

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



**MEMOIRE**

Présenté à l'U.S.T.H.B. pour l'obtention du Diplôme

**MAGISTER EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Macromoléculaire**  
par

***M<sup>lle</sup> BELKACEM CHAHERA***

***Sujet***

***INFLUENCE DE LA MODIFICATION DE L'ARGILE SUR  
LA SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE  
STYRENE ET D'AUTRES MONOMERES VINyliques***

Soutenue publiquement, le (11/ 01/2010) devant le jury composé de :

|                                            |                                   |                      |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| <b>M<sup>r</sup> A.KHOUIDER</b>            | Professeur à l'USTHB              | Président            |
| <b>M<sup>r</sup> A. BENABOURA</b>          | Professeur à l'USTHB              | Directeur de mémoire |
| <b>M<sup>me</sup> N. MOKHNACHI-BOUSLAH</b> | Maître de conférences/A à l'USTHB | Examinatrice         |
| <b>M<sup>me</sup> A. HADJ-HAMOU</b>        | Maître de conférences/A à l'USTHB | Examinatrice         |
| <b>M<sup>r</sup> M. BOUFATIT</b>           | Maître de conférences/A à l'USTHB | Examineur            |

# Dédicaces

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents pour tout ce qu'ils m'ont appris dans cette vie, que Dieu le tout puissant me les protège.*

*Ma grande sœur Nora, son époux Kader et ses enfants Massi et Malek,*

*Ma sœur Karima, son époux Abd-nour et ses enfants Juba, Yasmina et la petite Kenza.*

*Mon frère Ahmed et son épouse Nadia.*

*Mes frères Hakim, Amar et Samir que je remercie beaucoup pour le soutien moral tout au long de la réalisation de ce travail*

*Ma grand-mère pour le grand amour qu'elle me porte.*

*Mes tantes et mon oncle.*

*Mon cousin Hacene et toute la famille belkacem.*

*Tous mes amis.*

*Tous ceux qui m'aiment et qui me sont chers.*

*Chahera.*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie macromoléculaire et thioorganique macromoléculaire de la faculté de chimie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB).*

*Je souhaite, en premier lieu, remercier vivement le professeur **Ahmed Benaboura** directeur du laboratoire pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir proposé ce sujet de recherche. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé, dans mes premiers pas en recherche et le remercier pour le temps et la patience qu'il m'a consacrés tout au long de la réalisation de ce travail et enfin pour m'avoir fourni toujours d'excellents conseils clairs.*

*L'expression de ma gratitude s'adresse en particulier au professeur **Ali Khouider**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.*

*Mes vifs remerciements vont également, à madame **Naima Bouslah**, madame **Assia Hadj-hamou** et monsieur **Makhlouf Boufatit**, Maîtres de conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie le professeur **Saâd Lamouri** de l'école militaire polytechnique et son étudiante **Nawel Foudil cherif** pour m'avoir accueillie*

*dans leur laboratoire, afin que j'y réalise les caractérisations DSC.*

*Je tiens à remercier le professeur **Saïd Yefsah** de l'université de Tizi-Ouzou pour les analyses DRX que j'ai faites au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier aussi ma collègue **Djahida Lerari** qui a sacrifié de son temps pour m'aider à la réalisation de ce travail et pour tout ce qu'elle m'a appris sur les nanocomposites. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à mes collègues **Nabila Cherifi** et **Nadia Bait** pour leurs conseils, leurs encouragements et surtout pour les analyses TGA qu'elles m'ont faites à l'Université de Pau.*

*Je tiens à remercier aussi ma collègue **Samia Belhousse** pour les analyses FTIR qu'elle m'a faite à l'Unité de Développement des Technologies du Silicium (UDTS).*

*Je remercie Melle **Samia Ouardani** pour les analyses DSC qu'elle m'a faites à l'université Pierre et Marie Curie - UPMC.*

*Mes remerciements vont également à Melle **Rafika Ikkène** pour son aide.*

*Je voudrais remercier tous les membres de notre laboratoire, pour m'avoir apporté leur soutien, leurs conseils et pour leurs encouragements. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance et je leur souhaite beaucoup de réussite dans leurs projets.*

*Enfin je tiens à remercier mes proches, parents et amis qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, pour leur patience et leur soutien moral.*

# *Sommaire*

# TABLES DES MATIERES

|                                                                        |          |
|------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>                                           | <b>1</b> |
| <b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>                             |          |
| 1. Introduction                                                        | 3        |
| 2. Les nanocomposites à matrice polymère                               | 3        |
| 3. Les nanocharges                                                     | 3        |
| 3.1. Les phyllosilicates                                               | 5        |
| 3.2. Classification des phyllosilicates                                | 5        |
| 3.3. Intérêt des phyllosilicates                                       | 6        |
| 4. Montmorillonite                                                     | 7        |
| 4.1. Microstructure d'une montmorillonite                              | 8        |
| 4.1.1. Le feuillet                                                     | 8        |
| 4.1.2. Unité structurale                                               | 9        |
| 4.1.3. La particule primaire                                           | 9        |
| 4.1.4. L'agrégat                                                       | 10       |
| 4.1.5. Dimensions d'une maille montmorillonite                         | 12       |
| 4.2. Propriétés physiques de la montmorillonite                        | 12       |
| 4.2.1. Capacité d'échange cationique                                   | 12       |
| 4.2.2. Surface spécifique                                              | 13       |
| 4.3. Propriété de gonflement en solution aqueuse                       | 13       |
| 4.3.1. Le gonflement cristallin                                        | 13       |
| 4.3.2. Le gonflement osmotique                                         | 14       |
| 4.3.3. Augmentation de l'espace interfeuillet suite à l'hydratation    | 14       |
| 4.3.4. Influence des cations compensateurs sur le gonflement           | 14       |
| 4.4. Propriétés chimiques de la montmorillonite                        | 14       |
| 4.4.1. Les substitutions isomorphes                                    | 14       |
| 5. Principales utilisations des argiles                                | 15       |
| 5.1. Argile d'origine Algérienne                                       | 16       |
| 5.1.1. Composition chimique des deux bentonites algériennes            | 17       |
| 5.1.2. Propriétés physico-chimiques                                    | 18       |
| 6. Utilisation de l'argile comme renfort aux nanocomposites            | 18       |
| 6.1. Organomodification de l'argile par réaction d'échange cationique  | 19       |
| 6.1.1. Influence des cations compensateurs sur l'échange cationique    | 19       |
| 6.1.2. Influence du type d'ion alkylammonium                           | 20       |
| 6.1.3. Organisation des ions alkylammoniums à la surface des feuillets | 20       |
| 6.2. Greffage d'organosilanes                                          | 21       |
| 6.3. Utilisation des polymères polaires                                | 21       |
| 6.4. Utilisation des polymères blocs                                   | 22       |

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 7. Méthode de synthèse des nanocomposites                                  | 22 |
| 7.1. Processus de la polymérisation in situ                                | 22 |
| 7.2. Méthode du mélange polymère/argile en solution                        | 23 |
| 7.3. Méthode du mélange physique polymère/argile à l'état fondu            | 24 |
| 8. Structure des composites polymère/montmorillonite                       | 24 |
| 8.1. Microcomposite                                                        | 24 |
| 8.2. Nanocomposite intercalé                                               | 25 |
| 8.3. Nanocomposite exfolié                                                 | 25 |
| 9. Propriétés attendues des nanocomposites polymère/argile                 | 26 |
| 9.1. Influence de la nature de l'argile sur la cristallinité des polymères | 26 |
| 9.2. Influence sur la température de dégradation                           | 26 |
| 9.3. Influence sur la température de transition vitreuse Tg                | 26 |
| 9.4. Propriétés barrière                                                   | 27 |
| 9.5. Propriétés mécaniques                                                 | 27 |
| 10. Utilisation des nanocomposites                                         | 27 |
| 11. Production mondiale des nanocomposites                                 | 27 |
| 12. Conclusion                                                             | 29 |

## **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction                                                    | 30 |
| 2. Réactifs et solvants                                            | 30 |
| 2.1. Argile                                                        | 30 |
| 2.2. Monomères et solvants                                         | 30 |
| 3. Traitement de l'argile                                          | 32 |
| 3.1. Purification de l'argile                                      | 32 |
| 3.2. Monoionisation de la MMT                                      | 33 |
| 4. Caractérisation de la capacité d'échange cationique de l'argile | 34 |
| 4.1. La digestion                                                  | 34 |
| 4.2. La distillation.                                              | 34 |
| 4.3. Le dosage.                                                    | 35 |
| 5. Organomodification de la montmorillonite MMT                    | 35 |
| 5.1. Les sels alkylammoniums                                       | 35 |
| 5.2. Mode opératoire pour l'organomodification                     | 36 |
| 6. Synthèse des nanocomposites                                     | 37 |
| 7. Techniques de caractérisation utilisées                         | 40 |
| 7.1. Appareil kjeldahl                                             | 40 |
| 7.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)      | 41 |
| 7.3. Diffraction des rayons X (DRX)                                | 42 |
| 7.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)                             | 42 |
| 7.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC          | 43 |

## CHAPITRE III : PARTIE RESULTATS ET DISCUSION

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction                                                                                                                  | 44 |
| 2. Calcul de la capacité d'échange cationique de l'argile (CEC)                                                                  | 44 |
| 3. Caractérisation des argiles                                                                                                   | 46 |
| 3.1. Par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)                                                               | 46 |
| 3.1.1. Cas de la montmorillonite brute (MMT) et de la montmorillonite sodique (Na-MMT)                                           | 46 |
| 3.1.2. Cas de la montmorillonite organomodifiée avec l'ammonium chlorure du benzyltributylammonium (BTBA-MMT)                    | 48 |
| 3.1.3. Cas de la montmorillonite organomodifiée avec le bromure du tétrabutylammonium (TBA-MMT)                                  | 49 |
| 3.2. Par diffraction des rayons X (DRX)                                                                                          | 50 |
| 3.2.1. DRX de la MMT brute et de Na-MMT                                                                                          | 50 |
| 3.2.2. DRX des montmorillonites organomodifiées BTBA-MMT et de TBA-MMT                                                           | 51 |
| 4. Caractérisation du polystyrène et des composites à base de styrène                                                            | 54 |
| 4.1. Par Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)                                                               | 54 |
| 4.1.1. Caractérisation du polystyrène (PS)                                                                                       | 54 |
| 4.1.2. Caractérisation des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT                                                       | 55 |
| 4.2. DRX des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT                                                                     | 57 |
| 4.2.1. Caractérisation des composites PS/Na-MMT                                                                                  | 58 |
| 4.2.2. Caractérisation des composites PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT                                                                  | 59 |
| 4.3. Caractérisation des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT par analyse thermogravimétrique (ATG)                   | 61 |
| 4.4. Caractérisation des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) | 66 |
| 5. Caractérisation du poly(styrène-co-acrylonitrile) (PSAN) et des composites à base de styrène/acrylonitrile (SAN)              | 69 |
| 5.1. Par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)                                                               | 69 |
| 5.1.1. Caractérisation du poly(styrène-co-acrylonitrile)                                                                         | 69 |
| 5.1.2. Caractérisation des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT                                                 | 70 |
| 5.2. DRX des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT                                                               | 72 |
| 5.2.1. DRX des composites PSAN/Na-MMT                                                                                            | 72 |
| 5.2.2. DRX des composites PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT                                                                          | 73 |
| 5.3. Caractérisation des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT par analyse thermogravimétrique ATG               | 74 |



|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3. Caractérisation des composites à base de styrène/acrylonitrile par analyse enthalpique différentielle à balayage DSC | 79 |
| 6.Conclusion                                                                                                              | 81 |

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I.1 :</b> Les différentes nanocharges susceptibles d'être intercalées dans la matrice polymère | 4  |
| <b>Tableau I.2 :</b> Formules chimiques des phyllosilicates 1 :2                                          | 6  |
| <b>Tableau I.3 :</b> Principales utilisations des argiles                                                 | 16 |
| <b>Tableau 1.4 :</b> Composition chimique des deux bentonites algériennes                                 | 18 |
| <b>Tableau I.5 :</b> Propriétés physico-chimiques des deux bentonites algériennes                         | 18 |

### CHAPITRE II

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau II.1 :</b> Caractéristiques de BTBA et de TBA                                              | 36 |
| <b>Tableau II.2 :</b> Condition de synthèse des nanocomposites à base de polystyrène                  | 39 |
| <b>Tableau II.3 :</b> Condition de synthèse de nanocomposite à base de poly(styrène-co-acrylonitrile) | 40 |

### CHAPITRE III

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau III.1 :</b> Valeurs expérimentales de la CEC                                                                             | 45 |
| <b>Tableau III.2 :</b> Valeurs de CEC (Algérie, USA, Chine)                                                                         | 46 |
| <b>Tableau III.3 :</b> Raies caractéristiques des argiles                                                                           | 51 |
| <b>Tableau III.4 :</b> Distances interfoliaires des différentes argiles                                                             | 53 |
| <b>Tableau III.5 :</b> Bandes caractéristiques du PS                                                                                | 55 |
| <b>Tableau III.6 :</b> Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons PS, PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT         | 63 |
| <b>Tableau III.7 :</b> Températures de transition vitreuse de polystyrène et des composites à base de styrène                       | 69 |
| <b>Tableau III.8 :</b> Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons PSAN, PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT | 78 |
| <b>Tableau III.9 :</b> Températures de transition vitreuse de PSAN et des composites à base de SAN                                  | 82 |

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1:</b> Les différentes géométries des nanocharges                                                  | 4  |
| <b>Figure I.2 :</b> Structure des phyllosilicates 2 :1                                                         | 6  |
| <b>Figure I.3 :</b> Exemple d'un sol argileux                                                                  | 8  |
| <b>Figure I.4 :</b> Représentation de l'unité structurale                                                      | 9  |
| <b>Figure I.5 :</b> Photographie des feuillets d'une argile vue au microscope électronique à balayage          | 10 |
| <b>Figure I.6 :</b> La structure multi-échelle de la montmorillonite                                           | 12 |
| <b>Figure I.7 :</b> Représentation spatiale d'une maille montmorillonite                                       | 13 |
| <b>Figure I.8 :</b> Processus de la réaction d'échange cationique                                              | 20 |
| <b>Figure I.9 :</b> Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfeuille | 22 |
| <b>Figure I.10 :</b> Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets                            | 22 |
| <b>Figure I.11 :</b> Schéma de la polymérisation in situ                                                       | 24 |
| <b>Figure I.12:</b> Schéma de la polymérisation en solution.                                                   | 25 |
| <b>Figure I.13 :</b> Schéma de la polymérisation à l'état fondu                                                | 26 |
| <b>Figure I.14 :</b> Types de nanocomposites polymères/argiles                                                 | 28 |
| <b>Figure I.15:</b> Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères                                | 30 |
| <b>Figure I.16:</b> Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites                              | 31 |

## CHAPITRE II

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure II.1 :</b> Montage de distillation sous pression réduite | 31 |
| <b>Figure II.2 :</b> Chlorure de benzyltributylammonium            | 35 |
| <b>Figure II.3 :</b> bromure de tétrabutylammonium                 | 36 |
| <b>Figure II.4 :</b> Montage de polymérisation                     | 38 |
| <b>Figure II.5 :</b> Minéralisateur automatique                    | 41 |
| <b>Figure II.6 :</b> Distillateur kjeldahl                         | 41 |

## CHAPITRE III

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.1 :</b> Spectres FTIR de MMT brute et Na-MMT | 47 |
| <b>Figure III.2 :</b> Spectres FTIR de Na-MMT et BTBA-MMT  | 48 |
| <b>Figure III.3 :</b> Spectres FTIR de Na-MMT et TBA-MMT   | 49 |
| <b>Figure III.4 :</b> Spectres DRX de MMT brute et Na-MMT  | 51 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.5 :</b> Spectres DRX de Na-MMT et BTBA-MMT                                                       | 53 |
| <b>Figure III.6 :</b> Spectres DRX de Na-MMT et TBA-MMT                                                        | 53 |
| <b>Figure III.7 :</b> Spectre FTIR du polystyrène                                                              | 55 |
| <b>Figure III.8 :</b> Spectres FTIR de PS, PS/Na-MMT et Na-MMT dans la région 500-400cm <sup>-1</sup>          | 56 |
| <b>Figure III.9 :</b> Spectres FTIR de PS, PS/BTBA-MMT et BTBA-MMT dans la région 500-420 cm <sup>-1</sup>     | 56 |
| <b>Figure III.10 :</b> Spectres FTIR de PS, PS/TBA-MMT et TBA-MMT dans la région 500-400cm <sup>-1</sup>       | 57 |
| <b>Figure III.11 :</b> Spectres DRX de PS, PS/ Na-MMT et Na-MMT                                                | 58 |
| <b>Figure III.12 :</b> Spectres DRX de PS, PS/ BTBA-MMT et BTBA-MMT                                            | 60 |
| <b>Figure III.13 :</b> Spectres DRX de PS, PS/TBA-MMT et TBA-MMT                                               | 60 |
| <b>Figure III.14 :</b> Thermogrammes DTG de PS et PS/Na-MMT                                                    | 63 |
| <b>Figure III.15 :</b> Thermogramme DTG de PS et PS/BTBA-MMT                                                   | 64 |
| <b>Figure III.16:</b> Thermogrammes DTG de PS et PS/TBA-MMT                                                    | 65 |
| <b>Figure III.17 :</b> Thermogramme DSC de PS et PS/Na-MMT à 3% et 8%                                          | 67 |
| <b>Figure III.18:</b> Thermogramme DSC de PS et PS/ BTBA-MMT à 3 et 8%                                         | 68 |
| <b>Figure III.19 :</b> Thermogramme DSC de PS et PS/MMT-TBA à 3 et 8%                                          | 68 |
| <b>Figure III. 20 :</b> Spectre FTIR de poly(styrène-co-acrylonitrile)                                         | 69 |
| <b>Figure III.21 :</b> Spectres FTIR de PSAN, PSAN/Na-MMT et Na-MMT dans la région 500-400cm <sup>-1</sup>     | 70 |
| <b>Figure III.22 :</b> Spectres FTIR de PSAN, PSAN/BTBA-MMT et BTBA-MMT dans la région 500-400cm <sup>-1</sup> | 71 |
| <b>Figure III.23 :</b> Spectres FTIR de PSAN, PSAN/TBA-MMT et TBA-MMT dans la région 500-400cm <sup>-1</sup>   | 71 |
| <b>Figure III.24 :</b> Spectres DRX de PSAN, PSAN/Na-MMT et Na-MMT                                             | 72 |
| <b>Figure III.25 :</b> Spectres DRX de PSAN, PSAN/BTBA-MMT et BTBA-MMT                                         | 73 |
| <b>Figure III.26 :</b> Spectres DRX de PSAN, PSAN/TBA-MMT et TBA-MMT                                           | 74 |
| <b>Figure III.27 :</b> Thermogrammes DTG de PSAN et PSAN/Na-MMT                                                | 76 |
| <b>Figure III.28:</b> Thermogrammes DTG de PSAN et PSAN/BTBA-MMT                                               | 77 |
| <b>Figure III.29:</b> Thermogrammes DTG de PSAN et PSAN/BTBA-MMT                                               | 78 |
| <b>Figure III.30 :</b> Thermogrammes DSC du PSAN et PSAN/Na-MMT 3%                                             | 80 |
| <b>Figure III.31 :</b> Thermogrammes DSC du PSAN et PSAN/ BTBA-MMT 3%                                          | 80 |
| <b>Figure III.32 :</b> Thermogrammes DSC du PSAN et PSAN/MMT-BTBA 3%                                           | 81 |

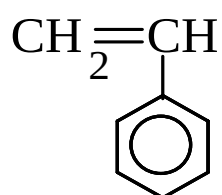
# LISTE DES SCHEMAS

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| <b>Schéma II.1 :</b> Elimination des impuretés de grande taille | 32 |
| <b>Schéma II.2 :</b> Traitement acide de l'argile               | 33 |
| <b>Schéma II.3:</b> Monoionisation de MMT                       | 33 |

# ABREVIATIONS UTILISEES

|           |                                                   |
|-----------|---------------------------------------------------|
| $\nu$     | Vibrations d'élongations                          |
| $\delta$  | Vibrations de déformation                         |
| AIBN      | $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis-(isobutyronitrile)      |
| BTBA      | Benzyltributylammonium                            |
| CEC       | Capacité d'échange cationique                     |
| $d$       | Distance entre deux plans cristallographiques     |
| Meq       | Milliéquivalent                                   |
| MMT       | Montmorillonite                                   |
| PSAN      | Poly (styrène-co-acrylonitrile)                   |
| SAN       | Mélange Styrène et acrylonitrile                  |
| TBA       | Tétra-butylammonium                               |
| $T_g$     | Température de transition vitreuse                |
| $\theta$  | Angle d'incidence des rayons X                    |
| $\lambda$ | Longueur d'ondes des rayons X                     |
| ATG       | Analyse Thermogravimétrique                       |
| DRX       | Diffraction des rayons X                          |
| DSC       | Analyse enthalpique différentielle à balayage     |
| FTIR      | Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier |
| MEB       | Microscope électronique à balayage                |
| TEM       | Microscope électronique à transmission            |

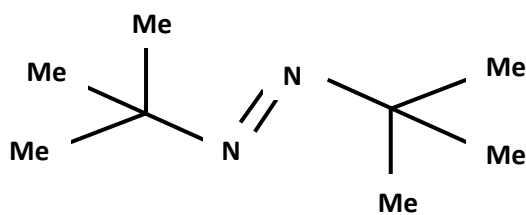
# STRUCTURES CHIMIQUE DES COMPOSES UTILISES



S: Styrène



AN: Acrylonitrile



AIBN : Azo-bis-iso-butyronitrile.

# *Introduction générale*

# Introduction générale

Considérées comme l'un des moteurs de la prochaine révolution industrielle, les nanotechnologies présentent un potentiel de développement et d'applications considérables, notamment dans les domaines des biotechnologies et des matériaux

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration des polymères renforcés par des objets de taille nanométrique se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire, dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Par rapport aux composites conventionnels, les nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques et l'effet barrière. En outre, ils peuvent réduire de manière importante le niveau de flammabilité [1]. Différents types de charge peuvent être utilisés : à titre d'exemple, le carbonate de calcium, le noir du carbone, le graphite, les particules métalliques [2] et les charges minérales [3]. Parmi ces nanocomposites, ceux à base d'argile ont connu un développement assez intéressant et cela depuis les travaux des chercheurs de l'entreprise Toyota en 1993 sur les matrices polyamide avec des argiles lamellaires qui présentaient des résultats très encourageants. Après ces travaux un nombre important de nanocomposites polymère/argile a été développé [1].

Parmi les polymères généralement utilisés, le polystyrène, occupe une place de choix, en raison de ses applications nombreuses et parmi les copolymères les plus importants industriellement il y a le poly(styrène-co-acrylonitrile), qui présente les propriétés combinées de la facilité du traitement du polystyrène et de la rigidité et de la résistance chimique de polyacrylonitrile, c'est ainsi que le polystyrène et le poly(styrène-co-acrylonitrile) sont employés couramment pour des applications industrielles.

Nous avons choisi d'élaborer, des matériaux nanocomposites à base de styrène et de styrène/acrylonitrile par voie radicalaire in situ, cette polymérisation étant assez utilisée en raison de sa simplicité à l'échelle du laboratoire.



Nous présenterons dans le premier chapitre une étude bibliographique suivant deux axes. Le premier axe s'intéresse aux argiles lamellaires en montrant leur classification, structure et caractéristique. Le deuxième axe portera sur les différentes méthodes de préparation des nanocomposites, leurs structures et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre concerne le protocole expérimental adopté visant à rendre l'argile organophile, en utilisant des sels d'ammonium quaternaires, puis la synthèse des différents matériaux composites ainsi que les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser les matériaux élaborés.

Dans le troisième chapitre nous donnerons les résultats des caractérisations structurales et morphologiques des argiles et des matériaux élaborés. Les résultats obtenus par les technique d'analyses suivantes: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle (ATG), l'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC), ont été utilisées pour mettre en évidence le niveau de dispersion de l'argile dans la matrice polymère et discuter de l'influence de l'apport de la charge sur les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés.

Enfin une conclusion concerne les résultats obtenus et les perspectives de développement de ce travail.

*Chapitre I*  
*Partie*  
*bibliographique*

## 1. Introduction :

Les recherches actuelles en chimie macromoléculaire, sont majoritairement orientées vers l'élaboration de nouveaux matériaux polymères, aux propriétés améliorées. Et les nanocomposites constituent une nouvelle génération de matériaux, associant à une matrice de base des nanocharges (nanoparticules). Dans notre travail, nous nous intéresserons aux nanocomposites à matrice polymère contenant de faibles quantités de nanoparticules inorganiques au sein de la dite matrice.

## 2. Les nanocomposites à matrice polymère :

Le terme nanocomposite fait référence à un matériau composé d'au moins deux phases non miscibles [4] et où l'une des phases présente une dimension nanométrique. La synergie entre ces phases distinctes peut donner des propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas [5]. Les matériaux nanocomposites à matrice polymère peuvent apporter de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de forme, meilleure résistance thermique et isolation électrique [6]. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins liées à la morphologie du composite final, dont la structure peut présenter une morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets de l'argile) ou une morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets)[7].

## 3. Les nanocharges :

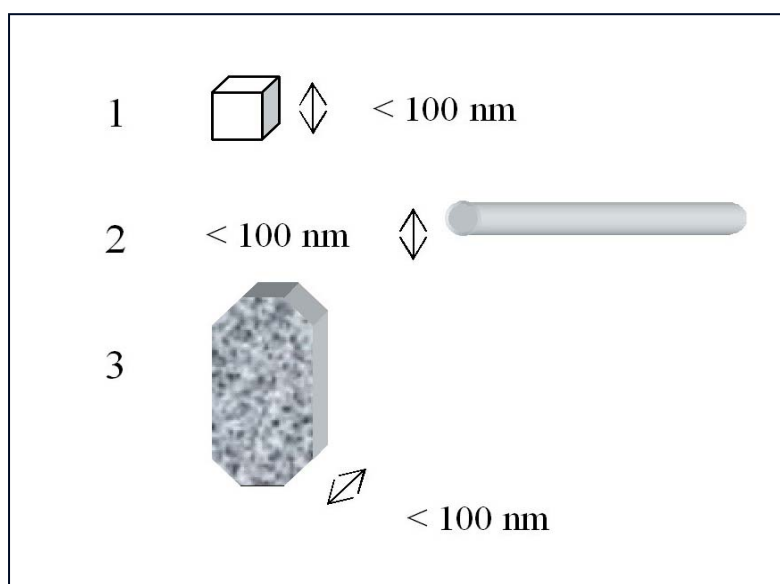
Il existe trois types de nanocharges qui sont fonction de la géométrie [2].

1. *Nanoparticules* (figure I.4 (1)).
2. *Nanotubes et nanofibres* (figure I.4 (2)).
3. *Plaques/lamelles/feuillets* (figure I.4 (3)).

Le tableau I.1 montre les différentes nanocharges susceptibles de s'insérer dans la matrice polymère et la figure I.1 représente les différentes géométries.

**Tableau I.1 :** Les différentes nanocharges susceptibles d'être intercalées dans la matrice polymère [8]

|                         |                                                                                                          |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Elément                 | Graphite [9]                                                                                             |
| Métal                   | (PbS) <sub>1.18</sub> (TiS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [10], MoS <sub>2</sub> [11]                       |
| Oxyde de carbone        | Oxyde de graphite [12,13]                                                                                |
| Métal phosphorique      | Zr(HPO <sub>4</sub> ) [14]                                                                               |
| Argiles                 | Montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica<br>fluorhectorite, vermiculite, kaolinite, magadiite.   |
| Double Couche Hydroxide | M <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> _nH <sub>2</sub> O; M.Mg [15], Zn [16] |



**Figure I.1:** Les différences géométriques des nanocharges [17].

Parmi ces types de nanocharge, les argiles que nous appelons aussi phyllosilicates ou silicates lamellaires sont les plus utilisées afin de renforcer les propriétés des polymères.

### 3.1. Les phyllosilicates :

Les phyllosilicates, sont composés de feuillets silicatés, aux caractéristiques exceptionnelles. La particule élémentaire est le feuillet dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de micromètres de longueur et de largeur. Ces feuillets sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre.

### 3.2. Classification des phyllosilicates:

Les phyllosilicates peuvent être classées en trois groupes selon le type d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) : type 1 :1, type 2 :1 et type 2 :1 :1. Leur structure est décrite ci-dessous :

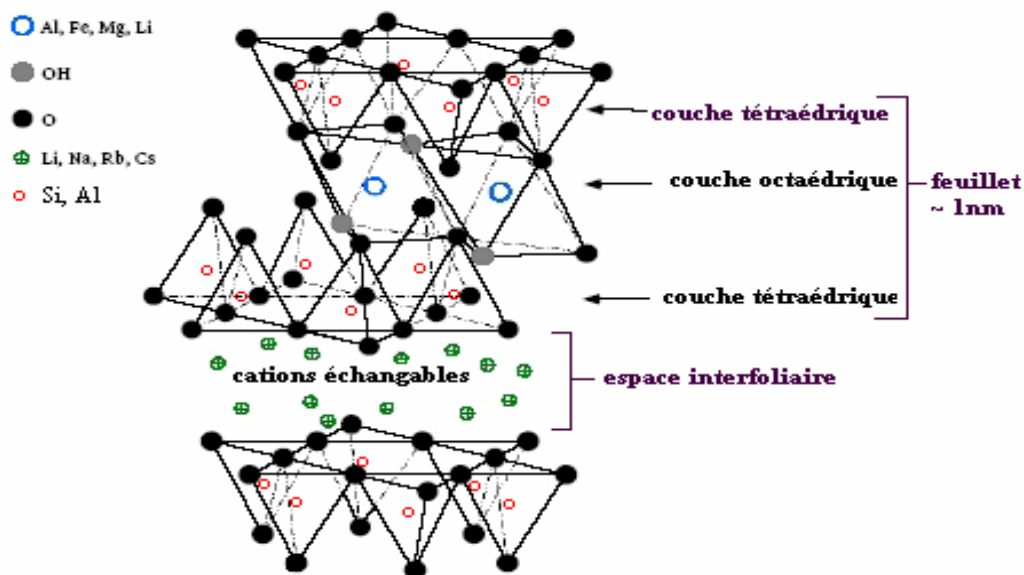
- **Type 1 :1 ou T:O** : consistent en un feuillet tétraédrique juxtaposé à un autre octaédrique par leur base
- **Type 2 :1 ou T:O:T** : les cristaux sont formés de trois feuillets : une couche d'aluminium octaédrique intercalée entre deux couches de silicium tétraédriques, ces types d'argile appartiennent au groupe des smectites. (figure I.6).
- **Type 2 :1 :1 ou T:O:T:O** : à une structure de type 2 :1 est additionnée une couche de brucite ( $Mg(OH)_2$ ) ou de gibbsite ( $Al(OH)_3$ ) comme dans le cas des chlorites.

Les phyllosilicates de type 2:1 sont les plus utilisés pour renforcer les propriétés des polymères, citons par exemple la montmorillonite, l'hectorite et la saponite leur formule chimique est illustrée dans le tableau I.2 et leur structure est représentée sur la figure I.2.

**Tableau I.2 :** Formules chimiques des phyllosilicates 2:1 [8].

| Phyllosilicate  | Formule                                     |
|-----------------|---------------------------------------------|
| Montmorillonite | $M_x(Al_{4-x}Mg_x) Si_8 O_{20} (OH)_4$      |
| Hectorite       | $M_x( Mg_{6-x}Li_x) Si_8 O_{20} (OH)_4$     |
| Saponite        | $M_xMg_6 (Si_{8-x}Al_x) Si_8 O_{20} (OH)_4$ |

M : cation monovalent, x : degré de substitution isomorphe.

**Figure I.2 :** Structure des phyllosilicates 2 :1[18].

### 3.3. Intérêt des phyllosilicates :

Dans les années 90, une équipe du laboratoire de la firme Toyota, a montré pour la première fois l'intérêt d'incorporer des nanocharges dans une matrice polyamide-6, en présentant des améliorations significatives de propriétés par rapport à la matrice pure, et ce pour un très faible taux d'incorporation en nanocharges [19]. Ces travaux

montrent en effet une amélioration globale des propriétés mécaniques, module de rigidité, tenue au choc, ainsi qu'un accroissement de la tenue mécanique en température. Ces nanocharges sont des montmorillonites modifiées, phyllosilicates de la famille des smectites. Comme l'argile que nous avons utilisée dans notre travail est de type montmorillonite, nous allons décrire précisément dans la suite de ce chapitre la structure et les propriétés de cette nanocharge.

#### **4. Bentonite :**

Parmi les argiles les plus utilisées nous avons la bentonite qui porte ce nom « bentonite » en référence au gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). La bentonite est formée d'argile smectite qui contient un grand pourcentage de montmorillonite et d'impuretés telles que des graviers, du schiste et du calcaire, elles sont purifiées par sédimentation afin d'éliminer les grosses particules et d'isoler la phase minérale (20 $\mu$ m), appelée montmorillonite et qui contient des traces de quartz [20], cette dernière elle a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (France). La montmorillonite se caractérise par une charge extérieure négative modérée connue sous le nom de capacité d'échange cationique (CEC), ce qui la rend sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques.

La figure I.3 montre un exemple d'un sol argileux, les fissures observées sont caractéristiques de la structure en feuillets de l'argile, qui lui permet d'absorber de grandes quantités d'eau.



**Figure I.3 :** Exemple d'un sol argileux.

#### **4.1. Microstructure d'une montmorillonite:**

Les phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques sont constitués d'empilement de feuillets dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Les feuillets sont les motifs structuraux de base. Ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices appelés particules qui s'assemblent eux mêmes en agrégat.

##### **4.1. 1. Le feuillet :**

Un feuillet d'une montmorillonite est un empilement de trois couches : une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques, liées entre elles par des atomes d'oxygène [21].

❖ **La couche octaédrique  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ :** est un assemblage des sites octaédriques où le centre est occupé par M, qui représente un cation di- ou trivalent tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...etc. Cependant, les sommets sont occupés par des hydroxyles ou des oxygènes, qui sont à leur tour partagés entre les différents sites octaédriques qui composent la couche.

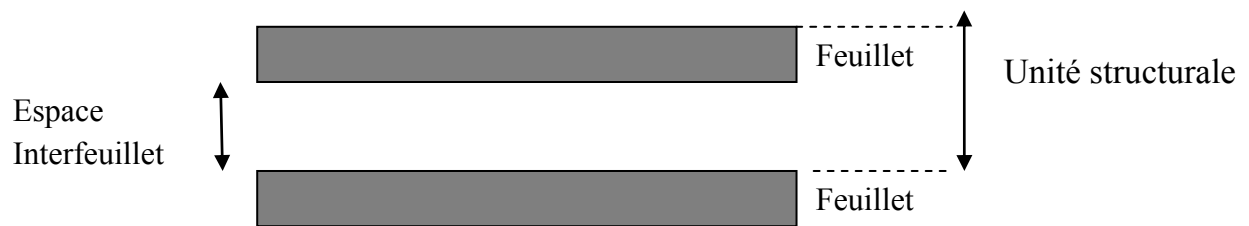
❖ **La couche tétraédrique  $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$  :** est un assemblage des sites tétraédriques où le centre est occupé par la silice ou l'aluminium, et les sommets par les oxygènes, qui sont à leur tour partagés entre les différents sites tétraédriques et octaédriques.



L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 1nm [1] et des dimensions latérales qui peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns [8].

#### 4.1.2. Unité structurale :

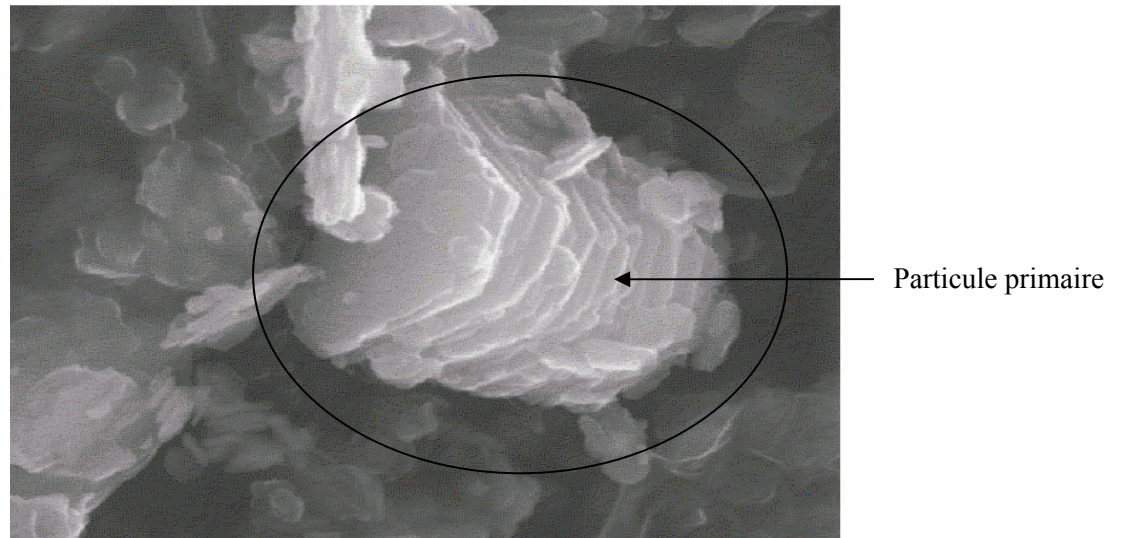
L'espace qui sépare deux feuillets est appelé espace interfeuillet ou galerie ou bien espace basal [21]. Un feuillet et un espace interfeuillet constituent une unité structurale figure I.4.



**Figure I.4** : Représentation de l'unité structurale.

#### 4.1.3. La particule primaire :

La particule primaire est un ensemble de feuillets organisés parallèlement, d'épaisseur variant entre 8 et 10 nm [22], liés entre eux par des liaisons faibles telles que les forces électrostatiques attractives de type Van-Der-Walls [1, 23] et les liaisons hydrogènes. Le nombre de feuillets dans une particule dépend de l'hydratation et des rayons des cations interfeuillet [24] La figure I.5 représente une photographie des feuillets de l'argile qui forment une particule primaire vue au microscope électronique à balayage.



**Figure I.5 :** Photographie des feuillets d'une argile vue au microscope électronique à balayage [24].

#### ❖ Mode d'empilement des feuillets :

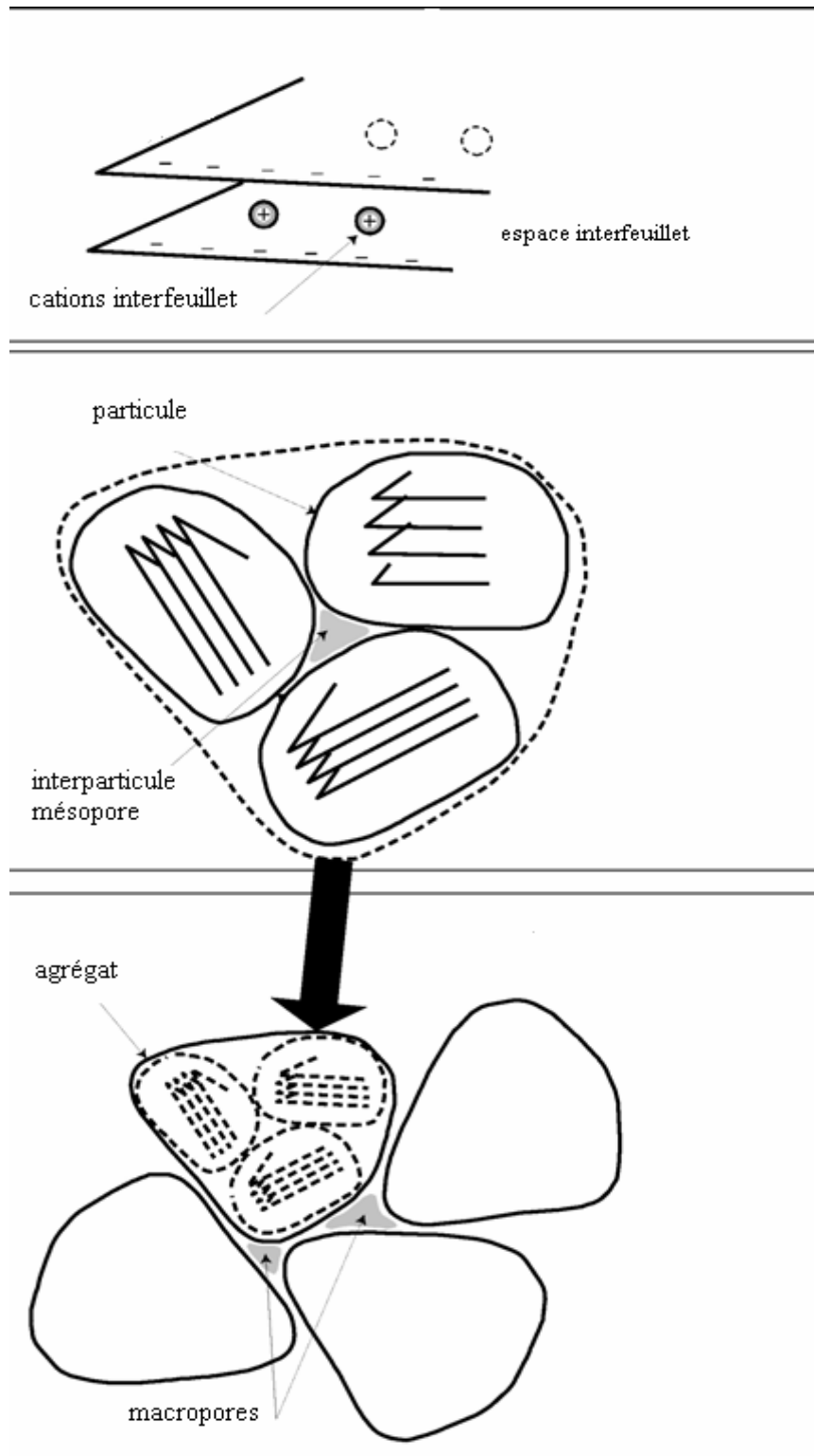
Les feuillets peuvent se trouver selon différents modes d'empilement plus ou moins ordonnés :

- un empilement ordonné correspondant à une superposition parfaite ou à un décalage régulier des feuillets.
- un empilement semi-ordonné ou translationnel correspondant à une superposition des feuillets décalés par des translations quelconques. Ce mode d'empilement est appelé désordre translationnel.
- un empilement correspondant à une superposition des feuillets décalés par des translations et des rotations quelconques est appelé désordre turbostratique.

#### 4.1.4. L'agrégat :

L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions, ayant une taille qui varie entre 0,1 à 10 $\mu$ m, et séparés par des distances supérieures à 50nm.

Les différentes microstructures d'une montmorillonite, sont représentées sur la figure I.6.

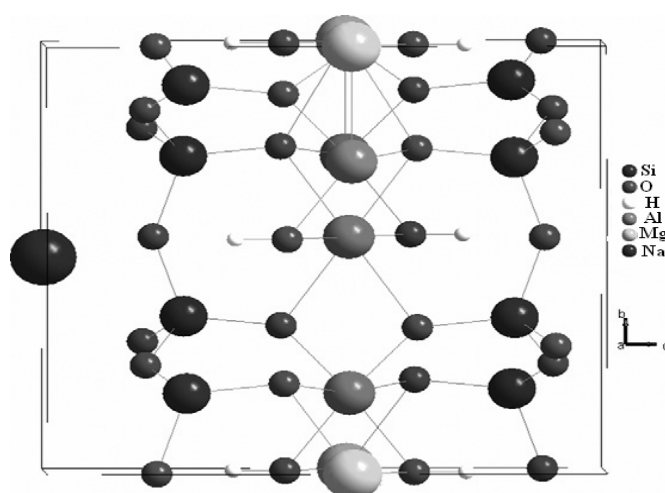


**Figure I.6 :** La structure multi-échelle de la montmorillonite (salles et al.2005)[20]

#### 4.1.5. Dimensions d'une maille montmorillonite:

La structure d'un phyllosilicate peut-être décrite par la translation dans les trois directions de l'espace d'une unité de volume élémentaire appelée maille cristalline.

Le groupe spatial des montmorillonites est généralement  $C2/m$  dont les valeurs des paramètres de la maille sont :  $a = 5.17 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $b = 8.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $c = 9.95 \pm 0.06 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99^\circ 54' \pm 30'$ . [28], la figure I.7 représente une maille cristalline d'une montmorillonite.



**Figure I.7 :** Représentation spatiale d'une maille montmorillonite [25].

## 4.2. Propriétés physiques de la montmorillonite :

### 4.2.1. Capacité d'échange cationique :

L'une des plus importantes propriétés des argiles est leur possibilité de substituer un cation interfeuillet par un autre de nature différente. La quantité d'ions échangeables pour une argile donnée est appelée capacité d'échange cationique (CEC) [18] et elle est mesurée en milli-équivalent (mmol de charge) par 100 grammes d'argile (meq/100g) [18], et correspond au nombre de moles de cations susceptibles d'être substitués aux cations compensateurs de la charge négative pour 100 g d'argile [26]. Cette valeur de charge n'est pas localement constante, elle varie d'une couche à

une autre est de ce fait, doit être considérée comme une valeur moyenne du cristal entier [18].

L'échange cationique peut avoir lieu entre ions de même valence (par exemple  $\text{Cs}^+$  pour  $\text{Na}^+$ ) comme il peut avoir lieu entre deux ions de valences différentes (par exemple  $\text{Ca}^{2+}$  pour  $2\text{Na}^+$ ).

#### **4.2.2. Surface spécifique :**

La montmorillonite se caractérise par une surface spécifique élevée, donc un grand nombre de cations compensateurs ce qui renforce l'adsorption des molécules d'eau, en effet cette propriété rend ce matériau intéressant. La méthode la plus utilisée pour le calcul des surfaces spécifique est généralement celle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [25].

#### **4.3. Propriété de gonflement en solution aqueuse :**

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle, est de se gonfler en présence d'eau, pour former des suspensions plus ou moins stables. Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par pénétration de molécules d'eau dans les espaces interfeuillets.

Les mécanismes de gonflement des montmorillonites ont été déterminés par Norrish [27] et peuvent être décomposés en deux phases distinctes : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

##### **4.3.1. Le gonflement cristallin :**

Le gonflement cristallin permet une augmentation des distances interfeuillets, allant de 0 à l'état sec jusqu'à 0,9- 1.0nm pour trois couches d'eau. Il est lié au nombre de couches d'eau absorbées entre les feuillets et dépend de l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [20, 27].

#### **4.3.2. Le gonflement osmotique :**

Le gonflement osmotique, appelé aussi gonflement macroscopique ou libre, se produit lorsque l'énergie d'hydratation est supérieure à celle des forces électrostatiques attractives entre les feuillets. La barrière de potentiel est donc franchie et des couches d'eau, dites libre, se fixent sur les couches adsorbées à la surface des feuillets [27, 28] Lorsque la teneur en eau augmente encore, on parle alors de suspension de montmorillonite en phase aqueuse.

#### **4.3.3. Augmentation de l'espace interfeuille suite à l'hydratation :**

Partant d'un état sec, on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfeuille qui correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets qu'on appelle état monohydraté (monocouche) ; puis, l'entrée d'une deuxième couche d'eau (bicouche) et ensuite une troisième (tricouche), ce qui à par conséquent l'augmentation de l'espace interfeuille suite à l'hydratation.

#### **4.3.4. Influence des cations compensateurs sur le gonflement :**

Le gonflement est influencé aussi par le type de cations présentent entre les feuillets d'argile, cependant avec les cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  on observe des états monocouche, bicouche ou même tricouche, tandis que pour les cations  $\text{K}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  seule la monocouche est observée, ce résultat indique que l'hydratation des cations est l'un des principaux moteurs du gonflement, puisque ce gonflement est favorisé par une plus grande énergie libre d'hydratation des cations.

### **4.4. Propriétés chimiques de la montmorillonite :**

#### **4.4.1. Les substitutions isomorphes :**

Au sein des particules, il y a généralement des substitutions isomorphes [21] c'est-à-dire le remplacement d'un ion métallique central par un autre de valence moins élevée, cela entraîne un déficit de charge (par exemple la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  de valence moins élevée ou le remplacement de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ) ce qui permet

d'acquérir une charge négative. Toutefois, pour combler ce déficit, la montmorillonite adsorbe de façon réversible des dipôles d'eau et des cations qu'on appelle « cations compensateurs » ou « compensateurs de charge » tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , qui se logent entre les feuillets et c'est ainsi qu'on parle de la montmorillonite sodique, calcique...etc, selon le type de cations présentent entre les feuillets. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système en même temps assurent la liaison de nature ionique entre les feuillets adjacents.

### 5. Principales utilisations des argiles:

Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines. La majeure partie de l'argile exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage...etc

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les argiles calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en argiles sodiques, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Dans le tableau I.3 sont rapportées les principales utilisations des argiles dans divers domaines industriels.

**Tableau I.3 :** Principales utilisations des argiles [21].

| Secteurs d'utilisation                 | Exemple d'application                                                                                                                                    |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Protection de l'environnement          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement des eaux usées dans les stations d'épuration</li> </ul>                                              |
| Industrie de forage                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingrédient minéral du forage</li> </ul>                                                                         |
| Industrie alimentaire                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Décoloration des huiles</li> <li>• Purification du vin</li> <li>• Filtration des bières</li> </ul>              |
| Industrie chimique                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Support de pesticides</li> <li>• Renfort pour les polymères</li> </ul>                                          |
| Industrie pharmaceutique et cosmétique | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Liant de pommades et de pilules</li> <li>• Adsorbant des matières pharmaceutiques</li> </ul>                    |
| Engrais                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Additifs d'engrais liquides</li> </ul>                                                                          |
| Industrie des colorants                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vernis thixotropique</li> </ul>                                                                                 |
| Industrie de textile                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Epaississant des tissus, traitement antistatique</li> </ul>                                                     |
| Pétrochimie                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalyseur dans le raffinage du pétrole et lubrifiants</li> <li>• Dessiccation de gaz et des vapeurs</li> </ul> |
| Matériaux de construction de Fonderie  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingrédient du ciment</li> </ul>                                                                                 |
| Métallurgie                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pelletisation des minérales pour les hauts fourneaux</li> </ul>                                                 |
| Céramique                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentation de la résistance à la compression, l'amollissement</li> </ul>                                      |
| Industrie nucléaire                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Décontamination de l'eau radioactive et matériaux</li> </ul>                                                    |

### 5.1. Argile d'origine Algérienne :

Les gisements d'argile bentonitiques actuellement en service en Algérie sont celui de M'zila du côté de Mostaganem et celui de Hammam Boughrara près de la ville de Maghnia à l'extrême ouest du pays. Ces gisements produisent après traitement des minerais respectivement 12 610 tonnes de la bentonite pour celui de M'zila et



14 500 tonnes pour celui de Hammam Bouhrara. La bentonite produite est destinée aux applications suivantes :

- La bentonite de forage après dopage au carbonate de soude et à la magnésie.
- La bentonite pour moules de fonderie.
- La bentonite de charge
- La terre décolorante, après activation à l'acide sulfurique.
- La bentonite de forage aux normes, après dopage en carbonate de soude.

### 5.1.1. Composition chimique des deux bentonites algériennes

Le tableau I.4 regroupe les compositions chimiques des bentonites de Maghnia et de Mostaganem.

**Tableau 1.4 :** Composition chimique des deux bentonites algériennes:[29, 30,31].

| Elément %                      | Mostaganem | Maghnia |
|--------------------------------|------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 65,50      | 58,89   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,27       | 0,28    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,85      | 17,37   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,91       | 3,32    |
| FeO                            | 0,70       | nd      |
| MnO                            | 0,03       | 0,07    |
| MgO                            | 2,27       | 3,37    |
| CaO                            | 1,86       | 1,06    |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,22       | 1,32    |
| K <sub>2</sub> O               | 0,97       | 1,30    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,06       | 0,05    |
| SO <sub>3</sub>                | 0,02       | 0,68    |
| Total                          | 99,99      | 100,43  |

Nd : non déterminé

### 5.1.2. Propriétés physico-chimiques:

Le tableau I.5 représente les propriétés physico-chimiques des bentonites de Maghnia et Mostaganem.

**Tableau I.5 :** Propriétés physico-chimiques des deux bentonites algériennes [26, 32, 33].

| Bentonite  | surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | CEC (meq/100g d'argile) |
|------------|----------------------------------------------|-------------------------|
| Mostaganem | 97.2                                         | 45                      |
| Maghnia    | 230.0                                        | 90                      |

Nous remarquons que la capacité d'échange cationique et la surface spécifique de la bentonite de Maghnia, sont plus importantes que celles de Mostaganem

Dans notre travail nous avons choisi l'argile de Mostaganem car peu de travaux ont été effectués avec cette argile.

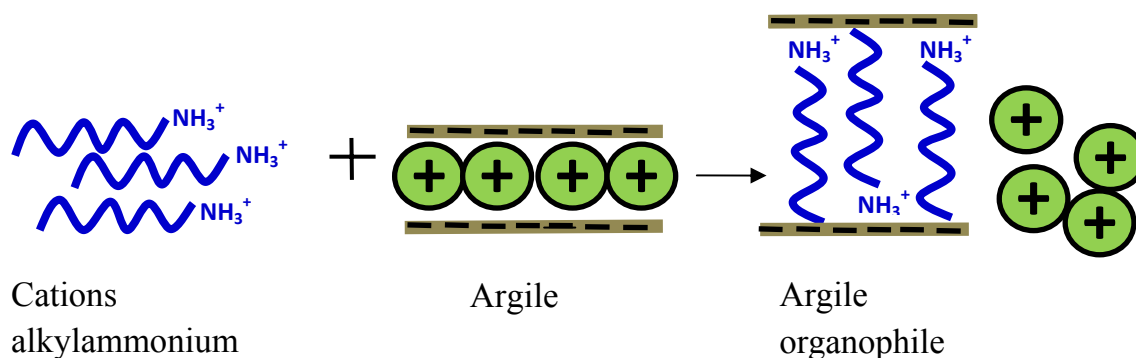
## 6. Utilisation de l'argile comme renfort aux nanocomposites :

L'argile semble être la charge la plus utilisée actuellement pour renforcer les propriétés des polymères, ceci est dû à plusieurs facteurs tels que sa forme exceptionnelle (texture lamellaire), son coût modéré et sa capacité d'être comptabilisée avec des polymères selon des procédés simples.

Avant utilisation de l'argile, nous procédons généralement à sa purification pour éliminer les impuretés; puis une activation avec un acide et une monoionisation des cations interfeuilletés et enfin une organomodification dans le but d'avoir une surface compatible avec la matrice polymère. Nous décrivons dans les paragraphes qui suivent, les différentes méthodes utilisées pour avoir la compatibilité entre l'argile et la matrice polymère.

### 6.1. Organomodification de l'argile par réaction d'échange cationique :

La réaction d'échange cationique, est la substitution des cations compensateurs de l'argile ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...) avec des cations alkylammonium dans le but d'augmenter l'espace interfeuillet et de rendre la surface de l'argile organophile, ce qui réduit les interactions électrostatiques entre les feuillets d'argile, et permet de favoriser les interactions avec les molécules organiques [34] et facilite la diffusion du polymère, ou du monomère entre les feuillets [35]. Des cations alkylammonium provenant des sels d'ammonium par alkylation des ammoniums ou des amines [36]. Différents processus et conditions de préparation des argiles organophiles par échange cationique peuvent être trouvés dans la littérature, citons par exemple les travaux de Majdan et al [37], Zhu et al [38] et Hongping et al [39]. La figure I.8 montre le processus de la réaction d'échange cationique.



**Figure I.8 :** Processus de la réaction d'échange cationique.

#### 6.1.1. Influence des cations compensateurs sur l'échange cationique:

Des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs : des cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum de l'argile, cas du  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , et des cations qui permettent une hydratation limitée cas du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Toutefois, on peut classer ces cations par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ... Le potassium est un cas spécifique car ces ions possèdent une taille très proche de la dimension des cavités en surface des feuillets, ils

sont ainsi moins hydratables. On peut noter aussi que la présence de certains métaux ou cations à grand rayon ionique comme le  $K^+$ , peut diminuer le gonflement interfeuillet.

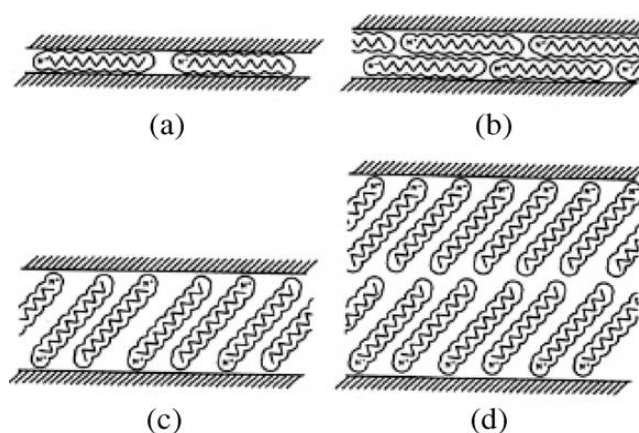
### 6.1.2. Influence du type d'ion alkylammonium :

Des études ont montré que le type d'ion alkylammonium, a une influence sur le taux d'échange avec les ions compensateurs de la montmorillonite, et ceci par :

- Le type de fonction portée par la chaîne alkylammonium.
- la taille ou la longueur de la chaîne [40, 41].
- la forme de la tête polaire de la chaîne [40, 42].
- le volume du groupement porté par la ou les chaînes [41].

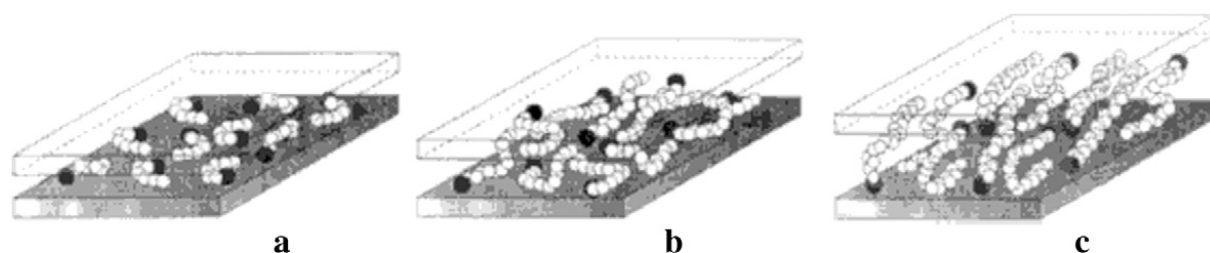
### 6.1.3. Organisation des ions alkylammoniums dans une galerie interfeuillet :

Les conformations adoptées par les chaînes alkyles, dépendent du type d'ion alkylammonium et de sa concentration par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile. Une première couche d'ions s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique, puis, si la concentration en ions alkyles est suffisante, d'autres couches s'adsorbent sur la première couche alkylée. La figure I.9 résume les différents types d'organisations observées.



**Figure I.9 :** Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfeuillet : (a) monocouches, (b) bicouches, (c) pseudotrimoléculaires, (d) paraffiniques [18].

Vaia et al [35] ont également étudié l'organisation des ions en fonction de leur longueur, ils proposent ainsi une description plus réaliste de l'arrangement des chaînes alkylammoniums entre les feuillets d'argile, ils ont constaté que les molécules intercalées existent dans différents états d'ordre. La figure I.10 montre ces différents états.



**Figure I.10 :** Organisation des ions alkylammonium entre les feuillets : (a) faible longueur, (b) longueur intermédiaire, (c) longueur importante [35].

## 6.2. Greffage d'organosilanes :

Pour la modification des phyllosilicates, on peut également citer la méthode de greffage d'organosilanes, même si peu de travaux l'emploient pour les argiles smectiques. L'objectif de ce greffage est de créer des liaisons covalentes entre l'organosilanes et la charge. Ainsi, après hydrolyse, les silanes devenus silanols peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) [36 , 43]

## 6.3. Utilisation des polymères polaires :

Il est également possible d'utiliser des polymères polaires. Le principe de cette méthode est d'utiliser les interactions attractives entre les phyllosilicates et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. En effet, l'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible [44].

#### 6.4. Utilisation des polymères à bloc :

Enfin, il est possible de comptabiliser la charge et la matrice en utilisant des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer et al [45]. Ainsi, si le copolymère choisi possède un bloc compatible avec la matrice et un autre avec l'argile, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets dans la matrice.

### 7. Méthode de synthèse des nanocomposites :

L'intérêt croissant pour développer des nanocomposites polymère/argile est basé sur le fait qu'il n'est pas nécessaire d'employer des grandes quantités d'argile pour obtenir des améliorations dans le produit final. Cependant pour obtenir ces matériaux il est important de choisir la technique de mise en œuvre la plus appropriée. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour élaborer des nanocomposites, elles diffèrent selon les produits de départ et les techniques de traitement. Parmi ces méthodes il y a : la polymérisation in situ, le mélange polymère/argile en solution, et le mélange à l'état fondu.

#### 7.1. Processus de la polymérisation in situ :

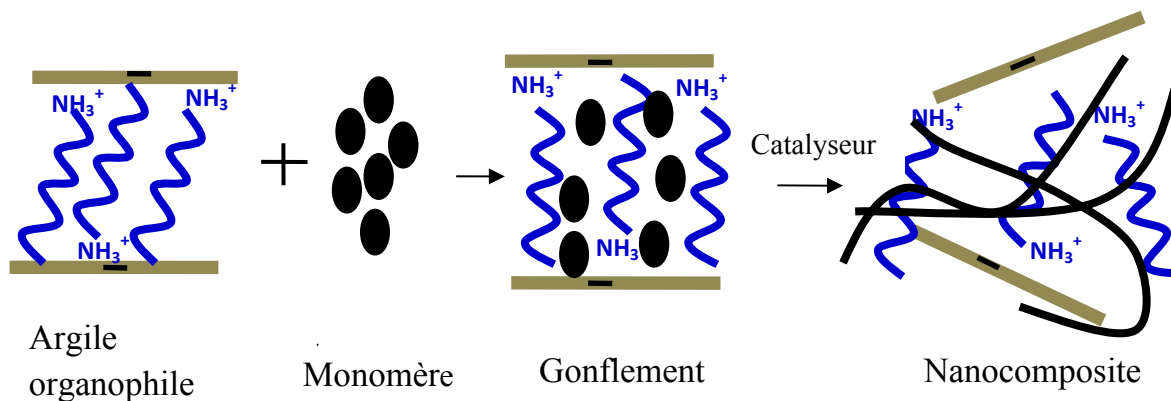
Le procédé d'élaboration des nanocomposites polymère/argile par voie in situ comprend trois étapes principales:

- La première étape concerne la dispersion de l'argile dans le monomère, ce qui favorise la pénétration du monomère entre les feuillets de l'argile.

Dans cette étape, la capacité d'échange cationique de l'argile et l'alkylammonium utilisé conditionnent la facilité d'insertion du monomère entre les feuillets d'argile [54].

- La deuxième étape implique la polymérisation du mélange initiée généralement par la chaleur ou par rayonnement en présence d'un amorceur.
- La dernière étape consiste à récupérer le (nano)composite par précipitation, et purification. La figure I.11 représente le schéma de la polymérisation in situ.

Notons que la synthèse du nanocomposite polystyrène/argile par voie in situ est le procédé d'élaboration le plus adapté pour obtenir une bonne dispersion de l'argile dans la matrice polystyrène [46].

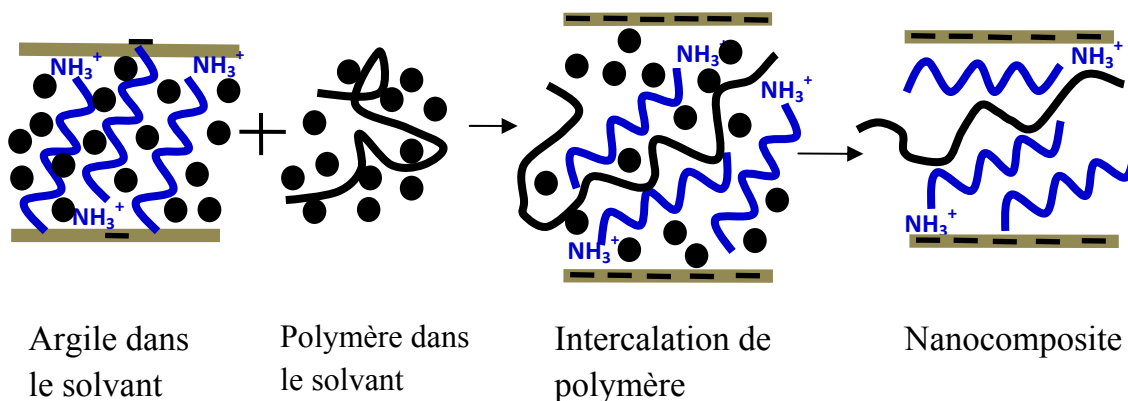


**Figure I.11** : Schéma de la polymérisation in situ.

## 7.2. Méthode du mélange polymère/argile en solution : [46]

L'utilisation des polymères industriels pour préparer des nanocomposites est souhaitable d'un point de vue pratique et économique.

La méthode du mélange polymère/argile en solution permet d'effectuer la synthèse des nanocomposites à température ambiante, en choisissant le solvant compatible à la fois avec l'argile pour favoriser son gonflement, et avec le polymère pour le solubiliser, ce qui favorise ainsi l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile. Et après l'évaporation du solvant on obtient le nanocomposite [18]. La figure I.12 montre le schéma de la polymérisation en solution.

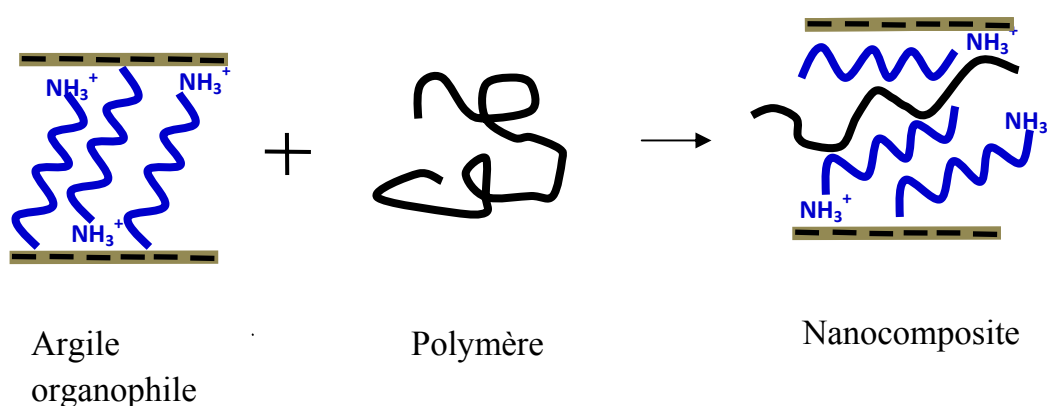


**Figure I.12**: Schéma de la polymérisation en solution.

### 7.3. Méthode du mélange physique polymère/argile à l'état fondu : [46]

Récemment, la technique d'intercalation par voie fondue est devenue le procédé usuel pour la préparation des nanocomposites polymère/argile. En effet, ce type de mise en œuvre est particulièrement intéressant sur le plan industriel.

L'élaboration des nanocomposites par processus à l'état fondu, est basée sur l'introduction de l'argile dans un malaxeur ou une extrudeuse, puis le polymère est ajouté soit au début si la matrice polymère est solide, soit au cours de la transformation si la matrice polymère est à l'état fondu. La figure I.13 montre le schéma de la polymérisation à l'état fondu.



**Figure I.13** : Schéma de la polymérisation à l'état fondu.

## 8. Structure des (nano)composites polymère/montmorillonite:

Selon le degré d'exfoliation des particules d'argile dans la matrice polymère, nous distinguons trois types de composites polymère/argile: microcomposite, nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié [1]. La figure I.14 montre ces trois types de composites.

### 8.1. Microcomposite :

Pour ce type de composite il n'y a pas d'intercalation de polymère entre les feuillets d'argile, les fractions argileuses dans le polymère existent dans leurs états originaux (agrégat), ces composites peuvent avoir des améliorations dans quelques propriétés mais cette avantage de renfort est habituellement accompagné par une dégradation d'autres propriétés telles que l'élasticité du matériau.

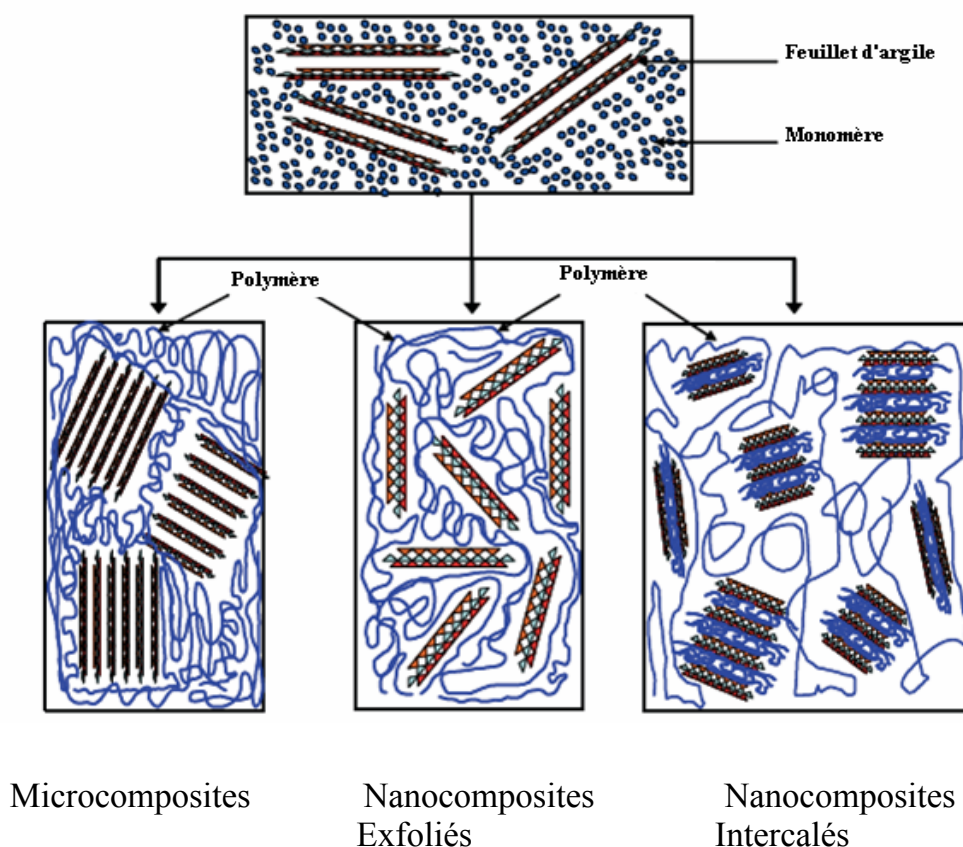


## 8.2. Nanocomposite intercalé :

Ce type de nanocomposite est formé lorsqu'une ou quelques chaînes de polymère sont insérées entre les feuillets d'argile, ce qui donne suite à une augmentation de l'espace interfeuillelet avec maintien de l'ordre des feuillets.

## 8.3. Nanocomposite exfolié :

Ce type de nanocomposite se forme lorsque les feuillets d'argile sont individuellement dispersés d'une manière régulière ou désordonnée dans la matrice polymère et la distance moyenne entre feuillets dépend de la concentration en argile. Les nanocomposites exfoliés montrent une grande homogénéité de phase par rapport aux nanocomposites intercalés.



**Figure I.14 :** Types de nanocomposites polymères/argiles [47].

## **9. Propriétés attendues des nanocomposites polymère/argile :**

Les nanocomposites polymère/argile montrent fréquemment des propriétés améliorées par rapport à la matrice polymère pure. Parmi ces propriétés nous avons la résistance thermique, la diminution de la perméabilité aux gaz, l'amélioration dans les propriétés mécanique etc... Ces propriétés varient selon le taux d'argile insérée [18] et la matrice polymère utilisée.

### **9.1. Influence de la nature de l'argile sur la cristallinité des polymères :**

Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'argile peut avoir un effet sur la cristallinité. Elle peut favoriser l'apparition de nouvelles formes cristallines ou modifier les dimensions des cristallites et donc, les propriétés de la matrice polymère.

### **9.2. Influence sur la température de dégradation :**

De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation du silicate lamellaire [48, 49] ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à des plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère.

### **9.3. Influence sur la température de transition vitreuse $T_g$ :**

D'après les travaux rapportés dans la littérature, l'influence de la dispersion d'une charge lamellaire sur la température de transition vitreuse des polymères est complexe et ainsi des effets contradictoires ont été observés :

Kelly et al [50], Messersmith et al [51] rapportent dans leurs écrits une augmentation de la  $T_g$  des nanocomposites par rapport à la matrice polymère pure, qu'ils attribuent à une diminution de la mobilité des chaînes à proximité des feuillets de l'argile, par contre Vaia et al [52] observent une absence de  $T_g$  pour certains nanocomposites. Ils attribuent cette absence de  $T_g$  à la mobilité très restreinte des chaînes de polymère lorsqu'elles sont confinées dans les galeries bi-dimensionnelles du silicate lamellaire.

Une diminution de la température de transition vitreuse, qui peut être expliquée par deux hypothèses [53] :

- Une réduction locale de la densité des chaînes à la surface de l'argile par rapport aux chaînes dans la masse.
- L'existence d'une couche interfaciale de plus grande mobilité.

#### **9.4. Propriétés barrière :**

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis des liquides et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dispersées dans la matrice polymère augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. [17]

#### **9.5. Propriétés mécaniques :**

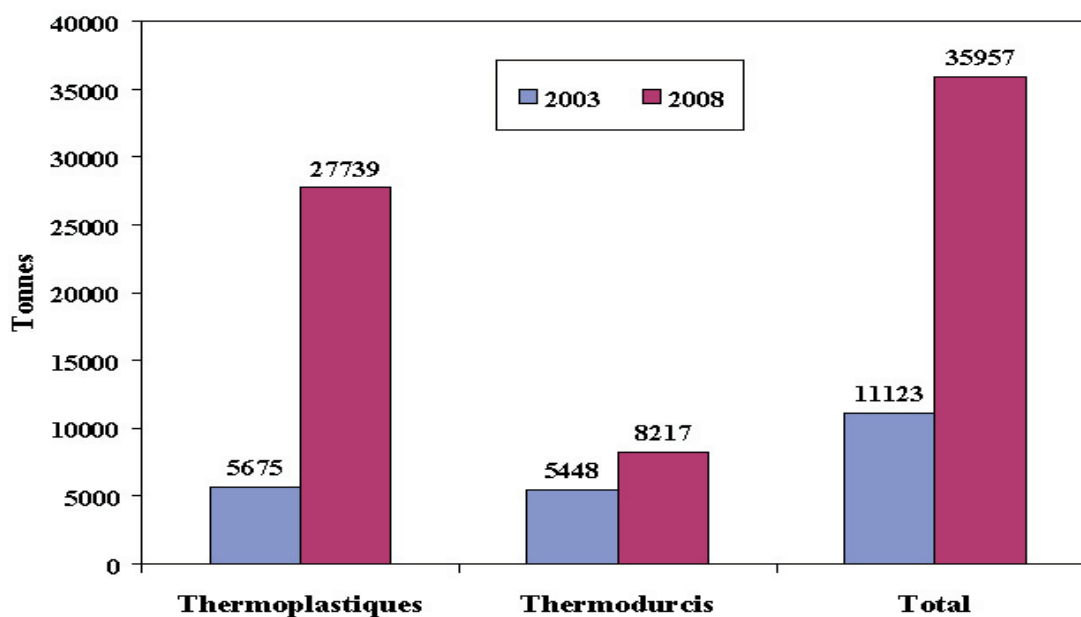
Les propriétés mécaniques c'est la réponse du matériau à l'application d'une force (rigidité, résistance à la rupture...). Ces propriétés sont commandées en grande partie par les forces interatomiques ou l'énergie potentielle interatomique. Il a été bien établi qu'avec les nanocomposites polymère/argile les propriétés mécaniques sont améliorées comparées à celles des matériaux purs ou des microcomposites [54, 55].

#### **10. Utilisation des nanocomposites: [17]**

Même si les nanocomposites constituent un domaine de recherche en plein développement, peu sont commercialement viables. Cependant, certaines applications dans l'électronique et l'automobile peuvent très prochainement accélérer leur production et utilisation dans divers domaines.

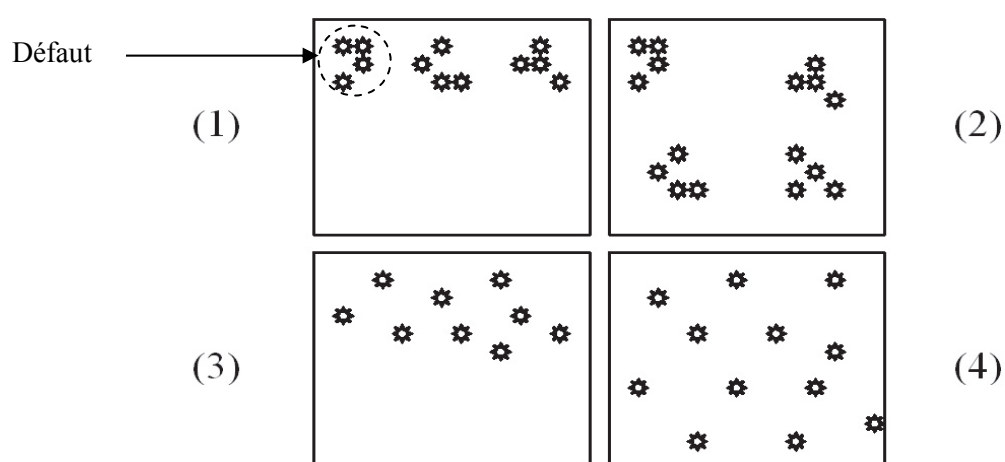
#### **11. Production mondiale des nanocomposites :**

Le marché mondial pour la production des nanocomposites à matrice polymère en 2003, a atteint 11 123 tonnes, avec une croissance annuelle estimée à 18,4%. La figure I.15 représente la production mondiale de nanocomposites polymères en 2003 et 2008.



**Figure I.15:** Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères [17].

Ce qui a empêché jusqu' alors une grande utilisation de ces matériaux est un problème relatif à la dispersion de l'argile dans la matrice polymère. En effet, sans une bonne dispersion et une distribution uniforme de l'argile dans la matrice on perd les avantages en terme de propriétés des matériaux et on augmente le risque d'agrégats qui constituent alors des défauts dans le composite et on observe une diminution des propriétés initiale du matériau.



**Figure I.16 :** Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [17].

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

La dispersion (Figure I.16) traduit le niveau d'agglomération des renforts dans la matrice polymère tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans la matrice.

Une des limitations au développement des nanocomposites est donc liée à la faible capacité actuelle de développement des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nanorenforts.

## **12. Conclusion :**

En conclusion, l'argile peut permettre de valoriser tous les types de polymère en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques. Cette valorisation est étroitement liée à l'adhésion entre le polymère et l'argile et à la quantité de sa dispersion dans le polymère. Ces deux paramètres ne sont pas indépendants et varient en fonction d'une multitude de sous facteurs que sont la texture de l'argile à l'état naturel, la nature de l'ion organique que l'on substitue aux cations inorganiques, la nature du polymère utilisé et le mode d'élaboration du nanocomposite.

# *Chapitre II*

## *Partie expérimentale*

## 1. Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter l'argile utilisée, les différentes étapes de traitement, la méthode employée pour le calcul de la capacité d'échange cationique, ainsi que les différents sels d'ammonium utilisés. Par ailleurs, le mode opératoire concernant l'échange cationique et la voie de synthèse des nanocomposites vont être détaillés. Ensuite, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées telles que: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermique différentielle (ATG), l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et la diffraction de rayons X (DRX).

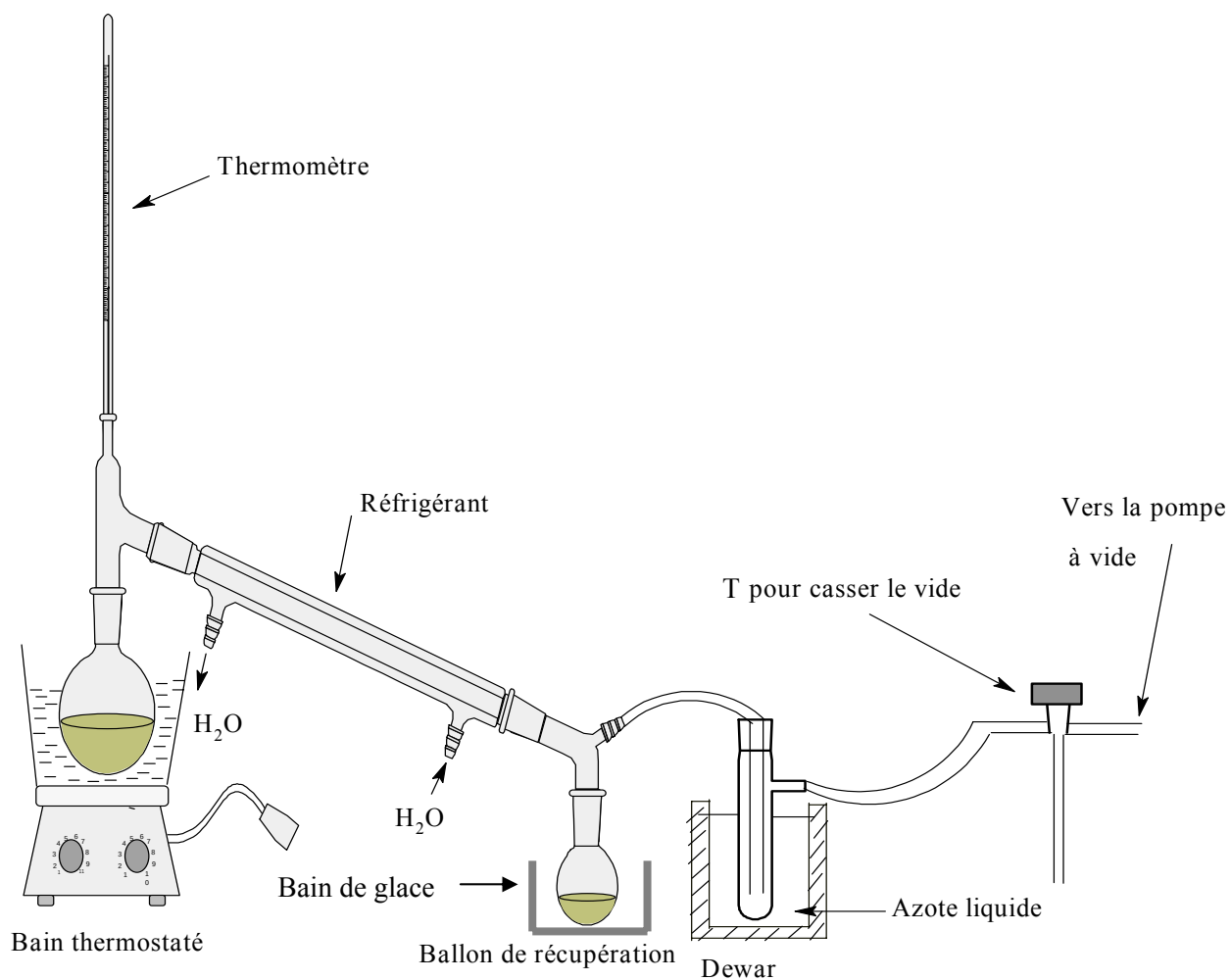
## 2. Réactifs et solvants :

### 2.1. Argile :

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

### 2.2. Monomères et solvants :

- ❖ Le styrène (Fluka, 99%) avant utilisation est lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 5% [56], puis avec l'eau distillée, puis séché sur le sulfate de magnésium anhydre  $\text{MgSO}_4$ . Le styrène est ensuite distillé à pression réduite puis conservé au réfrigérateur. La figure II.1 montre le montage de distillation utilisé.
- ❖ L'acrylonitrile (Fluka, 99%) est purifié également par distillation sous pression réduite avant utilisation (figure II.1).
- ❖ L'azo-bis-iso-butyronitrile (AIBN) est utilisé comme initiateur de synthèse radicalaire. Il a été purifié par recristallisation dans le méthanol à une température de 40°C [57] et conservé au réfrigérateur jusqu'à utilisation.
- ❖ Le tétrahydrofurane THF (Fluka, 99,5%), le méthanol (Fluka, 98%) et l'acide chlorhydrique (HCl, Fluka) ont été utilisés sans purification préalable.



**Figure II.1 :** Montage de distillation sous pression réduite.



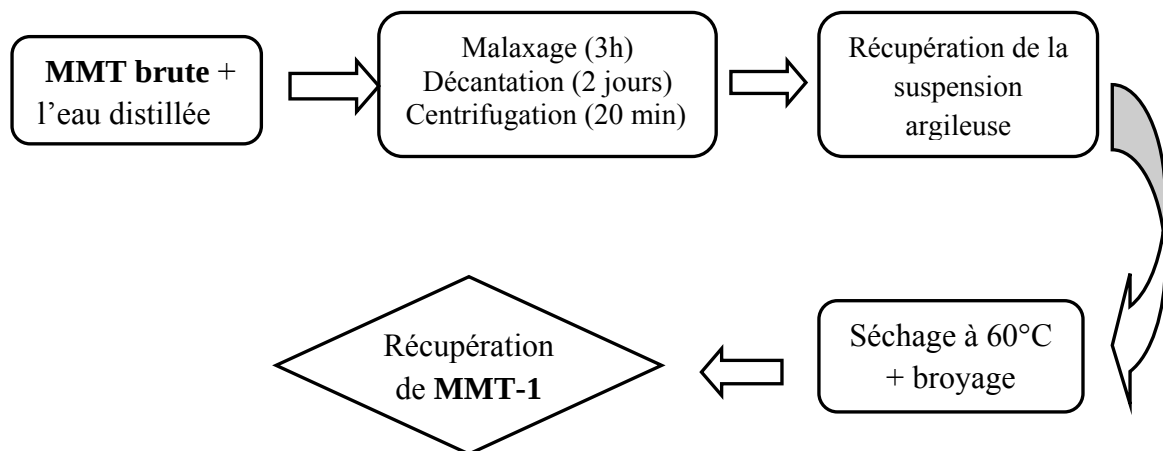
### 3. Traitement de l'argile :

#### 3.1. Purification de l'argile :

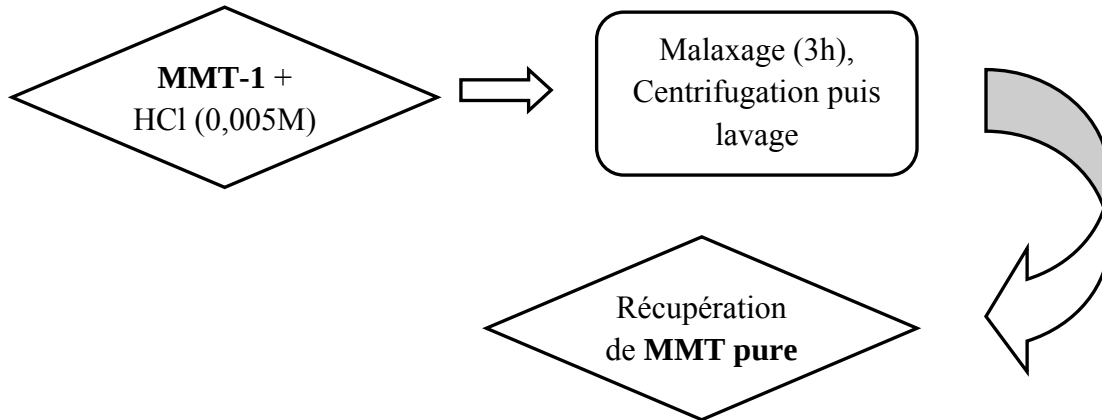
L'argile est constituée de plusieurs composés dont certains sont considérés comme des impuretés dans le cadre de notre travail. Pour cela nous avons d'abord purifié notre argile brute en deux étapes avant son utilisation

La première étape consiste à éliminer les impuretés lourdes, par sédimentation en appliquant la procédure illustrée sur le schéma II.1. L'argile récupérée suite à cette étape est appelée MMT-1.

La deuxième étape consiste à traiter MMT-1 en milieu acide [58], dans le but d'éliminer les impuretés alcalines. La procédure est illustrée sur le schéma II.2 et l'argile récupérée est notée MMT pure.



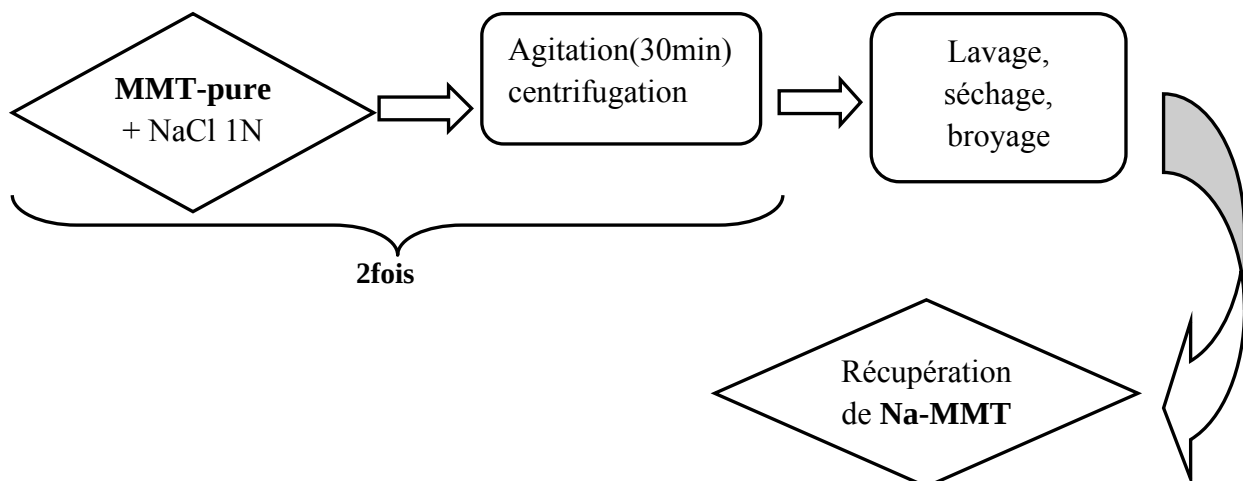
**Schéma II.1 :** Elimination des impuretés lourdes.



**Schéma II.2 :** Traitement acide de l'argile.

### 3.2 Monoionisation de la MMT :

Cette étape consiste à homogénéiser les cations existant dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, et ce par saturation de l'argile avec une solution de NaCl (1M), comme montré sur le Schéma II.3. L'argile récupérée à la fin de cette étape est une montmorillonite sodique, elle est notée Na-MMT.



**Schéma II.3:** Monoionisation de MMT.

#### 4. Caractérisation de la capacité d'échange cationique de l'argile : [59, 60]

Après traitement de l'argile une caractérisation de la capacité d'échange cationique s'impose de manière à pouvoir quantifier le sel d'ammonium à ajouter pour l'organophilisation de l'argile.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la CEC, nous avons retenu la méthode de l'acétate d'ammonium. Elle consiste en un échange des cations interfoliaires de l'argile  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{NH}_4^+$ . Cette méthode a été choisie en raison de sa simplicité. Le protocole expérimental est le suivant:

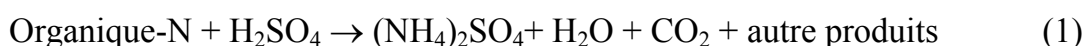
Dans une première partie, nous avons mis sous agitation 5g de la Na-MMT avec l'acétate d'ammonium (1M) pendant plusieurs heures.

L'argile est ensuite récupérée par filtration, lavée avec l'éthanol pour éliminer les cations en excès, puis séchée pendant 12 heures, puis pesée pour déterminer sa masse.

La deuxième partie de la méthode consiste à utiliser l'appareil kjeldahl pour déterminer le taux d'azote dans notre argile traitée cette méthode passe par trois étapes principales :

##### 4.1. La digestion :

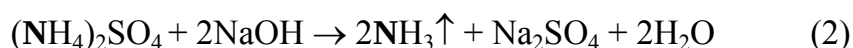
La digestion permet d'éliminer les particules organiques dans l'échantillon par chauffage selon l'équation (1) :



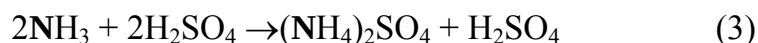
Le chauffage est arrêté quand le contenu des tubes devient limpide ou lorsque sa couleur devient plus claire qu'avant le début du traitement.

##### 4.2. La distillation :

Elle consiste à neutraliser le sulfate d'ammonium par de la soude à chaud pour libérer l'ammoniac gazeux selon l'équation (2) :



L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est ensuite récupéré sous forme de sulfate d'ammonium par réaction avec l'acide sulfurique selon l'équation (3) :



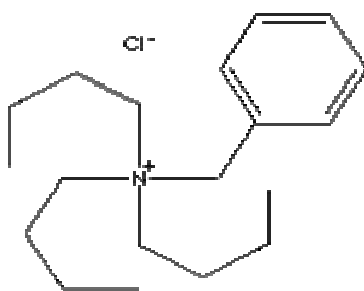
#### 4.3. Le dosage :

Dans un bécher, nous mettons 20 ml de la solution récupérée après distillation, puis nous y ajoutons quelques gouttes de phénolphtaléine, comme indicateur coloré. Ensuite nous procédons au dosage de cette solution avec de la soude (0,1N).

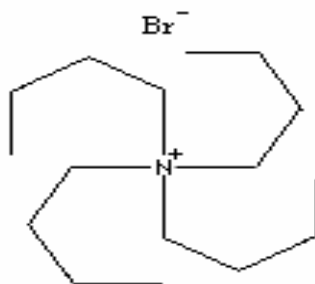
### 5. Organomodification de la montmorillonite MMT :

#### 5.1. Les sels alkylammoniums :

Les sels alkylammoniums choisis sont le chlorure du benzyltributylammonium (BTBA) (Aldrich) et le bromure du tétrabutylammonium (TBA) (Fluka), ils sont représentés sur les figures II.2 et II.3 respectivement et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1.



**Figure II.2 :** Chlorure de benzyltributylammonium



**Figure II.3 :** bromure de tétrabutylammonium.

**Tableau II.1 :** Caractéristiques de BTBA et de TBA.

| Sel alkylammonium         | Chlorure de benzyltributylammonium | bromure de tétrabutylammonium |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Abréviation               | BTBA                               | TBA                           |
| Etat physique             | C b*                               | C b                           |
| Formule chimique          | $C_{19}H_{34}N^+ Cl^-$             | $C_{16}H_{36}N^+ Br^-$        |
| Poids moléculaire (g/mol) | 311,94                             | 322,38                        |
| Point de fusion (°C)      | 160-164                            | 101-105                       |
| Solubilité dans l'eau     | soluble                            | soluble                       |

\* cristaux blancs

## 5.2. Mode opératoire pour l'organomodification:

Après purification de l'argile et détermination de sa capacité d'échange cationique, nous avons procédé à l'organomodification de l'argile MMT homoionisée, selon le protocole suivant :

D'abord, une quantité de 6g d'argile Na-MMT a été mise sous agitation dans 800 ml d'eau distillée chauffée à 80°C dans un grand becher.

Puis dans un autre becher contenant 600 ml d'eau distillée chauffée à 60°C, on introduit le surfactant organique en quantité supérieur par rapport à la CEC de l'argile. Une fois le sel dissout, nous ajoutons cette solution à la solution d'argile gonflée dans le premier becher. L'agitation est maintenue pendant une nuit à 80°C.

L'argile organomodifiée est par la suite, récupérée par filtration puis rincée quatre fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ou ( $\text{Br}^-$ ). L'efficacité du rinçage est vérifiée par addition de quelques gouttes d' $\text{AgNO}_3$  au résidu de rinçage jusqu'à disparition du précipité blanc éventuel lié au composé  $\text{AgCl}$  ou  $\text{AgBr}$ . Enfin, l'argile modifiée est séchée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 12 heures avant broyage.

Nous avons utilisé deux sels alkylammoniums pour cette modification organophile :

-avec le chlorure de benzyltributylammonium (BTBA), on obtient une MMT modifiée qu'on notera MMT-BTBA.

-avec le bromure de tétrabutylammonium (TBA), on obtient une MMT modifiée qu'on notera MMT-TBA.

## 6. Synthèse des nanocomposites :

Les nanocomposites polymère/argile ont été élaborés selon le protocole expérimental suivant :

Dans un ballon tricol de 100mL, nous avons mis des quantités déterminées en monomère(s) et en argile. Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures pour bien gonfler l'argile dans le monomère(s) puis laisser au réfrigérateur jusqu'au lendemain.

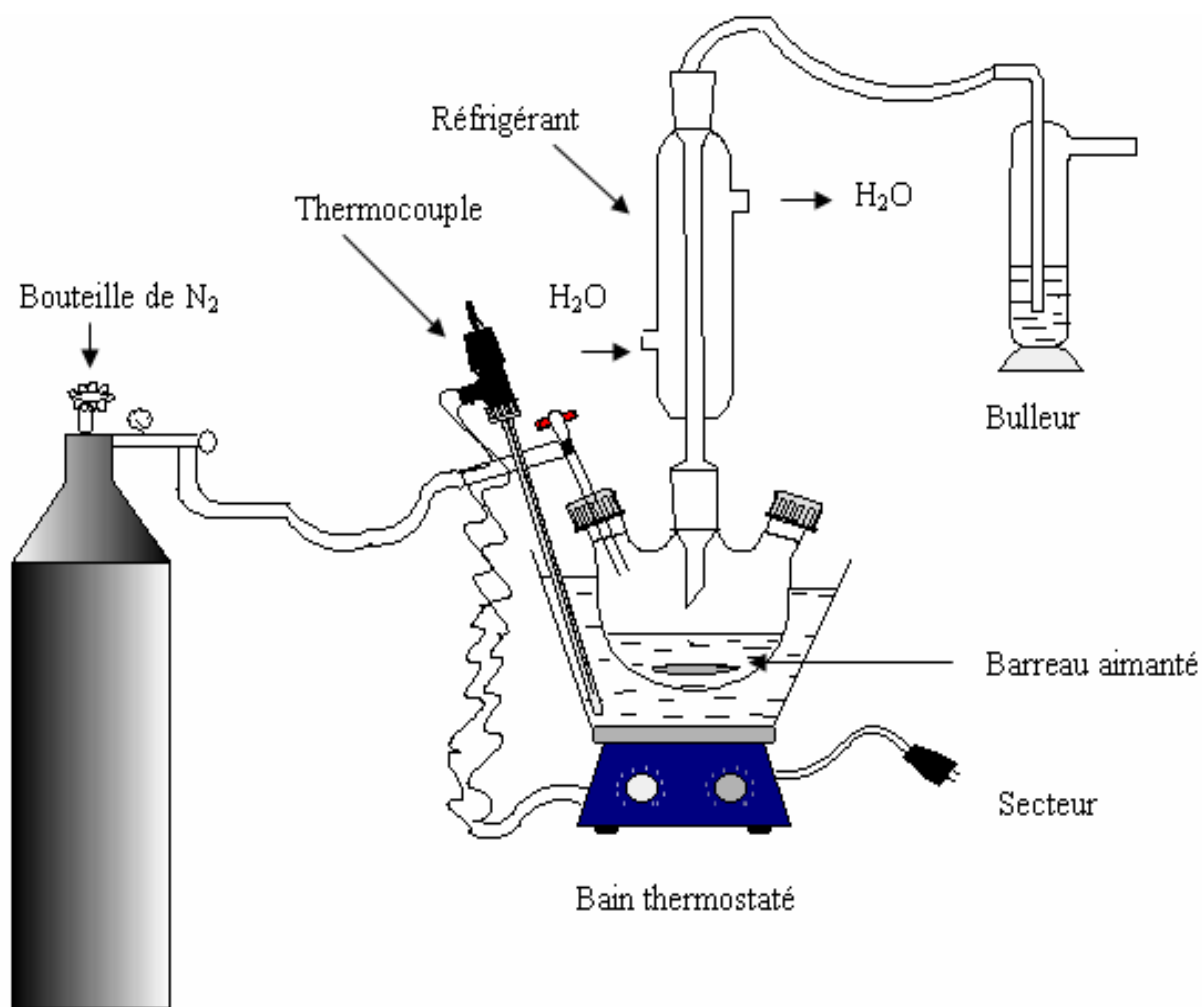
Ensuite, Le ballon est mis dans un bain à ultrasons durant 30 minutes [49] dans le but de désagglomérer et de disperser les accumulations d'argile dans le monomère.

Par la suite nous ajoutons des quantités adéquates en initiateur, puis on place le ballon dans le montage expérimental représenté sur la figure II.4. Un dégazage de la solution est effectué avec de l'azote ( $\text{N}_2$ ) pendant 20 minutes afin d'éliminer toute trace d'oxygène.

La réaction est par la suite portée à  $80^\circ\text{C}$  [48, 49] pour l'homopolymérisation et  $60^\circ\text{C}$  pour la copolymérisation durant un temps déterminé.

L'arrêt des polymérisations est réalisé par refroidissement du ballon sous jet d'eau courante. La solution polymérique obtenue est ensuite diluée avec du THF puis précipitée dans le méthanol. Une redissolution/reprécipitation dans le THF a été effectuée afin d'éliminer toute trace de monomère(s).

Les polymères obtenus ont été initialement séchés à l'air libre pendant 24 heures, puis dans une étuve sous vide à 40°C durant quelques jours jusqu'à poids constant. Les tableaux II.2 et II.3 regroupent les conditions de synthèse des différents polymères.



**Figure II.4** : Montage de polymérisation.

**Tableau II.2** : Conditions de synthèse des nanocomposites à base de polystyrène.

| <b>Polymère/argile</b> | <b>Taux en argile (%)</b> | <b>Monomère (g)</b> | <b>AIBN (g)</b> | <b>Temps (h)</b> | <b>Précipitant</b> | <b>Rendement (%)</b> |
|------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------------|----------------------|
| PS                     | 0                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 26                   |
| PS/ Na-MMT             | 3                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 11                   |
|                        | 5                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 27                   |
|                        | 8                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 20                   |
| PS/ BTBA-MMT           | 3                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 15                   |
|                        | 5                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 15                   |
|                        | 8                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 17                   |
| PS/ TBA-MMT            | 3                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 20                   |
|                        | 5                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 17                   |
|                        | 8                         | 15,00               | 0,015           | 8                | méthanol           | 17                   |



**Tableau II.3 :** Conditions de synthèse de nanocomposites à base de poly(styrène-co-acrylonitrile)

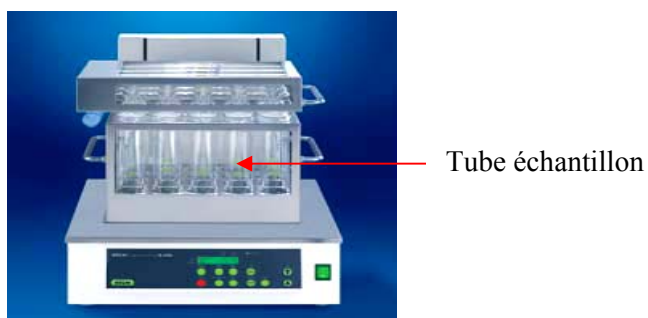
| Polymère/argile | Taux en argile (%) | Monomère (g) | AIBN (g) | Temps (h) | Précipitant | Rendement (%) |
|-----------------|--------------------|--------------|----------|-----------|-------------|---------------|
| PSAN            | 0                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 6             |
| PSAN/ Na-MMT    | 3                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 10            |
|                 | 5                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 14            |
| PSAN/ BTBA-MMT  | 3                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 11            |
|                 | 5                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 12            |
| PSAN/ TBA-MMT   | 3                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 10            |
|                 | 5                  | 15,00        | 0,015    | 2         | méthanol    | 12            |

Mélange des monomères 50 - 50 en poids (en mole : 34% en styrène et 66% en acrylonitrile)

## 7. Techniques de caractérisations utilisées :

### 7.1. Appareil kjeldahl :

La détermination du taux d'azote par la méthode de Kjeldahl a été faite sur un appareil de type Büchi, composé de deux unités : un minéralisateur K-424 (figure II.5), et un distillateur K-314 (figure II.6).



**Figure II.5 :** Minéralisateur automatique



**Figure II.6 :** Distillateur kjeldahl.

## 7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge des radiations électromagnétiques, c'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir des propriétés vibrationnelles des liaisons présentes dans ces molécules. Les échantillons ont été analysés entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  en utilisant un appareil THERMO-NICOLET Nexus 670.

Les échantillons de polymère pour analyse FTIR ont été préparés par étalement de solutions polymériques sur des pastilles en KBr (0,15g). Les argiles ont été analysées sous forme de pastilles solides à 2% en argile par rapport à la masse de KBr. Avant d'effectuer l'analyse, les pastilles préparées ont été séchées à l'étuve ( $40^{\circ}\text{C}$ ) pendant 24heures pour évaporer le solvant THF. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes : le nombre de scans est 64 avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Les nombres d'onde auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

### 7.3. Diffraction des rayons X (DRX):

Les analyses DRX permettent la mesure de la distance entre deux plans cristallographiques en appliquant la loi de Bragg :  $2d \sin\theta = \lambda$ .

$d$  : est la distance entre deux plans cristallographiques.

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X.

$\lambda$  : la longueur d'ondes des rayons X.

L'appareil que nous avons utilisé est un diffractogramme à poudre de type Brucker D8 Axes qui fonctionne grâce à un tube RX à anticathode de cuivre. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes : le pas d'enregistrement est de  $0,02^\circ$  par seconde, l'angle d'incidence  $2\theta$  varie entre  $1$  et  $30^\circ$ , la tension est de 40KV et l'intensité est de 40mA.

Dans le cadre de notre travail, cette technique nous renseigne sur la distance interfoliaire des argiles et aussi le type de matériaux polymère/argile élaborés (microcomposite, nanocomposite exfolié ou intercalé).

Les caractérisations des échantillons par cette analyse ont été effectuées sur des poudres pour les argiles et des films ayant 2mm d'épaisseur pour les polymères, ces films ont été préparés par dissolution du polymère dans un solvant (THF).

### 7.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température du chauffage. Nos analyses ATG ont été réalisées sous air avec un appareil TGA 2950 et une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $10$  à  $600^\circ\text{C}$  pour les différents matériaux élaborés. La masse de l'échantillon à analyser est de l'ordre de 5 mg, qu'on place dans une nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à un chauffage.

**7.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC :**

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer, la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide de référence. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou les transitions (exothermiques ou endothermiques) de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de température. La masse de l'échantillon dans la capsule est comprise entre 3 et 4 mg. Les mesures physico-chimiques de DSC des matériaux ont été effectuées à l'aide d'un appareil 204 F1 NETZSCH. Les analyses ont été réalisées avec une vitesse de chauffage de 10°C/min de 20 à 200 °C, sous un courant d'azote avec un débit de 25 mL/min. Les échantillons ont subi deux passages thermiques. Le comportement observé est caractéristique de la transition vitreuse  $T_g$ . Cette transition entraîne des modifications sensibles du comportement mécanique et physique du matériau.

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussion*

## 1. Introduction :

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la détermination de la capacité d'échange cationique de l'argile par la méthode de kjeldahl illustrée dans le chapitre II. Rappelons que ce paramètre est une caractéristique permettant la détermination du taux d'ammonium nécessaire pour le processus d'organomodification. Les argiles obtenues après organomodification par les cations BTBA et TBA notées BTBA-MMT et TBA-MMT respectivement, ont été caractérisées par les méthodes d'analyses suivantes : spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX). Ces argile ont servi pour la préparation des (nano)composites par voie radicalaire in situ, utilisant le polystyrène et/ou poly(styrène-co-acrylonitrile) comme matrices. Les composites ainsi obtenus tels que PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT, PS/TBA-MMT, PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT ont été caractérisés quantitativement par FTIR, la dispersion de la phase inorganique dans la matrice polymère a été mise en évidence par DRX et les propriétés thermiques découlées ont été déterminées par l'analyse thermogravimétrique (ATG), et l'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC).

## 2. Calcul de la capacité d'échange cationique de l'argile (CEC):

Le dosage de la solution récupérée après l'étape de distillation a été effectué avec de la soude. La teneur en azote de la solution à doser est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$N_T = \frac{|V_1 - V_2| \times 0,0014 \times 100}{P} = 0,14 \frac{|V_1 - V_2|}{P} \quad (4)$$

Avec

$N_T$  : teneur en azote exprimée en gramme pour 100 grammes de substance à analyser.

$V_1$  : le volume de la solution à doser ( $V_1 = 20\text{ml}$  dans notre cas).

$V_2$  : le volume de NaOH (0,1N) utilisé pour neutraliser la solution récupérée après distillation

P : poids de la substance à analyser.

0,0014 : c'est un coefficient de correspondance de l'azote.

Parmi les six titrages effectués nous avons retenu trois titrages dont les valeurs numériques sont les plus proches (tableau III.1).

**Tableau III.1 : Valeurs expérimentales de la CEC.**

| Numéro de titrage | CEC (meq/100g) |
|-------------------|----------------|
| 1                 | 49,84          |
| 2                 | 65,05          |
| 3                 | 46,46          |

La capacité d'échange cationique a été prise égale à la moyenne des trois valeurs données dans le tableau III.1, ce qui donne une valeur de CEC égale à 54 meq/100g.

Il est à noter que cette valeur est relativement inférieure aux CEC de certaines montmorillonites utilisées pour la synthèse des nanocomposites comme l'illustre le tableau III.2.

Plusieurs facteurs seraient à l'origine de la faible valeur de la CEC de la MMT de Mostaganem. Parmi ces facteurs, nous citons:

- la présence de la kaolinite et de l'illite au sein de la fraction argileuse et des minéraux associés, tels que le quartz et la cristobalite qui présentent des impuretés (confirmé par DRX figure III.2)
- un échange partiel des cations compensateurs avec les sels d'ammonium.

**Tableau III.2 : Valeurs de CEC (Algérie, USA, Chine)**

| Origine               | CEC (meq/100g) |
|-----------------------|----------------|
| Mostaganem, Algérie   | 54*            |
| Magnia, Algérie [33]  | 90             |
| Wyoming, USA [61]     | 80-150         |
| Guangdong, Chine [62] | 100            |

\* Calculée au laboratoire

### 3. Caractérisation des argiles :

#### 3.1. Par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

##### 3.1.1. Cas de la montmorillonite brute (MMT) et de la montmorillonite sodique (Na-MMT) :

La figure III.1 illustre les spectres FTIR superposés des argiles MMT brute et Na-MMT.

L'examen des spectres FTIR de la montmorillonite sodique et brute (figure III.1), révèlent l'existence des vibrations d'élongation caractéristiques de la montmorillonite pour lesquelles nous avons fait les attributions suivantes [41, 63-65] :

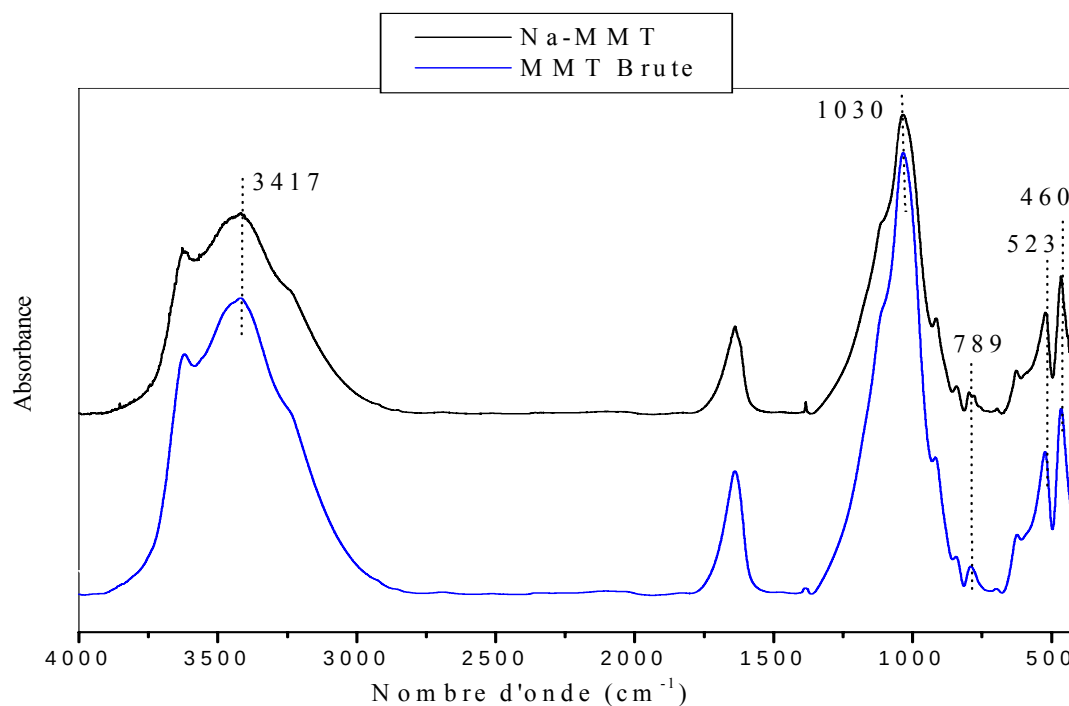
- une bande située dans l'intervalle  $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons OH de la couche octaédrique de la montmorillonite.
- des vibrations de déformation des OH des molécules d'eau sont caractérisées par la bande  $3417\text{ cm}^{-1}$ .
- des vibrations de déformations des OH des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets sont caractérisées par la bande  $1636\text{ cm}^{-1}$ .
- une bande intense située entre  $900\text{ et }1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de valence de la liaison Si-O-Si.
- une bande située à  $789\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .



- les bandes situées à 523 et 460  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées, respectivement, aux vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al et Si-O.

Il est important de noter que le spectre FTIR de la Na-MMT, présente les mêmes pics caractéristiques que ceux de la MMT brute, même après les différentes étapes de traitement. Ceci nous permet de faire les observations suivantes :

- La structure cristallographique de la matière argileuse n'a pas été affectée par les différentes étapes des traitements.
- Aucune réaction chimique secondaire indésirable ne s'est produite au cours des différentes étapes entre les groupements de la MMT.



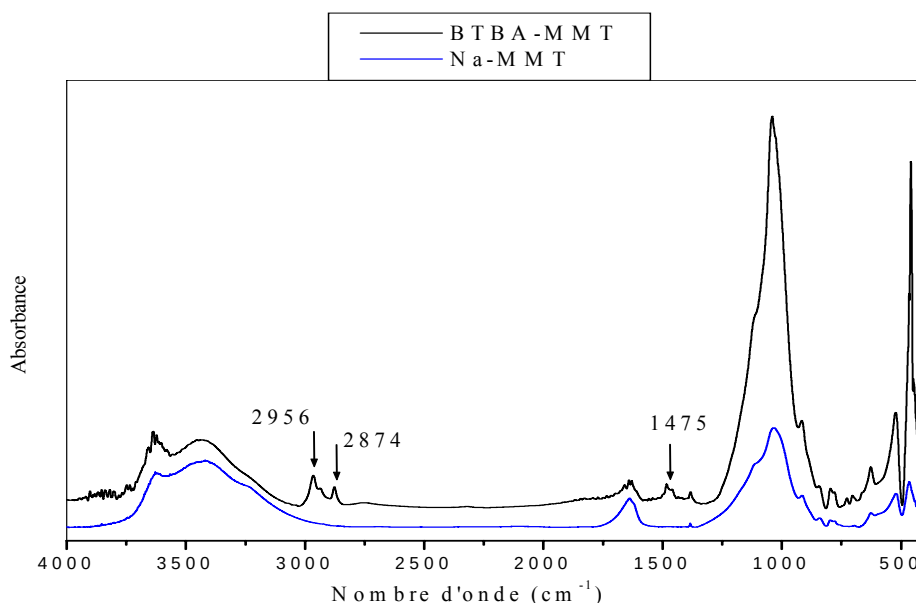
**Figure III.1** : Spectres FTIR de MMT brute et Na-MMT.

### 3.1.2. Cas de la montmorillonite organomodifiée avec l'ammonium chlorure du benzyltributylammonium (BTBA-MMT) :

Sur la Figure III.2, nous présentons le spectre FTIR de l'argile organomodifiée par le chlorure du benzyltributylammonium ( $((\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3)_3\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \text{ Cl}^-)$ ), notée BTBA-MMT et comme référence celui de l'argile sodique Na-MMT.

La comparaison des spectres FTIR de la Na-MMT et celui de la BTBA-MMT, présents sur la figure III.2 révèle l'apparition des bandes caractéristiques de l'ammonium quaternaire dans le spectre de l'argile modifiée. En effet, nous constatons l'apparition d'une bande dans la région  $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ , issue du cycle aromatique du benzène, et un pic à  $1475 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de déformation de l'ammonium. Les autres bandes caractéristiques de la liaison C-N de l'ammonium BTBA qui se situent entre  $910 \text{ cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sont masquées par les vibrations de valences intenses de la liaison Si-O de la montmorillonite.

Cependant, l'apparition des bandes caractéristiques de l'ammonium dans le spectre FTIR de l'argile organomodifiée dans la région  $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1475 \text{ cm}^{-1}$  confirme la probable insertion des molécules de BTBA entre les feuillets de l'argile.

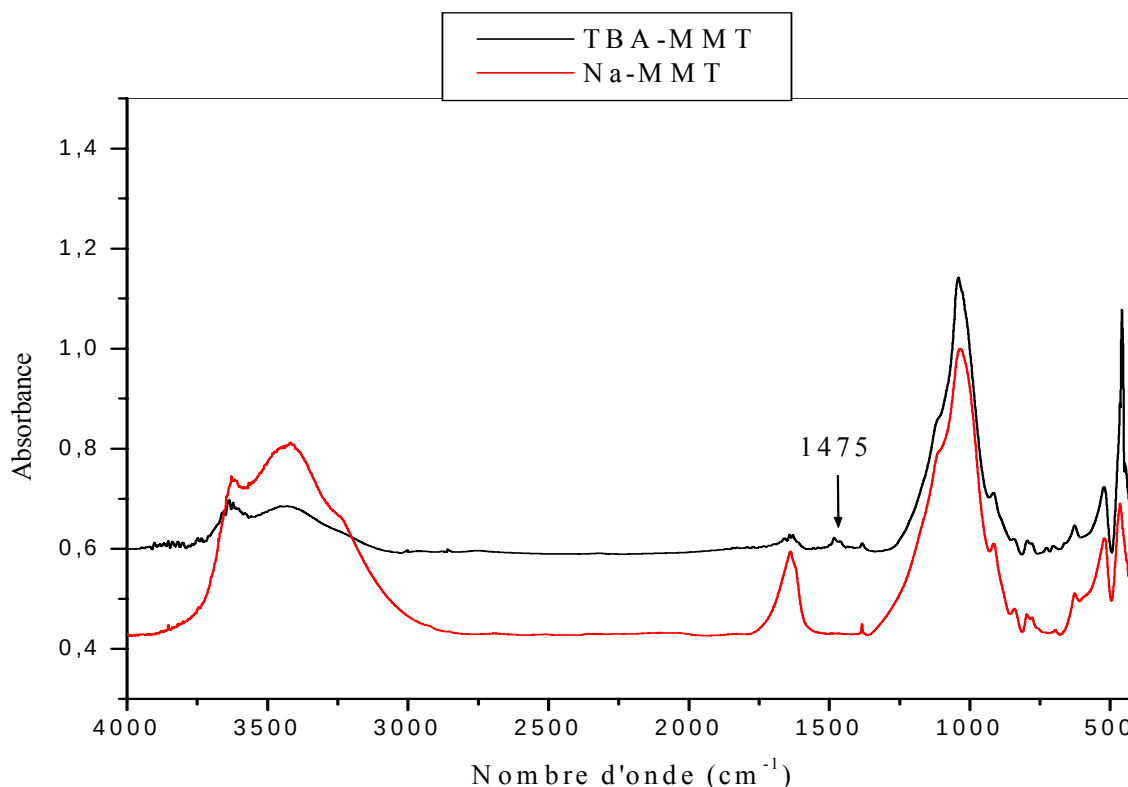


**Figure III.2 :** Spectres FTIR de Na-MMT et BTBA-MMT.

### 3.1.3. Cas de la montmorillonite organomodifiée avec le bromure du tétrabutylammonium (TBA-MMT):

La Figure III.3 illustre le spectre FTIR de l'argile organomodifiée par le bromure du tétrabutylammonium ( $((\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3)_4\text{-N}^+ \text{Br}^-)$ ), notée TBA-MMT, et comme référence celui de l'argile sodique Na-MMT

La comparaison des spectres FTIR de la Na-MMT et celui de la TBA-MMT, montre l'apparition d'une seule bande caractéristique des vibrations de déformation de l'ammonium à  $1475 \text{ cm}^{-1}$ . Les autres pics caractéristiques du sel TBA telle que la bande caractéristique de la liaison C-N est enfouie également dans ce cas sous la forte vibration de valence de la liaison Si-O de la montmorillonite Na-MMT. Cependant la présence d'une bande caractéristique de l'ammonium TBA à  $1475 \text{ cm}^{-1}$ , confirme aussi dans ce cas l'insertion probable de ce sel entre les feuillets d'argile.



**Figure III.3 :** Spectres FTIR de Na-MMT et TBA-MMT.

### 3.2. Par diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX des argiles nous permet d'évaluer sa cristallinité, notamment l'écartement des feuillets, avant et après le traitement organophile. En effet, la position de la réflexion (001) permet, par application de l'équation de Bragg :  $2d \sin\theta = \lambda$ , de déterminer la périodicité  $d_{001}$  qui représente l'espace entre les feuillets.

#### 3.2.1. DRX de la MMT brute et de la Na-MMT:

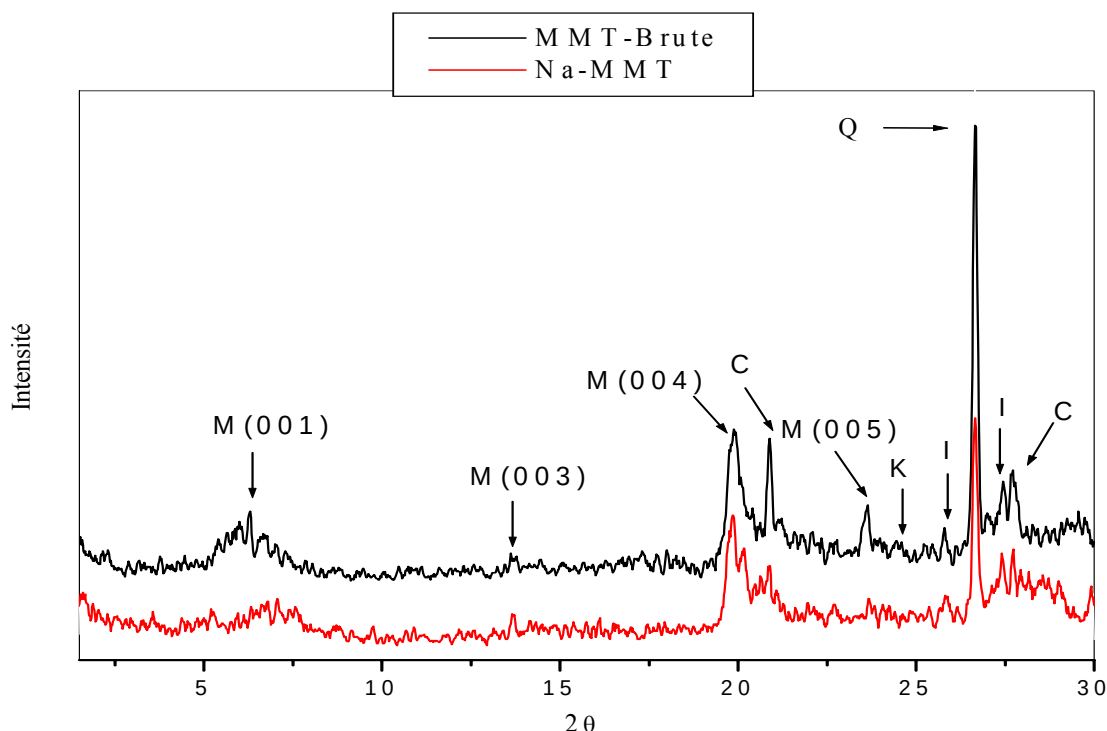
Les diffractogrammes DRX de l'argile MMT brute et Na-MMT sont représentés sur la Figure III.4. Le tableau III.3 regroupe les différentes raies caractéristiques de ces deux argiles.

L'examen de ces spectres montre une diminution de l'intensité pour certaines raies, telle que celle du quartz située à  $2\theta = 26,70^\circ$  et celles de la cristobalite situées à  $2\theta = 20,92^\circ$  et  $2\theta = 27,77^\circ$  et une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines, sous forme d'impuretés, particulièrement celle de kaolinite à  $2\theta = 25,50^\circ$ . Ces résultats confirment une bonne purification de la montmorillonite brute, avec une diminution ou une disparition de certaines raies caractéristiques telles que celles de cristobalite, de quartz et de kaolinite.

Nous remarquons que le composé majoritaire dans cette argile est la montmorillonite, caractérisée essentiellement par les raies M(001), M(003), M(004) [32], dans les spectres DRX de la figure III.4.

**Tableau III.3 : Abréviations.**

| Abréviations | Nom             |
|--------------|-----------------|
| M            | Montmorillonite |
| C            | Cristobalite    |
| I            | Illite          |
| K            | Kaolinite       |
| Q            | Quartz          |



**Figure III.4 :** Spectres DRX de MMT brute et Na-MMT.

### 3.2.2. DRX des montmorillonites organomodifiées BTBA-MMT et de la TBA-MMT :

Nous nous limiterons à présenter uniquement les spectres les raies  $d_{001}$  correspondant à un angle de diffraction variable entre 2 et 10° ( $2 < 2\theta < 10$ ) [66], qui nous renseignent sur les distances interfoliaires des argiles élaborées, telles que Na-MMT, BTBA-MMT et TBA-MMT.

Sur la figure III.5, sont représentés les spectres DRX des argiles Na-MMT et BTBA-MMT et sur la figure III.6, les spectres DRX des argiles Na-MMT et TBA-MMT.

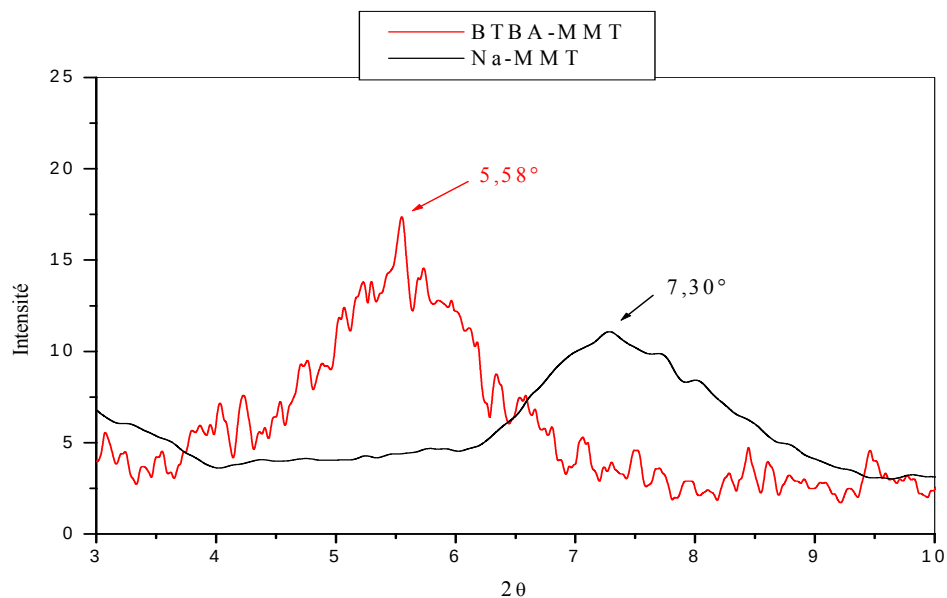
La diffraction des rayons X permet d'évaluer l'efficacité du traitement organophile de la montmorillonite, et cela par l'élargissement de l'espace interfeuillet comme le montre les spectres DRX représentés sur les figures III.5 et III.6. Après traitement organophile de la montmorillonite, nous observons un déplacement du pic de diffraction  $d_{001}$  vers les angles, plus faibles ce qui traduit une augmentation de la

distance entre les feuillets cristallins de l'argile. Les valeurs des différents espaces interfeuillets de Na-MMT, BTBA-MMT et TBA-MMT sont regroupées dans le tableau III.4. Nous remarquons qu'avec le sel BTBA nous obtenons un élargissement de  $+3,81 \text{ \AA}$  et qu'avec le sel TBA nous obtenons  $+4,16 \text{ \AA}$  et comme référence celui de la Na-MMT. La comparaison de ces résultats avec ceux établis dans la littérature [66,67,68] montre que ces élargissements interfeuille ne sont pas importants, cela est probablement dû à la substitution des cations  $\text{Na}^+$  par les cations des sels d'ammonium qui n'aurait pas été totale. A la lumière de ces résultats nous pouvons suggérer que:

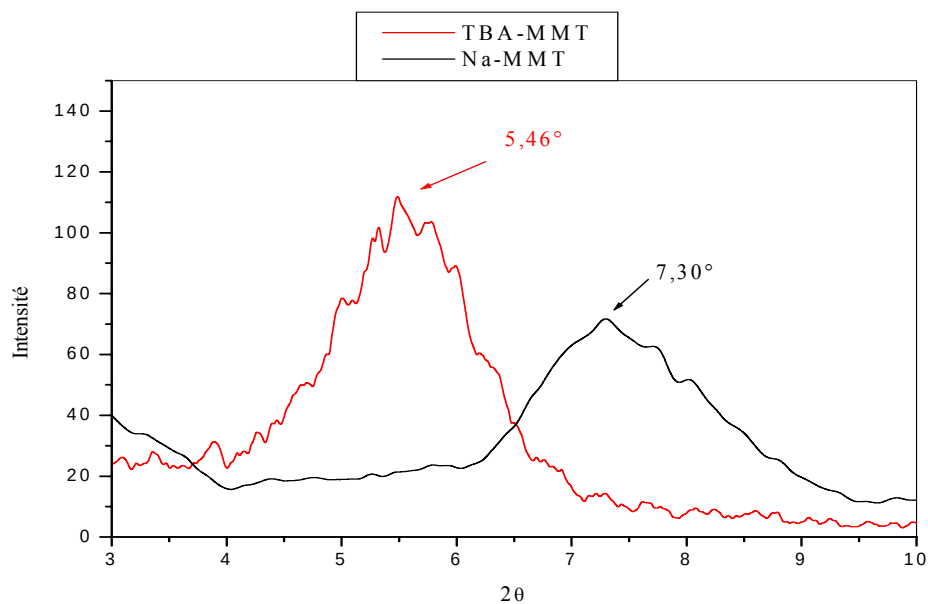
- l'utilisation d'une argile à plus grande capacité d'échange cationique pourrait améliorer le traitement organophile et donc permettre d'augmenter le taux d'ions substitués.
- une adaptation de meilleures conditions de séchage et de broyage telle que la lyophilisation peut augmenter les distances interfeuille.
- La longueur des chaînes alkyles et le volume des substituants influencent aussi l'augmentation de la distance interfeuille comme le rapporte la littérature [41,69].

**Tableau III.4 :** Distances interfoliaires des différentes argiles

| Argile   | 2 $\theta$ | $d_{001} (\text{\AA})$ | $\Delta d (\text{\AA})$ |
|----------|------------|------------------------|-------------------------|
| Na-MMT   | 7,30       | 12,09                  | -                       |
| BTBA-MMT | 5,58       | 15,82                  | +3,72                   |
| TBA-MMT  | 5,46       | 16,17                  | +4,08                   |



**Figure III.5 :** Spectres DRX de Na-MMT et BTBA-MMT.



**Figure III.6 :** Spectres DRX de Na-MMT et TBA-MMT.

#### 4. Caractérisation du polystyrène et des composites à base de styrène :

##### 4.1. Par Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

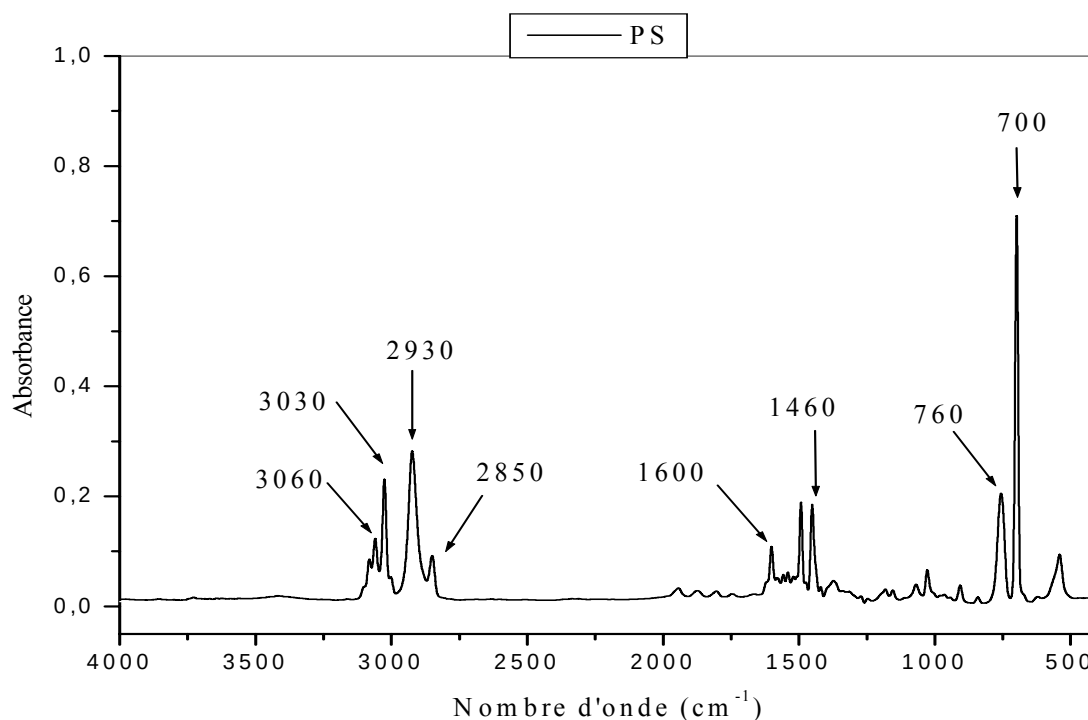
##### 4.1.1. Caractérisation du polystyrène (PS):

Sur les figures III.7, nous représentons le spectre FTIR du polystyrène. Le tableau III.3 regroupe ses différentes bandes caractéristiques qui sont en accord avec les données de la littérature [67, 70]

**Tableau III.5 :** Bandes caractéristiques du PS.

| Nombre d'onde en $\text{cm}^{-1}$ | Vibration                                                                                                               |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3080-3020                         | Une forte vibration d'élongation des ( $=\text{CH}$ ) aromatiques.                                                      |
| 2940-2840                         | Bandes relatives aux élongations symétriques et asymétriques des méthylènes $-\text{CH}_2-$ et des groupements méthyles |
| 1600-1450                         | Bandes liées aux vibrations des groupements ( $\text{C}=\text{C}$ )                                                     |
| 700 et 760                        | Deux bandes caractéristiques de la déformation hors plan des groupements ( $=\text{CH}$ ) aromatiques mono-substitués.  |





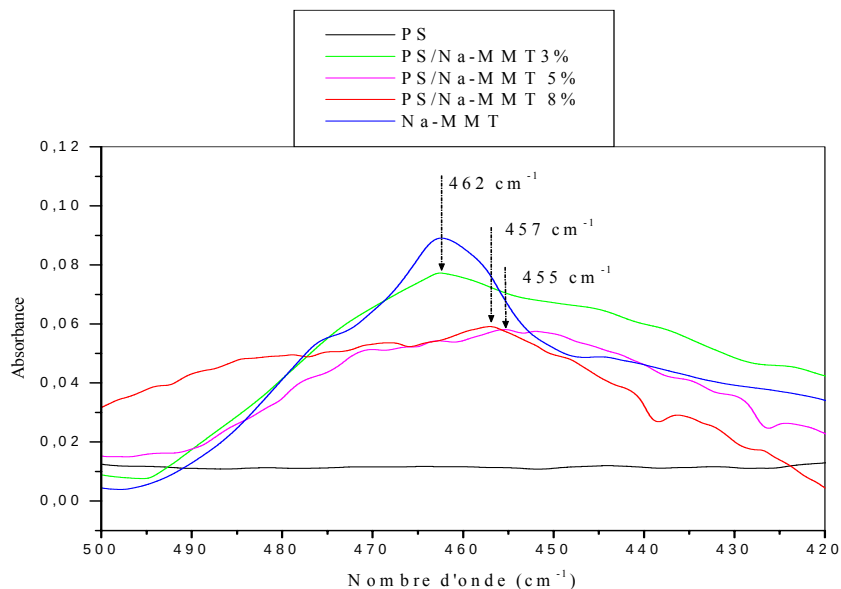
**Figures III.7 :** Spectre FTIR du polystyrène.

#### 4.1.2. Caractérisation des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT:

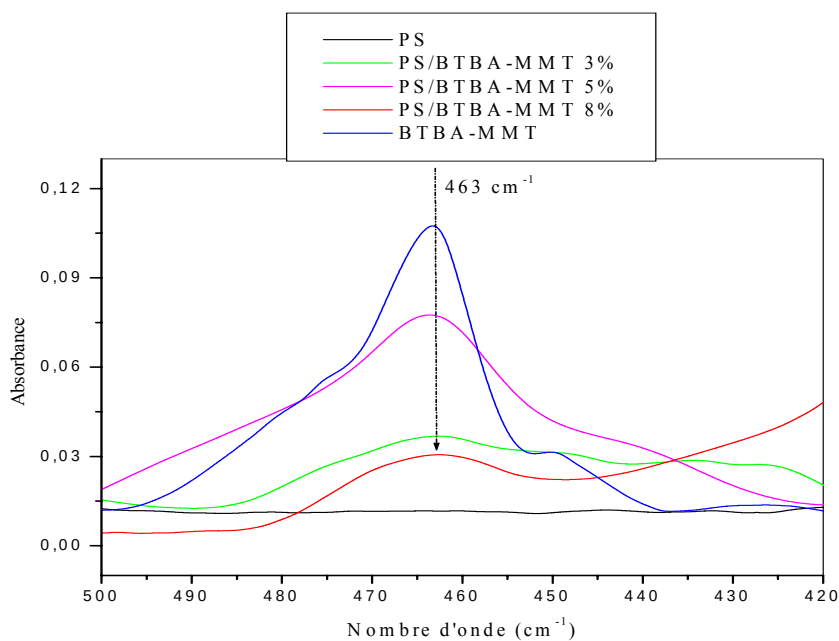
Les figures III.8, III.9 et III.10, représentent les spectres FTIR des échantillons de différents composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT dans la région 500-400 cm<sup>-1</sup>.

Dans le cas des (nano)composites basés sur le polystyrène comme matrice, nous nous sommes intéressés essentiellement à leur caractérisation qualitative dans la zone des 500-400 cm<sup>-1</sup> qui regroupe les liaisons Si-O propre aux argiles, afin de confirmer l'existence de la partie inorganique dans la matrice polymère. Cependant l'examen des spectres représentés sur les différentes figures III.8, III.9, III.10, dans la régions 500-400 cm<sup>-1</sup> fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques des argiles, dans les matériaux composites élaborés qui correspond aux vibrations de déformation de l'angle de valence des liaisons Si-O des fragments SiO<sub>4</sub> des argiles.

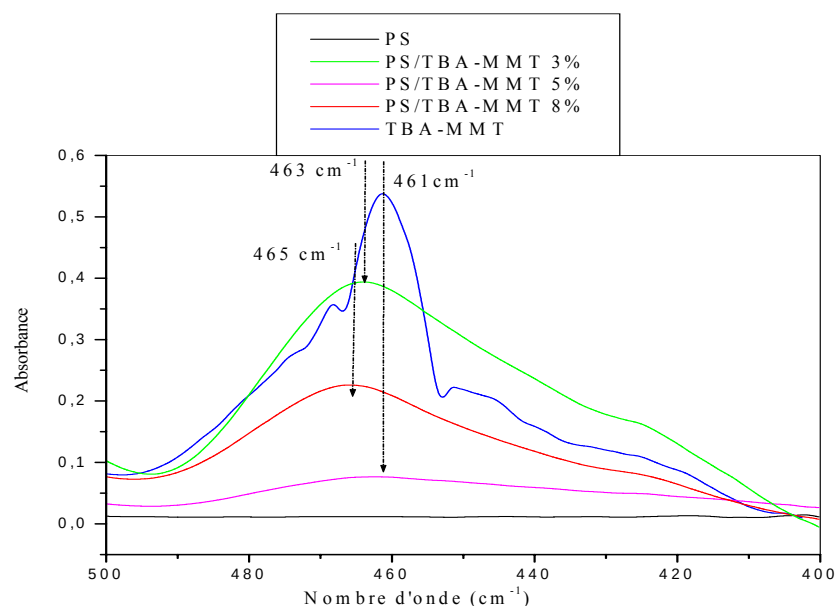
Cependant cette technique reste insuffisante pour conclure l'état de dispersion qui ne peut être confirmé que par DRX.



**Figure III.8 :** Spectres FTIR de PS, PS/Na-MMT et Na-MMT dans la région 500-400 $\text{cm}^{-1}$



**Figure III.9 :** Spectres FTIR de PS, PS/BTBA-MMT et BTBA-MMT dans la région 500-420  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.10 :** Spectres FTIR de PS, PS/TBA-MMT et TBA-MMT dans la région 500-400cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2. DRX des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT:

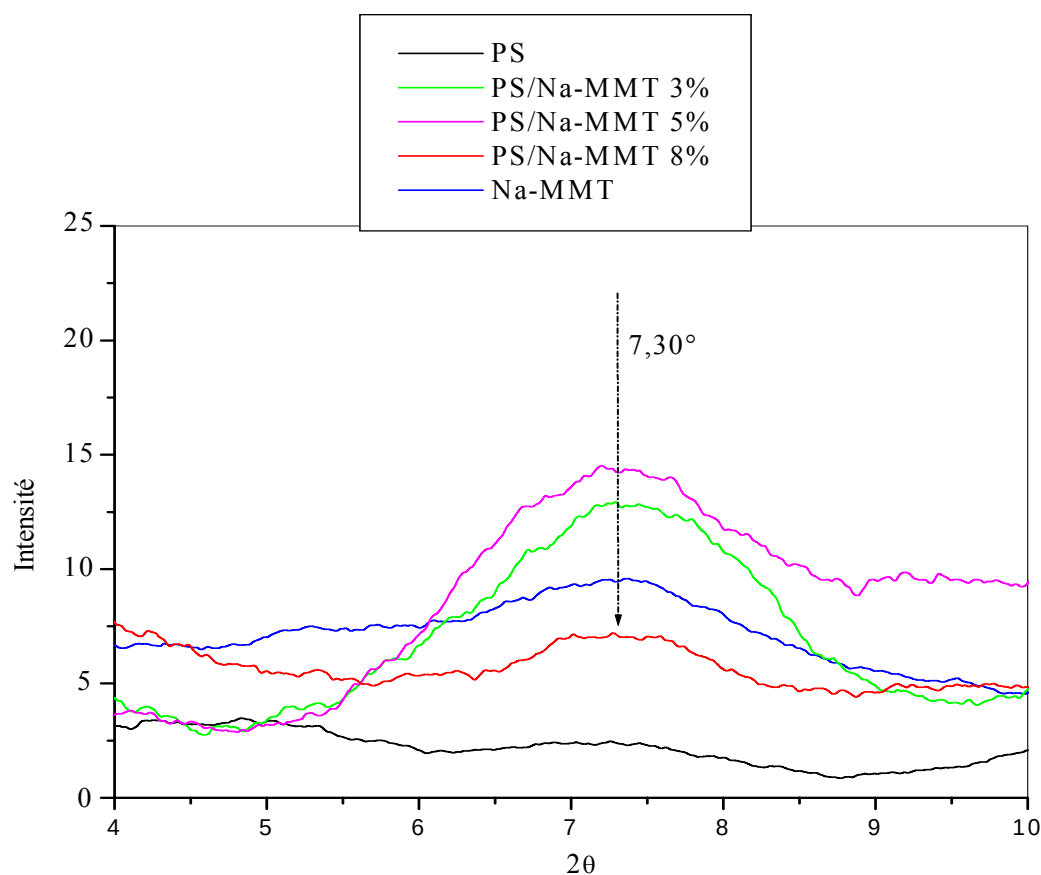
Dans le cas des nanocomposites, la DRX permet d'évaluer le caractère de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, et cela par la comparaison des pics de diffraction correspondant à la distance  $d_{001}$  des nanocomposites par rapport à la montmorillonite modifiée. En effet, trois cas de figures sont à considérer :

1. Si aucun déplacement de pic n'est observé, nous assistons à la formation de microcomposite [68,71].
2. Si un déplacement est apparaît vers les faibles angles de diffraction, le composite formé est de structure intercalée [72, 73].
3. Si aucune réflexion n'apparaît, la structure est supposée exfoliée, dans ce cas la distance interfeuille est tellement importante que la structure ordonnée de l'argile disparaisse. Il est important de souligner qu'il est nécessaire d'avoir recours, de façon complémentaire, à la microscopie électronique en transmission (TEM) afin de confirmer cette morphologie [66].

#### 4.2.1. Caractérisation des composites PS/Na-MMT :

Sur la figure III.11, nous représentons les spectres DRX du composites PS/Na-MMT et par référence celui de la Na-MMT.

L'examen du spectre DRX du PS/Na-MMT (figure III.11) montre qu'il n'y a aucun déplacement de pic de diffraction des composites PS/Na-MMT 3%, PS/Na-MMT 5% et PS/Na-MMT 8% par rapport au pic de l'argile Na-MMT, dans ce cas il n'y a pas eu de pénétration des chaînes macromoléculaires de polystyrène entre les feuillets de l'argile non modifiée. Ce résultat confirme la formation de microcomposites [71] avec de l'argile non modifiée qui tend à former des agrégats au lieu d'une dispersion dans la matrice polymère [74,75].



**Figure III.11 :** Spectres DRX de PS, PS/ Na-MMT et Na-MMT.

#### 4.2.2. Caractérisation des composites PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT :

Sur les figures III.12 et III.13 sont représentés les spectres DRX des composites PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT et par référence ceux de BTBA-MMT et TBA-MMT respectivement.

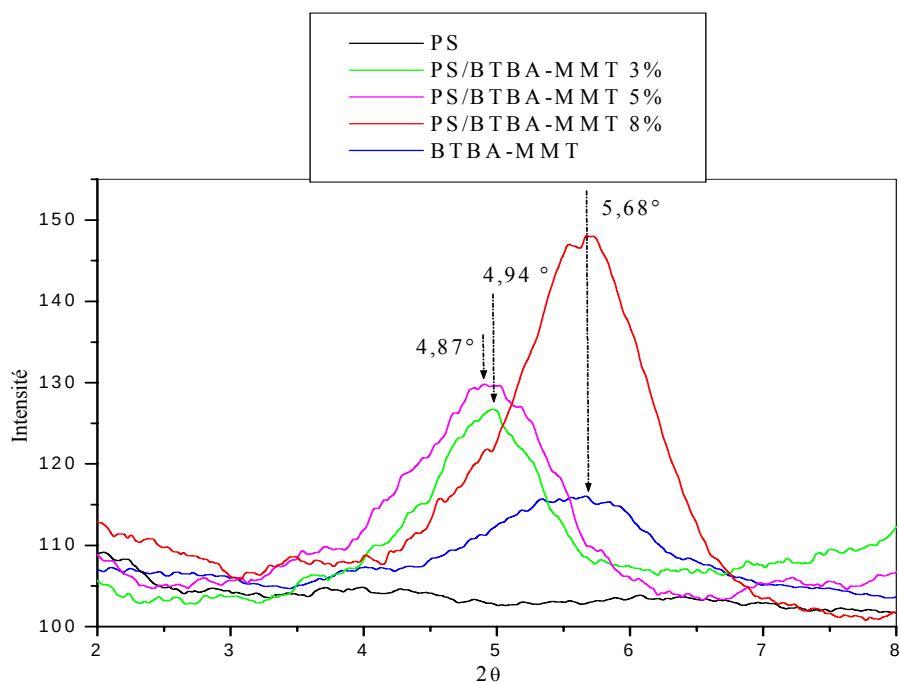
La figure III.12 montre que le pic de diffraction de l'échantillon Na-MMT est décalé vers les faibles angles de diffraction, pour les composites PS/BTBA-MMT 3% et PS/BTBA-MMT 5%. Les augmentations de l'espace interfeuille des composites PS/BTBA-MMT 3% et PS/BTBA-MMT 5% sont de  $+2,33\text{\AA}$  et  $+2,59\text{\AA}$  respectivement, ceci résulte à la pénétration des chaînes macromoléculaires de polystyrène entre les feuillets de l'argile, ce qui confirme la formation du nanocomposites intercalés de polystyrène avec de l'argile modifiée par l'ammonium BTBA.

Pour le spectre DRX de la figure III.13 nous remarquons qu'il est semblable à celui de la figure III.12. Nous observons des faibles déplacements des pics pour les nanocomposites PS/TBA-MMT 3% et PS/TBA-MMT 5% par rapport aux nanocomposites PS/BTBA-MMT 3% et PS/BTBA-MMT 5%, respectivement.

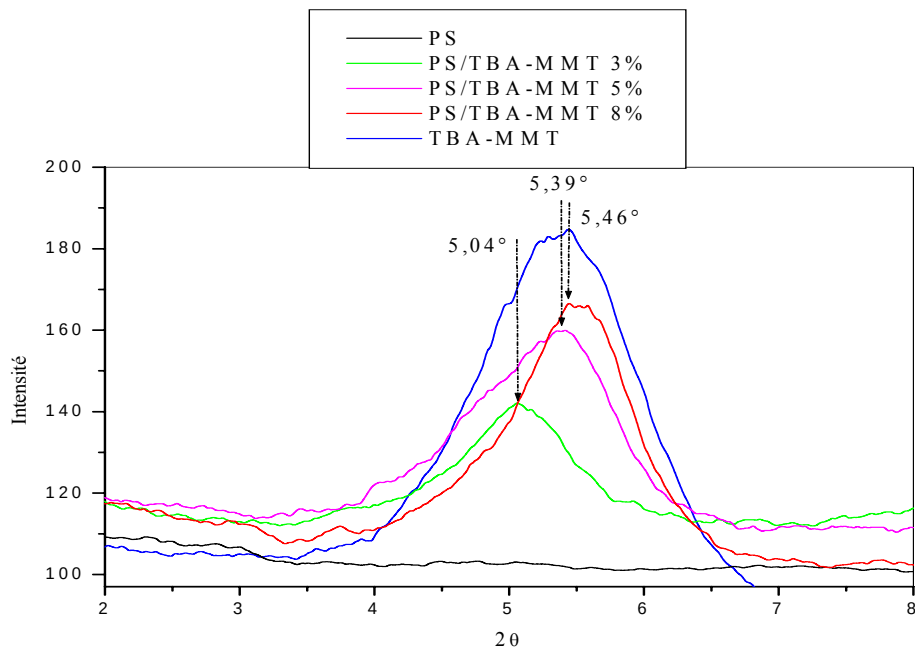
Nous pouvons conclure que l'augmentation de la distance interfoliaire dépend de la nature du sel d'ammonium.

Notons qu'avec les composites PS/BTBA-MMT 8% (figure III.12) et PS/TBA-MMT 8% (figure III.13), il n'y a aucun déplacement du pic de diffraction par rapport au pic de l'argile BTBA-MMT et BTBA-MMT respectivement. Dans ce cas il n'y a pas eu d'insertion des chaînes macromoléculaires entre les feuillets de l'argile, ce qui laisse à penser que nous assistons à la formation du microcomposites. Ceci est probablement dû à l'argile qui tend à former des agglomérats ou des accumulations pour un tel pourcentage au lieu d'une dispersion [74, 76].

Ce résultat confirme que la structure finale du matériau (nano)composite dépend du taux d'argile insérée dans la matrice polymère.



**Figure III.12 :** Spectres DRX de PS, PS/ BTBA-MMT et BTBA-MMT.



**Figure III.13 :** Spectres DRX de PS, PS/TBA-MMT et TBA-MMT.

#### **4.3. Caractérisation des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT par analyse thermogravimétrique (ATG) :**

Nous reproduisons par les figures III.14, III.15 et III.16 les thermogrammes ATG et les thermogrammes dérivés DTG des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT.

Sur le tableau III.6 nous regroupement les valeurs de la température maximale de dégradation des échantillons PS, PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT.

Remarquons, dans le cas des composites synthétisés avec de l'argile non modifiée tels que les: PS/Na-MMT à 3%, 5% et 8% qu'ils représentent une bonne amélioration dans la température de début de dégradation par rapport à la matrice polystyrène pur, mais ces matériaux ne représentent pas une amélioration dans la température maximale de dégradation par rapport à la matrice polystyrène pure, ceci est dû essentiellement à la mauvaise répartition et la mauvaise dispersion de l'argile au sein de la matrice polystyrène qui forme dans ce cas des microcomposites. Ce résultat confirme que dans le cas des microcomposites, il n'y a pas d'amélioration de la température maximale de dégradation.

Dans le cas des nanocomposites synthétisés avec de l'argile modifiée avec les sels BTBA et TBA, nous remarquons qu'avec les échantillons à 3% d'argile tels que PS/BTBA-MMT 3% et PS/TBA-MMT 3% nous avons une amélioration dans la température initiale et maximale de dégradation, par rapport à l'échantillon du polystyrène pur, cela est dû la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère qui provoque un effet barrière au départ des gaz de volatilisations, ce qui retarde ces matériaux à se décomposer [65,77,78].

Pour les échantillons à 5% et 8% en argile nous remarquons une bonne amélioration dans la température initiale de dégradation mais une chute de la température maximale de dégradation par rapport aux échantillons à 3%, cela est probablement dû à la mauvaise répartition de l'argile au sein de la matrice polymère et à la tendance de cette

argile à former des agglomérats [76] et donc aucun effet barrière au départ des gaz de volatilisations n'est observé.

Uthirakumar et *al* [66] ont rapporté que la stabilité thermique augmente quand le taux d'argile insérée dans la matrice polymère ne dépasse pas 3% mais au dessus de cette limite l'amélioration de la stabilité thermique diminue par rapport au composite à 3% d'argile, ceci est probablement dû aux particules de l'argile non exfoliées. Ce résultat confirme que la stabilité thermique des composites dépend en fait du taux d'argile insérée dans la matrice polymère.

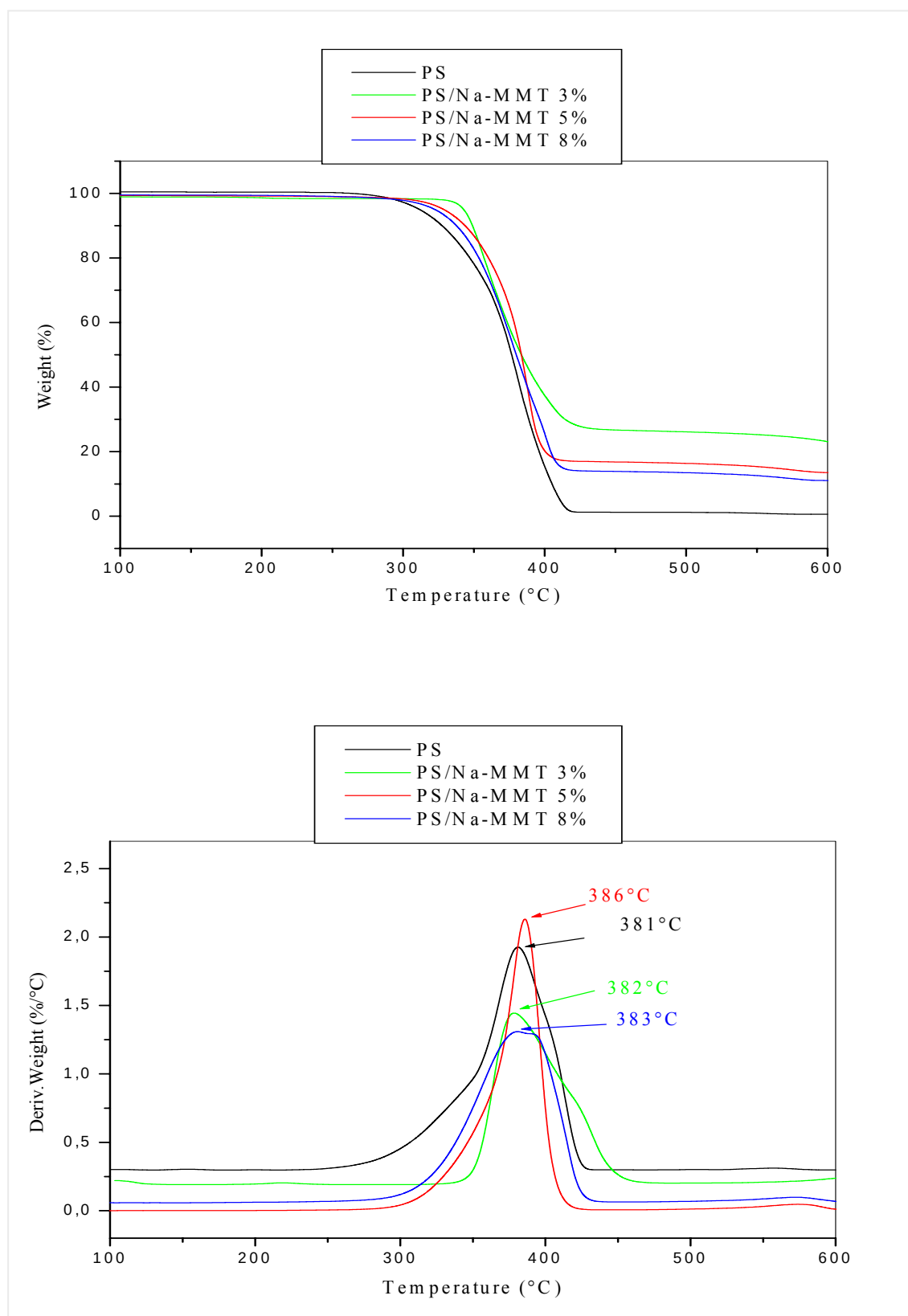
**Tableau III.6 :** Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons PS, PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT.

| Echantillon | Taux d'argile | T <sub>initiale</sub> (°C) | $\Delta T^*$ (°C) | T <sub>maximale</sub> (°C) | $\Delta T^{**}$ (°C) |
|-------------|---------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------|
| PS          | 0             | 247                        | —                 | 381                        | —                    |
| PS/Na-MMT   | 3%            | 318                        | 71                | 382                        | 1                    |
|             | 5%            | 294                        | 47                | 388                        | 7                    |
|             | 8%            | 275                        | 28                | 383                        | 2                    |
| PS/BTBA-MMT | 3%            | 289                        | 42                | 396                        | 15                   |
|             | 5%            | 305                        | 58                | 387                        | 6                    |
|             | 8%            | 294                        | 47                | 387                        | 6                    |
| PS/TBA-MMT  | 3%            | 313                        | 66                | 392                        | 11                   |
|             | 5%            | 277                        | 30                | 385                        | 4                    |
|             | 8%            | 295                        | 48                | 387                        | 6                    |

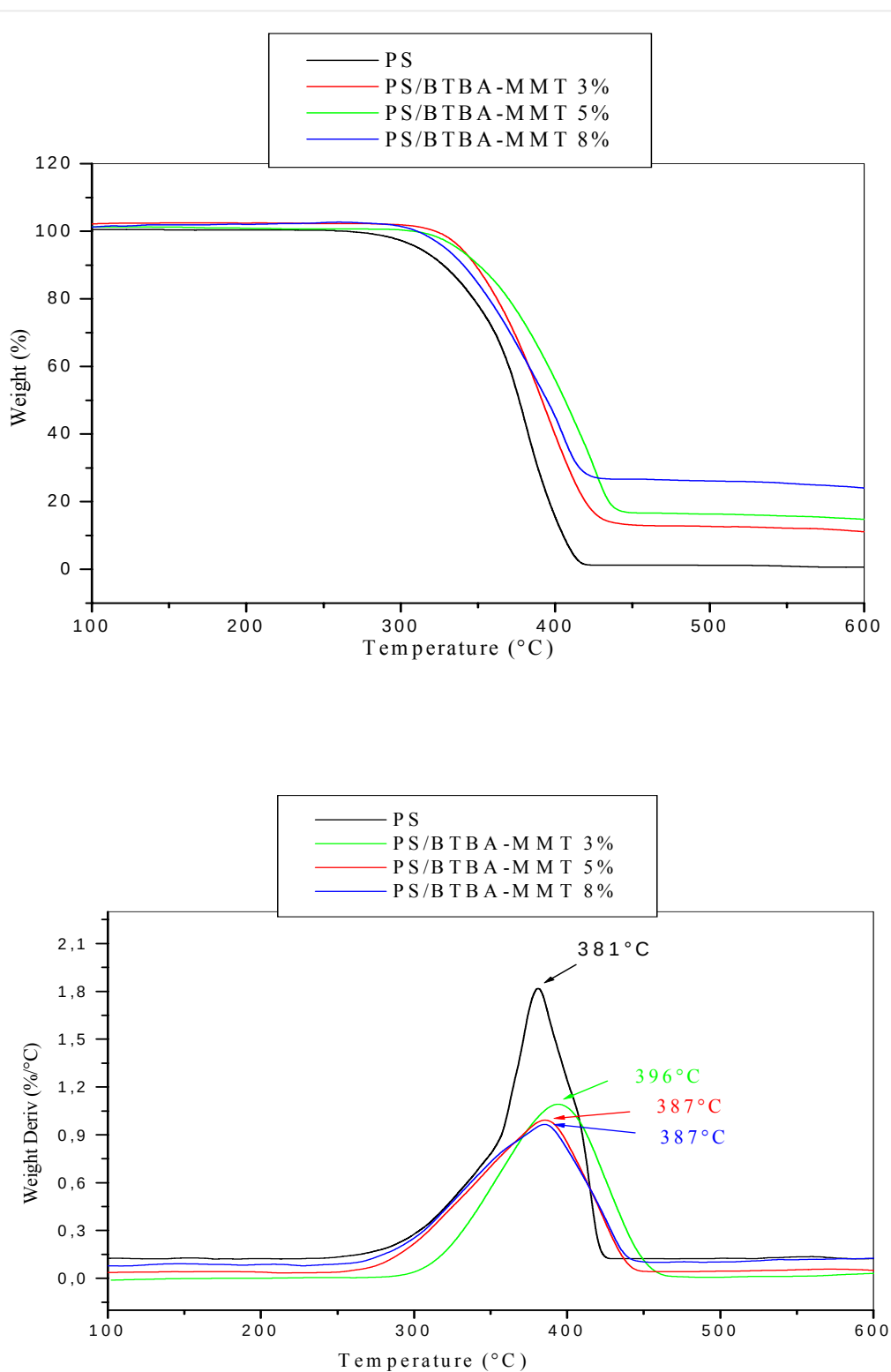
\* l'amélioration de la température de dégradation initiale par rapport au polystyrène

\*\* l'amélioration de la température de dégradation initiale par rapport au polystyrène

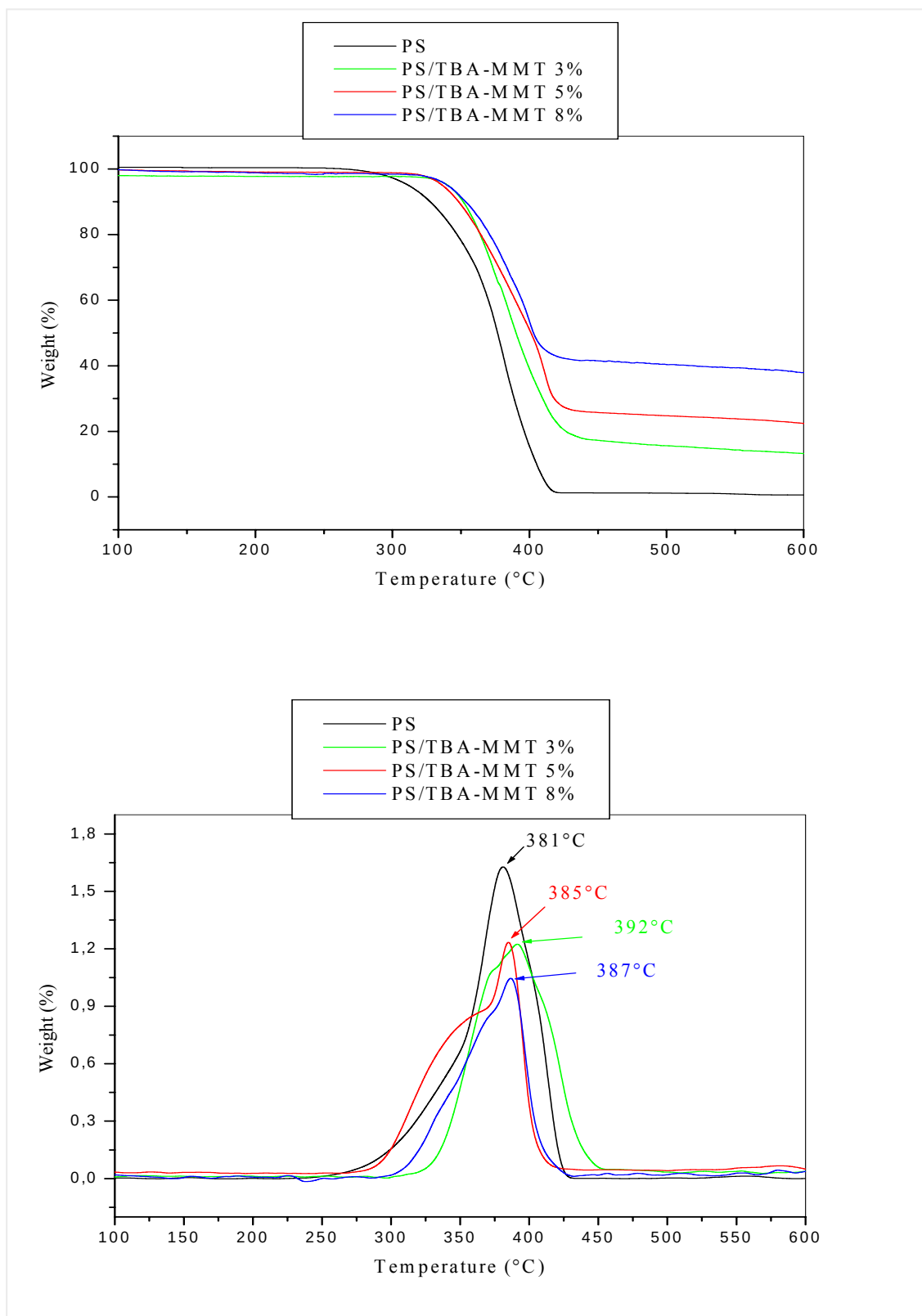




**Figure III.14 :** Thermogrammes DTG de PS et PS/Na-MMT.



**Figure III.15 :** Thermogramme DTG de PS et PS/BTBA-MMT.



**Figure III.16:** Thermogrammes DTG de PS et PS/TBA-MMT.

#### 4.4. Caractérisation des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) :

Sur les figures III.17, III.18 et III.19 nous représentons les thermogrammes DSC des composites PS/Na-MMT, PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT respectivement. Les différentes valeurs des températures de transition vitreuse enregistrées ont été regroupées dans le tableau III.7.

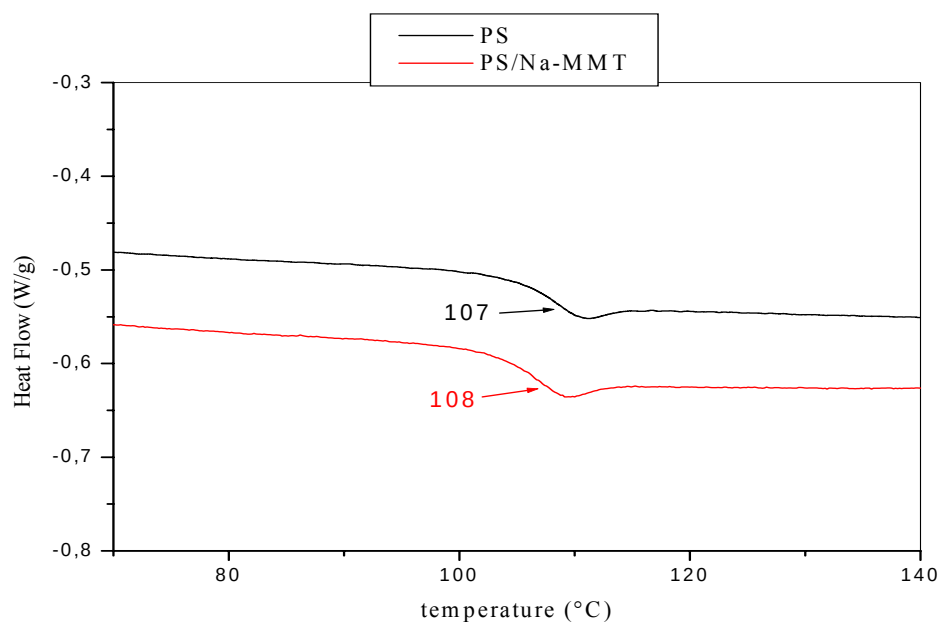
Le phénomène de la transition vitreuse est un problème complexe dans les systèmes nanocomposites et l'évolution de cette mesure, n'est pas toujours monotone en passant du polymère au composite. En effet la littérature révèle aussi bien une diminution de  $T_g$ , une augmentation ainsi que des stabilisées de  $T_g$  en fonction du taux de charge incorporée dans la matrice polymère. Becker et al [53], explique la diminution de la  $T_g$  par rapport à la matrice polymère pure par la possibilité de réduction de la densité de réticulation à proximité des feuillets de montmorillonite. Par ailleurs, Byung-Wan et al [79], Ding-Ru et al [80] attribuent l'augmentation de la  $T_g$  dans les nanocomposites aux fortes interactions entre les feuillets de l'argile et la matrice polymère et donc par une diminution des mouvements de chaînes polymères aux interfaces.

De manière globale, ces faibles variations et/ou cette stabilité de la  $T_g$  par rapport à la matrice polymère peuvent être expliquées par la présence ou non d'interactions entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires de la matrice polymère.

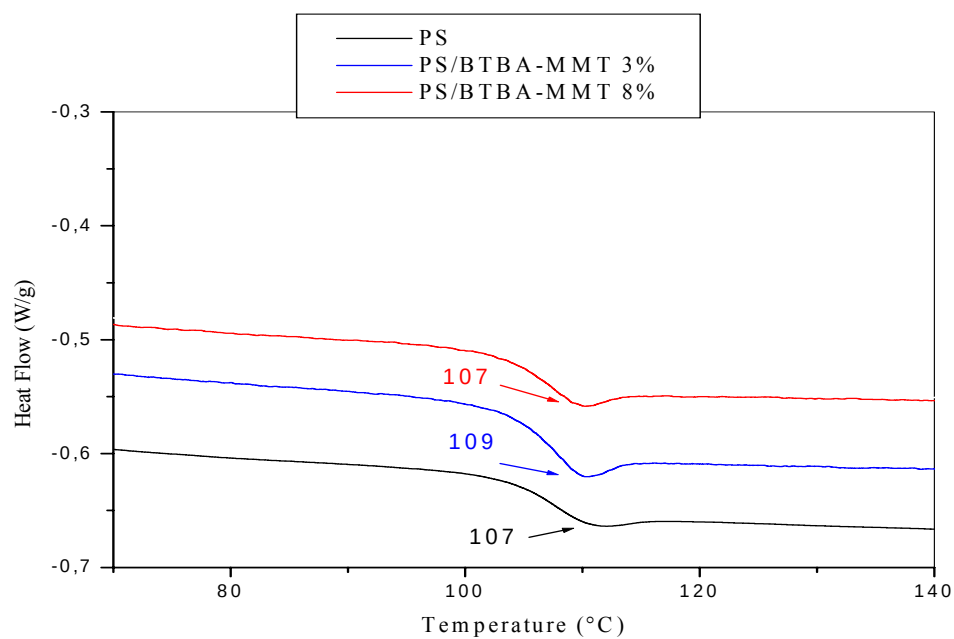
Dans notre cas les résultats obtenus en DSC des échantillons PS/ BTBA-MMT 3% , PS/ BTBA-MMT 8%, PS/ TBA-MMT 3%, PS/ TBA-MMT 8% et PS/ Na-MMT 3% montrent des valeurs plus ou moins stable, quel que soit le caractère et la teneur en argile (Tableau III.7) ceci peut être expliqué par les faibles interactions entre le polystyrène et la montmorillonite.

**Tableau III.7 :** Températures de transition vitreuse de polystyrène et des composites à base de styrène.

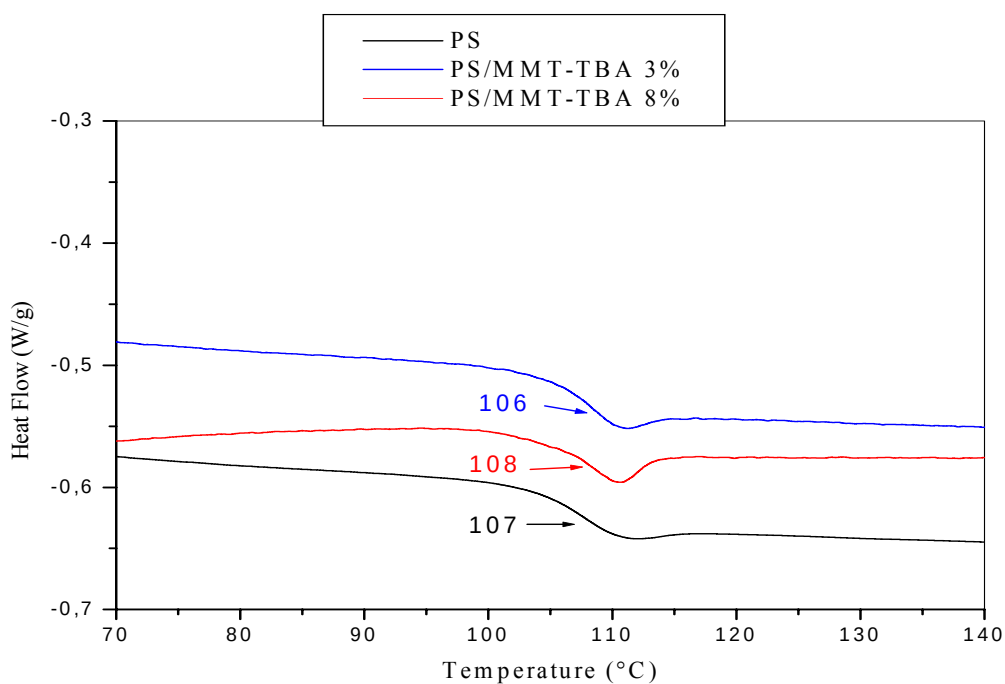
| Echantillon  | Taux d'argile | Tg (°C) |
|--------------|---------------|---------|
| PS           | 0             | 107     |
| PS/ Na-MMT   | 3%            | 108     |
| PS/ BTBA-MMT | 3%            | 109     |
| PS/ BTBA-MMT | 8%            | 107     |
| PS/ TBA-MMT  | 3%            | 108     |
| PS/ TBA-MMT  | 8%            | 106     |



**Figure III.17 :** Thermogramme DSC de PS et PS/Na-MMT à 3% .



**Figure III.18:** Thermogramme DSC de PS et PS/ BTBA-MMT à 3 et 8%.



**Figure III.19 :** Thermogramme DSC de PS et PS+MMT-TBA à 3 et 8%.

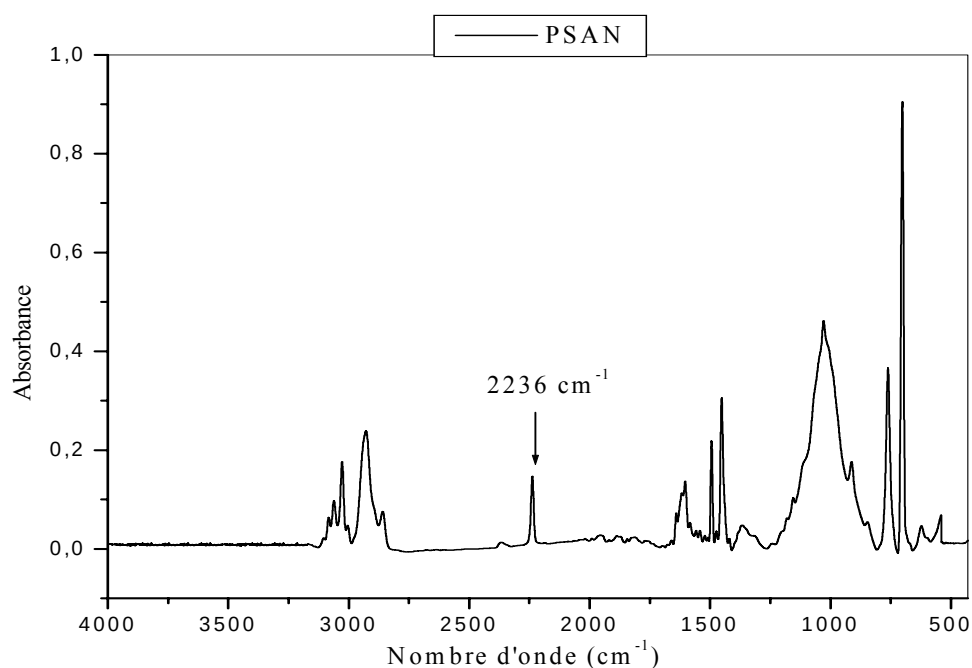
## 5. Caractérisation du poly(styrène-co-acrylonitrile) (PSAN) et des composites à base de styrène/acrylonitrile (SAN) :

### 5.1. Par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

#### 5.1.1. Caractérisation du poly(styrène-co-acrylonitrile) :

Sur la figure III.20 nous représentons le spectre FTIR du poly(styrène-co-acrylonitrile). La composition du milieu initial est de 50% en masse de styrène et 50% en masse d'acrylonitrile.

Pour le poly(styrène-co-acrylonitrile) en plus des bandes caractéristiques de polystyrène (tableau III. 5) nous révélons une bande à  $2236\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons -CN des groupements acrylonitrile. Ces bandes observées sont caractéristiques du poly(styrène-co-acrylonitrile) et sont en bon accord avec les données de la littérature[81].

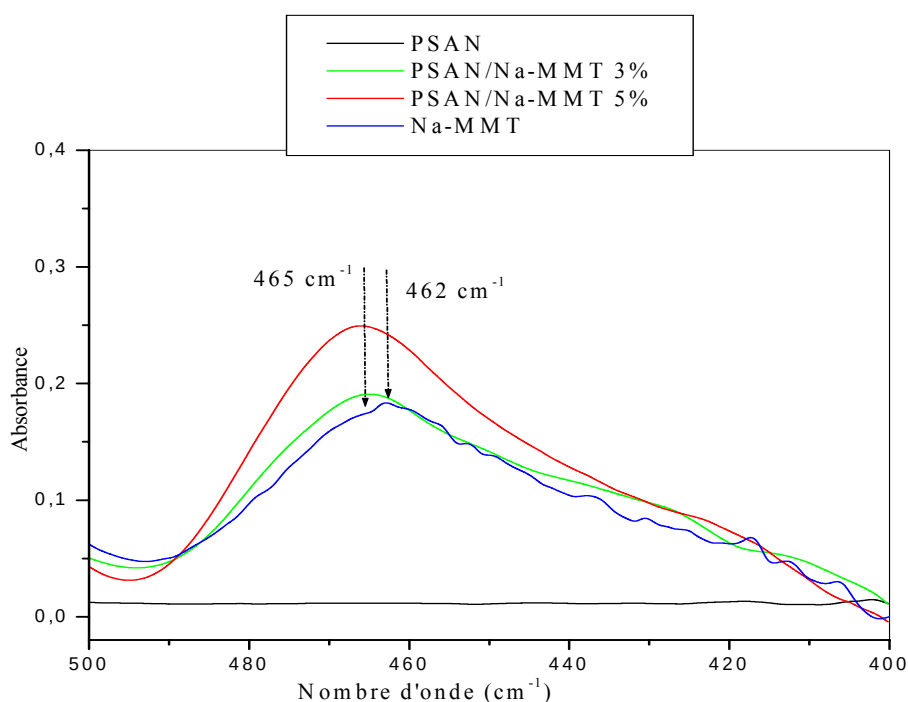


**Figures III. 20 :** Spectre FTIR de poly(styrène-co-acrylonitrile)

### 5.1.2. Caractérisation des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT:

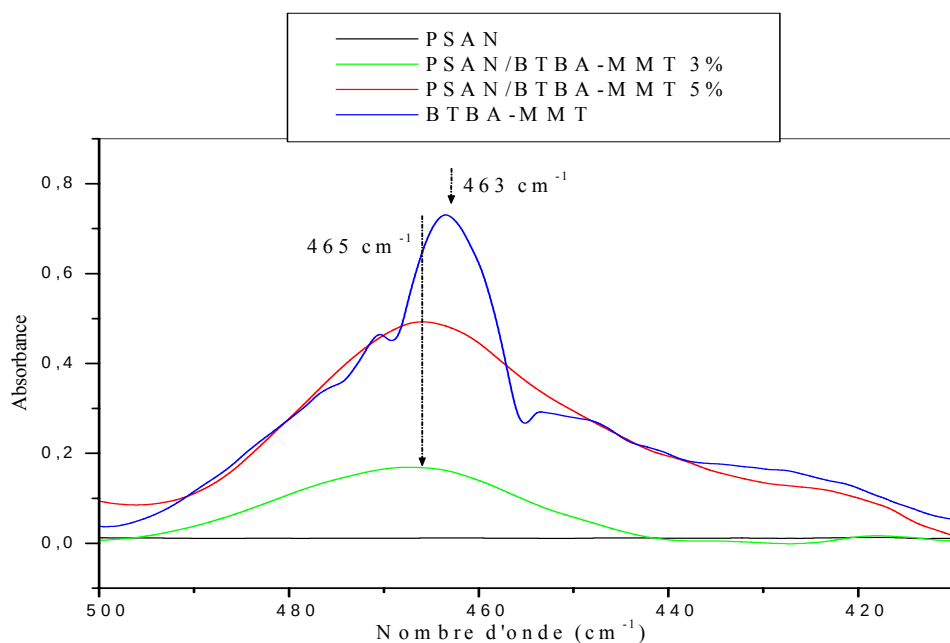
Nous reproduisons sur les figures III.21, III.22 III.23 les spectres FTIR des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT dans la régions  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

L'examen des spectres dans la région  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  fait apparaître une bande d'absorption caractéristique des argiles dans les spectres des matériaux composites qui correspond aux vibrations de déformation des liaisons Si-O de l'angle de valence des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , et qui apparaît pour tous les composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT dans les régions  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Cependant nous pouvons conclure la présence de la partie inorganique dans la matrice poly(styrène-co-acrylonitrile) ainsi l'insertion probable des chaînes polymère entre les feuillets de l'argile.

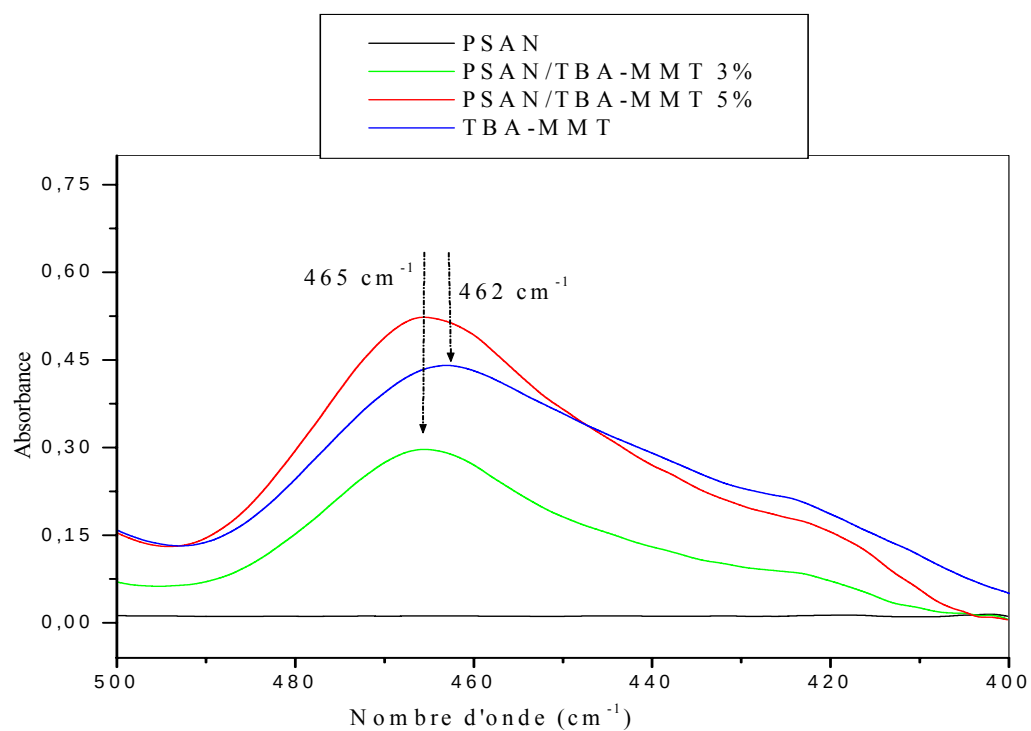


**Figure III.21 :** Spectres FTIR de PSAN, PSAN/Na-MMT et Na-MMT dans la région  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .





**Figure III.22 :** Spectres FTIR de PSAN, PSAN/BTBA-MMT et BTBA-MMT dans la région 500-400 $\text{cm}^{-1}$ .



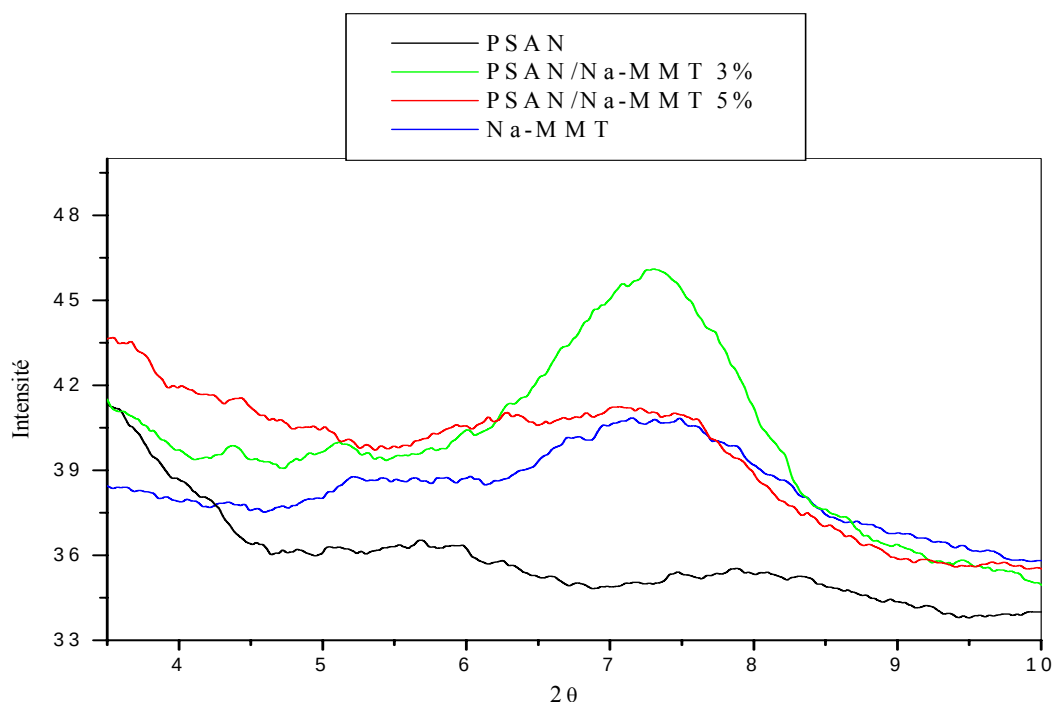
**Figure III.23 :** Spectres FTIR de PSAN, PSAN/TBA-MMT et TBA-MMT dans la région 500-400 $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.2. DRX des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT :

### 5.2.1. DRX des composites PSAN/Na-MMT :

Nous reproduisons par la figure III.24, les spectres DRX superposés des échantillons des différentes composites PSAN/Na-MMT et comme référence celui de Na-MMT.

L'examen des spectres de la figure III.33 fait apparaître qu'il n'y a aucun déplacement des pics de diffractions  $d_{001}$  des composites PSAN/Na-MMT à 3%, 5% et 8% par rapport à celui de l'argile Na-MMT. Nous constatons qu'il n'y a pas eu intercalation des chaînes macromoléculaires de poly(styrène-co-acrylonitrile) entre les feuillets de l'argile non modifiée. Nous assistons donc à la formation de microcomposites. Ce résultat confirme que l'argile non modifiée se trouve sous forme d'agrégat non dispersées dans la matrice polymère ce qui forme des microcomposites[68,71].



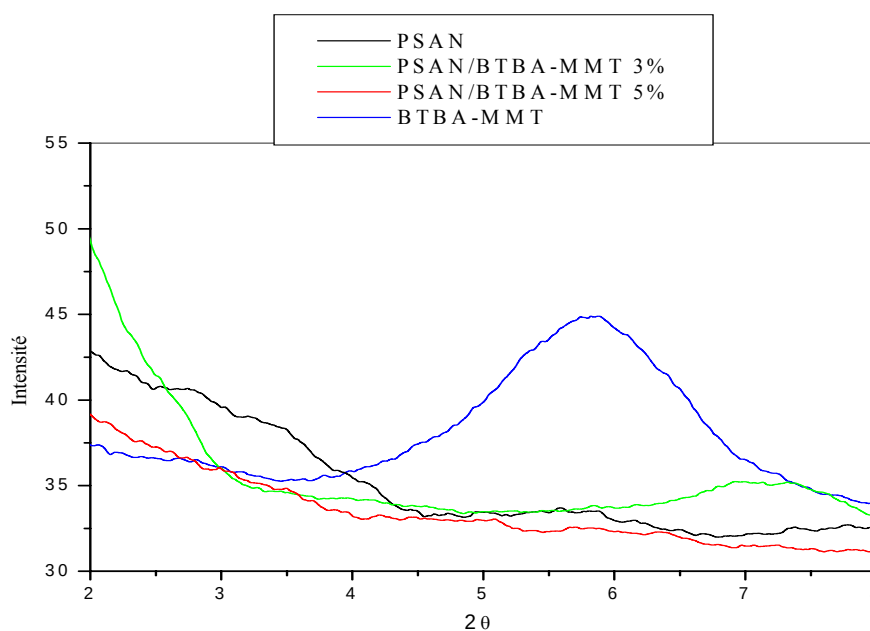
**Figure III.24 :** Spectres DRX de PSAN, PSAN/Na-MMT et Na-MMT.

### 5.2.2. DRX des composites PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT :

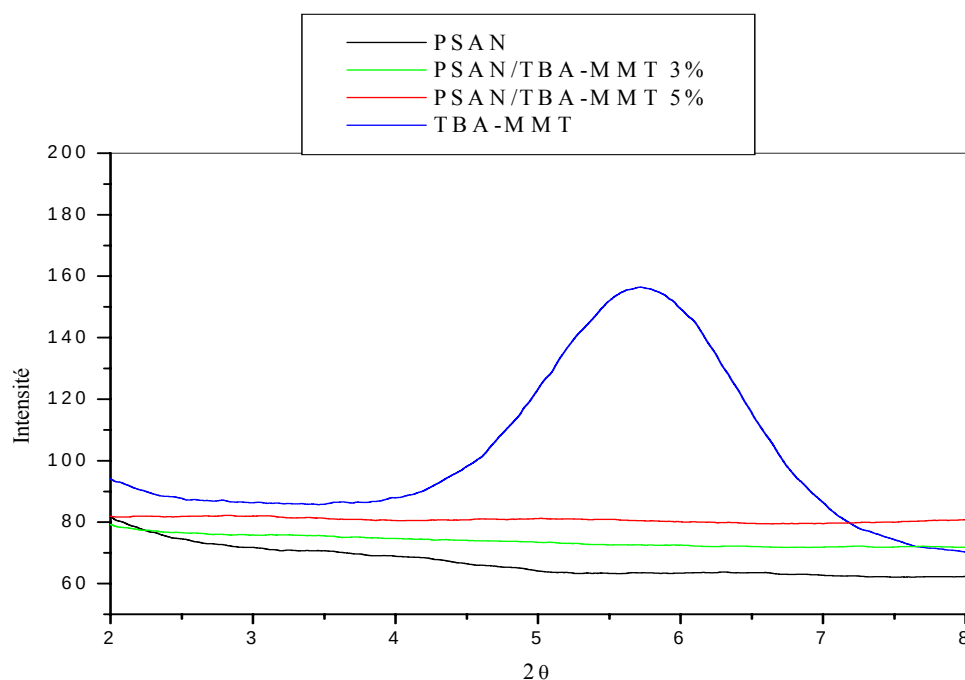
Sur les figures III.25, III.26 nous reproduisons les spectres DRX des composites PS/BTBA-MMT et PS/TBA-MMT et par référence ceux de BTBA-MMT et TBA-MMT, respectivement.

L'examen des spectres ci-dessous montrent la disparition du pic de diffraction  $d_{001}$  dans les composites PSAN/BTBA-MMT à 3% et 5%, (figure III.25) et PSAN/TBA-MMT à 3% et 5% (figure III.26). Ceci correspond à une disparition de la structure cristalline de l'argile [68], résulterait de la séparation des feuillets de l'argile de manière individuelle et qui se trouvent à une trop grande distance les uns des autres dans la matrice polymère et donc nous assistons dans ce cas à la formation de nanocomposites exfoliés.

Notons enfin que l'analyse par diffraction des rayons X, reste insuffisante pour confirmer la structure réelle d'un matériau donné, et une caractérisation par microscopie électronique à transmission reste nécessaire pour caractériser de manière précise le matériau. En effet les deux méthodes (DRX et TEM) sont complémentaire comme le rappeller certains auteurs comme Ray et al [82]



**Figure III.25 :** Spectres DRX de PSAN, PSAN/BTBA-MMT et BTBA-MMT.



**Figure III.26 :** Spectres DRX de PSAN, PSAN/TBA-MMT et TBA-MMT.

### 5.3. Caractérisation des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT par analyse thermogravimétrique ATG :

Nous reproduisons dans les figures III.27, III.28 et III.29 les thermogrammes ATG et les thermogrammes dérivés DTG des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT respectivement.

Dans le tableau III.8 sont regroupées les valeurs de la température de dégradation des échantillons PSAN, PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT.

Dans le cas des composites élaborés avec de l'argile non modifiée tels que le PSAN/Na-MMT à 3% et 5% (figure III.27), nous remarquons qu'il n'y a pas ni amélioration dans la température initiale de dégradation ni dans la température maximale de dégradation par rapport à la matrice polymère pure poly(styrène-co-acrylonitrile), malgré une augmentation de +10°C de la température maximale de dégradation pour l'échantillon PSAN/Na-MMT à 5%, cela reste toujours insuffisant. Nous pouvons conclure que la mauvaise dispersion de l'argile au sein de la matrice

polymère et la formation de la structure microcomposite (confirmée par DRX) n'influe pas sur l'effet barrière au départ des gaz de volatilisation des matériaux.

Dans le cas des nanocomposites PSAN/BTBA-MMT 3% et PSAN/TBA-MMT 3% nous remarquons une assez bonne amélioration dans la température initiale et maximale de dégradation, cette augmentation de la stabilité thermique de ces nanocomposites est due à l'argile dispersée dans la matrice polymère qui ralentit la diffusion des gaz de décomposition du matériau vers l'extérieur, ce qui provoque un effet barrière au départ des gaz de volatilisation, donc une augmentation de la température de dégradation de ces matériaux [65,77,78].

Pour l'échantillon PSAN/BTBA-MMT 5% nous remarquons une chute de la température maximale de dégradation par rapport à l'échantillon à 3%, et pour l'échantillon PSAN/TBA-MMT 5% nous remarquons la stabilité de la température de dégradation par rapport à l'échantillon à 3%. Pour ces échantillons à 5% en argile organomodifiée avec le BTBA on enregistre une amélioration dans la température initiale de dégradation qui présente des valeurs importante par rapport aux échantillons à 3% en argile.

Uthirakumar et al [66] ont rapporté que l'amélioration de la stabilité thermique augmente jusqu'à une composition de 3% en argile. A partir de cette composition l'augmentation de taux d'argile insérée dans la matrice polymère provoque une chute de la température de dégradation.

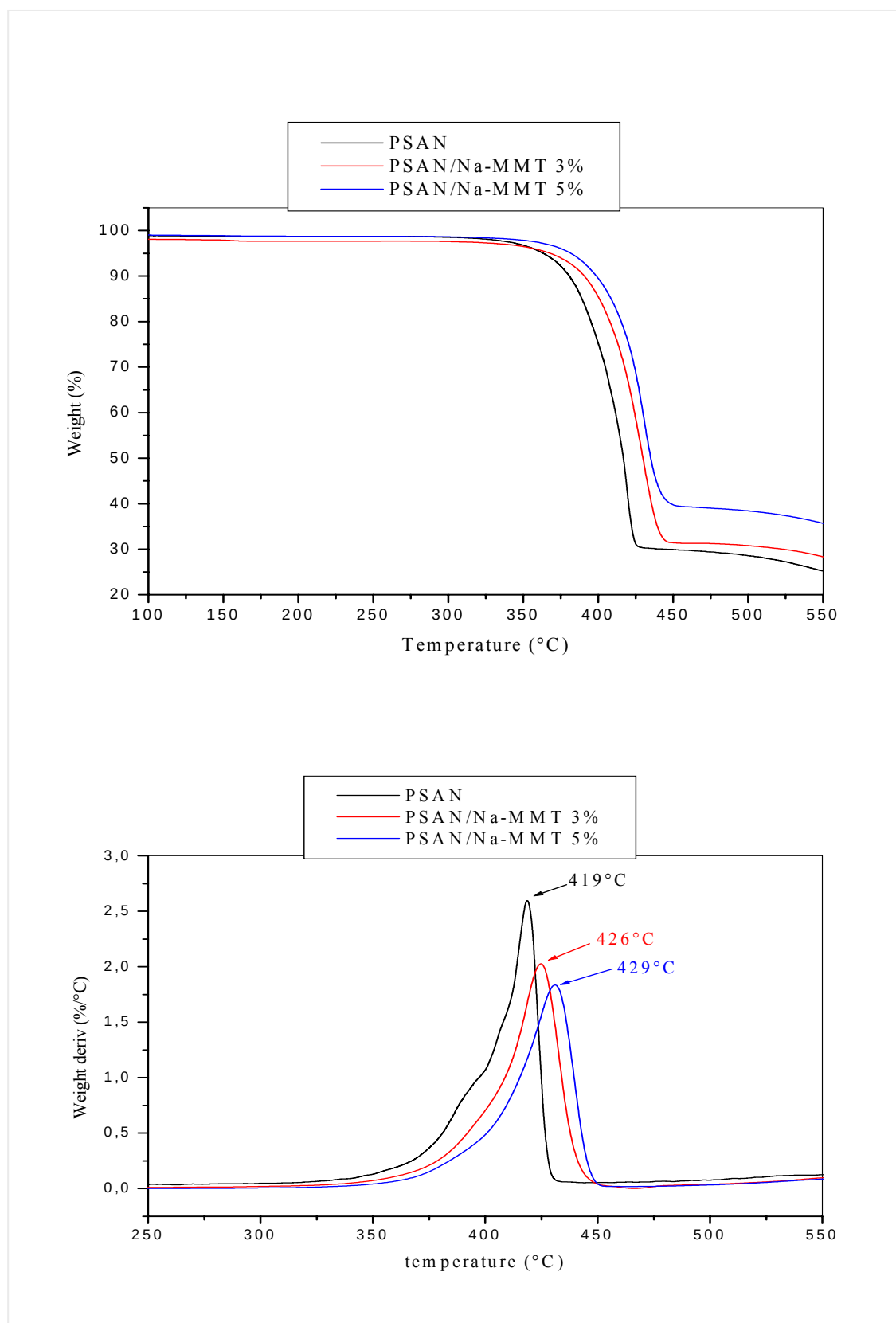
Nous pouvons donc conclure que la stabilité thermique des composites dépend du taux d'argile insérée dans la matrice polymère ainsi de la structure chimiques du sel ammonium utilisé pour l'organomodification de l'argile.

**Tableau III.8 :** Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons PSAN, PSAN/Na-MMT, PSAN/BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT.

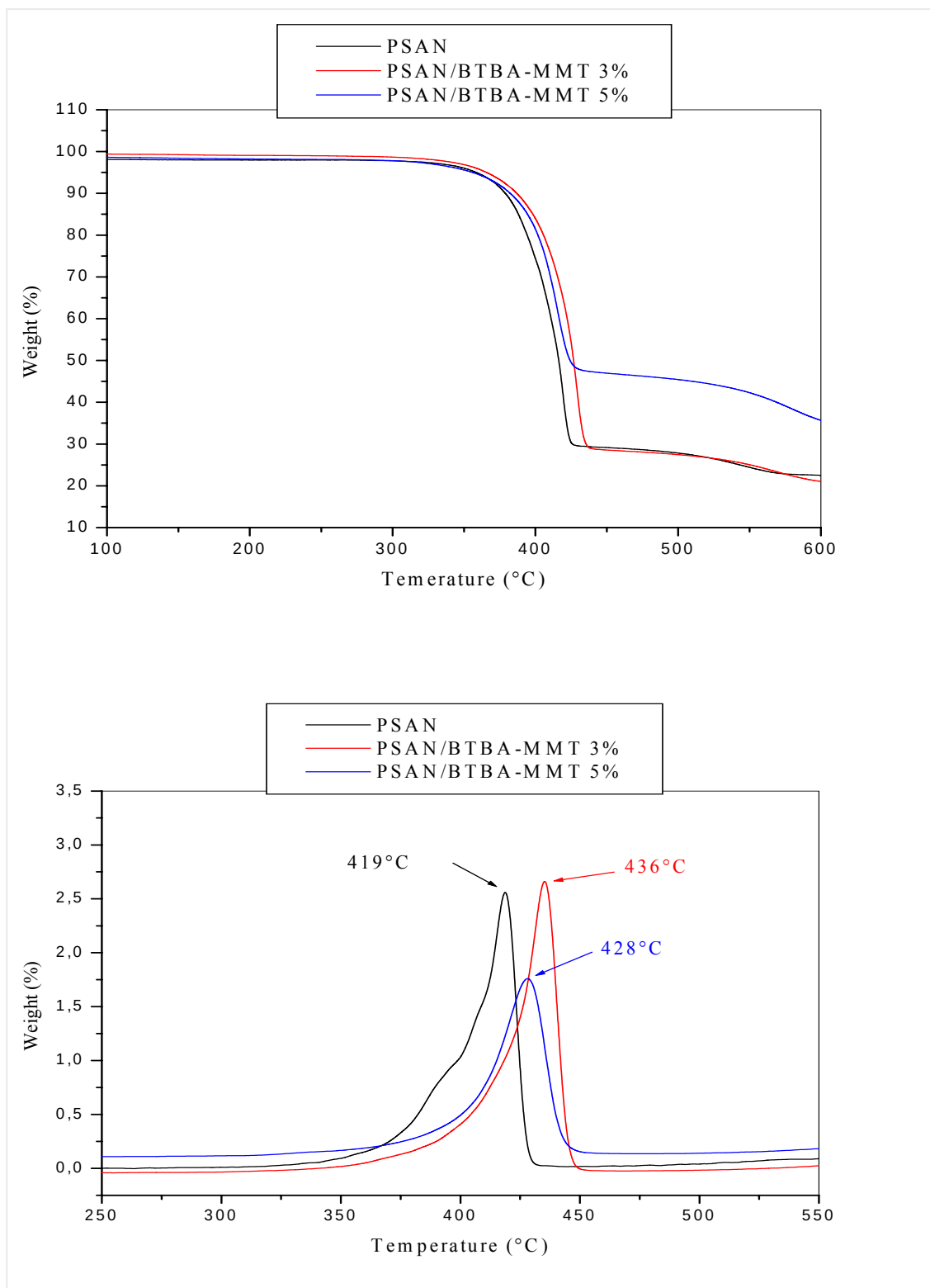
| Echantillon   | Taux d'argile | T <sub>initiale</sub> (°C) | $\Delta T^*$ (°C) | T <sub>maximale</sub> (°C) | $\Delta T^{**}$ (°C) |
|---------------|---------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------|
| PSAN          | 0             | 338                        | —                 | 419                        | —                    |
| PSAN/Na-MMT   | 3%            | 341                        | 3                 | 426                        | 7                    |
|               | 5%            | 340                        | 2                 | 429                        | 10                   |
| PSAN/BTBA-MMT | 3%            | 355                        | 17                | 436                        | 17                   |
|               | 5%            | 370                        | 32                | 428                        | 9                    |
| PSAN/TBA-MMT  | 3%            | 354                        | 16                | 430                        | 11                   |
|               | 5%            | 375                        | 37                | 431                        | 12                   |

\* l'amélioration de la température de dégradation initiale par rapport au poly(styrène-co-acrylonitrile)

\*\* l'amélioration de la température de dégradation initiale par rapport au poly(styrène-co-acrylonitrile)

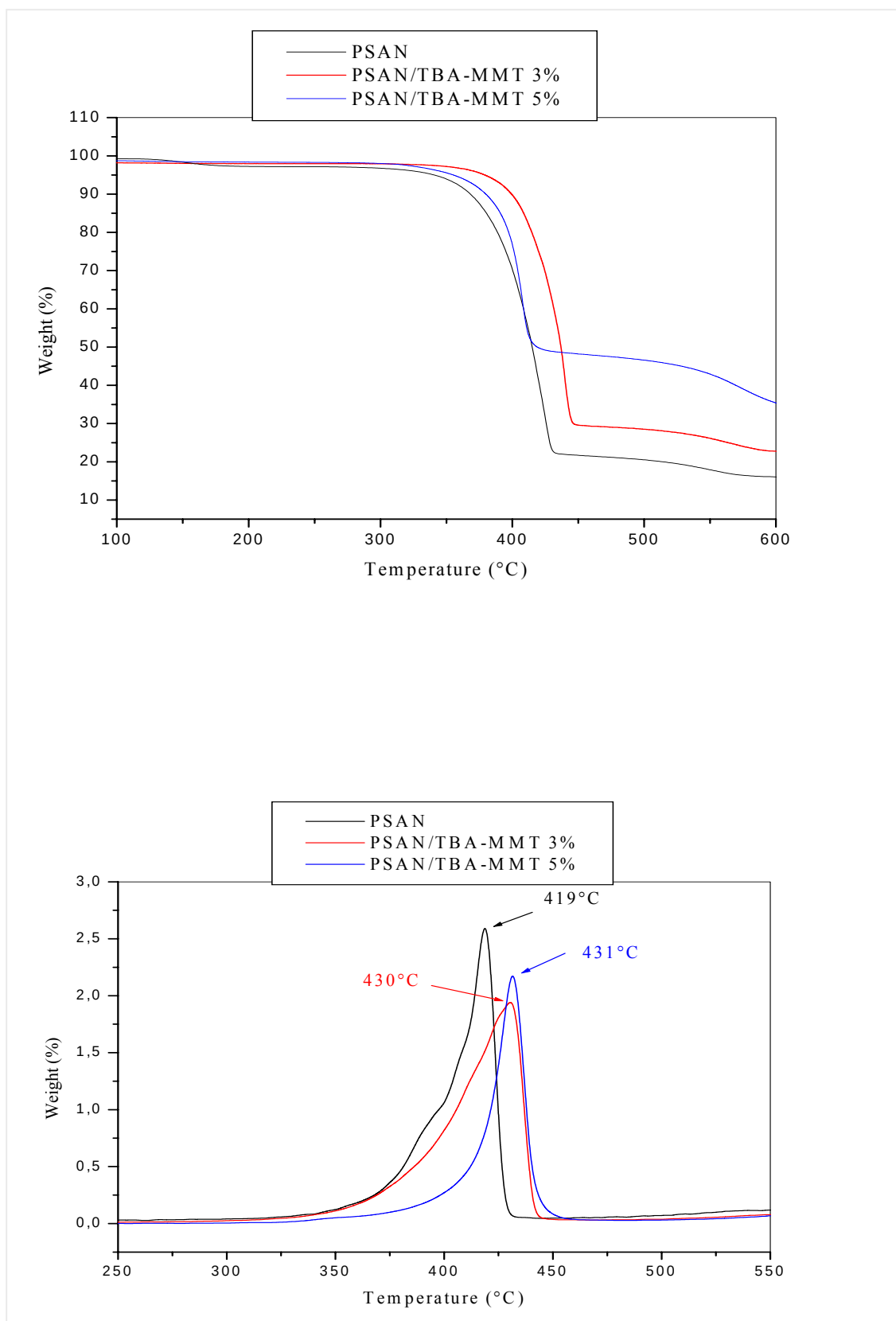


**Figure III.27 :** Thermogrammes DTG de PSAN et PSAN/Na-MMT



**Figure III.28:** Thermogrammes DTG de PSAN et PSAN/BTBA-MMT





**Figure III.29:** Thermogrammes DTG de PSAN et PSAN/BTBA-MMT

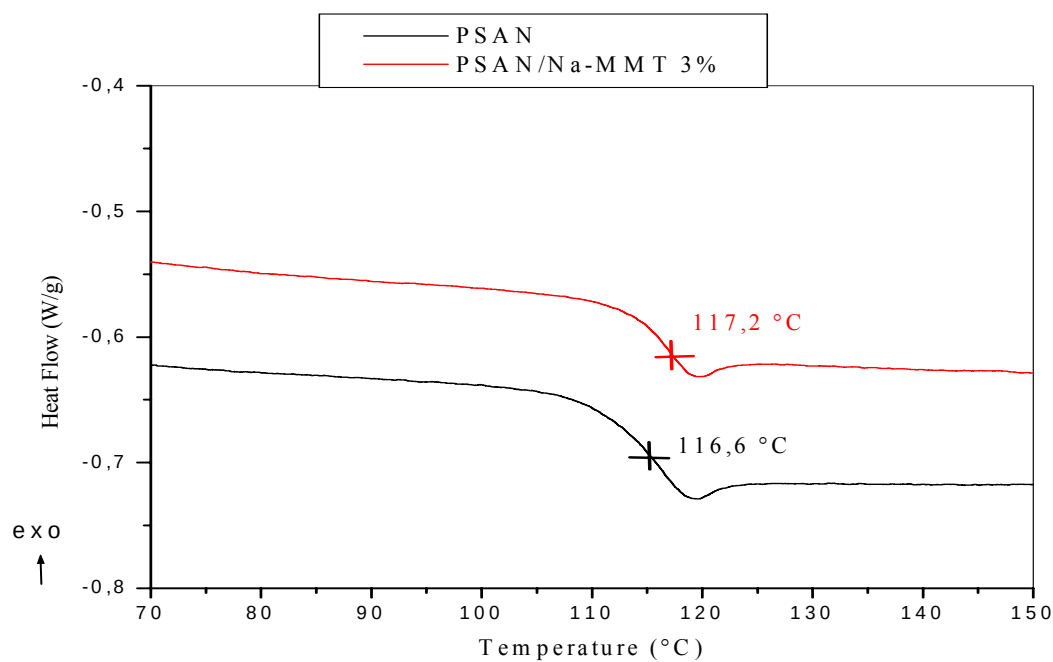
### 5.3. Caractérisation des composites à base de styrène/acrylonitrile par analyse enthalpique différentielle à balayage DSC :

Sur les figures III.30, III.31, III.32, nous représentons les thermogrammes de DSC des composites PSAN/Na-MMT, PSAN/ BTBA-MMT et PSAN/TBA-MMT respectivement. Les valeurs des températures de transition vitreuse des différents matériaux sont regroupées dans le tableau III.9.

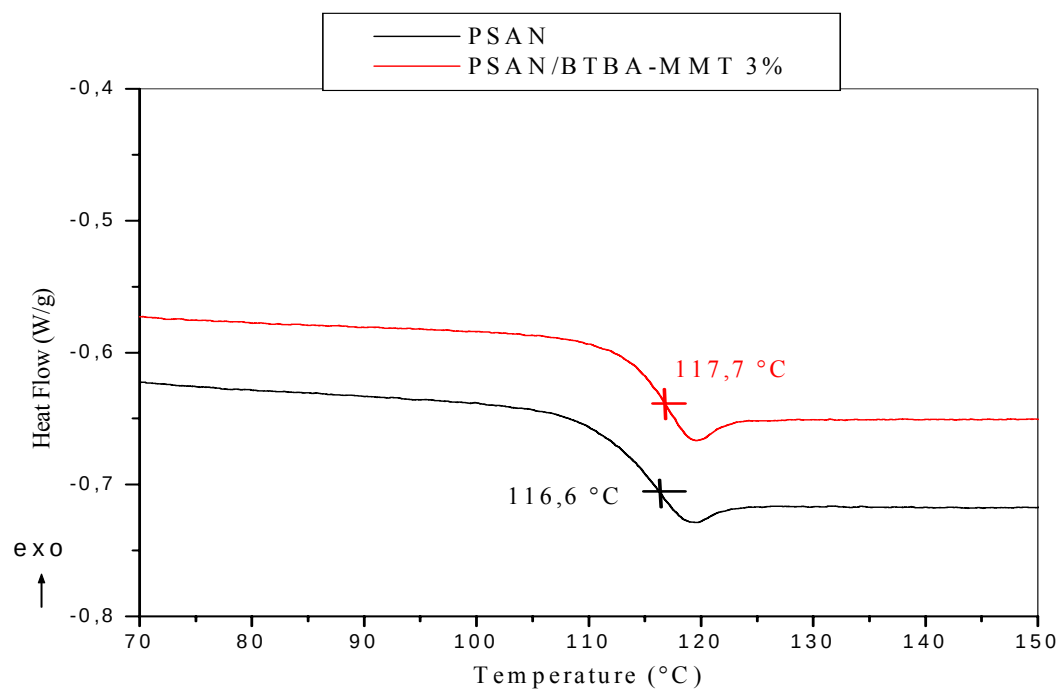
L'examen des spectres DSC des échantillons PSAN, PSAN/Na-MMT 3%, PSAN/BTBA-MMT 3% et PSAN/TBA-MMT 3% que la  $T_g$  présente des valeurs stables, quel que soit le caractère de l'argile (traitée ou non traitée) (Tableau III.9) ce résultat peut être expliqué par des faibles interactions entre le poly(styrène-co-acrylonitrile) et la montmorillonite, laquelle n'a pas d'influence sur la  $T_g$  des matériaux élaborés [83,84]. Dans le cas des fortes interactions entre le polymère et l'argile probablement nous enregistrons des augmentations dans la  $T_g$ , qui est attribuable dans la littérature par une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires à proximité des feuillets de l'argile [47].

**Tableau III.9 :** Températures de transition vitreuse de PSAN et des composites à base de SAN

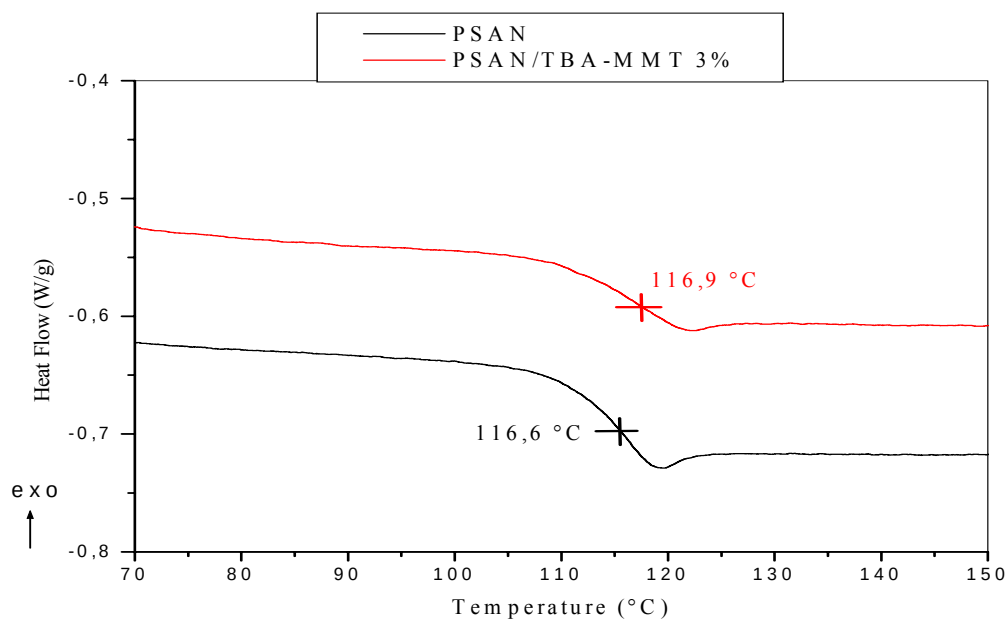
| Echantillon   | Taux d'argile | $T_g$ (°C) |
|---------------|---------------|------------|
| PSAN          | 0             | 117        |
| PSAN/Na-MMT   | 3%            | 118        |
| PSAN/BTBA-MMT | 3%            | 118        |
| PSAN/TBA-MMT  | 3%            | 117        |



**Figure III.30 :** Thermogrammes DSC du PSAN et PSAN/Na-MMT 3%.



**Figure III.31 :** Thermogrammes DSC du PSAN et PSAN/ BTBA-MMT 3%.



**Figure III.32 :** Thermogrammes DSC du PSAN et PSAN/MMT-BTBA 3%.

## 6. Conclusion :

Il existe actuellement un intérêt croissant pour les nanocomposites en raison des propriétés améliorées de ces matériaux par rapport à la matrice polymère pure. Nous avons montré que la synthèse des matériaux nanocomposite peut se réaliser par voie radicalaire in situ, et nous avons vu que l'utilisation d'une argile organomodifiée avec un sel d'ammonium améliore la compatibilité entre le polymère et l'argile et donc améliore les propriétés finales du matériau. L'argile non modifiée, ne permet pas ces améliorations, nous avons également remarqué que le taux d'argile insérée dans la matrice polymère influence les propriétés finales de composite.

D'une manière générale la synthèse des nanocomposites nécessite de contrôler plusieurs paramètres tels que les caractéristiques initiales de la montmorillonite, le type du sel alkylammonium utilisé pour la modification organophile, la méthode de la mise en œuvre et le type de matrice. Ce sont autant de facteurs très importants qui peuvent avoir quelque fois des influences opposées. Ils doivent être bien étudiés afin synthétiser le nanocomposite aux propriétés améliorées.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Nous avons dans un premier temps traité notre argile en plusieurs étapes (purification, traitement acide et homoionisation) puis nous avons calculé sa capacité d'échange cationique par la méthode de l'acétate d'ammonium, ensuite nous l'avons modifiée en présence des sels d'ammoniums (BTBA et TBA).

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier, a été mise à profit pour la caractérisation qualitative de la montmorillonite avant et après organomodification. Les spectres FTIR des argiles organomodifiées ont montrés l'apparition des pics caractéristiques des sels d'ammoniums donc la possibilité d'intercalation de ces sels entre les feuillets d'argile.

L'analyse par diffraction aux rayons X nous a permis de montrer la bonne purification de l'argile et de mettre en évidence l'augmentation des distances interfeuillets après organomodification par les ammoniums.

Nous avons ensuite utilisé cette montmorillonite modifiée dans la synthèse de matériaux (nano)composites à base de styrène et de styrène/acrylonitrile par polymérisation radicalaire in situ, à différents taux de charge.

La caractérisation qualitative par FTIR a révélé la présence de la phase inorganique dans les matrices polymères, par la présence des bandes caractéristiques de l'argile dans les spectres des matériaux composites.

La caractérisation morphologique par DRX laisse à penser la formation de nanocomposites intercalés dans le cas de déplacement du pic de diffraction  $d_{001}$  vers les faibles angles, ou exfoliés dans le cas de la disparition complète de ce pic.

L'analyse thermogravimétrique nous a montré une assez bonne amélioration de la température de dégradation des matériaux (nano)composites par rapport à la matrice polymère pure, en particulier lorsque l'argile est organomodifiée et lorsque le taux d'argile en masse est de 3% nous remarquons une meilleure stabilité thermique.

L'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) montre que la Tg des matériaux composites n'est pas vraiment influencée par la présence des nanocharges dans les matrices polymères.

Il est important de noter qu'avec le sel BTBA nous obtenons des meilleures propriétés par rapport au sel TBA. Avec l'échantillon PS/BTBA-MMT 3%, par DRX nous avons confirmé la meilleure dispersion de l'argile BTBA-MMT dans la matrice polystyrène et avec le même échantillon PS/BTBA-MMT 3%, et l'échantillon PSAN/BTBA-MMT 3%, par ATG nous avons confirmé des meilleures stabilités thermiques. Ceci est dû au cycle benzénique du sel BTBA qui se trouve compatible avec le monomère styrène.

Par ailleurs une caractérisation en microscopie électronique à transmission (TEM), reste indispensable pour affirmer la dispersion de la charge au sein de la matrice polymère, et une étude physico-chimique de l'interface entre l'argile et le polymère est nécessaire pour avoir une meilleure compatibilité et donc des meilleures propriétés des matériaux composites formés.

# *Références*



1. Soundararajaha Q.Y, Karunaratnea B.S.B, Rajapakse R.M.G. Materials Chemistry and Physics 2009;113:850–855
2. Trotignon J.P, Verdu J, Piperaud M, Dobraczynski A, Quatremer R, livre : Précis de matières plastiques.
3. Jinguo Z, Charles A. W. Rhéologie 2004;83:301–307
4. Sheldon R.P Applied Science Publisher 1982.
5. Chandradass J, Ramesh Kumarb M , Velmurugan R. Materials Letters 2007;61 :4385–4388
6. Alexandre M, Dubois P. Materials Science and Engineering 2000;28:1-63.
7. Lertwimolnun W. Vergnes B. Rhéologie 2004;5;27-35.
8. Michael A, Philippe D. Materials Science and Engineering 2000;28:1-63
9. Shioyama H. . Chem. Mater 1997;1664-1665.
10. Hernan L. Morales J, Santos J. Solid State Chem 1998;141:327-329.
11. Harris D.J, Bonagamba T.J, Schmidt-Rohr K. 1999; 6718-6724.
12. Matsuo Y, Tahara K, Sugie Y. Applied Clay Science 1996;672-674.
13. Matsuo Y, Tahara K, Sugie Y. Chem. Mater 1997 ;113-120.
14. Ding Y, Jones D.J, Maireles-Torres P. Chem. Mater 1995;7:562-571.
15. Wilson Jr O.C, Olorunyolemi T, Jaworski A, Borum L, Young D, Siriwat A, Dicken E, Oriakhi C, Lerner M. Appl. Clay Sci 1999;15:265-279.
16. Oriakhi C.O, Farr I.V, Lerner M.M. 1997;45:194-202.
17. Christin B. Sciences Physiques Etats-Unis 2004:1-14.
18. Suprakas S.R, Masami O. Prog. Polym. Sci. 2003;28:1539–1641
19. Loic L.P, Jannick D, Henry S, Jan-François G. Matériaux 2002:1-4.
20. Salles F, Beurroies I, Bildstein O, Jullien M, Raynal J, Denoyel R, Van Damme H, Applied Clay Science 2007.
21. Ait Hamoudi S. Mémoire de magister USTHB 2005.
22. Giese RF, Wu W, Van Oss CJ. Disper Sci Technol 1996;17:527–47.
23. Qunhui S, Yulin D, Zhong L. W Macromol. Mater. Eng. 2004;289:288–295
24. Kjellander R, Marcelja S, Quirk J.P. Journal of Colloid and Interface Science 1988;126:194-211
25. Lantenois S, Nedellec Y, Prélot B, Zajac J, Muller F, Douillard J.M. Journal of Colloid and Interface Science 2007;316:1003–1011
26. Boufatit M, Ait-Amarb H, McWhinniec W.R. Desalination 2007;206:394–406
27. Norrish K, Quirk JP. Nature 1954;173:225–256.

28. Hofman, Endell, Wilm. *Nature* 1954;173:255.
29. Zermane F, Naceur M.W, Cheknane B, Ait Messaoudene N. *Desalination* 2005;179:375-380
30. Khalaf H, Bouras O, Perrichon V. *Applied Clay Science* 1997;8:141-150.
31. Hamdi B, Houari M, Ait Hamoudi S, Kessaïssia Z. *Desalination* 2004;166:449–455
32. Belarbi H, Haouzi A, Douillard J.M, Giuntini J.C, Hennec F. *Journal of Colloid Interface Sci* 2007;308:216–221
33. Jada A, Debih H, Khodja M. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2006;52:305–316
34. Rajkiran R. T, Kartic C. K, Upendra N, *Applied Clay Science* 2008;38:203–208
35. Vaia R.A, Teukolsky R.K, Giannelis E.P. *Chem. Mater* 1994;6:1017–1022.
36. Lucilene B.P, Ana Rita M, Francisco R. Valenzuela D. *Applied Clay Science* 2008;42:8–24
37. Majdan M, Maryuk O, Pikus S, Olszewska E, Kwiatkowski R, Skrzypek H. *Mol Struct* 2005;70:203–211.
38. Zhu J, He H, Zhu L, Wen X, Deng F. *Colloid Interface Sci* 2005;286:239–244.
39. Hongping H, Ray F, Jianxi Z. *Spectrochim Acta Part A* 2004;60:2853–2859.
40. Mac Atee J.L. *American mineralogist* 1959;44:1230-1236.
41. Zhang W.A, Chen D.Z, Xu H.Y, Shen X.F, Fang Y.E. *Eur.Polym.J* 2003;39:2323–2328
42. Rowland R.A, Weiss E.J. *Clay and clay minerals* 1963;75:113-165.
43. Bergaya F, Theng B.K.G, Lagaly G. *Handbook of Clay Science*, First Edition Elsevier 2006.
44. Plaurt L Thèse de doctorat 2002 Lyon
45. Ficher H.R, Gielgens L.H, Koster T.P.M *Acta polym* 1999;50:122-126.
46. Ngo hi Than Van. Thèse de doctorat 2007 Paris
47. Serge B, David L. V, Jeffrey W. G, Séverine B, Holly S, Donald R.P. *Polymer* 2004;45:7627–7638
48. Yu Z, Zhiyong Z, Shi-Qing W. *Polymer* 2005;46:3006–3013
49. Guan-Hai W, Li-Ming Z. *Applied Clay Science* 2007;38:17–22
50. Kelly P, Akelah A, Qutubuddin S, Moet A. *Mater sci* 1994;29:2274-2280.
51. Messersmith P.B, Giannelis E.P. *Chem mater* 1994;6;10:1719-1725.
52. Vaia R.A, Ishii H, Giannelis E.P, *Chemistry of materials* 1993;5:1694-1699.
53. Becker O, Varley R, Simon G. *Polymer* 2002;43;16:4365-4373..

54. Manoratne C.H, Rajapakse R.M.G, Dissanayake M.A.K.L.Electrochemical2006;32.
55. Wang K, Chen L, Wu J, Toh M.L, He C, Yee A.F.Macromolecules 2005;38:788.
56. Austin S, Patrice C. H, Valeska C, Ronald D. S.Polymer 2007;48:1490-1499
57. Guan-Hai W, Li-Ming Z.Applied Clay Science2007;38:17–22
58. Boufatit M,Ait-Amar H.Desalination 2007;206:300–310
59. Vazquez A, López M, Kortaberria G, Martín L, Mondragon I. Applied Clay Science 2007
60. Madeira M, Auxtero E, Sousa E.Geoderma 2003;117:225–241
61. Cases J.M, Berend I, Besson G, Francois M, Uriot J.P, Thomas F, Poirier J.E. 1992 ;2730.
62. Chao D, Baochun G, Hui H, Demin J, Haoqun H.Eur.Polm.J 2005;41:1781 –1786
63. Amrit K,David M. P,Gregory C. R,Macromolecules 2007;40:140-144
64. Junzhong W, Yuan H, Shaofeng W, Zuyao C.Ultrasonics Sonochemistry 2005;12:165–168
65. Austin S, Patrice C. H, Valeska C, Ronald D. S. Polymer 2007;48: 1490-1499
66. Uthirakumar P, Nahm K.S, HahnY.B, LeeY. S . Eur.Polm.J 2004;40:2437–2444
67. Myoung W.N, Dong C. L. Polymer Bulletin 1999;42:619–626
68. Chrisian D, Laurent K, Khalid Z, Said B. Matériaux 2002:1-4
69. Jae G.D, Iwhan C.Polymer Bulletin 1998;41:511–518
70. Junzhong W, Yuan H, Shaofeng W, Zuyao C.Ultrasonics Sonochemistry 2005;12:165–168
71. Inguo Z, Charles A. W.Polymer 2004;83:301–307
72. Chen D, Yang H, He P, Zhang W. Eur.Polm.J 2005;65:1593 –1600
73. Chao D, Baochun G, Hui H, Demin J, Haoqun H. Eur.Polm.J 2005;41:1781 –1786
74. Drown E.K, Mohanty aA.K, Parulekar Y,Hasija D, Harte B.R,M. Misra, J.V. Kurian Composites Science and Technology 2007;67:3168–3175
75. Chao D, Baochun G, Hui H, Demin J, Haoqun H. Eur.Polm.J 2005;41:1781 –1786
76. Ginzburg VV, Singh C, Balazs AC. Macromolecules 2000,33:1089–99.
77. Uthirakumar P, Nahm K.S, HahnY.B, LeeY. S . Eur.Polm.J 2004;40:2437–2444

78. Uthirakumar P, Song M.K, Nah C, Lee Y.S. Eur.Polm.J 2005;41:211–21
79. Byung-Wan J, Seung-Kook P, Do-Keun K. Construction and Building Materials 2008;22:14–20
80. Ding-Ru Y, Shiao-Wei K, Huei-Kuan F, Feng-Chih C. Polymer 2005;46:741–750
81. Bok N.J, Charles A. W. Polymer 2005;46:9702–9713
82. Ray S.S, Okamoto M. Polym Int 2003;28:1539-1641.
83. Lerari D, Peeterbroeck S, Benali S, Benaboura A, Dubois P. Polym Int 2009; DOI 10.1002/pi.2691.
84. Costache MC, Wang D, Heidecker MJ, Manias E, Wilkie CA. Polym Adv Technol 2006;17:272-280.