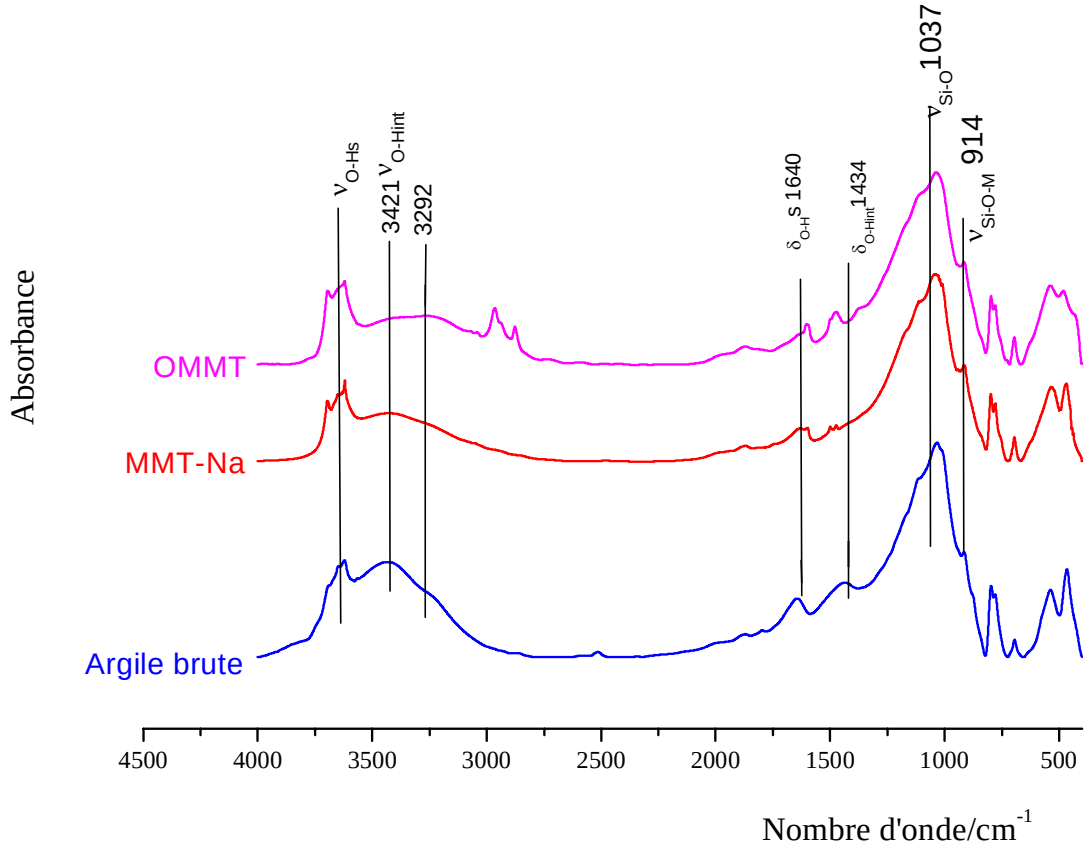


Figure 1 : **Spectres FTIR de l'argile brute, de l'argile sodique et de l'argile organiquement modifiée.**

Par ailleurs, la comparaison des spectres de la OMMT avec ceux de l'argile vierge et/ou de la MMT-Na , nous a permis de mettre en évidence l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre OMMT. En Effet, dans la région 3000-2800 cm^{-1}, le spectre de l'argile modifiée organiquement présente les bandes d'élongation symétriques et asymétriques γ_{sy} et γ_{asy} des C-H aliphatiques à 2966, 2936 et 2877 cm^{-1} et des bandes d'intensités plus faibles entre 3091 et 3041cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des (-C-H) aromatiques du sel d'ammonium, Figure 3. Les bandes à 1601 et 1584 cm^{-1}, sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-C du cycle benzénique. Les vibrations de déformation symétriques et asymétriques γ_{sy} et γ_{asy} des liaisons (C-H) dans et hors du plan apparaissent quant à elles à 1498, 1475 et 723 cm^{-1}.

La présence de ces bandes correspondant au sel d'ammonium confirme la modification organique de l'argile.

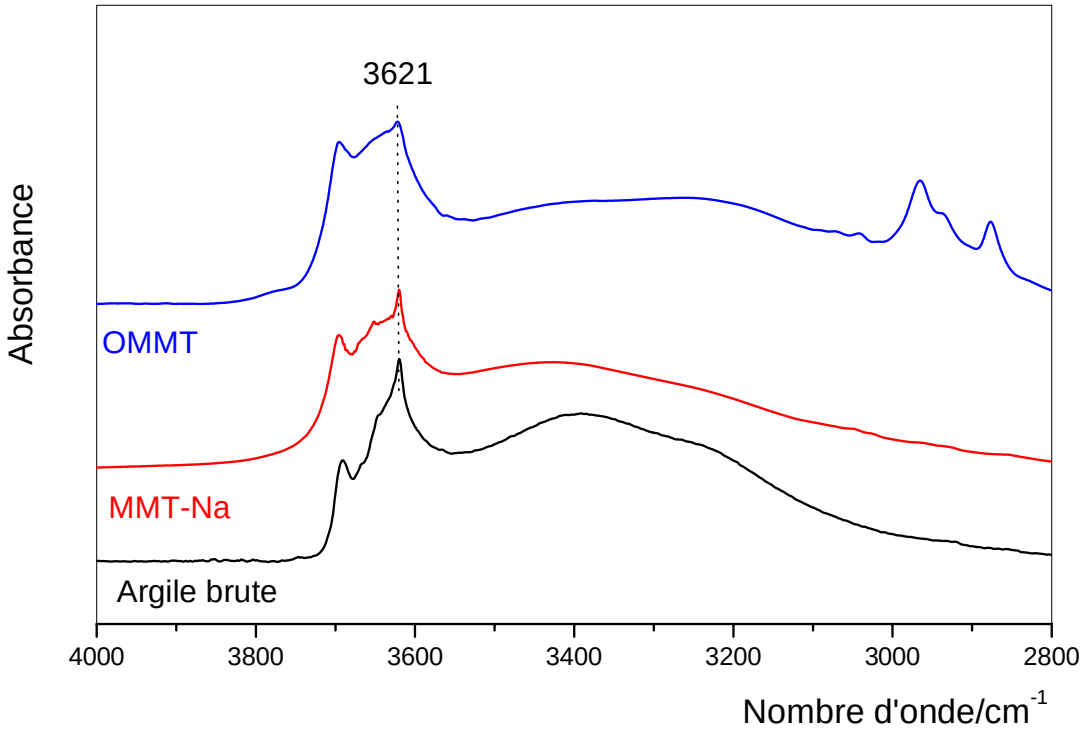


Figure 2 : **Spectres FTIR des trois argiles dans la région des hydroxyles.**

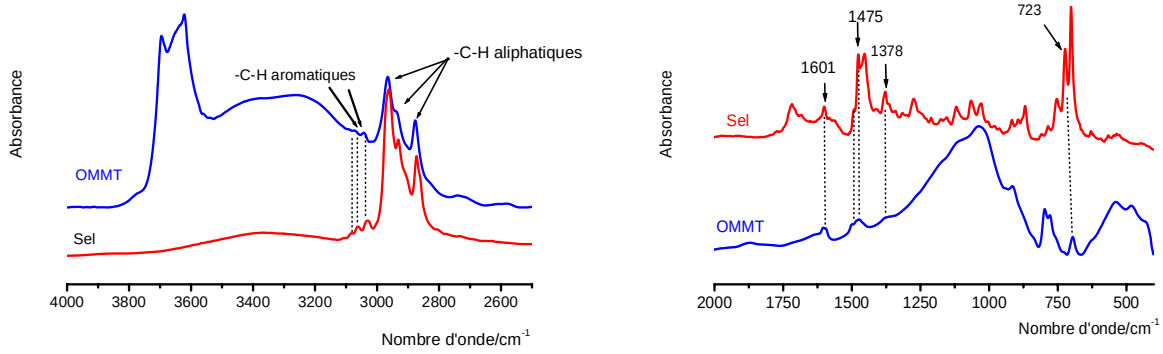


Figure 3 : Spectres FTIR de la OMMT et du sel.

Tableau 1 : Attributions des bandes des spectres reportés en **Figure 1**

Bande (cm^{-1})	Attribution
1012	Vibration d'élongation de Si–O–Si
914	Vibration d'élongation de Si–O–M (M = Al, Mg, Fe)
2966, 2936 et 2877	Vibration d'élongation symetrique et asymétrique de C-H
1475	Vibration déformation de CH_2
1468	Vibration d'élongation de C–N
3621, 1636	Vibration d'élongation et vibration de déformation des -OH

I-2. Par Diffraction des rayons X (DRX) :

Le pic caractéristique de la montmorillonite sodique NaMMT dans le domaine 1-10° est situé à environ 2 θ = 7.35° correspondant à une distance interlamellaire d_{001} = 12A°.

Sur le diffractogramme de l'argile organiquement modifiée OMMT le pic apparaît à un angle de 2θ = 4,96° ce qui correspond à une distance d = 17.8 A°. Ce déplacement du pic de diffraction à des angles plus petits indique une augmentation de la distance interlamellaire reflétant l'insertion du sel benzyle tributylammonium entre les couches de montmorillonite et donc le succès de l'organomodification.

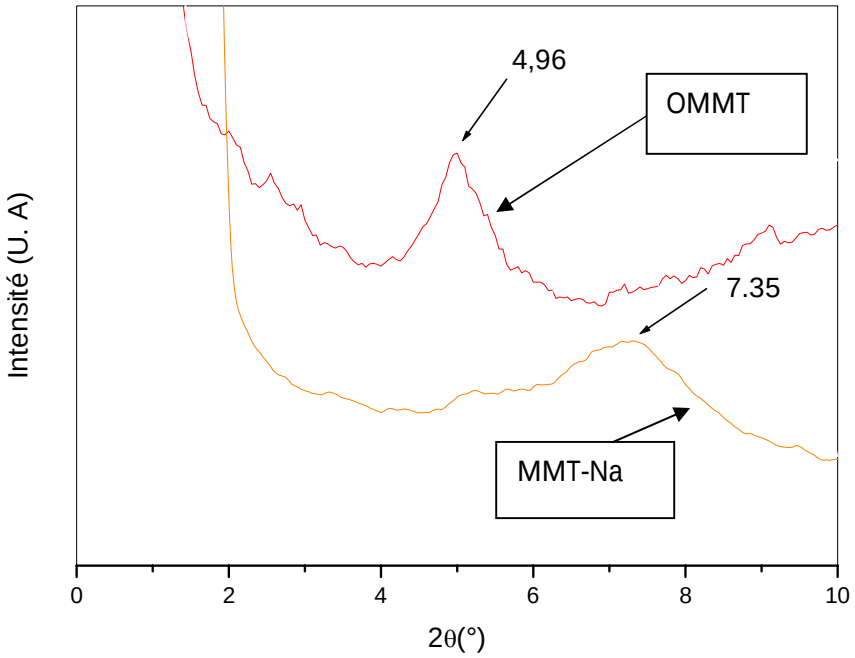


Figure 4 : **Spectres de diffraction des rayons X de la MMT-Na et de la OMMT.**

I-3. Par Analyse thermogravimétrique ATG :

L'analyse thermogravimétrique a également été utilisée pour s'assurer de l'intercalation des molécules de surfactant dans l'espace interfoliaire de l'argile ainsi que dans le but de déterminer le taux de surfactant introduit lors de l'organomodification de l'argile.

Comme le montre la **Figure 5**, les thermogrammes ATG de la MMT-Na et de la OMMT peuvent être subdivisés en 3 zones distinctes: une première zone correspondant à la désorption de l'eau de surface s'étendant de l'ambiante jusqu'à 130 ° C, une deuxième zone entre 130 et 430 ° C correspondant à des substances organiques, et une troisième zone correspondant à une déshydroxylation de la montmorillonite (perte de l'eau de structure) entre 430 et 600 °C..

La MMT-Na subit dans un premier temps une perte de masse de 7% due à l'évaporation de l'eau. Elle présente une excellente stabilité thermique entre 120° C et 400 °C.A partir de cette température l'argile sodique subit une seconde perte de masse attribuée à la déshydroxylation de l'argile.

Pour la OMMT, la teneur en eau correspondant à la perte de poids dans la gamme 50-150 ° C, n'est que de 2%. Ceci peut être expliqué par la nature hydrophobe du surfactant utilisé dans l'organomodification de l'argile.

Le thermogramme ATG de la OMMT révèle une perte de masse supplémentaire qui apparaît vers 200°C, cette dernière est attribuée à l'oxydation et à la décomposition du sel, ce qui montre que les molécules de benzyl tributyl ammonium se sont bien intercalées dans l'espace interfoliaire. Il est à constater que cette dégradation se déroule en deux étapes. Le tracé de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température permet de visualiser plus facilement les départs de masse organique tout au long de la rampe de température appliquée à l'argile organiquement modifiée.

Ainsi la courbe dérivée DTGA présente un pic à 253 ° C qui est attribuée à la décomposition du surfactant adsorbé à la surface du silicate et une seconde à 398° C qui correspond au surfactant à l'intérieur de l'espace interfoliaire de l'argile.

L'analyse thermogravimétrique nous a également permis de déterminer le taux d'ions modifiants présents dans l'argile organiquement modifiée. Le taux de modification cationique est de 9%.

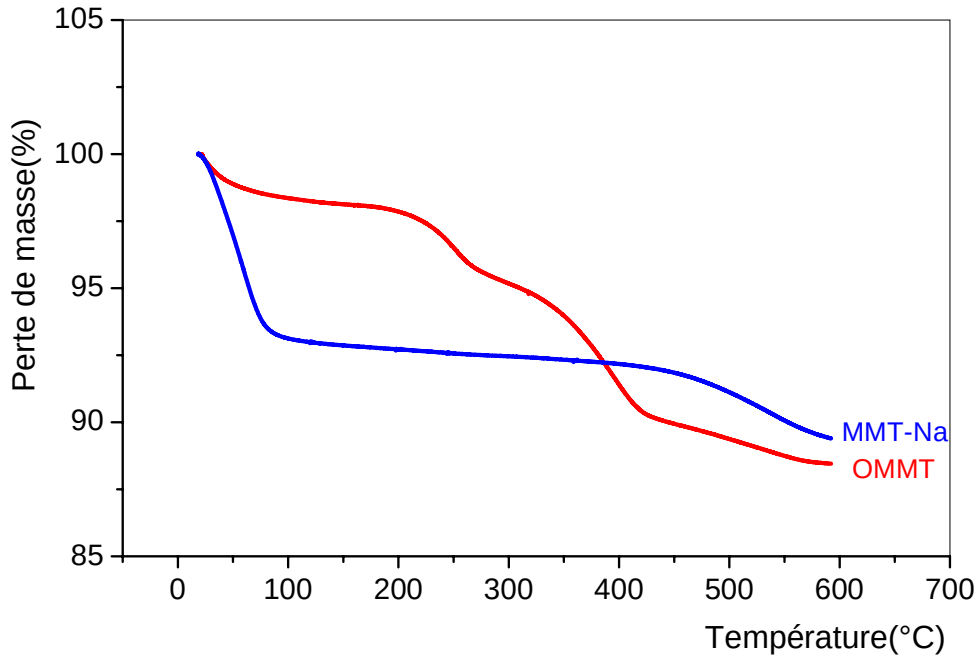


Figure 5 : **Thermogrammes ATG de la MMT-Na et de la OMMT.**

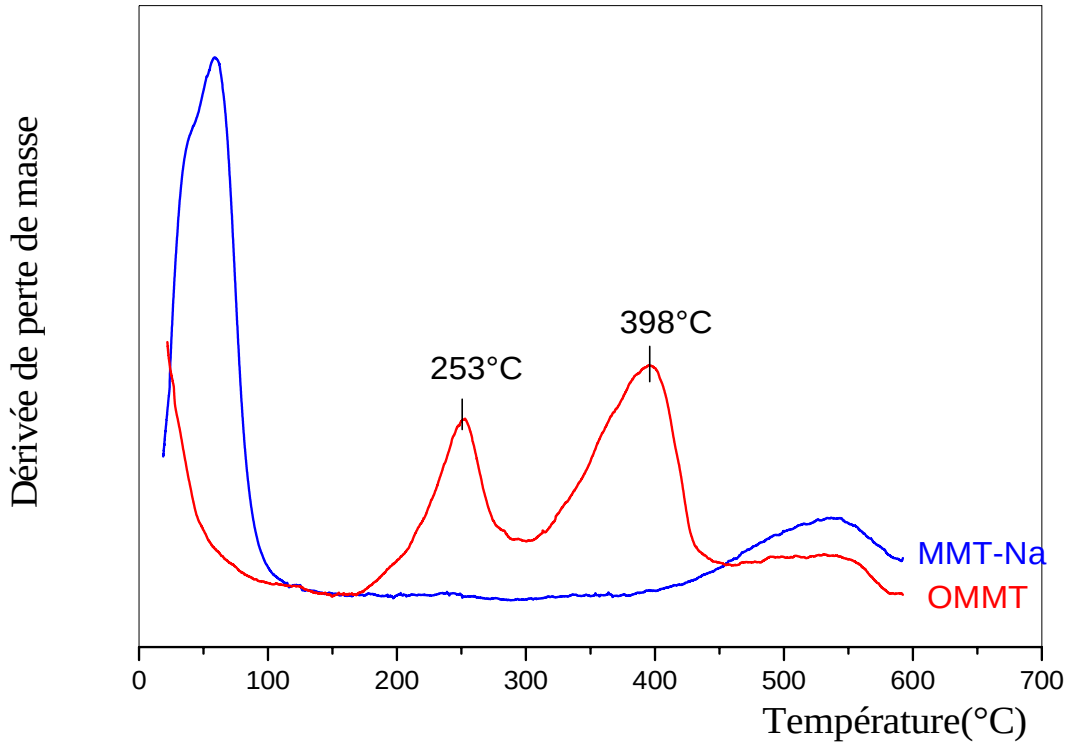


Figure 6 : **Courbes DTGA de la MMT-Na et de la OMMT.**

II-Etude des composites Polymère/Argile :

II.1. Etude par analyse enthalpique différentielle DSC :

L'effet de l'introduction de la montmorillonite modifiée sur la température de transition vitreuse (Tg) de nanocomposites ou composites a été largement rapportée dans la littérature, mais les résultats restent encore contradictoires. De nombreux auteurs ont montré que dans le cas de nanocomposites une augmentation de la Tg [1-4] a été observée, mais d'autres travaux ont pu mettre en évidence une diminution de Tg en particulier pour les mêmes nanocomposites à base d'époxy [5], ou de polystyrène [6].

A titre d'exemple pour des nanocomposites de polystyrène une augmentation de la Tg de 5 à 6 °C a été rapporté par rapport au polystyrène vierge après introduction de 1 à 3 % seulement de montmorillonite organiquement modifiée [7]. L'augmentation de la Tg a été expliquée par le mouvement des chaînes du polymère qui se retrouve restreint en raison de la gêne induite par l'insertion de ces chaines dans les galeries de silicates. Cette explication peut être valable pour les nanocomposites intercalés. Dans le cas de composites conventionnels ou de nanocomposites exfoliés, les couches de silicates ne peuvent gêner le mouvement des

chaînes de polymères. Toutefois, dans l'évaluation de l'influence de montmorillonite modifiée sur la Tg, non seulement la contribution de l'architecture des silicates doit être prise en considération, mais également l'effet de l'agent modificateur.

II-1-1 Matériaux PVC et PVC/OMMT :

La **figure 7** montre les thermogrammes de DSC du PVC pur et du PVC/OMMT3%. Alors que la transition vitreuse du PVC pur se situe à une température de 82°C, une nette augmentation de la température de transition vitreuse a été observée dans le cas du PVC/OMMT3% atteignant 115°C. Cette élévation est provoquée par l'immobilisation relative des chaines du PVC entre les feuillets de l'argile, ce qui empêche le mouvement segmentaire des chaînes de polymère. Un phénomène similaire a déjà été rapporté par plusieurs auteurs dans le cas du PVC [8-9]. Toutefois, il est à signaler que ce déplacement de la Tg a été observé uniquement lors du 1er chauffage. En effet rappelons que l'échantillon a été chauffé une première fois de l'ambiante à 180°C puis il a subit une descente de température jusqu'à l'ambiante puis un deuxième chauffage jusqu'à 200°C.

Lors du deuxième chauffage la température de transition vitreuse est redescendue jusqu'à 82°C. Ceci résulterait du fait que lors du premier chauffage la température de fusion du surfactant a été dépassée ce qui a perturbé les interactions entre les chaines de polymère et les minéraux argileux libérant ainsi le mouvement des chaines de PVC à une température plus basse.

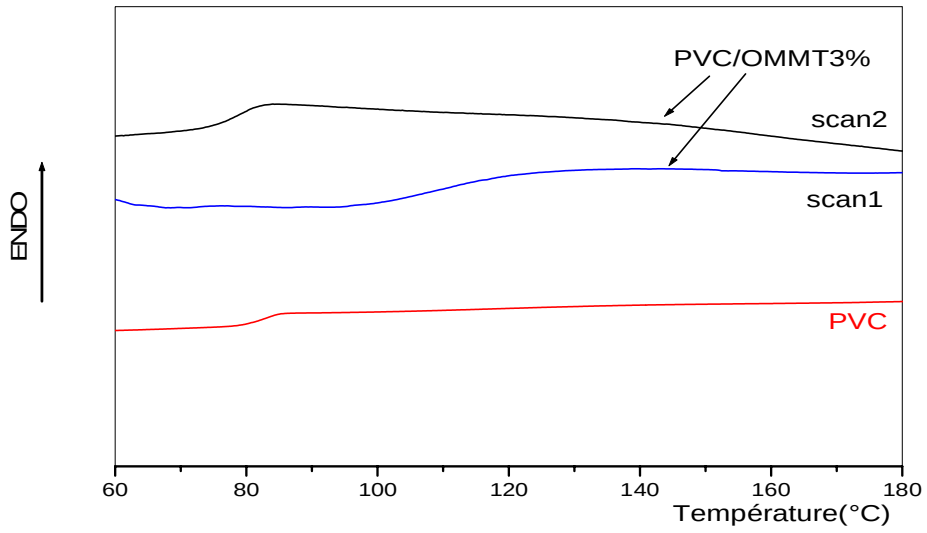


Figure 7 : Thermogrammes de DSC du PVC et du PVC/OMMT3% enregistrés en montée de température lors du premier et second balayage.

II-1-2 Matériaux PS et PS/OMMT :

Les thermogrammes de DSC du PS et du composite PS/OMMT3% sont illustrés en **Figure 8**. Le PS présente une transition vitreuse à 99°C. L'introduction de 3 % en poids d'argile entraine une légère diminution de la Tg jusqu'à 94 °C. Ceci pourrait être dû au manque d'interactions entre le polystyrène et l'argile puisque le polystyrène ne possède pas de groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec cette dernière. Ceci aurait pour effet d'augmenter le volume libre provoquant une diminution de température de transition vitreuse.

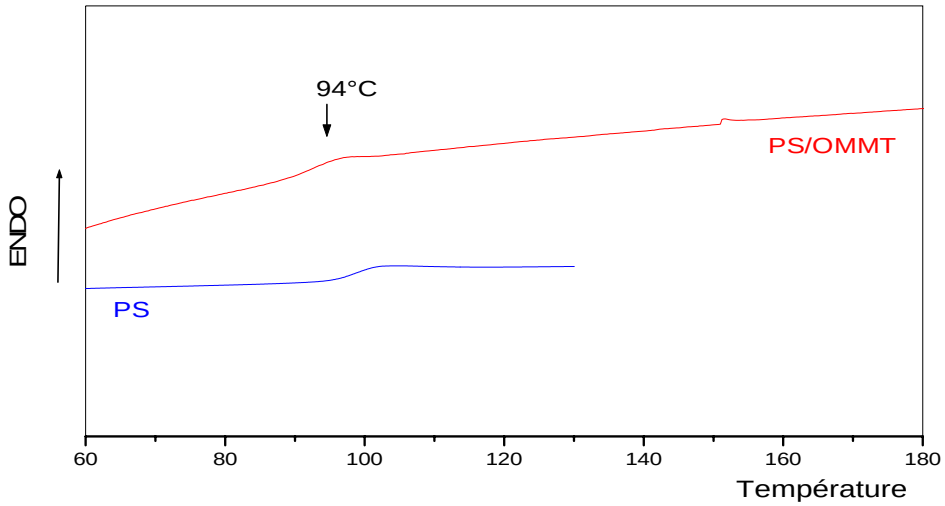


Figure 8 : Thermogrammes de DSC du PS et du PS/OMMT3% enregistrés en montée de température (second balayage).

Tableau 2: Valeurs de Tg enregistrées par DSC

Echantillon	**Tg (°C)**	
PS	99	
PS/OMMT 3%	94	
PVC	82	
PVC/OMMT3%	1er scan : 115	2e scan : 82

II-1-3-Matériaux PET et PET/OMMT :

Le PET est un polymère semi-cristallin dans lequel coexistent des zones cristallines ordonnées et des zones amorphes caractérisées par un désordre dans les chaines macromoléculaires. Les thermogrammes de DSC du PET durant les différents cycles de chauffage et de refroidissement sont illustrés en Figure 9. Lors du premier chauffage, un changement de ligne de base est observé à une température de 82°C. Il correspond à la transition vitreuse qui est une transition du second ordre, caractéristique de la partie amorphe du polymère.

Par ailleurs, ce thermogramme présente un pic beaucoup plus intense apparaissant à 246°C qui est associé à une transition de premier ordre : c'est la fusion des zones cristallines du PET.

Le thermogramme enregistré lors du refroidissement nous a permis de détecter la température de cristallisation à travers le pic exothermique situé à 156°C.

Enfin, le thermogramme enregistré lors du second chauffage présente un pic de fusion du PET à une température de 247°C légèrement différente de celle enregistrée lors du premier chauffage. Il est à signaler que lors de ce deuxième chauffage, le thermogramme présente un pic exotherme supplémentaire à 156°C correspondant à une cristallisation froide du PET ce qui traduit que la cristallisation n'a pas été totale lors du cycle de refroidissement certainement en raison d'une vitesse de refroidissement trop rapide.

Il est à noter que l'absence d'un pic exothermique similaire lors du premier chauffage traduit que la cristallisation avait eu le temps suffisant pour se faire lors de l'étirage du PET durant le processus industriel de soufflage de la préforme.

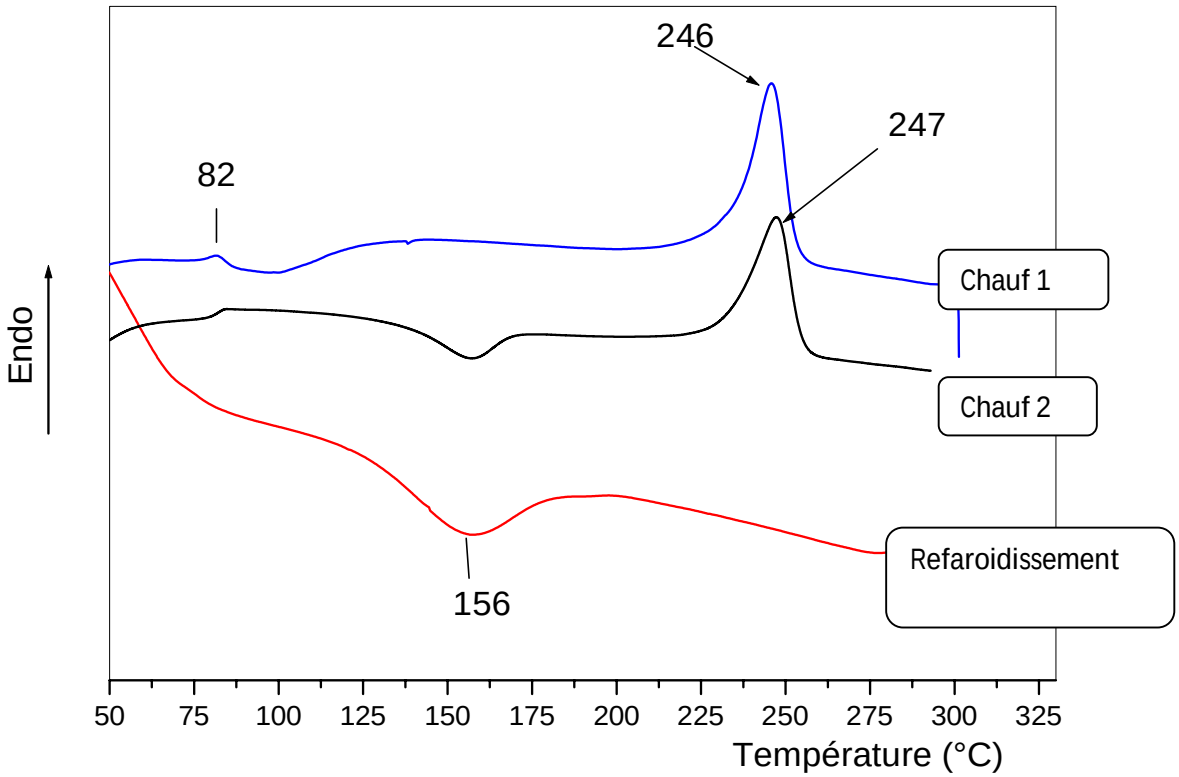


Figure 9 : Thermogrammes de DSC du PET.

II-1-3-a) Degré de cristallinité du PET seul:

Lors de la première montée en température, nous n'avons pas observé de pic de cristallisation. Ainsi, le degré de cristallisation, χ_c, déterminé est directement lié aux conditions de refroidissement.

A partir des enthalpies de fusion déterminées et de l'enthalpie d'un PET 100

% cristallin, nous pouvons calculer le taux de cristallinité χ_c du PET.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} . 100 \qquad (1)$$

ΔH_f: enthalpie de fusion de l'échantillon.

ΔH_{f0} : enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie (= 140 J/g pour le PET) [10].

La valeur obtenue est de Xc =23.15

Pour le thermogramme enregistré lors de la seconde montée de température, un taux de cristallinité 12.76 a été obtenu à partir de l'équation :

$$\chi_c = \frac{|\Delta H_f| - |\Delta H_c|}{|\Delta H_{f0}|} . 100 \qquad (2)$$

ΔHc : enthalpie de cristallisation de l'échantillon.

La différence entre les valeurs du taux de cristallinité entre le 1er et le 2e chauffage est due à la destruction de l'histoire thermique du matériau après fusion, suivie d'un refroidissement contrôlé et d'un nouveau chauffage. Cette valeur plus faible confirme que la vitesse de refroidissement trop rapide lors du *cooling* n'a pas permis à tous les cristallites de se former.

II-1-3-b) Effet de l'introduction des particules d'argile sur la cristallisation du PET :

Les études de cristallisation sont cruciales pour comprendre les propriétés macroscopiques des matériaux composites à base de polymères semi cristallins. En effet l'introduction de particules inorganiques dans des matrices polymères peut induire des effets divers tels que la nucléation hétérogène [11-13], la suppression de la croissance des cristaux [14], et le développement préférentiel d'une phase cristalline au détriment d'autres phases [15-16].

La **figure 10** montre les courbes de cristallisation du PET vierge et des composites PET/OMMT. Une nette augmentation de la température de cristallisation pouvant aller jusqu'à 37°C est observée avec l'introduction de l'argile. Ce comportement peut être expliqué par l'effet de nucléation induit par l'argile qui accélère le processus de cristallisation primaire du PET ainsi que par sa bonne dispersion dans la matrice. Dans ce cas, à l'état fondu, les segments des macromolécules PET peuvent facilement interagir avec la surface de l'argile, fournissant un plus grand nombre de noyaux de cristallisation et augmentant ainsi la vitesse de cristallisation. Des résultats similaires ont été rapportés pour de nombreux nanocomposites à base de PET [17] et de propylène [18].

De plus, nous avons constaté l'augmentation des enthalpies de cristallisation enregistrées dans le Tableau 3 correspondant aux composites PET/OMMT par rapport à celle du PET non modifié. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la vitesse de cristallisation et le nombre de sites de nucléation avec l'introduction de l'argile.

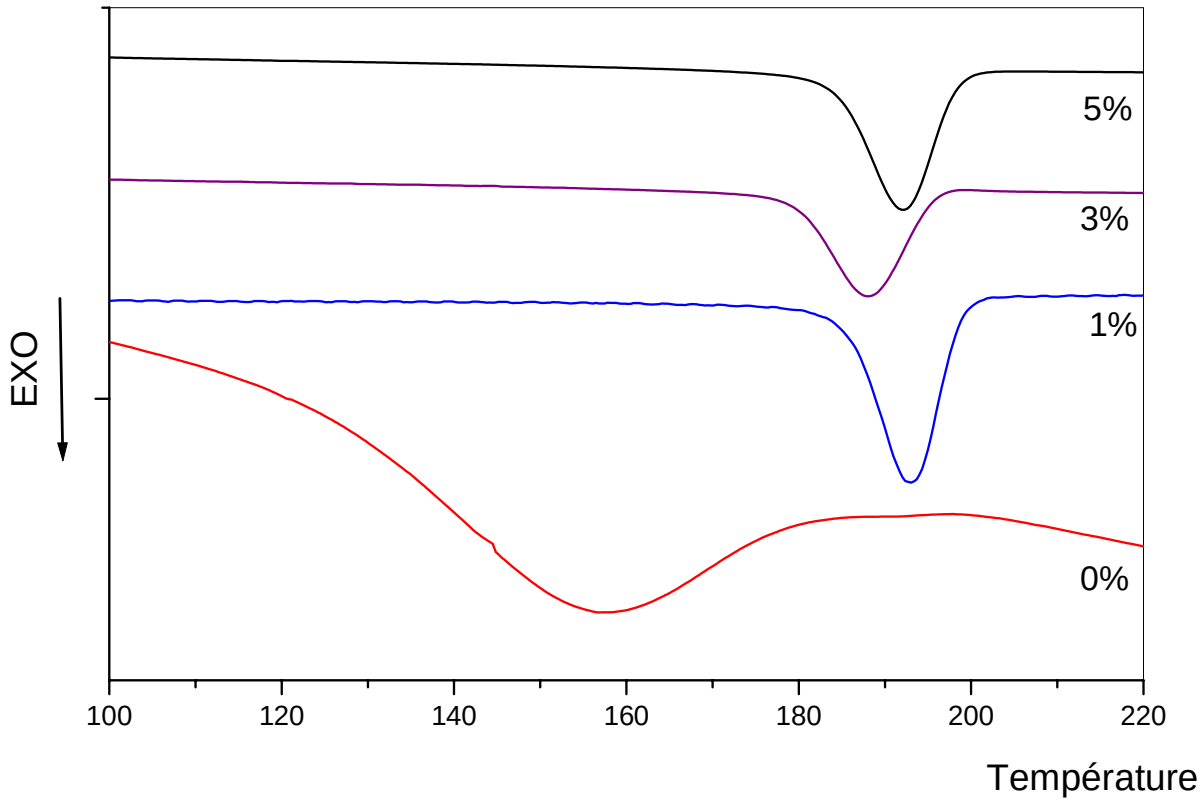


Figure 10: Thermogrammes de DSC du PET et des composites PET/OMMT enregistrés en descente de température (le taux de OMMT dans le composite est signalé).

La formation de cristaux comprend deux étapes, à savoir la nucléation et la croissance des cristaux. Cependant, même si dans de nombreux cas les feuillets d'argile de taille nanométrique sont de bons agents de nucléation, des effets différents ont été rapportés sur le taux de croissance linéaire ainsi que sur la vitesse de cristallisation de manière générale en fonction du type de la matrice polymère [19].

A titre d'exemple, *Maiti et al*. [20] ont montré que, bien que les particules d'argile agissaient comme des agents de nucléation pour la cristallisation de la matrice polypropylène –anhydride maléique, le taux de croissance linéaire et la vitesse de cristallisation globale ne sont pas sensiblement affectés par la présence d'argile.

La **figure 11** regroupe les thermogrammes de DSC enregistrés en montée de température lors du deuxième cycle de chauffage du PET et des composites PET/OMMT à différents taux d'argile. Le thermogramme du PET seul, présente un pic de cristallisation à 157° C traduisant la présence d'une seule forme cristalline. Ce pic de cristallisation disparait dans les thermogrammes correspondant aux PET/OMMT1, PET/OMMT3 et PET/OMMT5 ce qui

confirme que la vitesse globale de cristallisation des matériaux PET/OMMT est supérieure à celle de PET. La nucléation étant plus lente dans le PET elle ne permet pas la cristallisation complète des chaines lors du cycle de refroidissement et celle-ci va donc continuer lors du cycle de chauffage suivant.

Par ailleurs, les pics de fusion observés dans les thermogrammes des composites PET/OMMT apparaissent comme étant assez larges et dédoublés alors que le thermogramme du PET seul ne présente qu'un pic unique de fusion. La présence de ces pic dédoublés avec deux températures de fusion T_{f1} et T_{f2} inférieures à celle du PET indique que les nanoparticules d'argile induisent la formation de cristallites plus petits et moins parfaits en imposant des contraintes stériques à leur croissance. Cette réduction de la taille des cristallites résulte de la mobilité restreinte des chaînes de polymère en présence d'argile, Une seconde hypothèse qui pourrait être émise est que ces nanoparticules facilitent une cristallisation secondaire.

Les différentes données thermiques sont regroupées dans le **Tableau 3.**

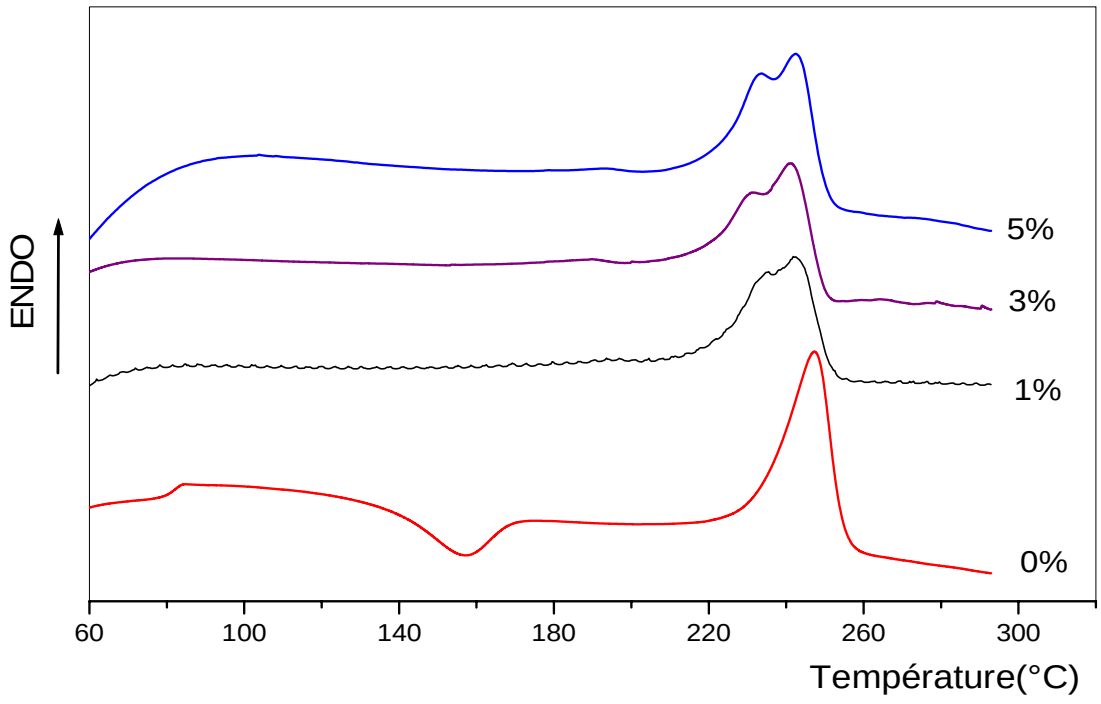


Figure 11 : Thermogrammes de DSC du PET et des PET/OMMT enregistrés lors du deuxième balayage en montée de température(le pourcentage d'argile est indiqué sur la figure)

Tableau 3 : Données thermiques des composites PET/OMMT par DSC

		1er chauffage		**2em chauffage**			**Refroidissement**	
Echantillon	**Tg**	**T_f (°C)**	**ΔH_f (j/g)**	**T_f (°C)**		**ΔH_f (j/g)**	**T_c (°C)**	**ΔH_{cris} (j/g)**
PET	85.8	245,7	55,56	247		43,33	156,51	-26.21
PET/OMMT 1%	77.2	240.2	104.01	235	242	28.77	193.03	-37.50
PET/OMMT 3%				231	241	24,14	187,84	-27,38
PET/OMMT 5%		215	106.59	234	242	27.43	192.27	-30.48

II-1-3-c) Taux de cristallinité et temps de cristallisation des composites PET/OMMT :

Après avoir mis en évidence le rôle de l'argile en tant qu'agent de nucléation, nous nous sommes intéressés par la suite à la vitesse de cristallisation. A cet effet nous avons évalué les temps de cristallisation t_c à partir des courbes de cristallisation obtenues à partir de l'état fondu, en utilisant l'équation suivante :

$$t_c = \frac{T_{onset} - T_{endset}}{V} \qquad \textbf{(3)}$$

Où

T_{onset} : Température de début du pic de cristallisation

T_{endset} : Température de fin du pic de cristallisation

V est la vitesse de refroidissement

Nous avons constaté une diminution du temps de cristallisation pour les composites PET/OMMT par rapport à la matrice non modifiée PET. Ces observations nous permettent de conclure que d'un point de vue cinétique une accélération de la cristallisation du polymère est observée en présence des particules d'argile.

Afin de quantifier la cristallisation dans les nanocomposites nous avons procédé au calcul des taux de cristallinité χ_C des composites PET/OMMT utilisant l'équation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{(1-m)\Delta H_0} \times 100\% \qquad \textbf{(4)}$$

Où m : représente la quantité de OMMT dans le composite

Les valeurs des degrés et des temps de cristallisation sont regroupées dans les **tableaux 4** et **5** respectivement.

Tableau 4 : Degrés de Cristallinité.

	Paramètres	**PET**	**PET/ OMMT 1**	**PET/ OMMT 3**	**PET/ OMMT 5**
Heat 2	**ΔH (J/g)**	43.33	28.77	24.14	27.43
	χ_C (%)	**21**	**21**	**18**	**21**

Tableau 5 : Temps de cristallisation.

Paramètres	**PET**	**PET/OMMT 1**	**PET/OMMT 3**	**PET/OMMT 5**
On set	184.15	198.76	195.62	198.36
End set	135.31	185.66	179.45	184.25
tc(s)	**146**	**40**	**49**	**43**

L'examen des valeurs consignées dans les tableaux 4 et 5 révèle :

- Une nette diminution des temps de cristallisation qui confirme une fois de plus que l'argile agit comme agent de nucléation et provoque une cristallisation prématurée en augmentant le nombre de noyaux de nucléation

- Les taux de cristallisation ne sont pas affectés par l'introduction de l'argile ce qui montre que le taux de croissance linéaire est réduit par l'introduction de l'argile ce qui corrobore l'obtention de cristaux moins parfaits comme indiqué par la présence des doubles pics de fusion.

II-1-3-d) Etude de l'effet de la vitesse de balayage sur les phénomènes thermiques :

Nous avons suivi l'effet de la vitesse de chauffage et de refroidissement sur les différentes transitions thermiques identifiées précédemment.

Les thermogrammes de DSC du PET enregistrés en descente de température à différentes vitesses sont illustrés en **figure 12**. Nous avons remarqué que le phénomène de cristallisation est amplifié lorsque la vitesse de refroidissement est augmentée.

Nous avons également noté que le pic de cristallisation se décale fortement vers les températures d'autant plus basses que la vitesse de refroidissement est plus élevée. Aux vitesses les plus faibles les chaines macromoléculaires ont plus de temps pour s'organiser pour former des cristallites et la cristallisation à partir de l'état fondu apparait donc à des températures plus élevées.

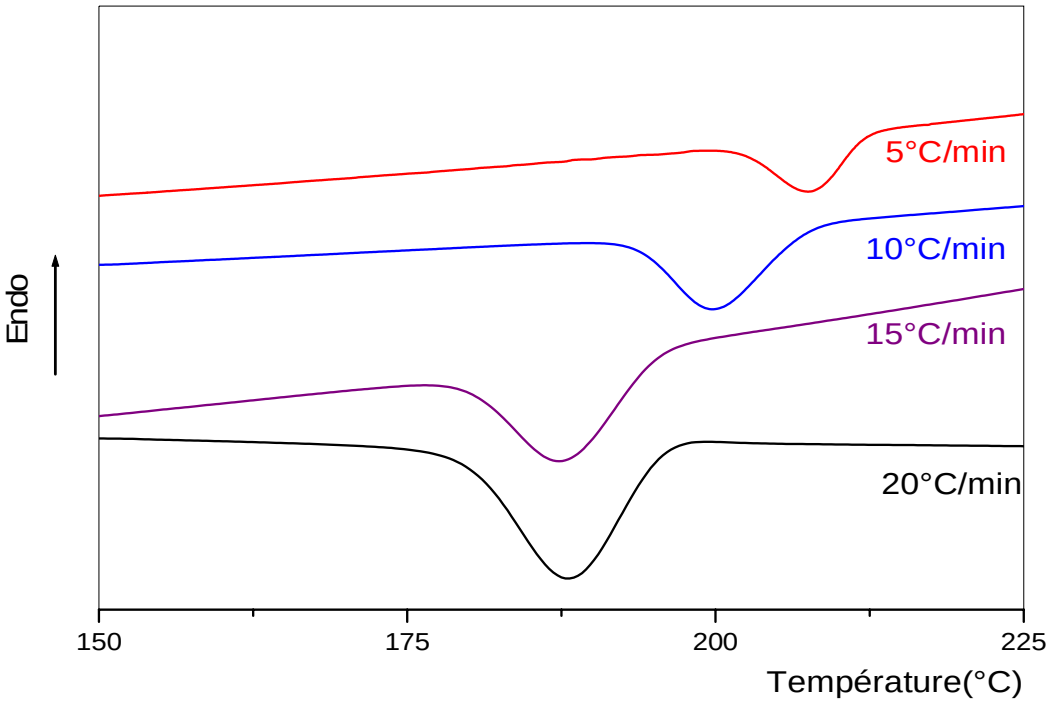


Figure 12 : Thermogrammes de DSC du nanocomposite PET/OMMT3 enregistré en descente de température à différentes vitesses de balayage.

Les thermogrammes du PET enregistrés lors du 2eme passage sont illustrés en **Figure 13**. Comme dans le cas du refroidissement, nous avons constaté que le phénomène de fusion est amplifié avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Ceci rend compte du fait que ces transitions, cristallisation et fusion, sont des phénomènes cinétiques dépendant de la température et du temps.

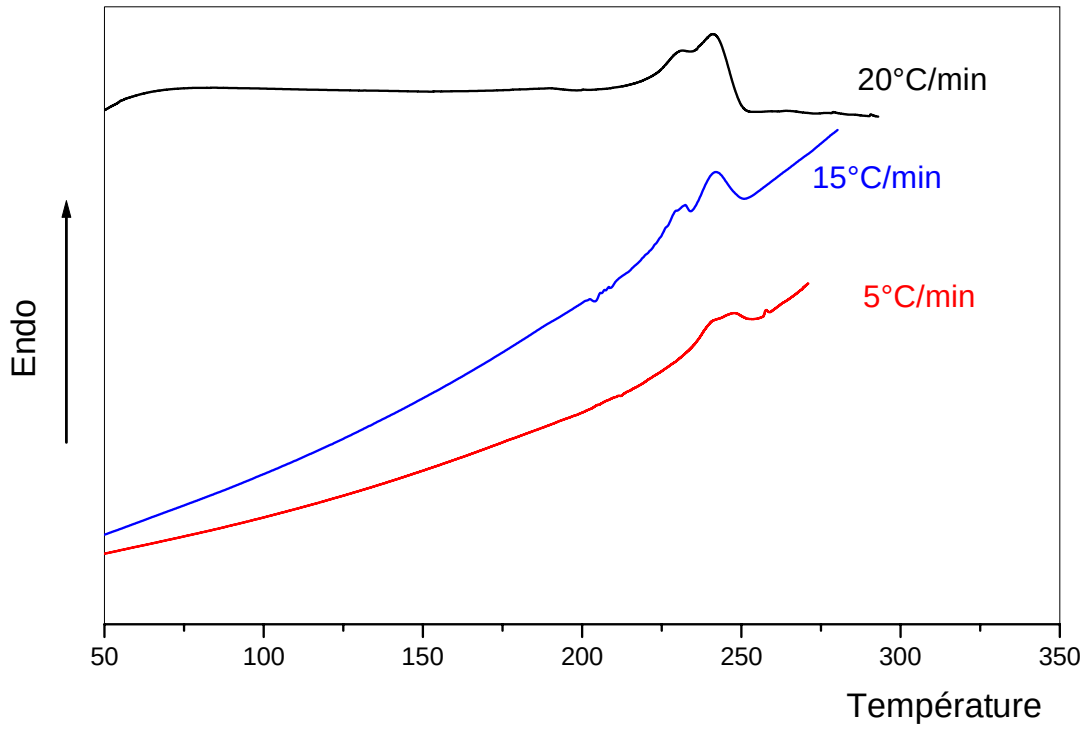


Figure 13 : **Thermogrammes de DSC du PET/OMMT3 enregistrés lors du second chauffage.**

Tableau 6 : Données thermiques du PET/OMMT3 obtenues par DSC à différentes vitesses de balayage.

	Refroidissement		2eme chauffage		
Vitesse(°C/min)	**Tc(°C)**	**ΔHc(J/g)**	**T_{f1}**	**T_{f2}**	**ΔHf(j/g)**
5	207,72	-28.53	240,95	247.4	22.81
10	199.83	-27.29	-	248.09	26.71
15	187.57	-25.4	232	241.21	17.94
20	187.84	-27.38	231	241	24.14

Tableau 7 : Taux de cristallinité à différentes vitesses

	Paramètres	PET/OMMT 3			
	$_V$ (°C/min)	5	10	15	20
Heat 2	**ΔH (J/g)**	22.81	26.71	17.94	24.10
	χ_c (%)	**17**	**20**	**13**	**18**

II-2-Etude par Analyse thermograviimétrique ATG :

L'Analyse thermogravimétrique (TGA) a été utilisée dans un premier temps pour évaluer et comparer la décomposition thermique de chacun des polymères seuls puis des composites correspondants modifiés par l'introduction d'argile. De nombreux travaux ont établis, que ce comportement était directement lié à la dispersion des nanocharges dans la matrice polymère [21]

Les thermogrammes ATG du PS seul et du PS/OMMT sont présentés en **Figure 14**. Le processus de dégradation du PS pur se fait en une seule étape qui s'étale de 300 à 431°C donnant essentiellement le monomère styrène, le benzène, le toluène et certains dimères et trimères comme produits volatils [22-25]. La température de dégradation maximale a été observée à partir des courbes DTGA à 383°C. Cette valeur est en accord avec les travaux de *Ahmad et al*. [26].

Par ailleurs, nous avons constaté que le résidu en poids à 590°C augmente de 0 à 3% après introduction de 3% en poids de O-MMT. Ce résidu est attribué à la masse de la OMMT elle-même.

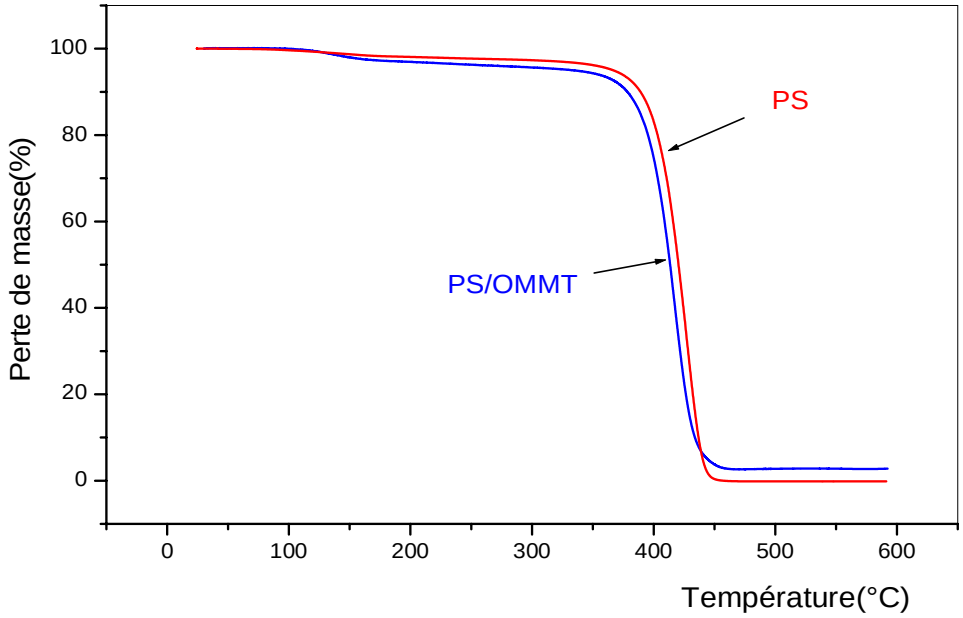


Figure 14 : Thermogrammes ATG du PS et du PS/OMMT3.

Le processus de dégradation du PVC est plus complexe comme l'illustre la **Figure 15**. La courbe de dégradation thermique du PVC comporte principalement deux étapes : la première s'étend de 235°C à 388°C et correspond à une élimination de HCl selon le schéma de la réaction (1). La seconde étape s'étend de 408°C à 535°C et correspond à la décomposition du squelette hydrocarboné polymérique. La masse résiduelle à 588°C est de 8.57%

$$(\mathrm{CH_2CHCl})_x \xrightarrow{\Delta} \ldots (CH_2CHCl)_{x-y} - \underbrace{(CH=CH)_y}_{\text{polyène}} + yHCl \qquad (1)$$

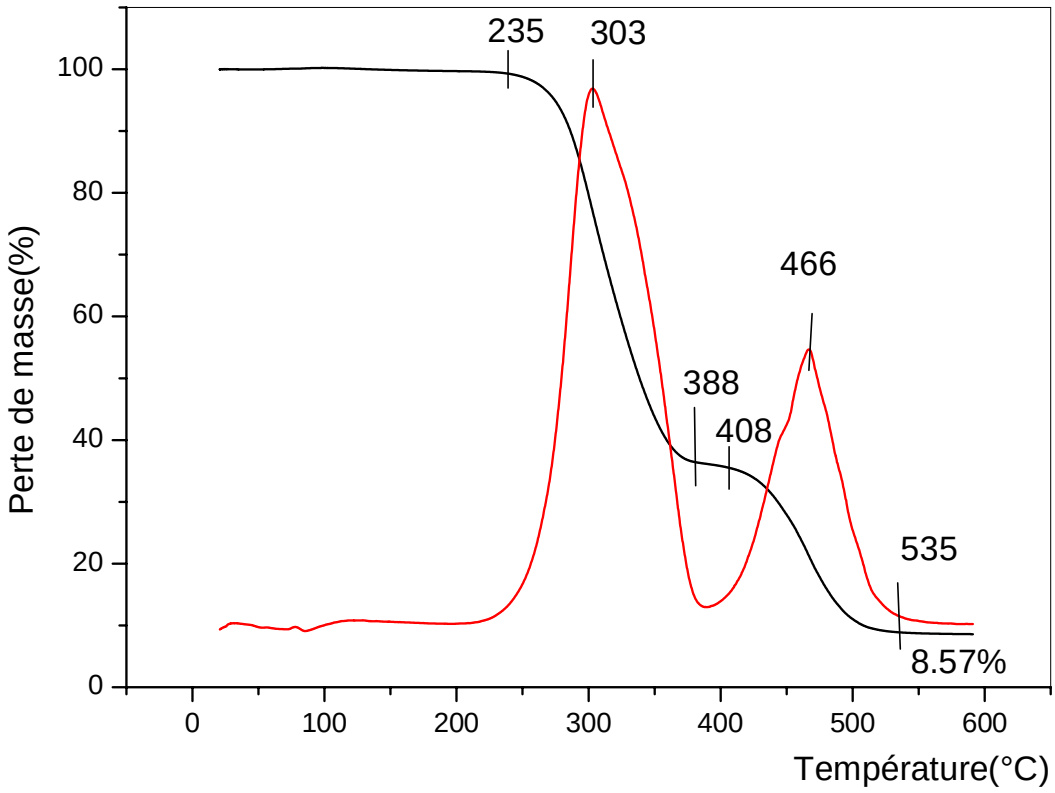


Figure15 : Thermogrammes ATG et DTGA du PVC.

Le thermogramme ATG du PET illustré en **figure 16** montre que celui-ci est stable jusqu'à 350°C. Il se décompose en une seule étape. Le tracé de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température nous permet de situer la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale. Cette température est atteinte à T_{max}= 441°C. La masse résiduelle à 588°C est de 13%.

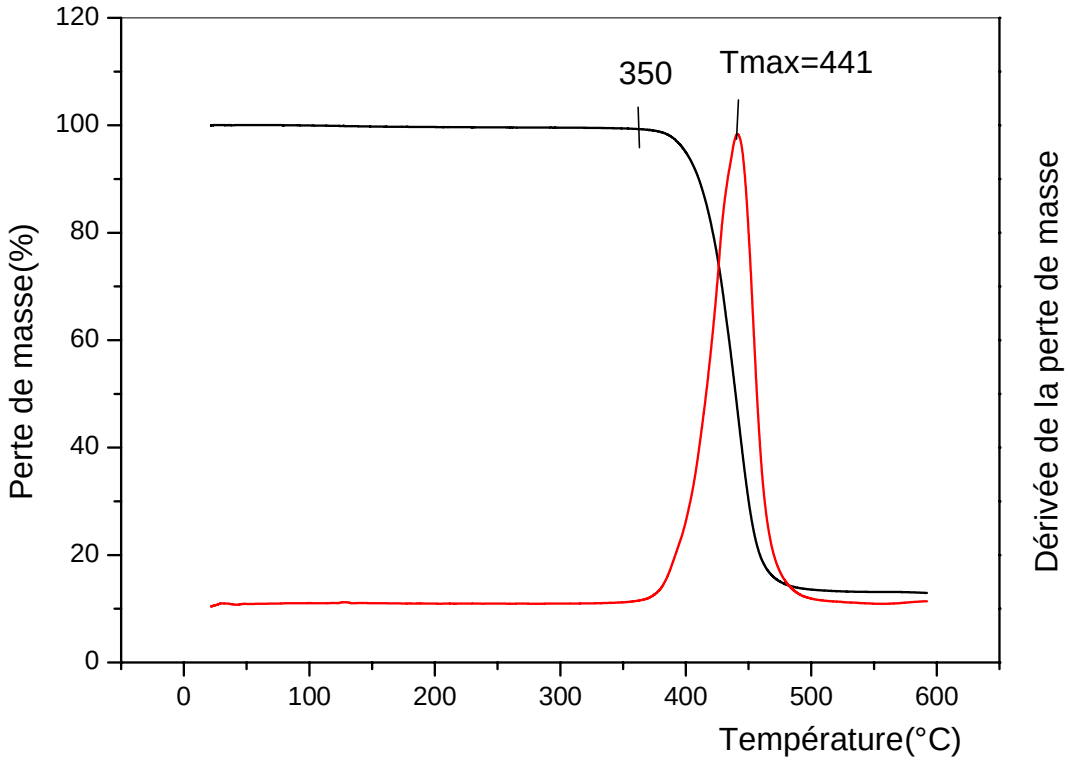


Figure 16: **Thermogrammes ATG et DTGA du PET**

L'examen de la **figure 17** montre que les nanocomposites PET/OMMT3 et PET/OMMT5 subissent dans une première étape s'étalant de l'ambiante jusqu'à 202°C une perte de masse de 23%. Pour le PET/OMMT1 cette perte de masse est un peu plus importante et s'étale jusqu'à 259 °C. Cette perte de masse est attribuée à la présence de solvant dans ces nanocomposites que nous n'avons pas pu éliminer malgré le stockage de ces nanocomposites à l'étuve sous vide pendant plusieurs jours. Cette perte de masse n'est donc pas due à une dégradation des nanocomposites mais à une élimination du solvant.

La dégradation réelle des matériaux se fait en une seule étape et commence à environ 345°C. Nous avons par ailleurs remarqué que le PET/OMMT3% présente un début de dégradation légèrement plus retardé par rapport aux autres nanocomposites. Le tracé de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température, Figure 18, a également révélé un léger décalage du Tmax vers les températures plus élevées pour ce matériau.

Les principales caractéristiques de la dégradation thermique sont consignées en Tableaux 8.

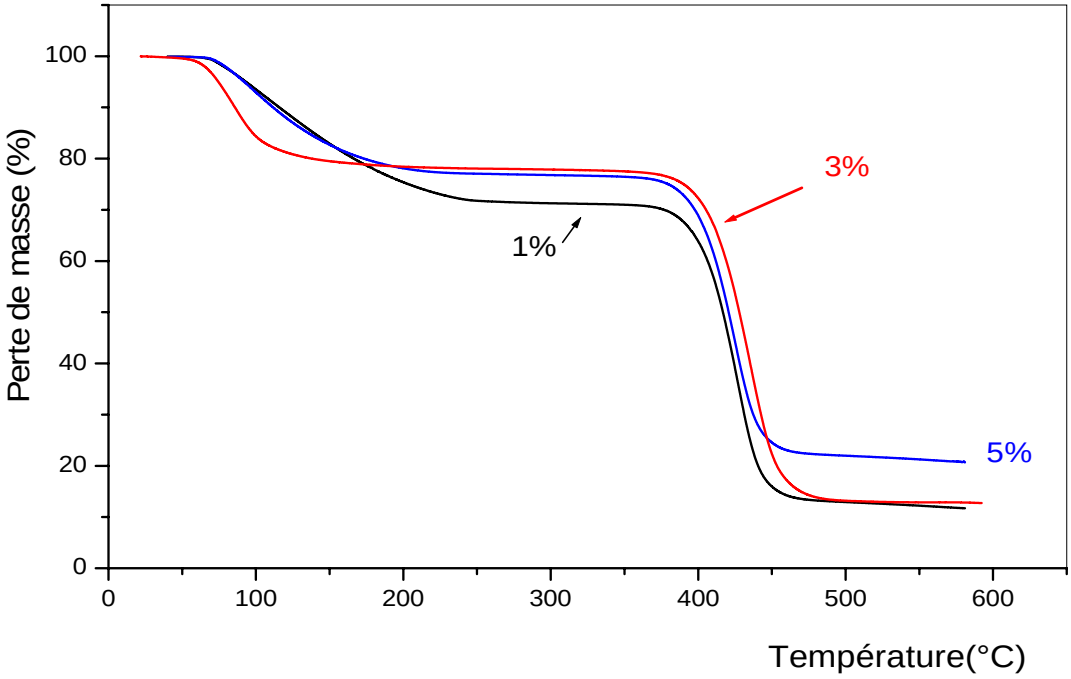


Figure 17 : **Thermogrammes ATG des nanocomposites PET/OMMT (Le taux d'argile est signalé sur la figure).**

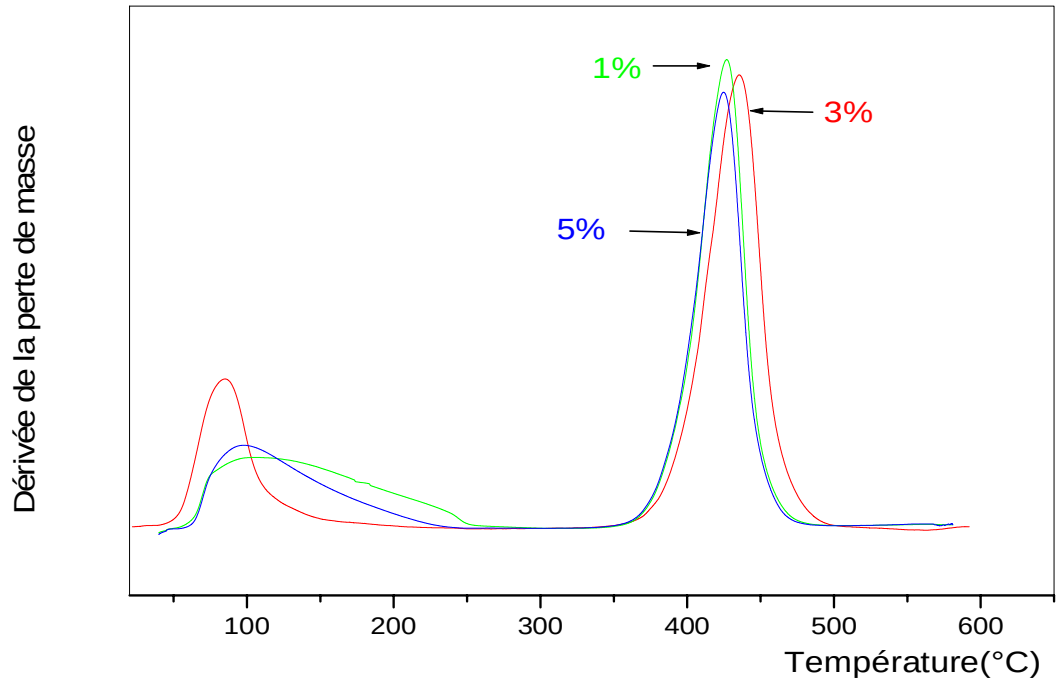


Figure 18 : **Thermogrammes DTGA des PET/OMMT contenant différents taux d'argile.**

Tableau 8 : Données thermiques de l'analyse ATG du PET et PET/OMMT

Echantillons	T° de dégradation	T° max	Résidus à 580°C (%)
PET	350	441	13
PET-OMMT 1%	359	427	12
PET-OMMT 3%	364	435	13
PET-OMMT 5%	363	425	21

II-3- Par microscopie électronique à balayage :

Des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées dans le but de vérifier la présence d'agglomérats d'argile plus difficilement observables en microscopie à transmission. En effet une faible proportion d'agglomérats d'argile est difficilement détectable à fort grandissement en raison des petits volumes observés.

Sur la **figure 19**, nous pouvons observer quelques petites tâches blanches qui traduisent la présence d'amas d'argile dans le composite PS/OMMT 3. Bien que non visible à l'œil nu, l'argile reste observable au MEB ce qui prouve que les feuillets d'argile n'ont pas été délaminés ou du moins pas leur totalité. Cependant nous pouvons constater que la distribution de ces agglomérats est homogène. En effet alors que la dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts ou de délamination des feuillets d'argile, la distribution reflète l'homogénéité de leur présence dans l'échantillon.

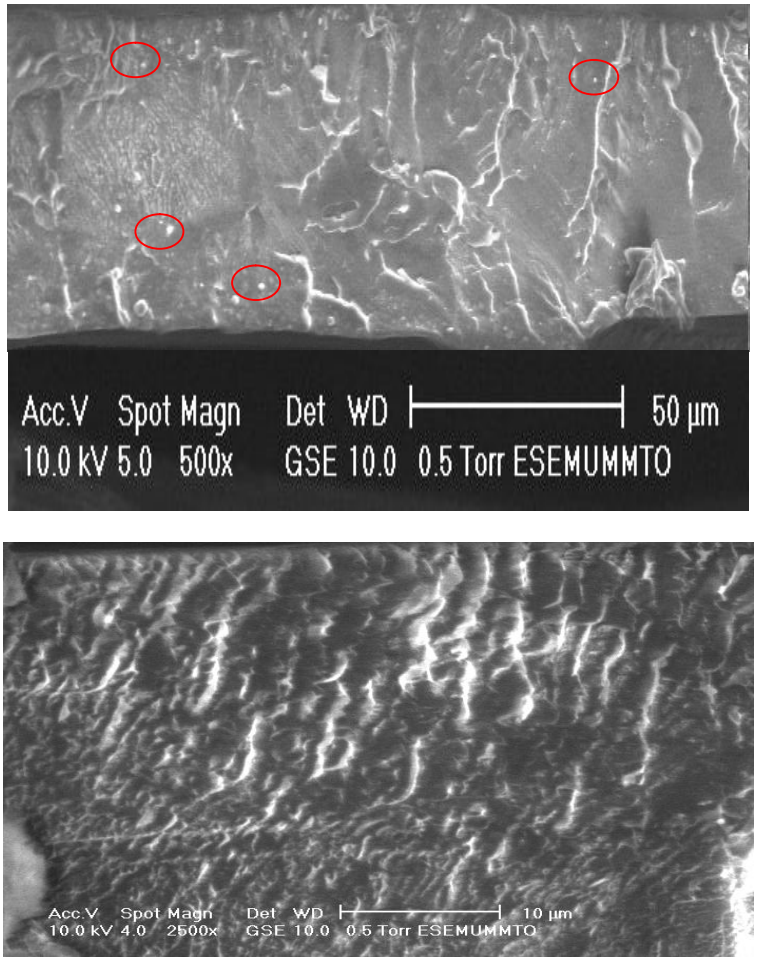
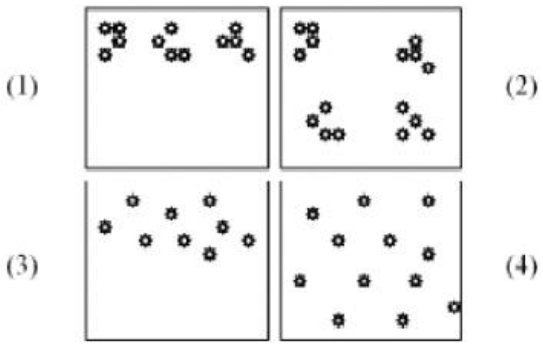


Figure 19 : Clichés MEB PS/OMMT3 à différents grossissements

L'état de dispersion et de distribution des particules d'argile sont des paramètres clé dans le comportement global du composite. La Figure 20 permet d'illustre ces deux paramètres :



1 : Mauvaises dispersion et distribution

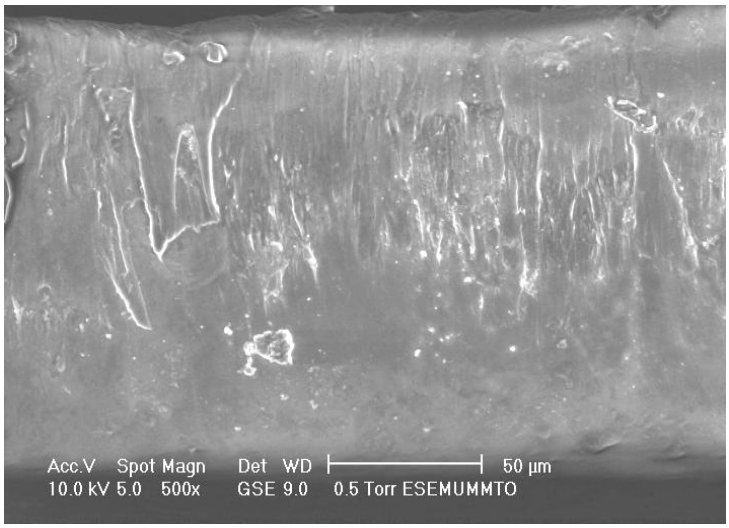
2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution

3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution

4: Bonnes dispersion et distribution

Figure 20 : **Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [27]**

Les clichés MEB à différents grossissement du matériau PVC/OMMT3 sont présentés en **figure 21**. Les mêmes observations que pour le PS/OMMT ont été faites à savoir la présence de quelques agglomérats d'argile.



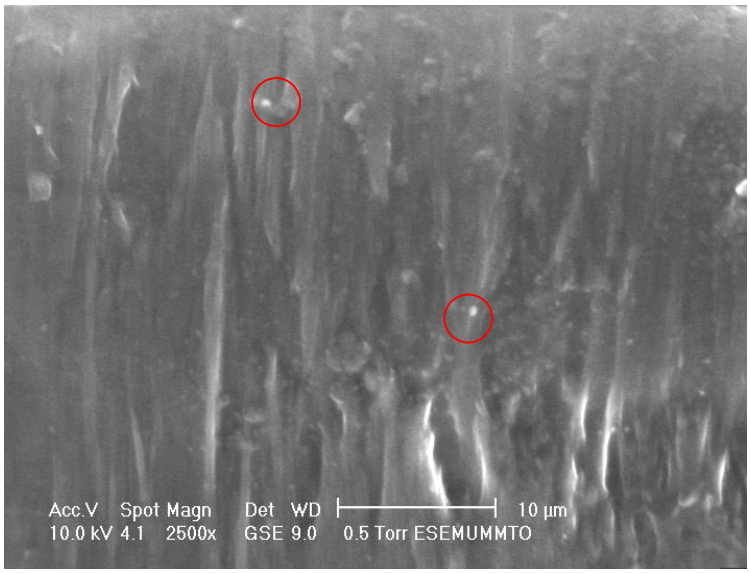


Figure 21 : Clichés MEB des matériaux PVC/OMMT3% à différents grossissements

II-4- Par microscopie optique :

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 *Tc*, la vitesse de refroidissement autour de *Tc*, le traitement thermique et mécanique après la cristallisation.

La cristallisation des polymères est régie par les phénomènes de nucléation puis de croissance. Le phénomène de nucléation consiste en la création d'une phase cristalline dans une phase amorphe à partir de petites régions ordonnées où les molécules s'alignent à partir de l'état liquide. La nucléation peut être homogène ou hétérogène :

- *nucléation homogène* : due uniquement au seul refroidissement (polymère fondu), ou à la saturation (polymère en solution)
- *nucléation hétérogène* : c'est la plus courante et elle est due à des éléments étrangers au polymère (impuretés solides, agents nucléants, etc.)

Le sphérolite résulte d'une nucléation hétérogène. C'est une structure composée radialement d'une alternance de lamelles cristallines et amorphes, Figure 22.

Sa germination a souvent lieu à partir d'une impureté autour de laquelle les lamelles parentes s'agencent. Cette organisation assez complexe du sphérolite lui confère une croissance radiale qui, en trois dimensions, le fait apparaître comme une sphère et, en deux dimensions, comme un disque.

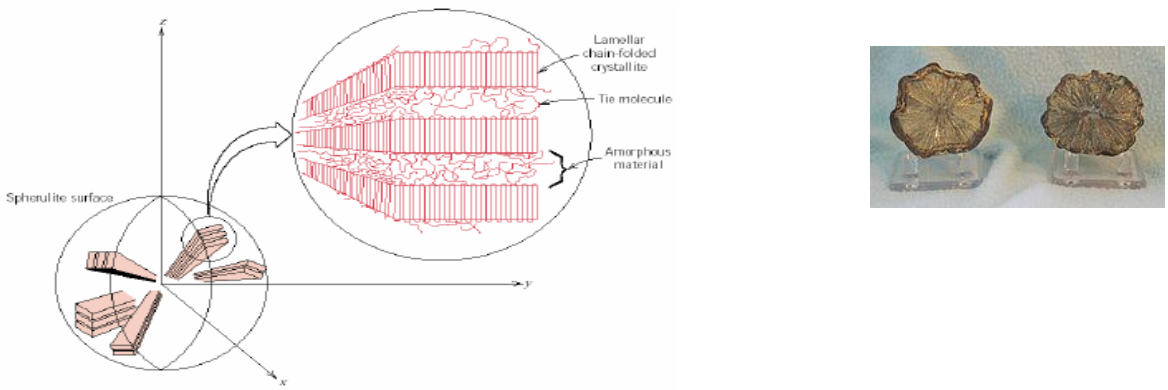


Figure 22 : Représentation schématique et photo d'un sphérolite

Les micrographies optiques du PET seul et des nanocomposites PET/OMMT sont illustrées en Figure 23. A l'échelle de quelques micromètres, nous avons noté l'apparition de sphérolites. Dans le cas du PET seul, les sphérollites ont un rayon d'environ 99µm.

Dans le cas des composites à base d'argile, cette structure est issue de la formation du germe provenant de particules d'argile à partir de l'état fondu. A titre d'exemple pour le PET/OMMT 3% la taille des sphérollites a atteint la dimension 58 µm de rayon. Cette diminution de la taille des sphérollites est en accord avec le double pic de fusion et la diminution des températures de fusion observés en DSC, qui suggéraient que l'introduction de l'argile avait pour effet de créer des cristaux moins parfaits : leur taille est donc plus petite.

.

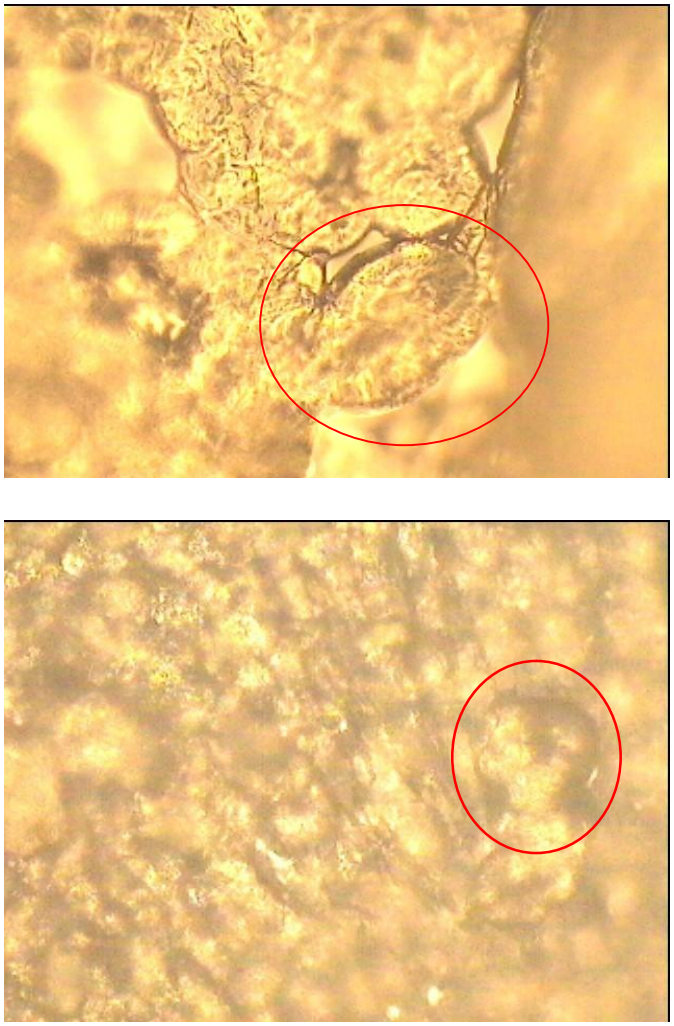


Figure 23. Microscopies optiques du PET (en haut) et du PET/OMMT3 (en bas)

III : Systèmes Polymère/Polymère/Argile

III-1 : Par Analyse enthalpique Différentielle DSC

III-1-1 : Etude des mélanges PVC/PS : Le thermogramme du mélange PVC/PS 50/50 présente deux températures de transition vitreuse ce qui indique la nature biphasique de ce

mélange. La première **Tg** se situe à **82 °C** et correspond à la phase PVC dans le mélange alors que la seconde se situe à **102°C** et est relative à la phase PS.

L'introduction de l'argile organiquement modifiée a engendré une augmentation des deux Tg, traduisant le confinement des chaines macromoléculaires dans les galeries de l'argile.

En effet, l'examen du thermogramme **DSC** du matériau **PVC/PS/OMMT3** montre également deux Tg plus larges et moins bien définies que dans le matériau sans argile. La première située à **87°C** relative à la phase riche en **PVC**. La seconde située à **148 °C** est caractéristiques d'une phase où les deux polymères seraient miscibles. Cette constatation nous permet de déduire que l'introduction de l'argile a tout d'abord amélioré la miscibilité entre les 2 polymères et ce à travers la réduction du volume libre autour des chaines macromoléculaires ce qui a pour effet la réduction des mouvements de chaines entrainant donc une augmentation de la valeur de Tg. Il est à signaler que cette augmentation des valeurs de Tg ne peut être attribuée au confinement d'un seul type de chaine c'est-à-dire du PS ou du PVC chacun seul dans sa phase entre les galeries de l'argile puisque les thermogrammes de DSC de chacun des polymères n'avaient pas révélé des augmentations de Tg aussi grandes. Ceci indique que l'argile organiquement modifiée améliore la miscibilité entre le PVC et le PS.

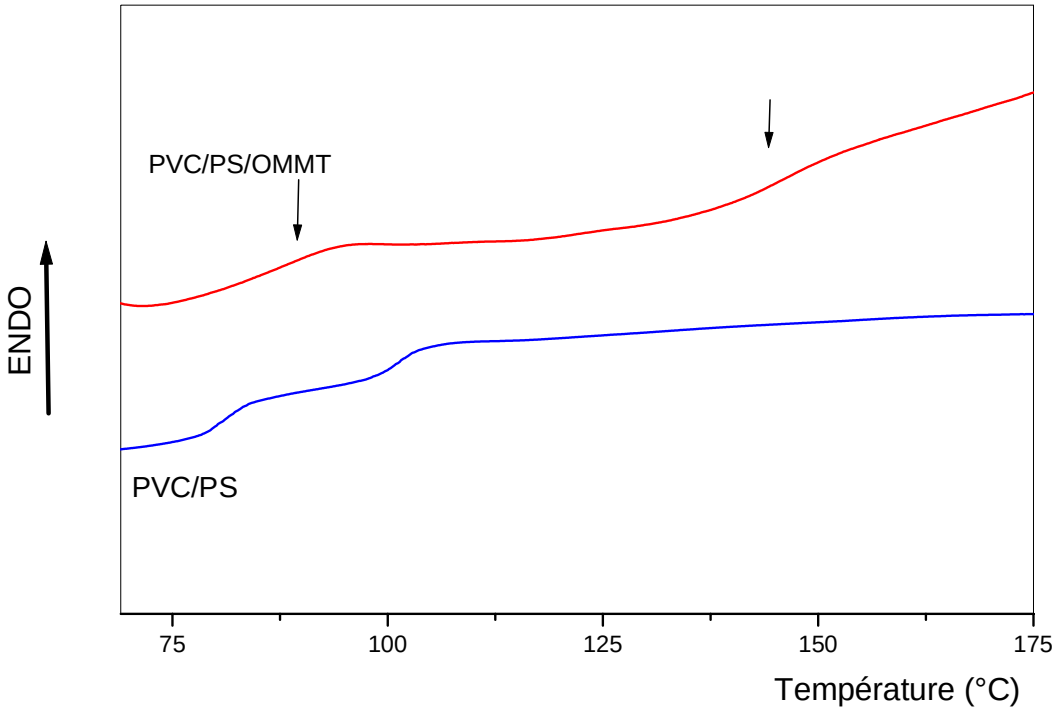


Figure 24 : **Thermogrammes de DSC des mélanges PVC/PS avec et sans argile**

III-1-2 Etude des Mélanges PET/PS.

Le phénomène de fusion est l'un des facteurs les plus importants à étudier par DSC dans les mélanges de polymères contenant des polymères cristallins, car il exprime directement l'ampleur des interactions entre les deux polymères dans les mélanges.

Les figures 25 et 26 montrent les thermogrammes de DSC du PET et du mélange de PET / PS enregistrés en descente puis en montée de température respectivement.
Le thermogramme du mélange, Figure 25, présente un pic de cristallisation plus étroit et plus net. En outre, nous avons constaté que contrairement au PET seul, le PET dans le mélange cristallise à son maximum après avoir été chauffé à 20°C/min jusqu'à 280°C et après avoir été maintenu à cette température pendant 5 min. En effet aucun pic de cristallisation n'a été observé lors du chauffage comme l'indique le thermogramme du mélange en **Figure 26**.

Dans le cas du PET, la température de cristallisation Tc lors du refroidissement a lieu à une température beaucoup plus basse ce qui ne laisse pas le temps suffisant aux cristaux pour s'organiser avant d'entamer le second chauffage.

Cependant les cristaux formés après le deuxième chauffage dans le PET seul sont de meilleure qualité que ceux formés dans le mélange PET/PS comme le révèle la température de fusion plus élevée du PET ainsi que le double pic de fusion du PET/PS.

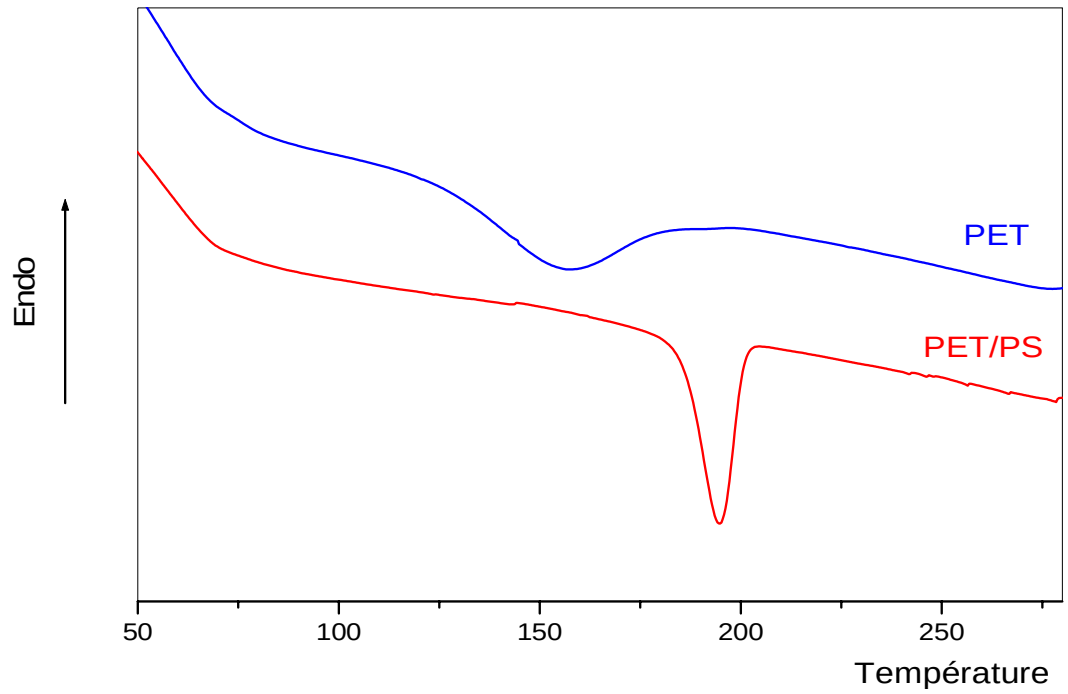


Figure 25 : Thermogrammes de DSC du PET et du PET/PS enregistrés en descente de température.

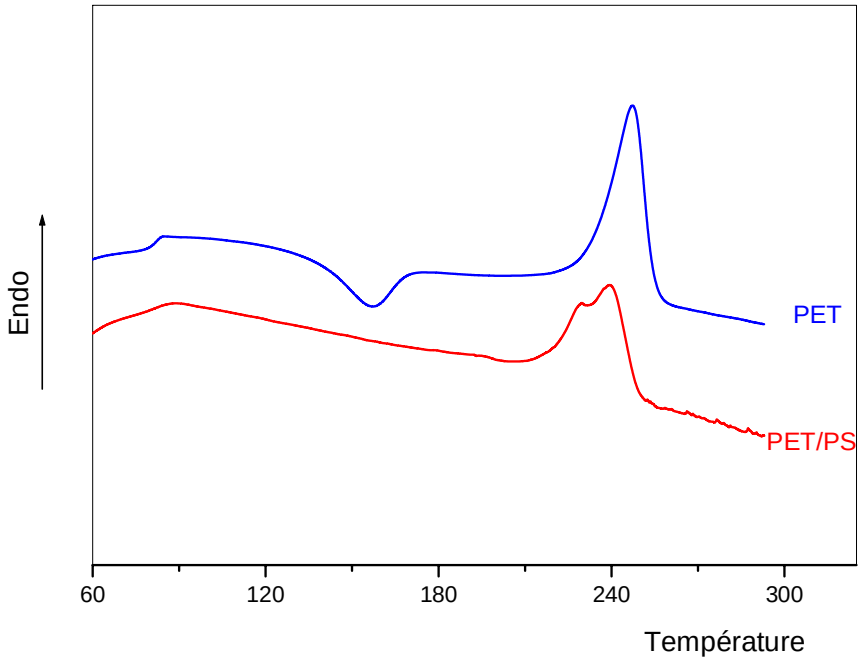


Figure 26 : Thermogrammes de DSC du PET et du PET/PS enregistrés en montée de température (2^{e} chauffage)

Les thermogrammes de DSC des mélanges PET/PS non modifié et modifié par introduction de différents taux d'argile enregistrés de l'ambiante jusqu'à 130°C sont présentés en **Figure 27**.

Dans la phase amorphe les mélanges PET/PS/OMMT présentent une seule température de transition vitreuse. Le suivi de Tg en fonction du taux d'argile introduit montre que celle-ci commence par augmenter légèrement pour un 1% puis brusquement de 3 à 5%. Cette augmentation montre le rapprochement des chaines de PET et de PS suite à leur intercalation dans les galeries de l'argile.

Au delà de 5% la Tg diminue en dessous de la Tg du PET/PS non modifié traduisant que toute quantité supplémentaire d'argile va entrainer la formation d'agrégats de particules d'argile qui vont à l'inverse jouer le rôle de plastifiant.

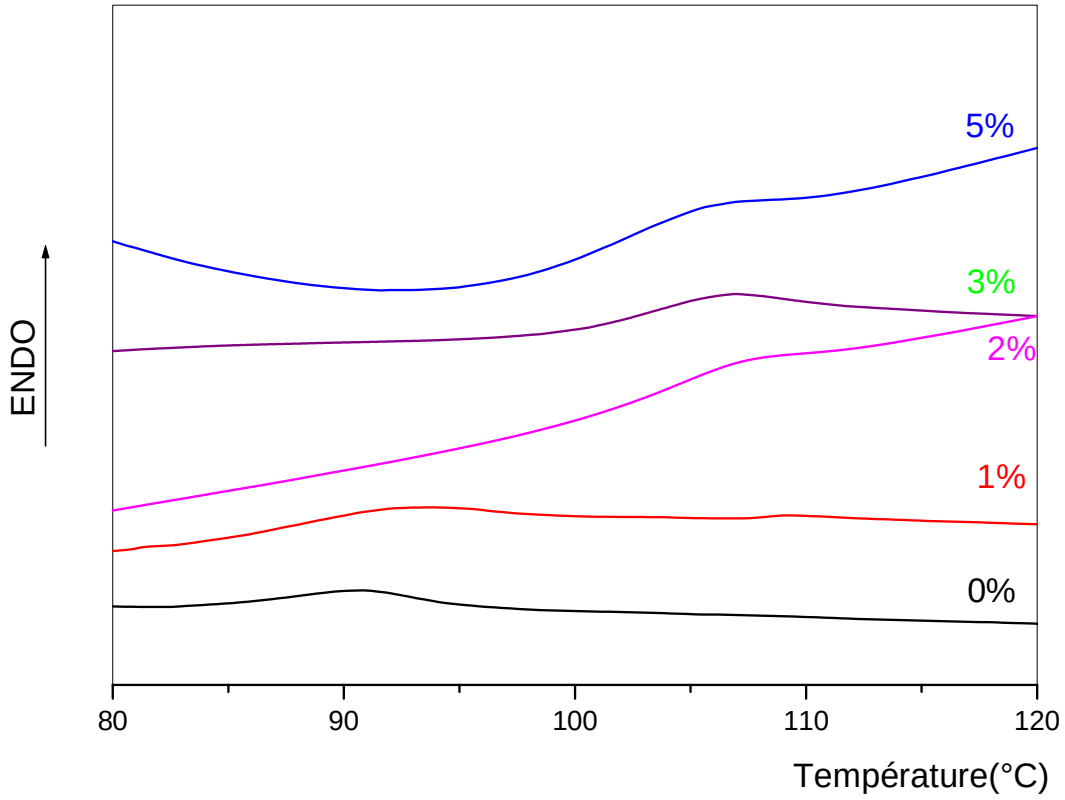


Figure 27 : Thermogrammes de DSC des mélanges PET/PS/OMMT. Le taux d'argile introduit dans le mélange est indiqué sur la figure.

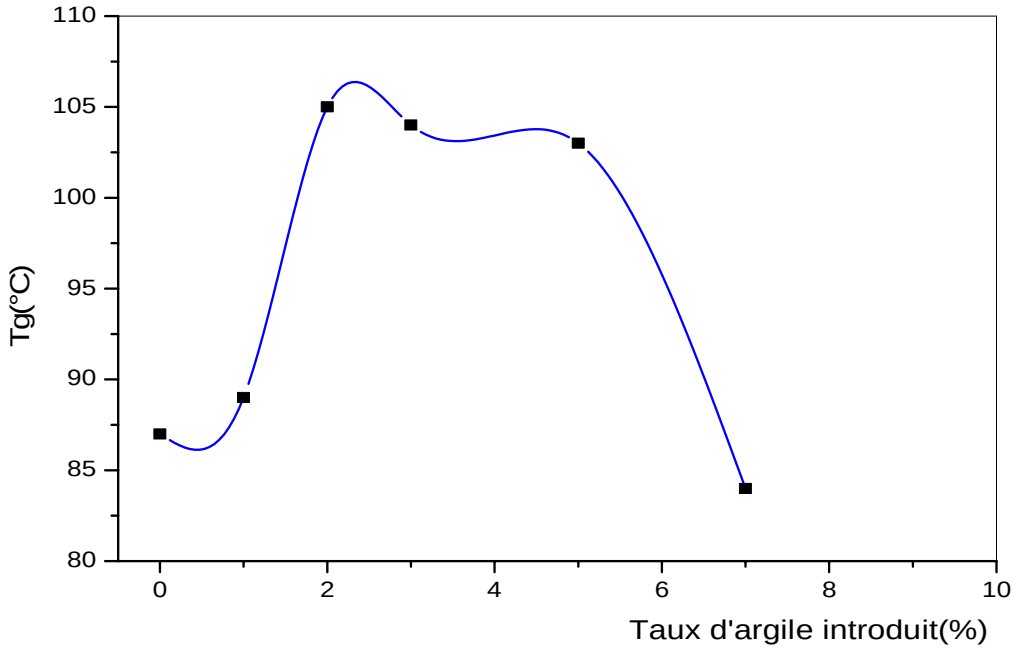


Figure 28 : **Evolution du Tg des composites PET/PS/OMMT en fonction du taux d'argile introduit.**

Tableau 9 : Valeurs de Tg des différents matériaux.

matériau	Tg (°C)
PS	99
PVC	83
PET	81
PVC/PS 50/50	81.54/102
PVC/PS/OMMT 50/50/3	87/145
PET/PS	87
PET/PS/OMMT 1%	89
PET/PS/OMMT 2%	105
PET/PS/OMMT 3%	103
PET/PS/OMMT 5%	102
PET/PS/OMMT 7%	85

L'examen de la **figure 29**, montre l'effet de l'introduction de la nanocharge sur la cristallisation des matériaux issus du mélange du PET et du PS.

L'examen de cette figure révèle tout d'abord que l'effet de l'introduction de la charge n'est pas aussi remarquable sur le phénomène de cristallisation du PET/PS que sur celle du PET seul puisque les variations des températures de cristallisation ne dépassent pas 7°C alors que pour le PET des différences allant jusqu'à 40°C avaient pu être notées.

Par ailleurs, la charge agit comme agent de nucléation dans le cas des mélanges PET/PS/OMMT contenant 3 et 5 % seulement puisque les Tc subissent un déplacement vers les températures plus élevées. Dans le cas des autres matériaux les T_C se déplacent légèrement vers les températures plus faibles ou reste quasiment inchangée.

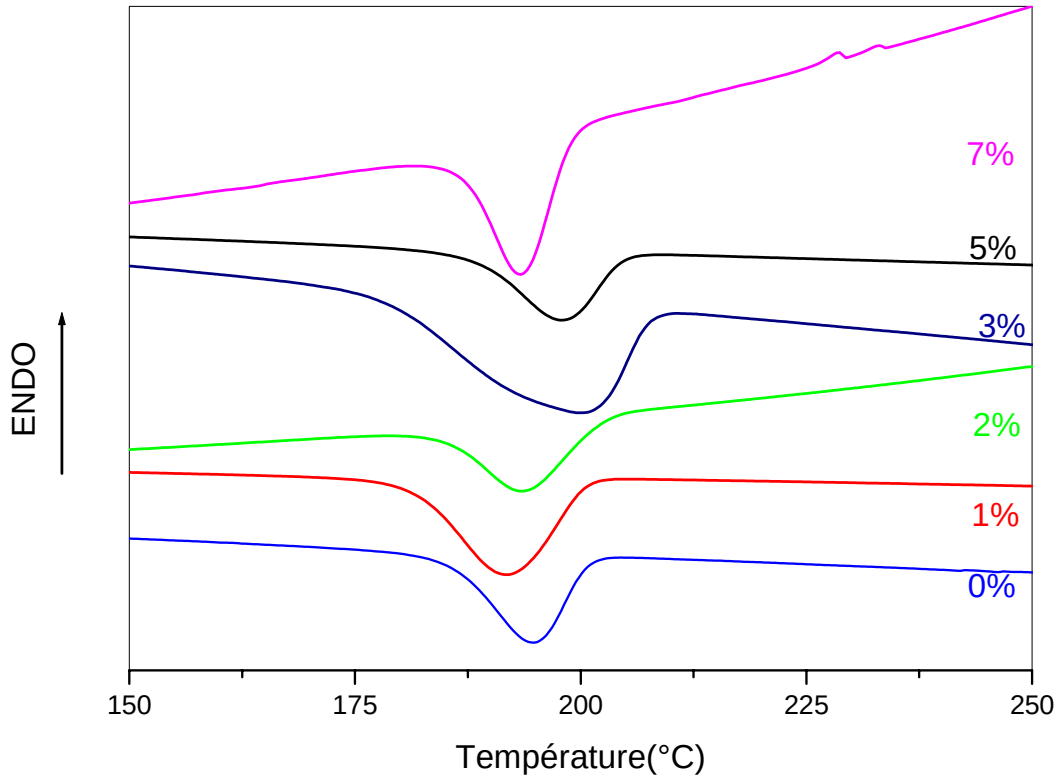


Figure 29 : **Thermogramme DSC enregistrés en descente de température du PET/PS contenant différents (%) d'argile.**

Par ailleurs, nous avons également noté un double pic de fusion dans les composites PET/PS/OMMT. Le double pic de fusion apparait lorsque la vitesse de montée en température

est suffisamment lente pour que les cristaux formés au cours de la montée en température aient le temps de fondre et de se réorganiser en cristaux plus parfaits avec des températures de fusion plus élevées. Les cristaux à bas point de fusion ont la même structure que ceux à haut point de fusion. Cependant ils présentent des tailles moins importantes de lamelles cristallines.

Toutefois il est à noter que dans le cas des matériaux PET/PS/OMMT les deux pics de fusion apparaissent à des températures supérieures à celles du mélange non modifié. Ceci rend compte de l'interaction entre les deux polymères et traduit le fait que l'introduction des nanoparticules d'argile permet la formation de cristallites plus parfaits avec des épaisseurs plus importantes. De plus l'amplitude du premier pic de fusion diminue significativement lorsque le taux de montmorillonite augmente. Les valeurs des températures et chaleurs de fusion et de cristallisation sont répertoriées en **tableau 10**.

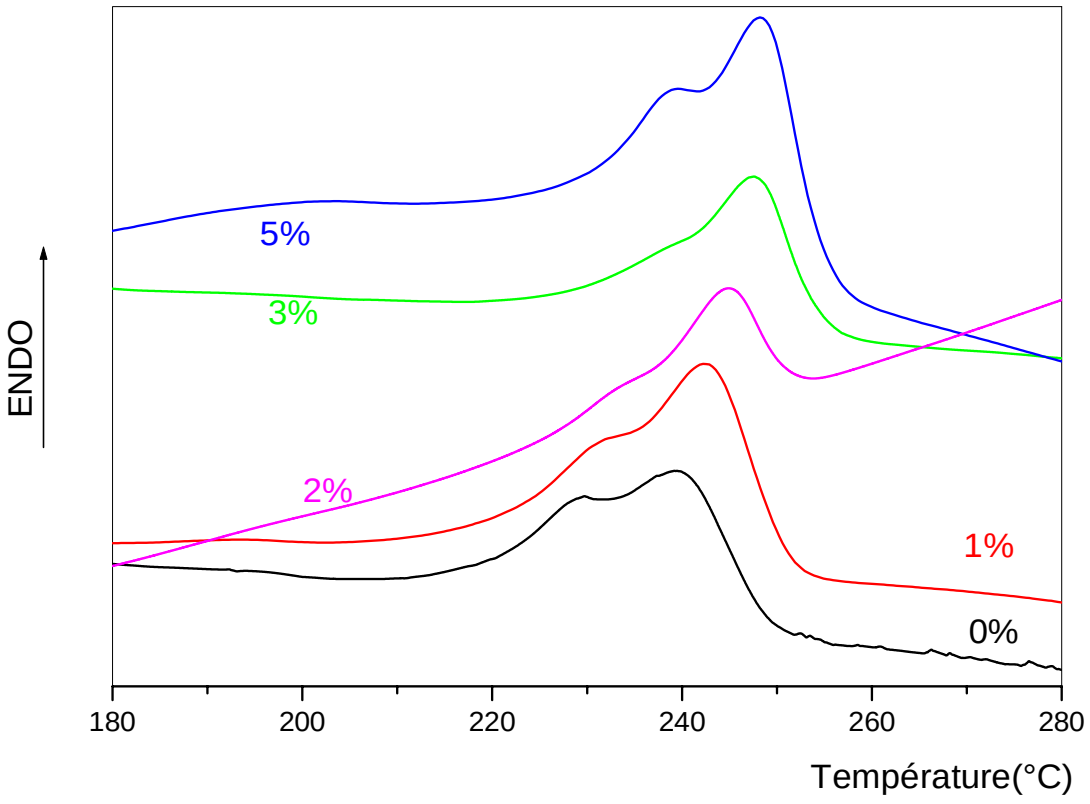


Figure 30 : **Thermogrammes de DSC des mélanges PET/PS/OMMT contenant différents taux d'argile. Thermogrammes enregistrés lors du second chauffage**.

Tableau 10 : Données thermiques par DSC du PET/PS avec et sans Argile.

	2em chauffage			Refroidissement	
Echantillon	**T_{f1} (°C)**	**T_{f2} (°C)**	**ΔH_f (j/g)**	**T_c (°C)**	**ΔH_{cris} (j/g)**
PET/PS	229,53	239,52	21,09	194,52	-25,20
PET/PS/OMMT 1%	232.37	242,55	20.61	191,81	-20.13
PET/PS/OMMT 2%	233.75	244.60	13.8	193.71	-18.3
PET/PS/OMMT 3%	239.27	247,61	14,17	199,50	-18,30
PET/PS/OMMT 5%	239.47	248,54	18,56	197,87	-20.77
PET/PS/OMMT 7%	231.76	240,11	10.07	193.37	-13.95

- **Calcul du taux de cristallinité** [28] :

Le taux de cristallinité du PET dans les mélanges peut être évalué à partir de l'équation

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0 . w} \qquad \textbf{(5)}$$

Avec :

ΔH_f est l'enthalpie de fusion apparente relative au PET

w : fraction en poids de PET dans le mélange.

Les valeurs des taux de cristallinité et des temps de cristallisation sont consignées dans le Tableau 11. L'examen de ces valeurs révèle que le temps de cristallisation augmente significativement pour le PET/PS/OMMT3 ce qui est en accord avec l'augmentation de la Tc. Ceci montre que pour ce matériau l'argile agit bien comme agent de nucléation.

Tableau 11 : Paramètres de cristallisation du PET/PS/OMMT à différents taux d'argile(2e chauffage).

Echantillon	**ΔH_f (J/g)**	**χ_C (%)**	**t_C (s)**
PET/PS	21.09	30	46
PET/PS/OMMT 1	20.61	30	58
PET/PS/OMMT 2	13.8	20	54
PET/PS/OMMT 3	14.17	21	90
PET/PS/OMMT 5	18.56	27	49
PET/PS/OMMT 7	10.07	16	38

III-2 : Etude par ATG

III-2-1 : Etude des mélanges PVC/PS :

Le mélange PVC/PS présente principalement trois étapes de dégradation assez difficiles à délimiter en raison de l'interpénétration des domaines correspondant aux différentes étapes de dégradation de chacun des deux polymères, **Figure 31**.

La courbe DTG permet de mieux entrevoir ces domaines. Le premier qui s'étend de 100°C à 190°C correspond à une désorption d'eau. Le second de 212°C à 359°C avec un maximum de dégradation à 311°C correspond à l'élimination de HCl ainsi qu'à un début de dégradation des chaines de PS. Enfin la dernière étape qui s'étend de 362 à 500°C avec une vitesse de dégradation maximale à 430°C correspond à la scission totale des chaines restantes.

Par ailleurs, l'examen des **figures 32 et 33** montre un effet de stabilisation mutuel des deux polymères puisque le Tmax correspondant à l'élimination de HCl passe de 303 dans le PVC à 312 dans le mélange. De même le Tmax correspondant à la dégradation des chaines styréniques passe de 383°C dans le PS à 429°C dans le mélange.

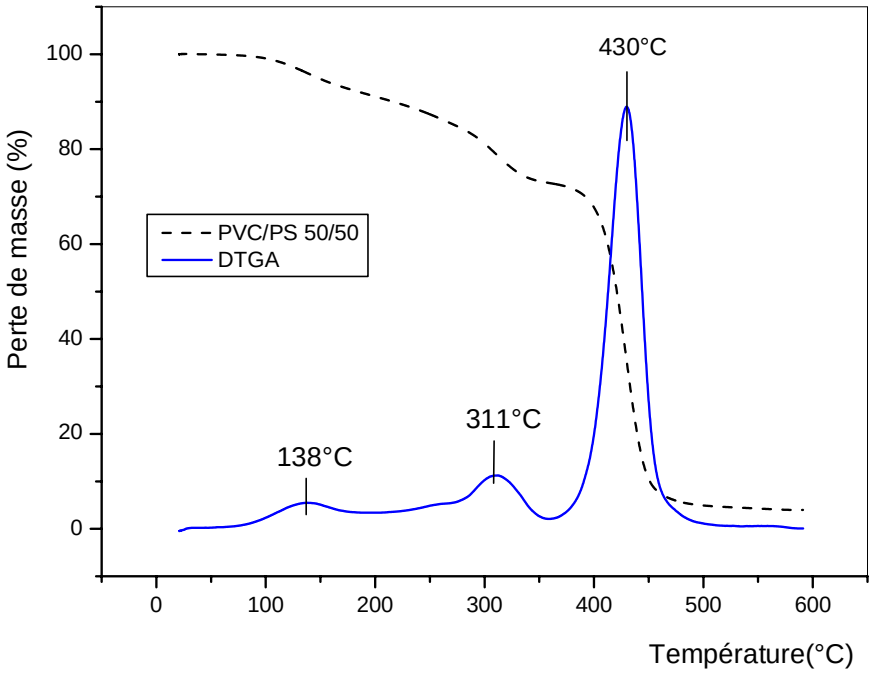


Figure 31 : Thermogrammes ATG et DTG du mélange PVC/PS

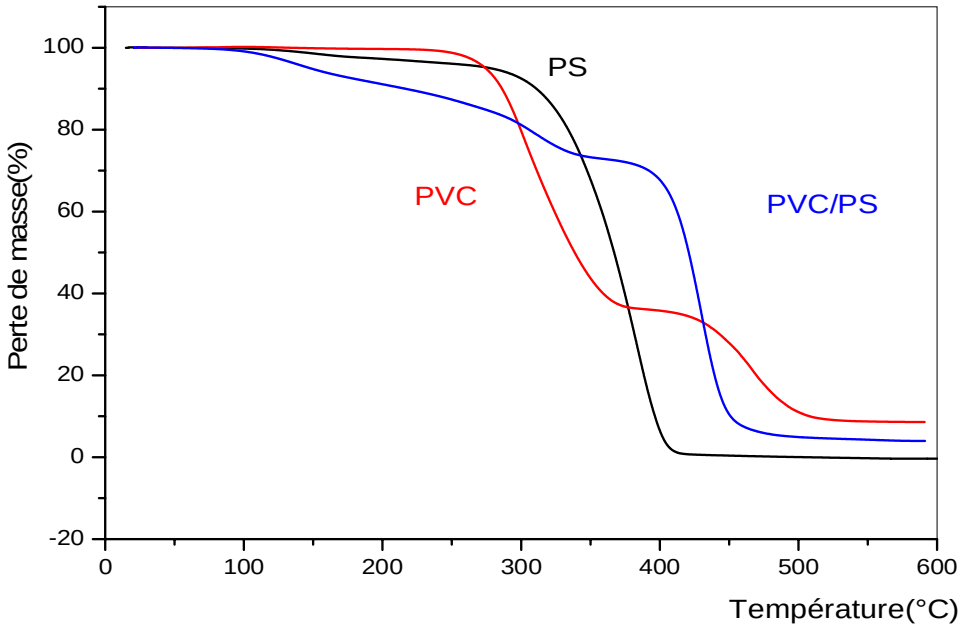


Figure 32 : Thermogrammes ATG du mélange PVC/PS et de ses polymères constitutifs.

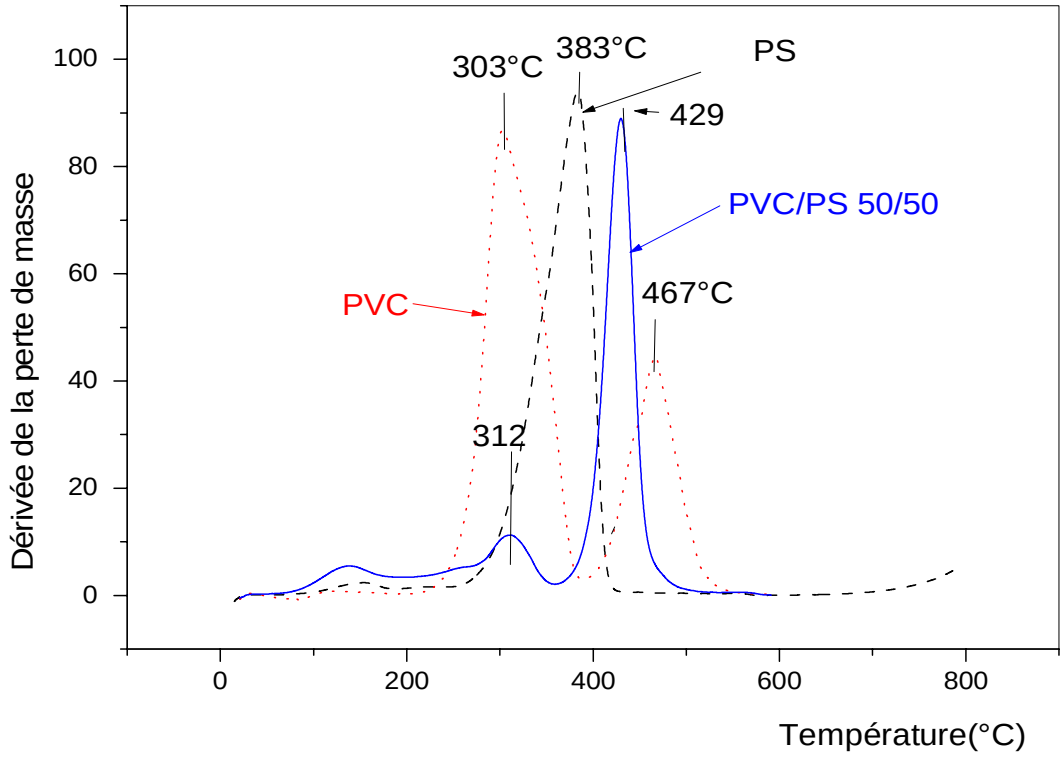


Figure 33: Thermogrammes DTG du mélange PVC/PS et de ses polymères constitutifs.

Dans le but de comparer la stabilité thermique des mélanges PVC/PS avec et sans argile, les paramètres thermogravimétriques à savoir la température correspondant à une perte de masse de 10% (T_{10}), de 50% (T_{50}), de 90% (T_{90}) ainsi que la température correspondant à la vitesse de dégradation maximale (Tmax) ont été regroupées dans le **tableau 12**.

Les thermogrammes ATG révèlent que la 1^{ere} étape de dégradation du PVC est atteinte à des températures plus basses dans le mélange PVC/PS/OMMT3. Cette dégradation prématurée comme le montre les valeurs de T_{10} et T_{50} est provoquée par une réaction d'élimination d'Hoffman : Un groupement amine, qui est éventuellement généré par une dégradation d'Hoffmann du sel d'ammonium quaternaire contenu dans l'argile modifiée, peut favoriser la dégradation du PVC.

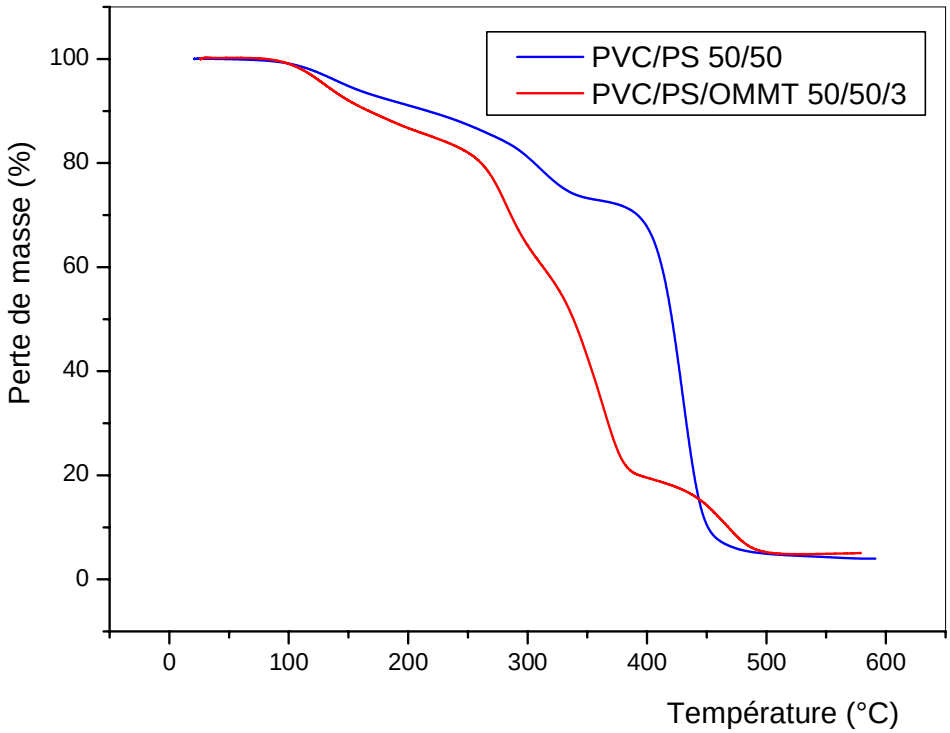


Figure 34 : Thermogrammes ATG du mélange PVC/PS avec et sans argile

Table 12 : Températures de dégradation thermique dans les matériaux PVC/PS et PVC/PS/OMMT

Échantillon	**T_{10}**	**T_{50}**	**T_{90}**
PVC/PS 50/50	210	421	450
PVC/PS/argile 50/50/3	164	338	468

III-2-2 : Etude des mélanges PET/PS :

La **figure 35** montre les thermogrammes ATG des mélanges PET/PS et PET/PS/OMMT. Comme on le voit l'introduction de l'argile n'a pas apporté d'amélioration dans la stabilité thermique du matériau. Il existe plusieurs rapports dans la littérature où l'incorporation de nano-argiles dans des matrices polymères n'a pas conduit à des changements importants sur la stabilité thermique des nanocomposites [29-30].

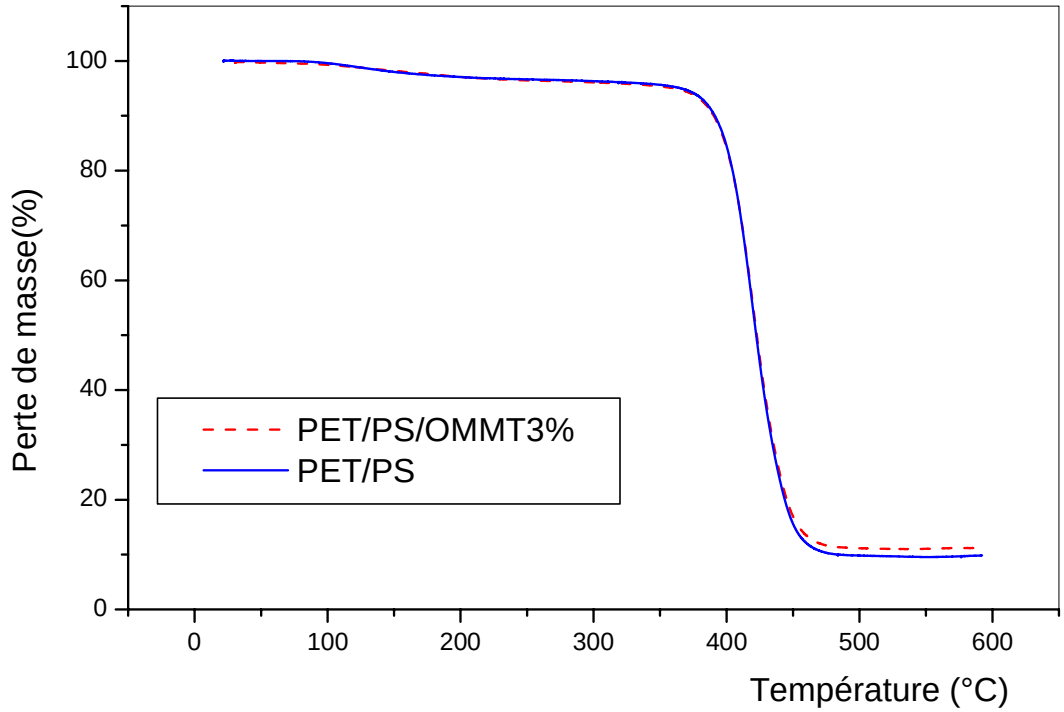


Figure 35 : Thermogrammes ATG des matériaux PET/PS et PET/PS/OMMT

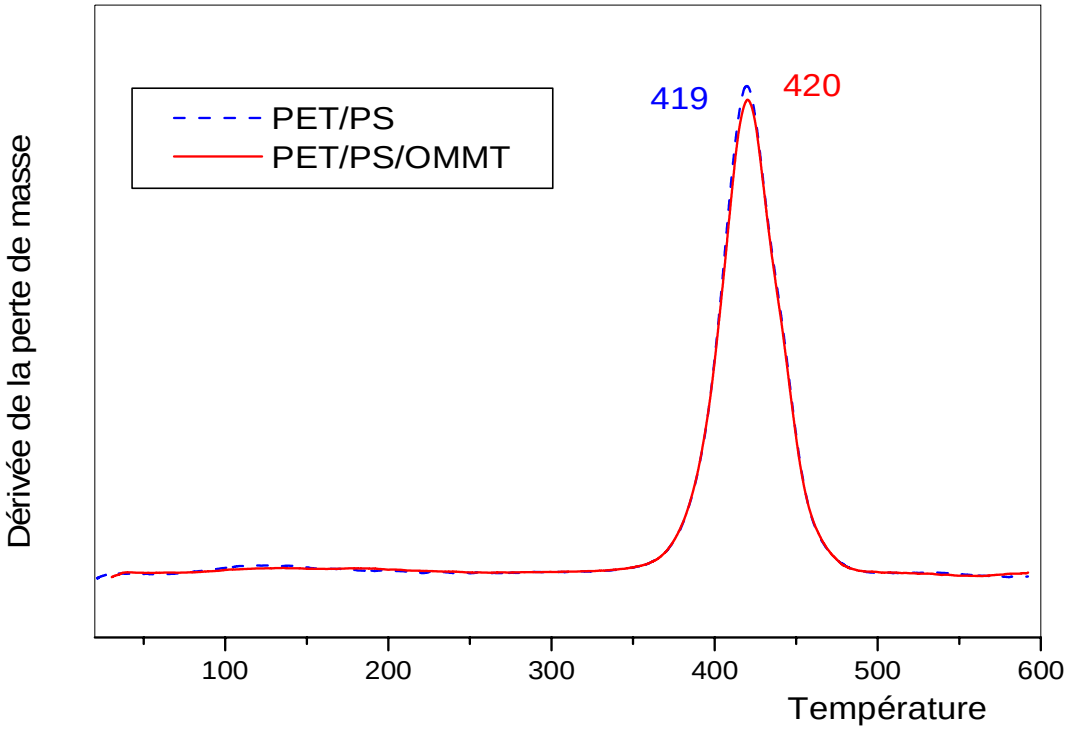


Figure 36: Thermogrammes DTGA des matériaux PET/PS et PET/PS/OMMT

III.3.- ETUDE DES MATERIAUX POLYM 1 /POLYM 2/ ARGILE PAR MEB ET MO :

III.3.1. Par MEB :

Le cliché MEB du mélange PVC/PS sans OMMT montre une morphologie à deux phases qui est en accord avec la non-miscibilité du système indiqué par l'analyse DSC. L'introduction de 3% en poids d'OMMT dans le mélange a engendré un affinement de cette morphologie puisque une dispersion importante d'une phase dans l'autre a été observée.

Ce type de morphologie suggère que le PVC/PS/OMMT est partiellement miscible et que l'introduction de la OMMT a grandement amélioré la dispersion d'un polymère dans l'autre.

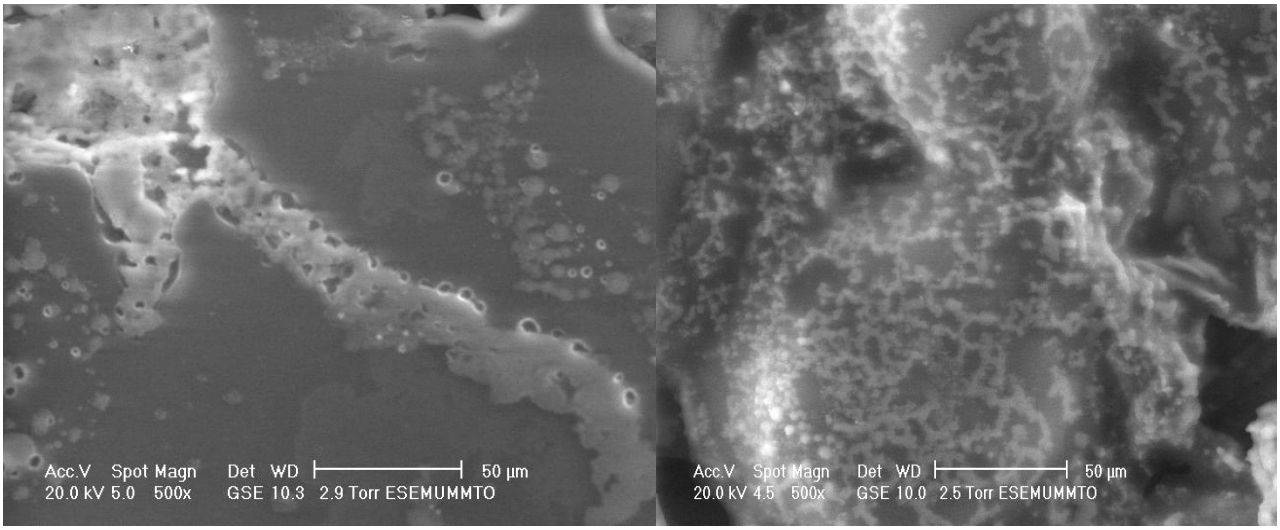


Figure 37 : Clichés MEB du PVC/PS(à gauche) et du PVC/PS/OMMT3(à droite).

La morphologie des mélanges PET/PS avec et sans argile a également été examinée. Il faut noter qu'en absence de la charge, **Figure 38** les domaines de PET sont séparés de ceux du PS. Cependant, l'introduction de seulement 3% de la charge conduit à une amélioration de la compatibilité des deux polymères. Les particules d'argile ont abaissé la tension interraciale, créant ainsi un effet de compatibilisation.

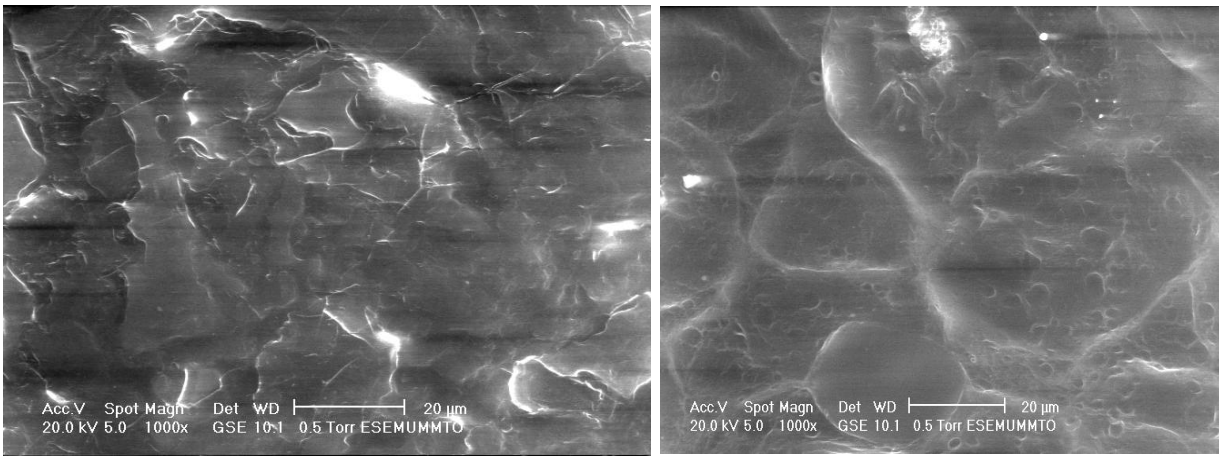


Figure 38 : Clichés MEB du PET/PS (à gauche) et du PET/PS/OMMT3 (à droite)

III.3.2. Par Microscopie Optique

Les micrographies optiques du PET/PS 50/50 présente des sphérolites dont la taille moyenne est de 20 □m. L'introduction de l'argile entraine une augmentation de la taille de ces sphérolites puisque les plus petits ont un rayon de 25□m. Cette observation corrobore les résultats de l'étude du phénomène de fusion par DSC qui avaient révélé le décalage des Tf vers les températures plus élevées après introduction de l'argile et donc l'obtention de cristallites plus parfaits.

Il est à signaler que la taille de ces sphérolites reste cependant nettement plus petite que celle du PET seul ce qui prouve que leur croissance a été génée par la présence des chaines macromoléculaires de PS. Ceci indique une fois de plus une interpénétration des chaines de PS et de PET et rend compte de l'interaction entre les deux polymères.

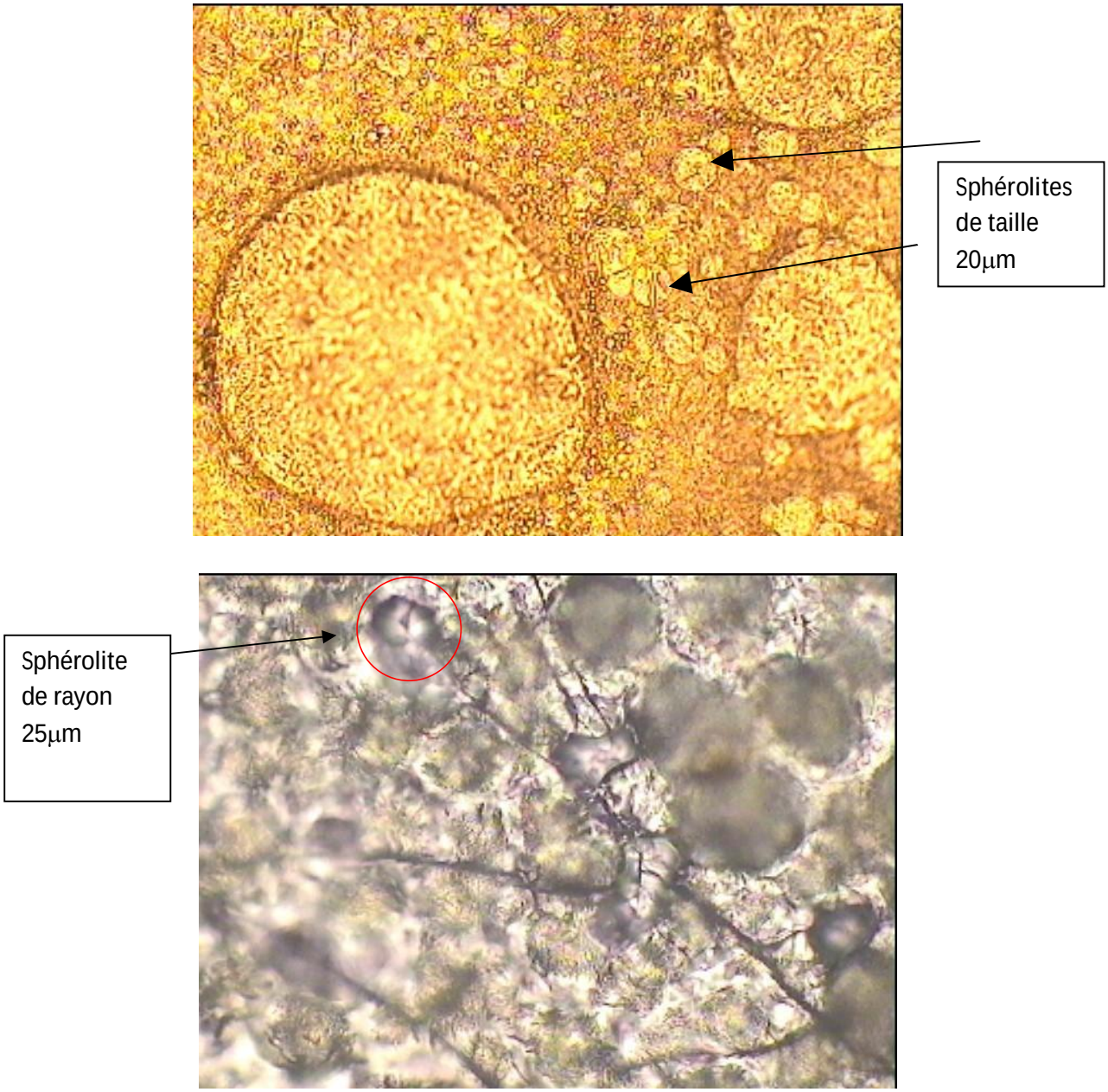


Figure 39 : Micrographies optiques du PET/PS (en haut) et PET/PS/OMMT5 (en bas)

II.4.-Etude par DRX :

Dans le diffractogramme du PVC/PS/OMMT le signal correspondant à la distance entre les couches de montmorillonite s'est décalé vers les valeurs d'angle plus faibles. Ce déplacement est caractéristique de l'intercalation des chaines macromoléculaires des deux polymères dans les galeries de l'argile. Ce confinement qui a pour effet de rapprocher les chaines macromoléculaires des deux types différents de chaines pourrait être à l'origine de l'amélioration de la compatibilité des deux polymères.

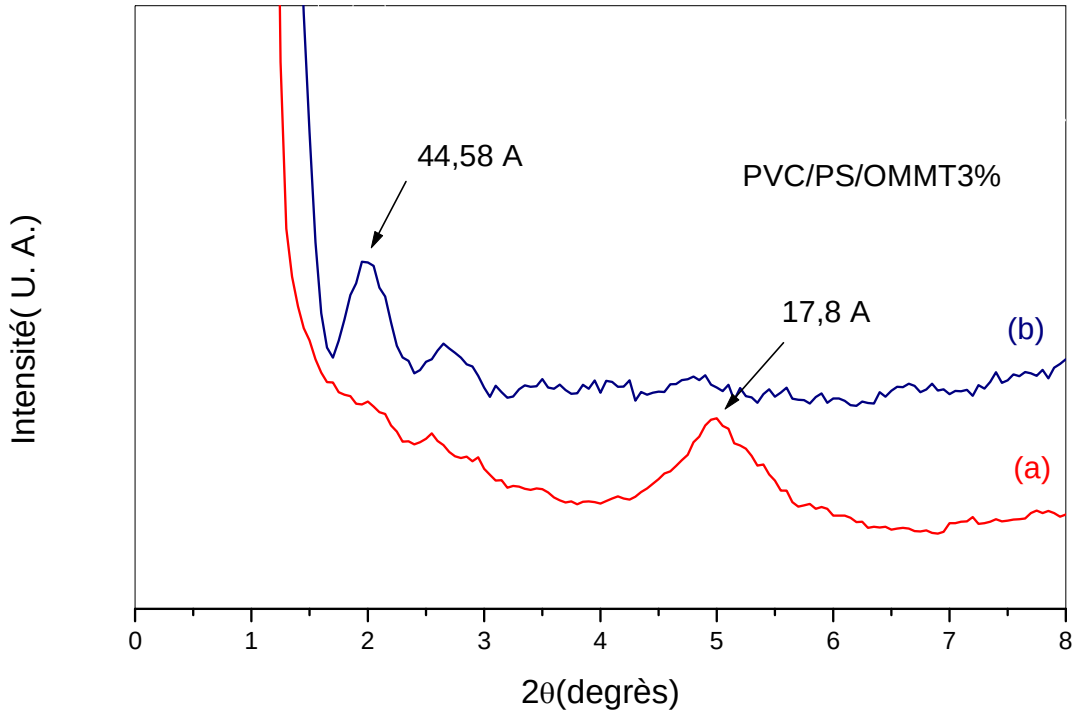


Figure 40 : Diffractogrammes DRX (a) de la OMMT, (b) du mélange PVC/PS/OMMT3

La **Figure 41** présente le diffractogramme du mélange PET/PS/OMMT3. L'examen de cette figure révèle que l'introduction de 3% de OMMT dans la matrice PET/PS le pic correspondant au plan cristallographique (0 0 1) n'apparaît plus. Cela pourrait signifier qu'une fine dispersion des plaquettes de montmorillonite dans la matrice de PET/PS a été obtenue, puisque avec l'aide du modificateur organique, des macromolécules polymères ont pu pénétrer entre les couches de montmorillonite augmentant la distance interfoliaire entre elles et conduisant finalement à leur séparation. Par conséquent, la montmorillonite serait dispersée sous forme exfoliée dans la matrice PET/PS indiquant l'efficacité du composé benzyltributyl ammonium.

Toutefois, la disparition du pic, en DRX, n'est pas un argument suffisant pour affirmer de manière sure l'obtention d'une morphologie exfoliée. En effet, le pic peut être indétectable aux très petits angles ou pour des nanocomposites à très faible taux de charge, qui présentent une très faible intensité. La microscopie MET est alors nécessaire, pour confirmer que la disparition du pic est bien due à l'exfoliation.

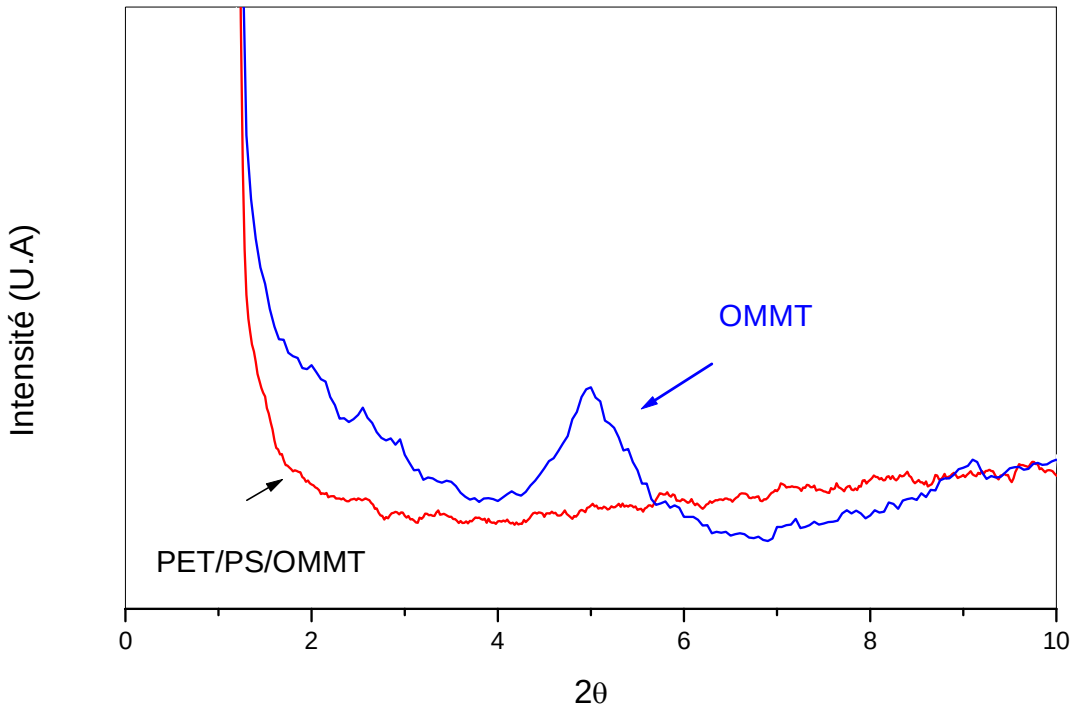


Figure 41 : Diffractogramme du composite PET/PS/OMMT3.

Références bibliographiques

[1]: A. A. Silva, K. Dahmouche, Bluma G. Soares, , Appli Clay Sci 47 (2010) 414

[2]: Z-M. Liang; J. Yin, H. J. Xu, Polymer 44 (2003) 1391

[3]: P. Uthirakumar, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, Y.S. Lee, Eur. Polym. J. 40 (2004) 2437

[4]: J. Xiao, Y. Hu, Z. Wang, Y. Tang, Z. Chen, W. Fan, Eur. Polym. J. 41 (2005) 1030

[5]: O. Beckera, R. Varleyb, G. Simon, Morphology, Polymer 43 (2002) 4365

[6]: D. M. Foxa, R. H. Harris Jr., S. Bellayer, J.W. Gilman, M. Y. Gelferc, B. S. Hsaioc, P. H. Maupin, P. C. Trulovef, H. C. De Longg, Polymer 52 (2011) 5335

[7]: P. Uthirakumar, M.K. Song, N. Changwoon, Y.S. Lee, Eur. Polym. J. 41 (2005) 211–217

[8]: F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Polym Degrad Stabil 84 (2004) 289-294

[9]: C. Wan, X Qiao, Y.Zhang, Y. Zhang, Polym Test 22 (2003) 453

[10]: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch, Polymer Handbook,

fourth Ed., Wiley, New York, 1999.

[11]: Z.A. Kusmono, M. Ishak, W.S. Chow, T. T. Rochmadi, Composites: Part A 39 (2008) 1802

[12]: K.E. Strawhecker, E. Manias, Chem. Mater., 15 (2003), 844

[13]: M.Y. Hikosaka, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli , K. Dahmouche, A.F. Craievich, 352 (2006) 3705

[14]: D. E. Maio, S. Iannace, L. Sorrentini, L.Nicolais, Polymer 45 (2004) 8893.

[15]: D.M. Lincoln, R. A. Vaia, Z-G. Wang, B. S. Hsiao, Polymer 42 (2001) 1621.

[16]: K. Varlot, E. Reynaud, M.H. Kloppfer, G. Vigier, J.Varlet, J Polym Sci Polym Phys, 39 (2001), 1360.

[17]: X.G. Ge, D.Y. Wang, C. Wang, M.H. Qu, J.S. Wang, C.S. Zhao, X. K. Jing, Y. Z. Wang, Eur Polym J., 43 (2007) 2882

[18]: S. Zhu, J. Chen, Y. Zuo, H. Li, Y. Cao, Appl Clay Sci 52 (2011) , 171

[19]: Z. Wu, C. Zhou, R. Qi, H. Zhang, J Appl Polym Sci 83 (2002), 2403.

[20]: P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A.Usuki, Macromolecules 35 (2002), 2042.

[21] : J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, Chem Mater, 12 (2000), 1866

[22] : T. Faravelli, M. Pinciroli, F.Pisano, J Anal Appl Pyrolysis 60 (2001) , 103.

[23]: H. Ohtani, T. Yuyama, S. Tsuge, B. Plage, H-R. Schulten, Eur Polym J 26(8) (1990), 893.

[24]: T.M. Kruse, O.S. Woo, H.W. Wong, S.S. Khan, L.J. Broadbelt, Macromolecules(2002), 35,7830.

[25]: M. Swistek, G. Ngyen, D.Nicole, J Anal Appl Pyrolysis 37 (1996) 15.

[26] : Z. Ahmad, F. Al-Sagheer, N.A. Al-Awadi, J. Anal. Appl. Pyrolysis 87 (2010) 99

[27] : J. M. Gloaguen, J. M. Lefbure, » Nanocomposites polymers\silicates en feuillets» Techniques de L'ingénieur, 2007 , Ref. N 2615

[28]: D. Dimonie, C. Radovici, C. Zaharia, G. Vasilievici, A.Stoleriu, Mater Plast (2006) 43(2),132

[29] P. J. Yoon, D. L. Hunter, D. R. Paul, Polymer 44(2003), 5341.

[30] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. R. Paul, Polymer 44 (2003), 7545.

Conclusion

Dans le cadre de ce mémoire, le rôle de la montmorillonite organiquement modifié comme agent de compatibilisation dans les systèmes polystyrène /polychlorure de vinyle (PS /PVC) et poly(éthylène téréphtalate)/ polystyrène (PET/PS) a été étudié.

Nous avons procédé au préalable au traitement de l'argile afin de lui conférer un caractère organophile, pour la rendre compatible avec la matrice polymère.

Le succès de l'organomodification de l'argile a été mis en évidence grâce à :

- L'analyse DRX qui a montré une augmentation de la distance interfoliaire de l'argile sodique après introduction du sel.
- La spectroscopie FTIR qui a révélé la présence des bandes caractéristiques du sel au sein de l'argile OMMT.
- L'ATG qui a révélé des pics de dégradation qui correspondent à la dégradation du sel utilisé.

La Microscope électronique à balayage (MEB) a révélé que l'argile a amélioré la miscibilité des systèmes PVC/PS et PET/PS. Il est à signaler que cette amélioration de l'état de miscibilité a été obtenue avec des taux de charge très faibles n'excédant pas les 5%.

L'étude par DSC a montré que cette amélioration de l'état de dispersion des deux phases était le résultat de l'intercalation des deux types de chaines constituant chaque système entre les galeries de l'argile ce qui a permis leur rapprochement. Ces conclusions ont été suggérées par l'élévation des valeurs de Tg observée dans chacun des systèmes étudiés ainsi qu'à partir des modifications des phénomènes de cristallisation et de fusion observées dans le système PET/PS/OMMT par rapport au système PET/OMMT.

La DRX a confirmé cette interprétation à travers l'observation de l'augmentation de la distance interfoliaire de la montmorillonite suite à l'intercalation des chaines des deux polymères dans les galeries de l'argile.

Après introduction de l'argile dans le système PET/PS, les différences observées dans les valeurs de température de cristallisation et temps de cristallisation ainsi que dans les phénomènes de fusion et de croissances des cristallites ont indiqué que les minéraux argileux ont agit comme agents de nucléation. De plus l'effet de l'introduction de la charge n'a pas été aussi remarquable sur le phénomène de cristallisation du PET/PS que sur celui du PET seul puisque les variations des températures de cristallisation ne dépassaient pas 7°C dans le premier système alors que pour le PET des différences allant jusqu'à 40°C avaient pu être notées. Ceci qui rend compte de l'interaction entre le polymère et l'argile

Par ailleurs, bien que l'addition d'argile a permis d'améliorer l'étape de nucléation rapide conduisant à la cristallisation des systèmes PET/OMMT et à des sphérollites plus petits dans ces composites par rapport au PET, la présence de ces plaquettes d'argile semble induire des défauts cristallins conduisant à des températures de fusion plus basses. Le comportement de fusion est cependant plus complexe puisque des doubles endothermes de fusion ont été observées.

Une étude ultérieure des propriétés mécaniques des matériaux issus des mélanges élaborés permettra d'évaluer les performances de ces composites.