

Université Mohamed Boudiaf - Msila

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIME



Numéro de série.....

Numéro d'inscription :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Chimie

Spécialité : Matériaux Composites et Environnement

THEME

**Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride à base d'un polymère et
de montmorillonite fractionnée organiquement modifiée par un
alkylammonium quaternaire via différentes méthodes**

Présenté Par

SAIGAA Amira

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
A. MELOUKI	MCA	Univ. de M'sila	Président
B. ZIDELKHEIR	Professeur	Univ. de M'sila	Encadreur
A. MESSAOUDI	Professeur	Univ. de Batna 1	Examineur
K. BEKRENTCHIR	MCA	Univ. de M'sila	Examineur

Année Universitaire : 2024/2025



اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ (1) خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ (2) اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ (3) الَّذِي عَلَّمَ
بِالْقَلَمِ (4) عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ {سورة العلق: 1-5}

Dédicaces

Je dédie ce modeste effort À :

Celui qui m'a mis en lumière, qui m'a élevé et qui m'a guidé sur la voie correcte, mon cher père.

Celle qui m'a inculqué la ténacité et l'espoir, pour la personne qui possède le plus grand amour au monde, pour ma précieuse mère.

Mon cher époux Hamza et mon petit prince Mohamed l'Amine.

Mes frères Azzedine, Badiss et ma sœur Zahra.

L'âme de ma grand-mère, qu'Allah lui accorde sa miséricorde.



Remerciements

Je rends grâce à Dieu et je le remercie pour m'avoir aidé à accomplir ce travail, car c'est Lui qui a éclairé mon chemin et guidé mes pas, et mon succès ne vient que de Dieu, le Tout-Puissant. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements superviseur à monsieur **ZIDELKHEIR Belkacem** Professeur à l'université Mohamed-Boudial, M'sila, et j'apprécie les efforts remarquables qu'il a fournis pendant le processus de supervision et de fourniture de conseils précieux. Il mérite toute notre admiration et notre reconnaissance malgré ses conditions de santé.

C'est avec fierté et honneur que le **Dr. MELOUKI Azzedine**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et je lui adresse mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude pour avoir accepté de discuter ce travail malgré le poids de ses charges et responsabilités, afin de fournir ses conseils distingués qui enrichissent ce travail. Il m'est également honoré que le **Prof. MESSAUDI Abdelatif; Dr. BEKRENTCHIR Khalida** daignent discuter cette thèse, et je ne doute pas que je bénéficierai grandement de leurs orientations judicieuses, de leurs avis éclairés et de leur expertise scientifique. Et je ne peux pas oublier le **Dr. TORCHI Imsail** pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés tout au long de mon parcours académique.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à tous les professeurs qui ont contribué par leur soutien psychologique, leurs conseils et leur orientation, en particulier aux professeurs **Dr. GHARNOUT Zahia et Dr. BNAICHE Ghania**, ainsi qu'au **Dr. KHODGA Mohamed Abdallah** de l'Université de M'sila. Je suis très reconnaissant à **OMRI Imen, docteur en génie civil de l'université de M'sila** pour m'avoir aidé à terminer ma thèse et m'avoir encouragé.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers l'ensemble des collaborateurs du laboratoire de *l'université Blida et Biskra Ferhat Abbas (Sétif)*, ainsi qu'au **Pr. Merdas** le directeur de l'unité de recherche matériaux émergents (**U.R.M.E**) de *l'université Ferhat Abbas (Sétif)* pour leur précieux accompagnement, leurs conseils avisés et leur soutien indéfectible tout au long de mes recherches. Mes remerciements s'adressent également à **Akram Nouioua, l'ingénieur de l'unité de recherche matériaux émergents (U.R.M.E) de l'université Ferhat Abbas (Sétif)** pour ses aides. En dernier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude particulière envers ma famille, qui a toujours été présente à mes côtés, dans les bons moments comme dans les épreuves.

Liste Des Figures

Chapitre I	RUVE BIBLIOGRAPHIQUE	Page
Figure I.1	Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [10]	10
Figure I.2	La structure d'une phyllo-silicate de type 2 : 1[28]	12
Figure I.3	Structure multi-échelle de la montmorillonite[29].	14
Figure I.4	Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite[37]	17
Figure I.5	Schéma d'une réaction d'échange d'ion par Fischer [17]	18
Figure I.6	Orientation des ions alkylammonium entre deux feuillets [48]	19
Figure I.7	Modèles d'agrégation de chaînes alkyles : (a) chaînes alkyles courtes : molécules isolées, monocouche latérale, (b) longueurs de chaînes intermédiaires : désordre dans le plan et inter digitation pour former des quasi bicouches (c) chaînes plus longues : augmentation de l'ordre inter couche, environnement de type cristal liquide [54]	22
Figure I.8	Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cations interfoliaire d'argile[57]	22
Figure I.9	Structure d'un ammonium quaternaire [62]	24
Figure I.10	Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argile lamellaires[65].	25
Figure I.11	Différentes voies d'élaboration de nanocomposites à base d'argiles lamellaires modifiée[65].	26
Figure I.12	La "polymérisation in-situ", les molécules monomères diffusent entre les couches[69]	27
Figure I.13	Intercalation du polymère en utilisant la méthode "utilisation des solvants" les points noirs représentent les molécules de solvant[65]	28
Figure I.14	Schémas présentant les différentes étapes de méthode (Mélange à l'état fondu) [69]	29
Figure I.15	Schémas illustrant la méthode de (Mélange à l'état fondu) [65]	33
Figure I.16	Résultats courants de DRX pour une série de modèles de mélange polymères-silicates [91]	35
Figure I.17	Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission pour des nanocomposites à base de polystyrène : (a) nanocomposite intercalé et (b) nanocomposite exfolié [95]	37
Figure I.18	Images MEB de polymère PMMA pur (a), et nanocomposite	38

PMMA/argile 2% (b) et 5% (c) montrant la bonne dispersion des nanoparticules d'argile (en blanc) dans le polymère [95]

Chapitre II		INSTRUMENTS ET APPROCHE	Page
Fig II.1		Structure chimique du polystyrène	45
Fig II.2		Brabender GmbH & Co. KG	48
Fig II.3		Plages de températures de mise en œuvre du polystyrène [1]	49
Fig II.4		Principe de microscope électronique à balayage MEB	51
Fig II.5		Le dispositif de XRF à l'université de Sétif	52
Chapitre III		RESULTATS ET DISCUSSIONS	Page
Fig III.1		Diffractogrammes DRX de vierge (MMT), fractionnée (FMMT-Na) et organomontmorillonite modifiée par l'alkyl ammonium (MMT-THDACL).	56
Fig III.2		Représentation de la taille de la molécule du DDA à partir du logiciel Chems sketch	57
Fig III.3		Représentation de la conformation des cations du THDACL dans la galerie interfoliaire en mode paraffinique	57
Fig III.4		Spectres IRTF de FMMT-Na et (MMT- THDACL).	58
Fig III.5		Images MEB d'organoargile MMT- THDACL.fractionnée (FMMT-Na)	61
Fig III.6		Les courbes TG, DTG, et DSC de la montmorillonite sodique fractionnée (FMMT-Na)	62
Fig III.7		Les courbes TG, DTG, et DSC de MMT- THDACL.	63
Fig III.8		Diffractogrammes DRX de PS et PS /MMT- THDACL (1 %, 3 % et 7 %).	66
Fig III.9		Micrographie MET de PS / MMT- THDACL 1% matériau.	67
Fig II.10		Micrographie MET de PS / MMT- THDACL 3% matériau	68
Fig III.11		TG de PS et PS / MMT-THDACL (1%, 3% et 7%).	70
Fig III.12		DTG de PS / MMT- THDACL (1%, 3%, and 7%).	70
Fig III.13		Spectres FTIR de MMT- THDACL et PS / T MMT- THDACL (1 %, 3 % et 7 %).	72

Liste Des Tableaux

Tableau I.1 : Étude des propriétés géométriques de divers renforts micro-niques et nanométriques [11].

Tableau I.2 : Composition chimique d'une bentonite provenant du Shandong (Chine).

Tableau II.1 : Caractéristiques de polymères utilisé.

Tableau II.2: Tensionactif d'ion alkylammonium.

Tableau II.3 : Compositions des systèmes.

Tableau III.1 : Résumé de la composition chimique du MMT, du MMT-Na et du MMT-THDACL obtenus par analyse XRF.

Tableau III.2 : Étapes de décomposition des organomonillonites.

Tableau III.3 : La stabilité thermique des charges de polystyrène et de nanocomposites PS/MMT- THDACL (1 %, 3 % et 7 %).

Liste Des Abréviations

ATD	Analyse thermodifférentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
DRX	Diffraction des Rayons X
DTG	Dérivée Thermogravimétrique
DSC	analyses de calorimétrie différentielle à balayage
C.E.C	Capacités Echange Cationique
d₀₀₁	Espace interfoliaire
FMMT-Na	Montmorillonite sodique fractionnée
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MMT	Montmorillonite brute de Maghnia
MMT-Na	Montmorillonite sodique
T_{10%}	Température de perte de masse de 10 %
T_{50%}	Température de perte de masse de 50 %
T_{max}	Température de perte de masse maximale
T	Tétraédriques
PS	Plystyrène
O	Octaédriques
THDACl	N,N,N-triméthyl-1-hexadécyl ammonium chloride
MMT –THDACl	Montmorillonite modifiée par le N,N,N-triméthyl-1-hexadécyl ammonium chloride
H₂O₂ :	peroxyde d'hydrogène
MET :	Microscopie électronique en transmission

RES(%) : La masse des résiduelle non volatile mesurée à haute température.

JNCs: Journal of Non-Crystalline Solids

AIPEA : Association Internationale pour l'Étude des Argiles

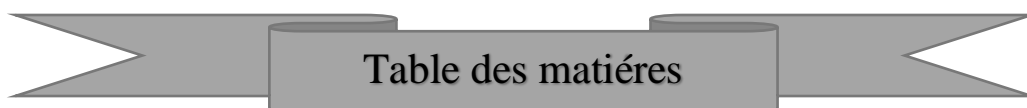


Table des matières

Remerciments.....	i
Liste Des Figures.....	I
Liste Des Tableaux.....	IV
Liste Des Abréviations.....	V

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION.....	5
I. NANOCOMPOSITES HYBRIDES.....	6
I.1. Impact de la taille : du micro au nano.....	7
I.2. LES ARGILES.....	10
I.2.2. Structure de la montmorillonite.....	12
a. Le feuillet élémentaire.....	12
b. La particule primaire.....	13
c. L'agrégat.....	13
I.2.3. Caractéristiques de la montmorillonite capable d'échanger des cations.....	14
a) Mécanisme d'échange cationique.....	14
b) La capacité de transfert de cations.....	15
c) Calcul théorique de la C.E.C d'une montmorillonite.....	15
d) La surface spécifique.....	16
e) Hydratation et gonflement.....	17
I.2.4. Importance de la montmorillonite.....	17
I.3. MODIFICATION ORGANOPHILE.....	18
I.4. AGENTS CONFORMES AUX COMPOSITES (POLYMERES)	20
I.4.1. Définition.....	20
I.5. LES IONS ALKYL AMMONIUMS.....	21
I.5.1. L'impact du type d'ion alkyl ammonium.....	22

I.5.2. Les ammoniums quaternaires.....	22
I.6. NANO-MORPHOLOGIES POSSIBLES DES NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE LAMELLAIRES.....	23
I.7. TECHNIQUES DE DISPERSION DES MONTMORILLONITES MODIFIEES DANS LES SYSTEMES POLYMERIQUES.....	25
I.7.1. Intercalation de polymère par la polymérisation in situ.....	25
I.7.2. Intercalation du polymère en solution (voie directe).....	26
I.7.3. Intercalation du polymère à l'état fondu ("melt blending").....	27
I.8. NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYSTYRENE-ARGILE.....	29
I.8.1. Propriétés des nanocomposites de polystyrène.....	30
a) Propriétés mécanique.....	30
b) Propriétés thermiques.....	31
c) Perméabilités à l'eau et à l'oxygène.....	32
I.9. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES.....	32
I.9.1. Diffraction de rayon X.....	32
I.9.2. Microscopie électronique à transmission.....	34
I.9.3. Microscope électronique à balayage.....	35
I.9.4. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX).....	38
I.9.5.IRTF.....	39
I.9.6.ATG.....	39
I.10. APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES Á MATRICE POLYMERE.....	40

CHAPITRE II

INSTRUMENTS E CHAPITRE II

INTRODUCTION.....	43
II.1. MATÈRIAUX.....	44
II.1.1. Matrice polystyrène.....	44

II.1.2. Charges argileuses.....	44
II.2. METHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES.....	45
II.2.1. Purification de l'argile.....	45
II.2.1.1. Protocole.....	45
II.2.2. sodification de la montmorillonite.....	45
II.2.3. montmorillonite organophile (MMT-THDACL)	46
II.2.4. nanocomposites PS/ MMT- THDACL.....	46
II.2.5. Méthode d'élaboration.....	47
II.3. METHODES DE CARACTÉRISATION.....	48
II.3.1. Caractérisation de la structure et de la morphologie.....	48
a) IRTF.....	48
b) DRX.....	48
c) MEB.....	49
d) MET.....	50
e) XRF.....	50
II.3.2. Analyses physico-chimiques.....	51
a) ATG.....	51
b) DSC.....	51

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION.....	53
III.1. MONTMORILLONITE ORGANOPHILE.....	54
III.1.1. DRX.....	54
III.1.2. IRTF.....	56
III.1.3. Résultats d' XRF.....	58
III.1.4. Résultats MEB.....	59

III.1.5. Traitement thermique ((ATG et la forme dérivée DTG), CDB)	60
a. ATG / DTG.....	60
b. DSC.....	62
III.3. NANOCOMPOSITES: POLYSTÈRENE / MONTMORILLONITE	
ORGANOPHILE (PS/ MMT- THDACI)	63
III.3.1.DRX.....	63
III.3.2. MET.....	64
III.3.3. Traitement thermique ((ATG et la forme dérivée DTG), DSC)	67
a) ATG / DTG.....	67
III.3.4. IRTF.....	70
CONCLUSION GENERALE.....	73
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	75

Introduction Générale

L'incorporation de la montmorillonite sodique (**MMT-Na**) en tant que nano-charge dans les nanocomposites d'argile polymère a suscité un intérêt important en raison de ses capacités potentielles à améliorer les caractéristiques mécaniques, la résistance thermique et les propriétés de barrière des matériaux résultants. Plusieurs études ont signalé des améliorations significatives de ces propriétés lors de l'incorporation de **MMT-Na** dans les matrices polymères.

Jiang et al. (2018) [1] ont étudié les propriétés mécaniques des nanocomposites de polypropylène (PP)/montmorillonite en intercalant des compatibilisateurs dans les couches d'argile. Une augmentation significative de la résistance à la traction et du module a été constatée par rapport au polypropylène pur. De même, Ray et Okamoto (2003) [2] ont fourni une revue complète mettant en évidence les propriétés mécaniques améliorées, y compris la rigidité et la résistance accrues, dans divers nanocomposites polymères/silicates stratifiés.

Des recherches ont également mis en évidence une augmentation de la résistance à la chaleur des nanocomposites **MMT-Na**. Liu et al. (2014) [3] ont examiné la stabilité thermique et la cinétique de dégradation des nanocomposites à base de polypropylène et de montmorillonite. ils ont observé que l'incorporation de **MMT-Na** conduisait à une amélioration de la stabilité thermique et à des températures de dégradation plus élevées par rapport au polypropylène non modifié. De plus, Zhang et ses collègues (2007) [4] ont examiné la stabilité thermique et l'inflammabilité des nanocomposites de polypropylène/montmorillonite, mettant en évidence une amélioration de la stabilité thermique et une réduction de l'inflammabilité suite à l'ajout de **MMT-Na**.

L'incorporation de **MMT-Na** peut considérablement améliorer les propriétés de barrière des nanocomposites polymères. Dans leur étude, Li et al. (2010) [5] ont analysé l'efficacité barrière des films nanocomposites de poly (acide lactique) contenant diverses nano-argiles, démontrant ainsi que l'incorporation de **MMT-Na** conduisait à une amélioration des caractéristiques de barrière aux gaz. Rhim et al. (2007) [6] ont examiné l'influence de la concentration d'argile sur les caractéristiques physiques et mécaniques des films nanocomposites composés de poly (acide lactique), et ils ont observé une amélioration des propriétés de protection contre l'oxygène et la vapeur d'eau suite à l'incorporation de **MMT-Na**.

Ces exemples démontrent l'impact positif de l'incorporation du **MMT-Na** dans les nanocomposites polymères, conduisant à des propriétés mécaniques améliorées, une résistance

thermique et des propriétés de barrière. En fournissant des références et des exemples précis, la crédibilité des allégations est renforcée et les lecteurs comprennent mieux l'importance de la recherche.

L'utilisation des nanocomposites polymère/argile a suscité un intérêt important pour la recherche en raison de leur potentiel d'amélioration des propriétés des matériaux. Il existe toutefois un manque de recherche dans la synthèse des nanocomposites polystyrène (PS) et argile à l'aide de nano-argiles modifiées avec divers organo-modificateurs. Au meilleur de nos connaissances, aucune étude n'a exploré la synthèse et la caractérisation des nanocomposites PS/argile en utilisant cette approche. Cette lacune de recherche présente une occasion d'étudier les effets des différents organo-modificateurs sur les propriétés des nanocomposites à base de PS.

La nouveauté de cette étude réside dans l'investigation des nanocomposites PS/clay à l'aide de nano-argiles modifiées avec divers organo-modificateurs. En étudiant systématiquement les effets de différents organo-modificateurs sur la dispersion, les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et d'autres caractéristiques pertinentes des nanocomposites, nous visons à combler le vide existant dans la recherche et à fournir une compréhension globale de l'impact des organo-modificateurs sur les propriétés des nanocomposites à base de **PS**. Les résultats de cette recherche contribueront à la conception et au développement de nanocomposites polymères avancés avec des propriétés adaptées pour diverses applications. Les nanocomposites synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (**DRX**), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), analyse thermogravimétrique (**ATG**) et microscopie électronique à transmission (**MET**).

Cette thèse est structurée en trois chapitres :

Le premier chapitre : commence par une revue de la littérature qui se concentre sur les argiles (en particulier la **MMT**), les agents de compatibilisants (comme les alkyles d'ammonium), les polymères utilisés dans la synthèse des nanocomposites, les morphologies des nanocomposites/argile et les méthodes de préparation.

Le deuxième chapitre : aborde les méthodes expérimentales employées dans la fabrication des matériaux (**MMT** sodique fractionnée, organoargiles et nanocomposites), ainsi que les techniques de caractérisation de ces matériaux fabriqués.

Le troisième chapitre : présente les résultats de la caractérisation des échantillons, accompagnés d'une interprétation détaillée de ces résultats.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les avancées dans les études sur les interactions entre les polymères et l'argile ont été significatives au cours des dernières décennies, en particulier grâce à la recherche novatrice menée par le groupe de recherche Toyota. Ces travaux ont permis d'obtenir des propriétés exceptionnelles en dispersant la montmorillonite dans un polymère de type polyamide 6.

Depuis lors, de nombreuses études ont exploré la création de nanocomposites polymères en utilisant divers types de polymères thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères comme matrices. Ce chapitre aborde les diverses étapes requises pour produire des nanocomposites polymère/argile, de la modification organophile de l'argile à la mise en œuvre de différentes méthodes. Toutefois, pour appréhender pleinement ces procédés, il est essentiel de comprendre la structure et les caractéristiques particulières des phyllo-silicates, en particulier de la montmorillonite qui constitue le substrat solide central de cette étude.

I. NANOCOMPOSITES HYBRIDES

Le terme nanocomposite est actuellement très couramment employé, presque galvaudé, mais ces matériaux ne sont pas nouveaux. Il est classé comme matériau composite s'il est constitué d'au minimum deux phases, alliant les caractéristiques de chaque élément pris séparément tout en minimisant leurs désavantages [7] [8]. Cette définition étendue englobe des matériaux comme le bois, les os et les combinaisons de polymères qui ne se mélangent pas. Les matériaux composites sont formés de plusieurs phases chimiques distinctes, séparées par une interface bien définie.

Un nanocomposite est un matériau composite dont l'une des phases possède au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. D'après Sanchez [9], la définition des matériaux hybrides ajoute une dimension enrichissante à la notion de nanocomposite : « Nous définissons les matériaux hybrides comme tout système organo-minéral ou biominéral dont l'un des éléments, organique ou inorganique, se situe dans une échelle de taille allant d'un dixième à une dizaine de nanomètres. » Cela peut inclure des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, et même des particules de composants. Par conséquent, ces matériaux sont considérés comme des nanocomposites, voire comme des combinaisons moléculaires. On peut classifier ces hybrides en fonction de divers paramètres.

Sanchez distingue donc deux types de matériaux : d'une part, les matériaux dopés, qu'ils soient organiques ou minéraux, caractérisés par la présence d'un composant principal dominant ; et d'autre part, les systèmes hybrides organiques-inorganiques, dans lesquels les différents éléments sont présents en proportions massiques comparables. On peut également les classer en fonction de la nature des interactions entre les différents composants. Deux grandes catégories sont proposées :

- ❖ Les systèmes de type I se distinguent par des interactions minimales entre les éléments, comme les liaisons « **Van der Waals** », les liaisons hydrogène ou encore les liaisons électrostatiques ;
- ❖ Les systèmes de classe II se distinguent par des liaisons chimiques entre les éléments organiques et inorganiques, qu'il s'agisse de liaisons covalentes ou iono-covalentes.

I.1. Impact de la taille : du micro au nano :

Intégrer des particules nanométriques dans une matrice polymère présente de multiples avantages concrets par rapport aux charges microscopiques classiques. Initialement, grâce à un coût au kilogramme avantageux des nano-renforts et à des ajustements minimes dans le processus de fabrication, le prix total de production d'un nanocomposite reste souvent comparable à celui de la matrice, malgré la possibilité d'obtenir des améliorations notables au niveau des propriétés. Ensuite, l'ajout de renforts confère aux nanocomposites un attrait indéniable pour diverses applications nécessitant à la fois transparence, esthétique soignée et résistance élevée à la chaleur, notamment dans les domaines de l'optoélectronique et de l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nano-charges permet non seulement de combiner légèreté et puissance, mais aussi d'offrir des performances exceptionnelles tout en conservant un poids très réduit. En effet, les nano-charges possèdent une surface spécifique élevée (voir Tableau I.1), ce qui permet aux nanocomposites d'offrir un meilleur rapport poids/performance que les composites traditionnels. Par exemple, Fornes [10] souligne qu'il faut deux fois moins d'argile que de fibres de verre pour atteindre un module élastique équivalent (voir Figure I.1). Lorsqu'un renfort est ajouté à une matrice polymère, de nombreux facteurs influencent les propriétés mécaniques du matériau final. Ces facteurs peuvent être d'ordre géométrique (comme la taille et la distribution des renforts) ou moléculaire (tels que la longueur des chaînes polymères ou leur structure). De plus, les interactions entre le renfort et la matrice jouent un rôle essentiel dans le comportement global du matériau.

Tableau I.1 : Étude des propriétés géométriques de divers renforts micrométrique et nanométriques [11].

Géométrie	Renfort	Dimensions caractéristiques	Facteur de forme (L/ ϕ , L/e)	Surface spécifique (m ² /g)
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7-12 nm
	Silice pyrogène	$\phi=5-40$ nm		50-400
Tubulaire	Nanotube de Carbone	$\phi=1-50$ nm L=10-100 μ m	>1000	100-400

Lamellaire	Talc	L=0.6-1 μ m	5-20	2-35
	Montmorillonite	L=1-20 μ m	600-1000	700-800

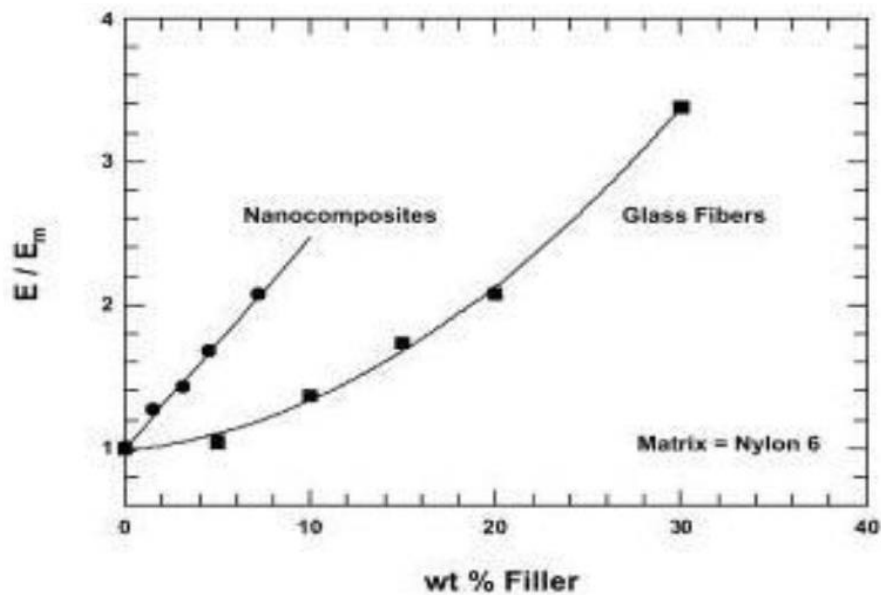


Figure I.1: Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [10].

En ce qui concerne les renforts de taille micrométrique, on peut observer une phase parfaitement intégrée et stable au sein de la matrice. Ainsi, seules la forme du renfort et sa compatibilité avec la matrice auront un impact sur les caractéristiques du micro-composite.

En réalité, il sera difficile d'ignorer les caractéristiques moléculaires de la matrice lorsqu'on traite la question des renforts à l'échelle nanométrique. En effet, la longueur des chaînes moléculaires ainsi que leur capacité à se mouvoir à cette échelle jouent un rôle crucial dans la compréhension des propriétés des nanocomposites [12]. De même, lorsque la concentration en renfort augmente, les particules se rapprochent, ce qui augmente le nombre d'interactions entre elles, en particulier si leur taille est petite.

Par ailleurs, lorsque les particules sont réduites en taille, leur surface spécifique augmente de manière significative (cf. Tableau I.1). Selon le taux de renfort intégré dans la matrice, un renfort nanométrique comme l'argile peut offrir une surface jusqu'à 20 fois plus grande que celle d'un renfort microscopique traditionnel tel que le talc.

En fait, ces vastes surfaces spécifiques favoriseront une interaction renforcée entre les nano-charges et les chaînes macromoléculaires.

Ces nano-charges présentent notamment les propriétés suivantes:

- ✚ En répondant promptement aux signaux de la matrice, elles participent activement à sa transformation, telles des artistes sculptant des formes dans un bloc de marbre, comme lors du durcissement de caoutchoucs mélangés à des particules de carbone noir [13] ;
- ✚ Détenant le pouvoir d'une action nucléase, favorisant ainsi l'épanouissement préférentiel de la phase cristalline au sein des matrices semi-cristallines [14] ;
- ✚ L'apparition de Des liaisons covalentes peuvent se former à l'interface. D'après les recherches de Sun et de son équipe [15], il a été observé que des nanotubes modifiés par des esters étaient capables de créer des liaisons amides avec des environnements riches en amines, telles que les protéines, pour donner un exemple concret.

De plus, les nano-renforts possèdent de vastes surfaces inter faciales, ce qui favorise la formation d'une troisième zone dans le matériau composite, appelée interphase, résultant de l'interaction entre le renfort et la matrice [16]. Nous examinerons ensuite en détail l'influence de cette troisième phase sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites, c'est-à-dire celles qui sont perceptibles à l'œil nu.

Néanmoins, diverses recherches mettent en lumière des évolutions notables dans les propriétés des nanocomposites même à des concentrations de charges très faibles (< 5%) [17] [19] [20].

Des recherches ont exploré les paramètres microscopiques à l'origine de ces améliorations. Des recherches ont examiné les facteurs microstructuraux liés à ces améliorations. Certains nano-renforts ayant une grande surface spécifique peuvent rendre l'interphase moins significative par rapport à la matrice. Par exemple, selon une étude menée par Wong et ses collègues, une matrice élastomère renforcée à 12,5 % de noir de carbone (avec une taille de particule de 30 nm) permet d'estimer que l'interphase représente environ 30 % du poids de la matrice.

Ainsi, en cas de formation d'une interphase continue ou non, il est nécessaire de contrôler rapidement les propriétés macroscopiques du nanocomposite en utilisant les synergies entre les

nano-charges et la matrice, découvertes et employées dans l'explication du comportement de certains nanocomposites [18] [21] [22] :

- ✚ Une synergie faible ou une interphase tendue. Plusieurs études ont expliqué ce phénomène où des composants minoritaires de la matrice sont absorbés électriquement par le renfort inorganique, entraînant une diminution de la densité moyenne du polymère près du renfort, ou la formation de liaisons faibles avec le renfort en raison d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase. Ces phénomènes favorisent la plastification de l'interphase ;
- ✚ Une interphase rigide ou une forte synergie se base sur l'attachement de chaînes macromoléculaires à la surface du renfort, ce qui renforce le confinement local. Ce confinement limite la mobilité des chaînes près des charges, modifiant ainsi les propriétés de la matrice au niveau de l'interphase [17] [19]. Plusieurs études ont démontré qu'une réduction de la mobilité locale des chaînes macromoléculaires près des charges conduit à une amélioration de la résistance thermique des nanocomposites [23, 24, 25].

En somme, les diverses caractéristiques et formes des renforts permettent de concevoir des matériaux novateurs.

Les matériaux multifonctionnels permettent de combiner un grand nombre de propriétés. Par exemple, l'ajout de particules rigides à une matrice souple peut augmenter la résistance thermique de celle-ci, ce qui peut, par exemple, réduire son retrait. À l'inverse, l'intégration de particules souples dans une matrice rigide rend le système plus flexible tout en conservant une rigidité suffisante (comme dans le cas de l'amélioration des propriétés de résistance aux chocs. De façon similaire, certains renforts ont un facteur de forme élevé, ce qui améliore leurs propriétés de barrière aux gaz (comme l'O₂ et le CO₂) et les rend une alternative aux emballages multicouches. Ainsi, dans l'industrie alimentaire, l'extrusion multicouche de matériaux barrières est remplacée par l'extrusion monocouche, une méthode plus économique en termes de matières premières et plus écologique, car les matériaux produits sont plus facilement recyclables.

I.2. LES ARGILES

La confusion entre "argile" et "minéral argileux" est courante dans la littérature. De plus, pour des raisons de simplicité, certains utilisent le terme "argile" pour désigner les minéraux argileux. Parfois, le mot "**argile**" (ou "**minéral argileux**") est employé sous des termes qui ne

permettent pas au lecteur de comprendre qu'il fait partie de cette vaste catégorie, tels que boues, bétons, poreux, lamellaires, etc.

Le mot argile est dérivé du grec « **ARGILOS** », dont la racine « **ARGO** » signifie blanc, et du latin « **ARGILLA** », qui désigne la couleur blanche des matériaux utilisés dans la céramique. Différentes définitions sont proposées dans les ouvrages de référence. D'après Eslinger & Peaver (1988), les argiles sont des minéraux qui dominent la fraction fine des roches et des sols, c'est-à-dire les particules dont la taille est inférieure à 2 microns [26].

Selon Weaver (1989), tous les minéraux argileux sont regroupés sans se préoccuper de leur taille, et il suggère d'utiliser le terme de « physil » pour éviter toute confusion [27].

Il existe plusieurs définitions des argiles, qui varient selon le producteur, l'utilisateur ou le domaine d'étude de l'ingénieur et du chercheur. En général, les argiles sont définies en fonction de l'intérêt porté à l'une de leurs catégories spécifiques, comme le talc, les kaolins ou les bentonites.

D'après la JNCs. Selon les comités de nomenclature communs de l'association internationale pour l'étude des argiles (**AIPEA**) et de la société des minéraux de l'argile (**CMS**), l'argile est un matériau naturel constitué principalement de particules minérales très fines. Elle est généralement plastique lorsqu'elle est en contact avec de l'eau et devient dure après avoir été déshydratée. En général, l'argile se forme principalement par l'altération des roches et évolue continuellement au cours des temps géologiques. Elle passe ainsi d'un type de minéral argileux à un autre, modifiant ses propriétés en fonction de son origine. On trouve également de l'argile en grande quantité à la surface de la Terre, ainsi que dans certaines météorites.

Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence l'intérêt de ce phyllosilicate en décrivant ses caractéristiques et propriétés spécifiques. Nous expliquerons ensuite le rôle que jouent les montmorillonites dans les nanocomposites à travers l'étude de leurs propriétés.

La montmorillonite (Figure I.2) est un phyllosilicate de type T : O : T (**tétraèdre – octaèdre – tétraèdre**), appartenant à la famille des smectites. Elle présente des substitutions isomorphes ordonnées, principalement dans la couche octaédrique. Les cations associés à la montmorillonite sont généralement le calcium ou le sodium, ce qui explique les termes « **calcique** » ou « **sodique** » pour désigner son origine minérale. Sa structure atomique représente un niveau de base, mais l'analyse de ce minéral met en évidence une organisation hiérarchisée à plusieurs échelles.

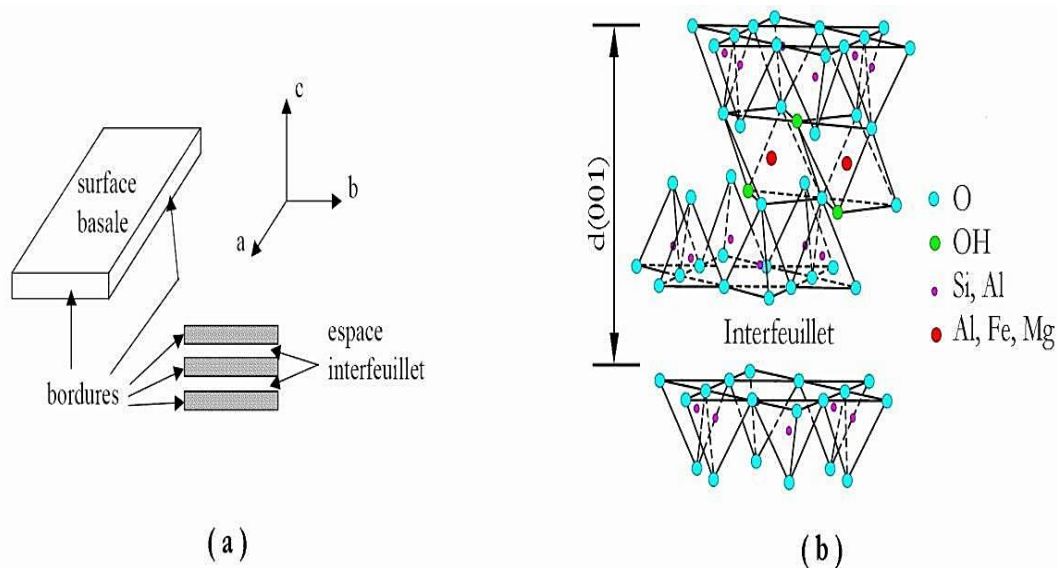


Figure I.2 : (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter-feuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite [28].

I.2.2. Structure de la montmorillonite :

De manière générale, la montmorillonite se présente selon plusieurs niveaux d'échelle : sous forme de feuillets (ou plaquettes), de particules primaires ou d'agrégats, comme l'illustre-la (Figure I.3) [29].

a) *Le feuillet élémentaire*

La maille se reproduit dans les directions x et y et se transforme en un feuillet, dont la configuration évoque celle d'une plaquette ou d'un disque, avec une épaisseur latérale variant de 500 à 700 nm et une épaisseur avoisinant le nanomètre. La surface spécifique résultant de ces dimensions anisotropes est particulièrement élevée, oscillant entre 600 et 800 m²/gramme.

Ce matériau présente un intérêt en tant que renfort dans les nanocomposites en raison de la synergie de deux caractéristiques, à savoir son anisotropie et sa surface d'interaction significative. La montmorillonite, qui occupe une fonction cruciale dans le secteur du renforcement des polymères, affiche une densité de 2,6 g/cm³. Le module de rigidité du matériau est un paramètre important à considérer lorsqu'on analyse le domaine du renforcement et des matériaux composites. Les données disponibles dans la littérature font état d'un module de Young s'élevant à 178 GPa [10].

b) La particule primaire

À un niveau supérieur d'organisation, on trouve la particule primaire [30], composée de cinq à dix feuillets. Ces feuillets sont liés entre eux par des forces électrostatiques attractives, qui résultent des interactions entre les ions compensateurs et les feuillets.

La particule primaire, qui représente l'unité de base la plus petite, mesure généralement entre 8 et 10 nanomètres. Cette taille reste inchangée, quelle que soit la distance entre les feuillets du matériau. Lorsque la montmorillonite entre en contact avec l'eau et se gonfle, l'écartement entre les feuillets d'argile augmente, mais la taille de la particule de base demeure constante. En conséquence, la particule primaire de montmorillonite, qui est composée de ces feuillets, présente alors un nombre inférieur de ceux-ci.

La montmorillonite, une espèce de minéral argileux, se caractérise par la présence de substitutions isomorphes au sein de ses sites octaédriques. Ces substitutions isomorphes, qui consistent en des remplacements d'atomes ou d'ions sans altérer la structure cristalline, contribuent à la diversité des propriétés et des usages de ce matériau.

Les cavités hexagonales situées sur deux feuillets voisins ne peuvent pas s'aligner parfaitement en raison de la répartition spécifique des charges. Cette contrainte entraîne une organisation particulière des feuillets dans la particule primaire, qui prend alors une structure dite turbo-stratique ou en zigzag. Par conséquent, même si les feuillets sont désordonnés dans le plan (x, y), ils restent tous orientés perpendiculairement dans la même direction z [31].

c) L'agrégat

Une structure de niveau supérieur résulte de l'assemblage des particules primaires, dont la taille varie entre 1 μm et 30 μm . Ces particules ne présentent pas d'orientation particulière dans l'ensemble. Cette organisation aboutit à la formation d'un agrégat, ce qui implique que, après séchage, la montmorillonite se présente sous forme de poudre fine.

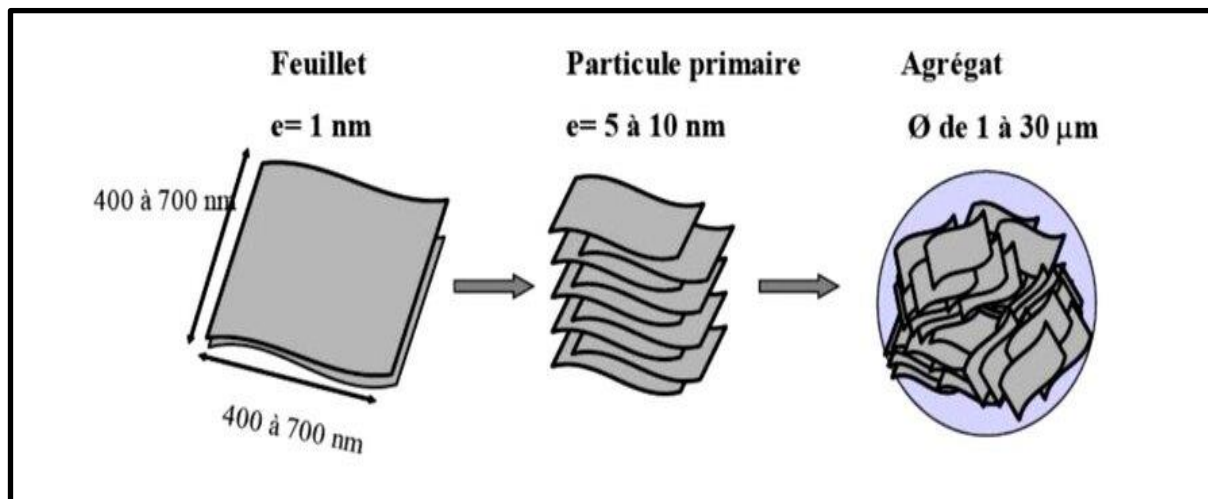


Figure I.3 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [29].

I.2.3. Caractéristiques de la montmorillonite capable d'échanger des cations :

a) Mécanisme d'échange cationique

L'échange d'ions tensioactif constitue la méthode la plus couramment employée pour effectuer des mesures dans le domaine des nanocomposites. Cette technique se distingue par sa grande simplicité. La première étape consiste à sélectionner une espèce inorganique appropriée. Celle-ci doit être composée de couches empilées et chargées, renfermant dans leurs espaces intercalaires des ions compensateurs de charge très mobiles, facilement accessibles depuis l'extérieur.

Le dispositif comprend un agent de compatibilité, un ion portant la même charge (positive ou négative) que ceux qui sont en cours d'inter-foliation. Cet agent est rendu mobile par différentes méthodes, ce qui favorise l'échange d'ions. L'agent de compatibilité migre entre les feuillets, entraînant ainsi la disparition des ions interfoliés.

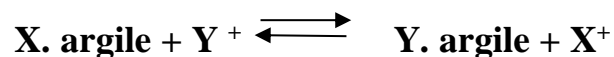
Parmi les agents de compatibilité, les sels d'ammonium alkyles sont en fait les agents de compatibilité les plus couramment utilisés, tandis que d'autres tensioactifs cationiques comme les sels de phosphonium, de pyridinium et d'imidazolium le sont moins fréquemment. On lie ces tensioactifs cationiques à des cations échangeables dérivant des silicates, qu'il s'agisse d'argiles naturelles comme la montmorillonite, la bentonite, la Lapointe et l'héctorite, ou d'argiles synthétiques comparables comme la fluorohectorite et la fluoromica synthétique.

Comme option alternative, on peut recourir à des tensioactifs anioniques (sulfates d'alkyle ou carboxylates d'alkyle) en combinaison avec des hydroxydes doubles stratifiés ou d'autres anions échangeables issus de silicates lamellaires.

Une autre solution possible consiste à utiliser des tensioactifs anioniques, tels que les sulfates d'alkyle ou les carboxylates d'alkyle, en association avec des hydroxydes doubles stratifiés ou d'autres anions échangeables provenant de silicates lamellaires.

La montmorillonite, un type de smectites, possède la capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état qui permet leur échange. Cela signifie qu'il est possible de remplacer ces cations intercalés par d'autres en les traitant dans une solution aqueuse. Les cations fréquemment échangés sont : Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et NH_4^+ .

En effet, lorsqu'on ajoute de l'argile dans une solution comportant un électrolyte spécifique, des échanges ont lieu entre les ions X^+ présents dans l'argile et ceux de l'électrolyte, Y^+ :



Comme mentionné auparavant, cette réaction est équilibrée, et le sens de la réaction, de gauche à droite, est influencé par la nature des cations X^+ et Y^+ , ainsi que par leurs concentrations respectives, et parfois par des réactions secondaires. Bien que l'équation ci-dessus ne respecte pas parfaitement la loi de la masse sur le plan quantitatif, il est possible de déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite en augmentant la concentration du cation ajouté Y^+ [32].

b) La capacité de transfert de cations

La capacité d'échange cationique (C.E.C) désigne le nombre de cations monovalents pouvant remplacer les cations interfoliaires afin de compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Cette capacité est généralement exprimée en milliéquivalents par 100 grammes (meq/100g). Un milliéquivalent (meq) correspond à 96,5 coulombs.

c) Calcul théorique de la C.E.C d'une montmorillonite

On définit la capacité d'échange comme le volume de cations que peuvent adsorber toutes les charges négatives présentes dans 100 g d'argile à un pH de 7. Elle est indiquée en

milliéquivalents (meq) pour une centaine de grammes d'argile. En millimètres, cela correspond à (charge/masse) multiplié par 1000 ; il représente une centimole de charge par kilogramme de matière sèche (cmol.kg⁻¹).

La capacité d'échange se détermine en se basant sur la formule ci-après :

$$\text{C.E.C} = (\text{charge/masse}) \times 1000 \times 100$$

On considère une montmorillonite dont la demi-maille est représentée par la formule suivante :



La masse de la demi-maille est de 367 g, et la charge est de 0,33. Par conséquent, la capacité d'échange cationique (C.E.C) se calcule ainsi :

$$\text{C.E.C} = (0,33/367) \times 105 = 89,9 \text{ meq/100g}$$

Cette valeur de 89,9 meq/100g représente la capacité d'échange des sites interfoliaires. On peut également considérer la Contribution Électronique de Contact (C.E.C) associée aux surfaces externes des cristaux (ou quasi-cristaux). La gamme de valeurs s'étend de 100 à 120 meq/100g [33].

d) La surface spécifique

En cas d'accès à l'espace interfoliaires, les argiles ont la capacité de développer de vastes surfaces spécifiques, d'environ 800 m²/g. Les argiles naturelles possèdent généralement une surface spécifique de quelques dizaines de mètres carrés par gramme. En revanche, lorsqu'elles sont échangées avec des cations de grande taille et de forte masse, cette surface peut s'élever à plusieurs centaines de m²/g [34].

Les montmorillonites, quant à elles, présentent une surface spécifique particulièrement élevée, située entre 600 et 800 m²/g, ainsi qu'une forte anisotropie. Ces propriétés en font des matériaux particulièrement adaptés à la conception de nanocomposites. Pour optimiser leurs performances, il est crucial d'assurer une dispersion uniforme de la charge jusqu'à l'échelle des feuilletts, afin de tirer pleinement parti de leur facteur de forme. Cela requiert une modification chimique de la montmorillonite afin de convertir ses propriétés hydrophiles en propriétés organophile [35].

e) Hydratation et gonflement

La montmorillonite contient principalement des ions minéraux interfoliaires tels que Na^+ et Ca^+ . La montmorillonite possède une nature intrinsèquement hydrophile, ce qui facilite son absorption de molécules d'eau. Cette propriété entraîne une augmentation de la distance entre ses feuillets, favorisant ainsi le passage de l'équidistance basale. Il s'agit du phénomène de gonflement (voir Figure I.4) [36].

En présence d'eau, les cations subissent une hydratation. Cette condition perturbe les forces électriques en provoquant une séparation entre les feuillets, ce qui conduit à une augmentation de volume. L'incidence de l'hydratation de l'argile sur l'expansion de sa structure peut être appréhendée qualitativement en examinant les interactions électriques entre le cation interfoliaire et la surface. Lorsque les molécules d'eau perturbent les interactions électrostatiques, ces forces s'affaiblissent. [37] [38].

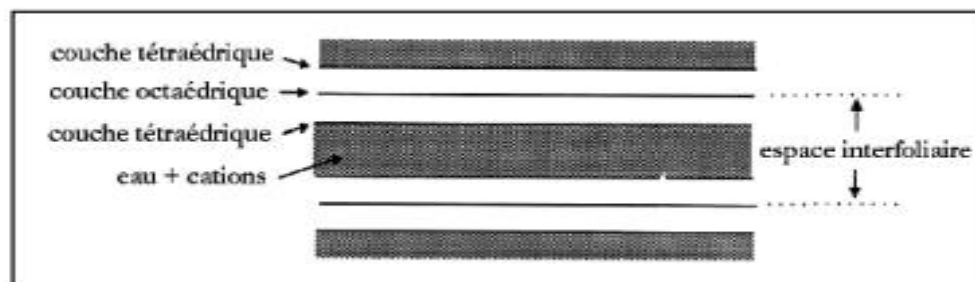


Figure I.4 : Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite [37].

I.2.4. Importance de la montmorillonite :

Le but de l'intégration de la montmorillonite dans une matrice polymère est de renforcer leur robustesse mécanique face aux chocs, leur conductivité électrique ou leur résistance à des gaz comme l'oxygène ou la vapeur d'eau [39]. On les exploite également dans divers domaines tels que la géologie, l'agriculture, le bâtiment, la cosmétique et bien plus encore.

Les montmorillonites, employées dans le secteur chimique, ont des propriétés d'adsorption très développées qui les rendent utiles pour la filtration du vin et de la bière ainsi que pour l'éclaircissement des eaux polluées.

Les argiles, exploitées pour leur teneur en silice et alumine, sont des minéraux indispensables dans le secteur des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants

[36]. On emploie la pâte ou la poudre pour créer des barrières imperméables dédiées aux déchets industriels et domestiques, ainsi qu'aux déchets radioactifs (barrières ouvragées) [40].

I.3. MODIFICATION ORGANOPHILE

À l'état naturel, les silicates sont hydrophiles et peuvent seulement s'associer avec des polymères hydrophiles tels que le poly (oxyde d'éthylène) et le poly(vinylalcool). Pour assurer leur compatibilité avec d'autres polymères organophiles et faciliter leur intercalation dans les galeries de l'argile [42], il est crucial d'effectuer une réaction d'échange avec des tensioactifs organiques cationiques, en exploitant la capacité d'échange cationique (C.E.C) des argiles. Cela permettra de remplacer les ions compensateurs alcalins (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des tensioactifs plus adaptés.

À la suite de cet échange de cations, l'espace entre les couches s'élargit, facilitant l'infiltration des macromolécules. Par ailleurs, les cations organiques induisent la formation d'une « phase organique » au sein des intercalations (Figure I.5).

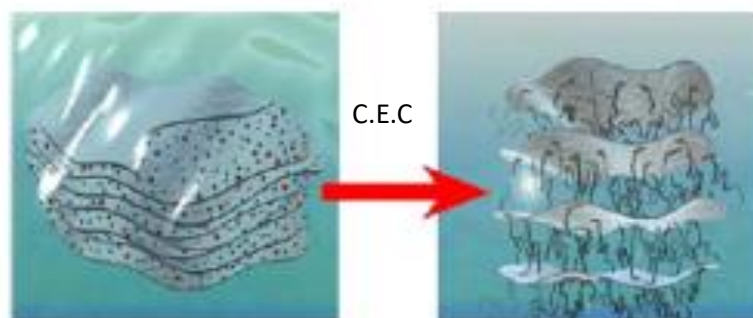


Figure I.5 : Réaction d'échanges d'ions par méthode de Fischer [17].

Dans un milieu acide, un proton est transféré du groupe acide vers le groupe amine, ce qui permet de substituer les cations interfoliaires. La polymérisation de la ϵ -caprolactame commence par l'ouverture de son cycle, initiée par le groupe acide. Cela conduit à la formation de nanocomposites exfoliés [41] [42].

Les ions alkylammonium sont les principaux modificateurs des argiles, mais d'autres sels d'onium, comme les sulfoniums et les phosphoniums, peuvent également être utilisés [43] [44]. En introduisant des ions alkylammonium, la montmorillonite acquiert une organophilie suffisante pour se disséminer dans un solvant organique polaire. Le taux habituel de tensioactifs incorporés dans l'argile en comparaison à la C.E.C se situe autour de 35 à 45 % [45].

Sur le plan structurel, l'allongement de la chaîne du tensioactif ainsi que la densité de charge de l'argile favorisent une plus grande séparation entre les couches d'argile, car ces éléments contribuent à augmenter l'espace occupé par le tensioactif [46]. En fonction de la longueur de la chaîne alkyle, différentes configurations peuvent être observées.

La morphologie exfoliée est favorisée par la longueur de la chaîne en fonction de la structure intercalée [47]. Wang et son équipe ont fabriqué une argile organophile en se servant de l'ammonium d'alkyles de longueur variable, ainsi que d'une argile organophile dénommée Cloisite 20 A, qui contient deux longues chaînes alkyles. Nous avons observé que la différence entre les couches s'accroît à mesure que la longueur de l'alkylammonium augmente. Concernant le C12M, C16M et C18M (qui possèdent 12, 16 et 18 atomes de carbone dans la structure alkyle), les espacements entre les couches étaient de 1,36, 1,79, 1,85 et 2,47 nm respectivement [48].

L'arrangement des chaînes d'ions oniums dans l'organoargile a aussi un impact sur la distance entre les couches. Les queues organiques se déplacent loin de la tête cationique de la molécule ammonium d'alkyle, qui est majoritairement localisée à la surface de la couche [46] [49].

Initialement, nous avons déterminé la direction des chaînes de tensioactifs en utilisant des mesures par diffraction des rayons X et infrarouges. Pendant longtemps, on a supposé que les chaînes organiques étaient orientées parallèlement à la couche de silicate, formant ainsi une mono- ou bicouche. Toutefois, selon la densité de leur arrangement et la longueur des chaînes, celles-ci pouvaient également se détacher de la surface, donnant lieu à une organisation moléculaire oblique, simple ou double, de type paraffinique (voir la Figure I.6) [48].

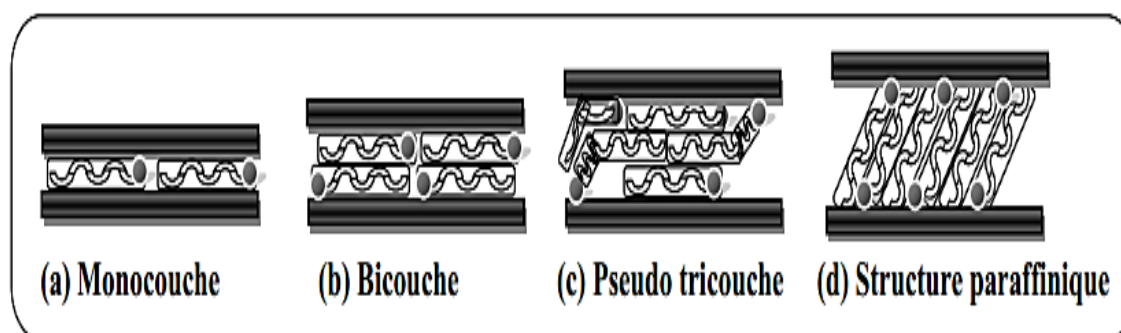


Figure I.6 : Orientation des ions alkylammonium entre deux feuilletts [48].

Vaia et son équipe ont proposé une description plus fidèle en se basant sur des mesures IRTF. Une réduction de la longueur de la chaîne alkyle ou sa densité dans l'interface provoque l'émergence d'un état désordonné presque liquide, résultant de l'accroissement du taux de configuration gauche-trans.

Lorsqu'un certain seuil de surface accessible par molécule est atteint, les chaînes ne restent pas complètement désorganisées ; elles conservent une orientation comparable à celle présente dans l'état de cristal liquide. Le passage d'une monocouche désordonnée à une structure plus ordonnée se fait de manière progressive, jusqu'à aboutir directement à une pseudo-bicouche plus désorganisée à mesure que la longueur de la chaîne alkyle augmente. Selon les travaux de Wang et de son équipe, des analyses par RMN ont révélé la présence de conformations ordonnées dans la direction trans, ainsi que des conformations désordonnées orientées vers la gauche.

Les études WAXS réalisées par Fornes et ses collaborateurs sur différentes organo-argiles ainsi que sur une montmorillonite sodée ont corroboré les travaux de Vaia concernant la conformation et la structure des couches intercalaires, ce qui donne lieu à un environnement qui oscille entre l'état solide et l'état liquide [49].

I.4. AGENTS CONFORMES AUX COMPOSITES (POLYMERES)

I.4.1. Définition :

Un agent compatible joue un rôle comparable à celui d'un tensioactif. Il s'agit d'une molécule ou d'un ion possédant à la fois une affinité pour les milieux hydrophiles, tels que l'eau ou l'argile (milieux polaires), et une affinité pour les milieux organophiles, comme l'huile ou les polymères organiques. En d'autres termes, il permet de disperser l'argile dans les polymères dans le cadre de notre application.

Dans la fabrication de nanocomposites [hybrides polyamide 6- argile], les acides aminés ont été les premiers composants compatibles utilisés [17]. Depuis, plusieurs autres agents compatibles ont été utilisés dans le processus de fabrication des nanocomposites. Les ions alkylammonium se caractérisent par leur aptitude à échanger avec les ions présents entre les couches.

I.5. LES IONS ALKYL AMMONIUMS

Cette recherche porte sur la modification des argiles, en particulier les montmorillonites (MMT), à l'aide de sels d'ammonium alkyles. En raison de leur nature hydrophobe — à l'exception de certains polymères hydrophiles tels que le poly (oxyde d'éthylène) et le poly (alcool de vinyle) — il est nécessaire d'utiliser un tensioactif pour traiter l'argile. Ce traitement permet d'élargir l'espace interfoliaire et de le rendre suffisamment hydrophobe pour favoriser l'interaction avec le polymère.

Le mode de modification des argiles le plus couramment étudié repose sur un mécanisme d'échange cationique entre les surfactants et les cations situés entre les feuillets de l'argile (Figure I.7). Pour effectuer cette modification organique, les ammoniums alkyles sont souvent utilisés [50] [51]. Cette méthode consiste à substituer les cations interfoliaires de l'argile par des cations organiques possédant des chaînes alkyles. Ces cations organiques se composent d'une tête polaire hydrophile, soluble dans l'eau et les milieux polaires, ainsi que d'une partie hydrophobe formée de chaînes hydrocarbonées, insoluble dans l'eau.

La présence d'un environnement aqueux favorise le gonflement des argiles, facilitant ainsi le processus d'échange cationique. On utilise fréquemment les ions ammoniums alkyles, composés d'alkylamines primaires, qui sont placés dans un environnement acide pour préserver la fonction amine. Ils sont exprimés comme suit : $\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_n\text{-NH}_3^+$, avec n variant entre 1 et 18. Il est évident que la longueur de la chaîne des ammonium alkyles influence considérablement la structure des nanocomposites.

D'après les travaux de Lan et son équipe [52], il a été prouvé que les ions ammoniums alkyles ayant une chaîne plus longue que huit atomes de carbone stimulent l'élaboration de nanocomposites délamérés, tandis que les ions ammoniums alkyles ayant des chaînes plus courtes provoquent la création de nanocomposites intercalés. Nous avons aussi réussi à employer des ions ammoniums alkyles dérivés d'amines secondaires [53].

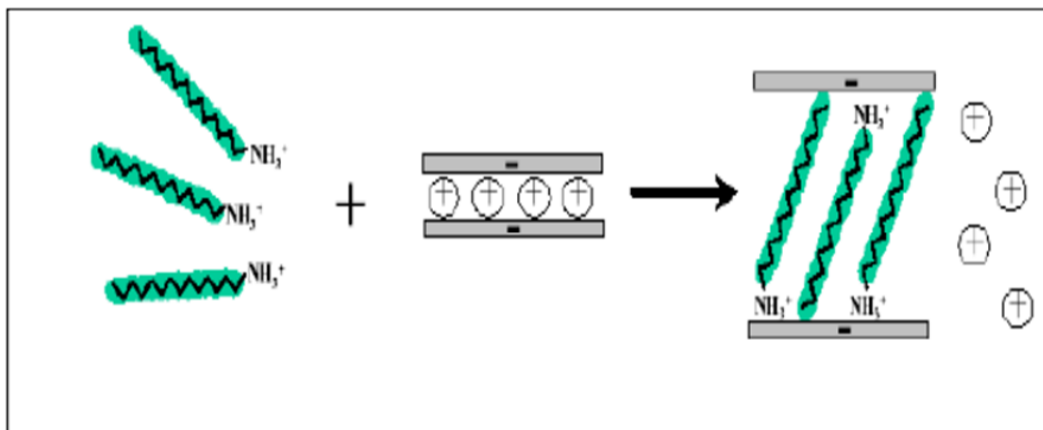


Figure I.7: Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cations interfoliaire d'argile [54].

I.5.1. L'impact du type d'ion alkyl ammonium

Le type d'ion alkyl ammonium exerce une influence sur le processus d'échange cationique. Cette influence est notamment liée à des facteurs tels que la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la configuration de la tête polaire, ainsi que la nature des composés organiques transportés par l'ion. Une amélioration de l'échange cationique est associée à l'augmentation de l'espacement entre les feuillets, favorisant ainsi une meilleure dispersion au sein d'un polymère et des propriétés du matériau final. Cette relation est directement liée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkyl ammonium [55] [56].

I.5.2. Les ammoniums quaternaires

Les sels d'ammonium quaternaires dépendent de l'ammoniac et présentent une structure $R_4 N^+$, où R est un groupement alkyle ou aryle (Figure I.8). Il y a des chaînes courtes et longues.

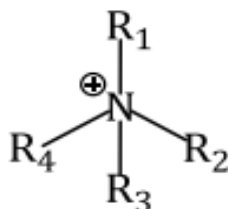


Figure I.8 : Structure d'un ammonium quaternaire.

Les ammoniums quaternaires présentent une activité antimicrobienne importante. Les bactéries qui présentent une résistance aux autres agents antibactériens cationiques se montrent

également efficaces à leur égard. L'efficacité antibactérienne d'un ammonium quaternaire à courtes chaînes alkyles repose sur l'interaction privilégiée entre la charge positive du groupement ammonium et la membrane cellulaire des bactéries qui sont chargées négativement.

Ceci conduit à une perturbation du fonctionnement de la membrane cellulaire, un déséquilibre des ions essentiels (H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Fe^{3+}), une altération de l'activité des protéines et une détérioration de l'ADN bactérien. L'incorporation de composés d'ammoniums quaternaires à longues chaînes alkyles dans la membrane peut induire une activité accrue, susceptible de perturber la structure physique de celle-ci.

D'après la littérature scientifique, il a été prouvé que les propriétés biocides de ces structures peuvent être utilisées en les immobilisant sur des surfaces sans perte d'efficacité. Au cours de leur recherche, Poveronov et ses collaborateurs ont réalisé des liaisons covalentes directes entre l'ammonium quaternaire et l'alcool polyvinylique (PVA) ainsi que le verre.

I.6. NANO-MORPHOLOGIES POSSIBLES DES NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE LAMELLAIRES

La fabrication de nanocomposites à base d'argile présente plusieurs défis majeurs, notamment l'exfoliation des charges (c'est-à-dire la séparation des feuillets), leur dispersion homogène dans la matrice, ainsi que le contrôle de l'interaction entre les charges et le polymère. Même lorsque la surface de l'argile a été modifiée pour être compatible avec les composés organiques, il reste difficile d'obtenir une bonne dispersion des feuillets de phyllo-silicates dans la matrice polymère.

La dispersion de la montmorillonite dans la matrice polymérique dépend de plusieurs facteurs, notamment le type de cation organique intercalé, la nature du polymère utilisé, ainsi que la méthode et les conditions de préparation. Par conséquent, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, différentes structures de nanocomposites peuvent se former, pouvant même coexister, comme le montre là (Figure I.9) [57].

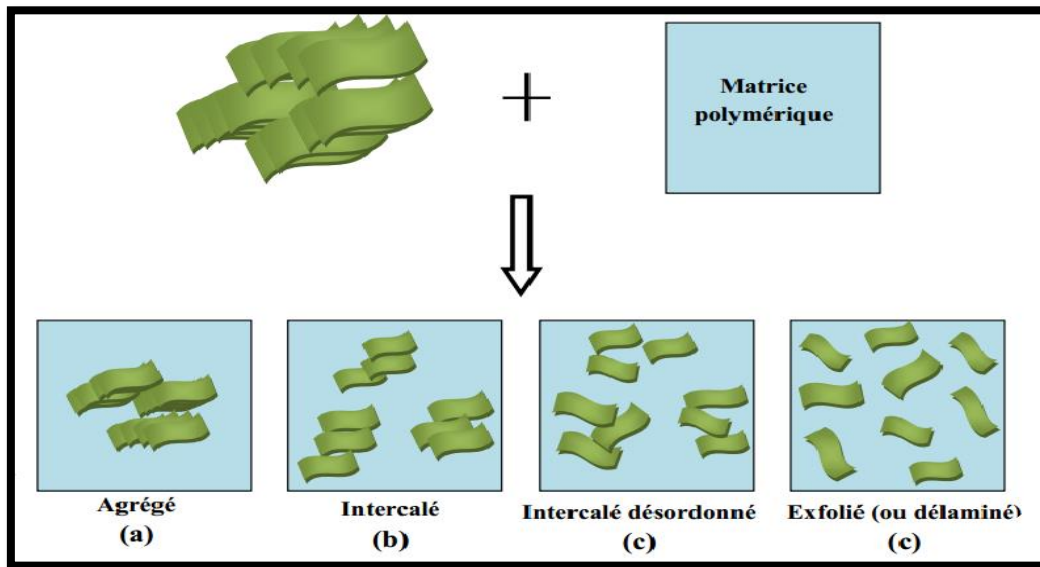


Figure I.9 : Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argile lamellaires [57].

- a) Le polymère n'accède pas aux galeries interfoliaires, qui sont habituellement distantes d'une dizaine d'Angstroms. Ainsi, les caractéristiques du nanocomposite demeurent similaires à celles des composites classiques ou conventionnels, où les feuillets restent sous forme d'agrégats agglomérés d'environ un micron et dispersés dans le polymère (connus également sous le nom de tactoïdes) [57].
- b) Le nanocomposite intercalé consiste à insérer une partie du polymère entre les feuillets, ce qui augmente légèrement la distance entre les feuillets tout en maintenant une régularité dans l'empilement des feuillets qui restent face à face à des distances de 20 à 30 Angströms [58].
- c) D'autres écrivains mentionnent aussi la présence d'une structure intercalée désordonnée, où les feuillets sont intercalés sur de longues distances et ont perdu leur ordre. On retrouve fréquemment cet état intermédiaire [59].
- d) Si les nano-feuillets sont répartis de manière individuelle et leur dispersion est homogène, on parle d'état exfolié. Les interactions entre les polymères et l'argile sont maximisées grâce à cette exfoliation, ce qui augmente considérablement la surface de contact (interface) et crée la morphologie la plus recherchée. Dans certaines situations, cette dispersion entraîne une amélioration des propriétés thermiques et surtout des barrières des polymères, tout en améliorant également leurs propriétés mécaniques sans grandement impacter leur densité ou leur transparence potentielle [60] [61].

I.7. TECHNIQUES DE DISPERSION DES MONTMORILLONITES MODIFIEES DANS LES SYSTEMES POLYMERIQUES

Diverses méthodes sont utilisées pour développer des nanocomposites polymère/argile. Néanmoins, les approches les plus couramment étudiées sont les suivantes : la méthode in situ, la méthode par solvant et la méthode par fusion, telles qu'illustrées dans la (Figure I.10). Chacune d'entre elles sera décrite par la suite.

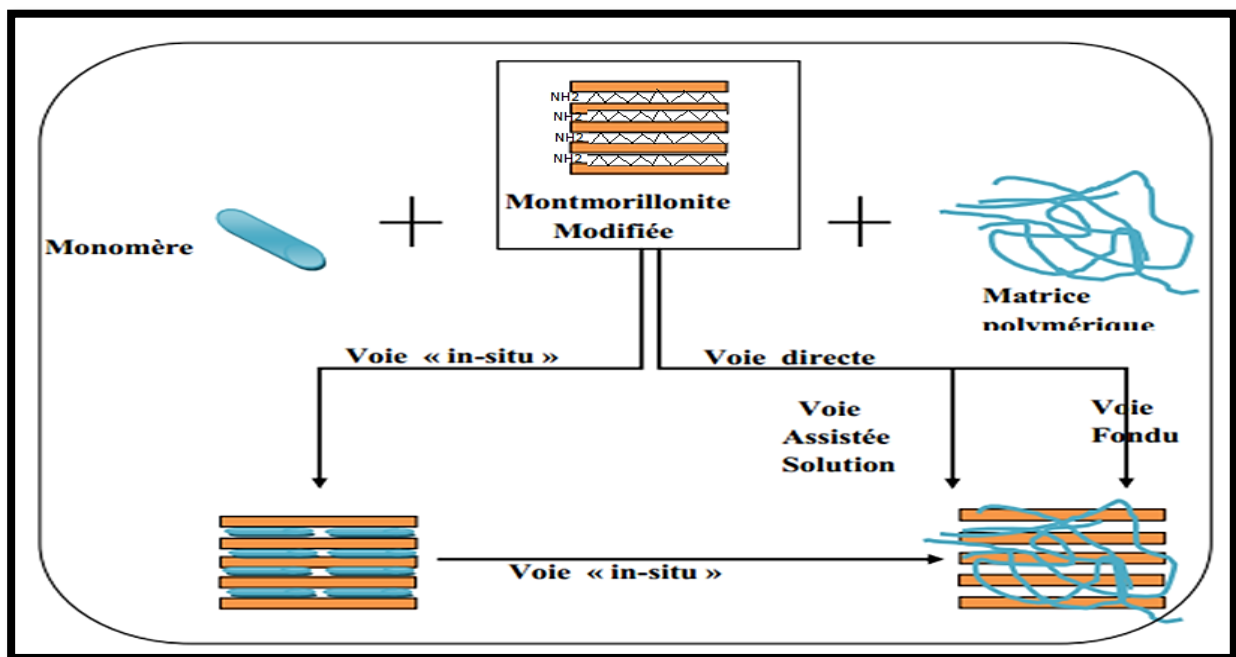


Figure I.10 : Différentes voies d'élaboration de nanocomposites à base d'argiles lamellaires modifiée [62].

I.7.1. Intercalation de polymère par la polymérisation in situ :

La méthode in situ consiste à introduire l'amorceur de polymérisation ainsi que le monomère entre les couches des silicates, dans le but de les disperser. Selon Okada et al. [63], l'une des premières études à avoir évalué l'efficacité de cette méthode portait sur un nanocomposite de polyamide 6, obtenu en dispersant une argile modifiée avec de l'acide 12-aminolaurique dans le monomère ϵ -caprolactame.

De manière générale, la technique in situ permet une bonne dispersion de l'argile, surtout dans les cas où les chaînes carbonées du polymère ne contiennent pas de groupes fonctionnels pouvant interagir avec la surface de l'argile. À ce stade, plusieurs paramètres influencent le résultat :

Pour commencer, le monomère doit s'insérer entre les feuillets d'argile. Cette étape est d'autant plus efficace que l'espacement initial entre les feuillets est adéquat et que le monomère est bien compatible avec la charge.

Ensuite, il est crucial de déclencher la polymérisation à l'intérieur de ces espaces. En général, une meilleure dispersion et un niveau d'exfoliation plus élevé sont obtenus lorsque l'argile peut réagir chimiquement avec l'un des monomères [64].

La polymérisation peut être initiée par la chaleur, un rayonnement ou l'ajout d'un initiateur lequel peut également être introduit entre les feuillets. Ce processus permet alors une dispersion des feuillets à travers toute la matrice (Figure I.11) [65].

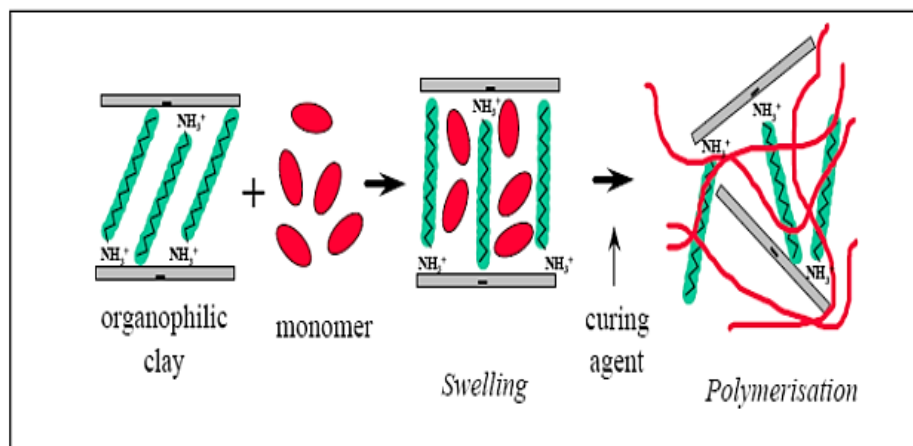


Figure I.11 : La "polymérisation in-situ", les molécules monomères diffusent entre les couches [65].

I.7.2. Intercalation du polymère en solution (voie directe) :

Cette méthode permet de disperser les feuillets de montmorillonite dans un solvant qui interagit spécifiquement avec les ligands de l'ion modificateur. Cela facilite non seulement la séparation des feuillets, mais aussi la solubilisation du polymère, qui peut alors s'insérer entre les couches d'argile ou s'y fixer.

Toutefois, cette technique est rarement utilisée en raison de plusieurs inconvénients : elle nécessite de grandes quantités de solvants, parfois toxiques, et la dispersion obtenue peut être perdue une fois le solvant évaporé [66]. Pour encourager les interactions entre l'argile et la matrice, on utilise des méthodes consistant à intégrer la montmorillonite dans un mélange de polymères, dont l'un possède une grande affinité avec l'argile (appelé polymère vecteur).

Cette approche permet de limiter l'agrégation des charges, un des principaux défis de cette technique [67].

La méthode directe en phase solution convient particulièrement à la production de revêtements nanocomposites, lesquels sont habituellement formulés à partir de monomères ou de polymères dissous (Figure I.12).

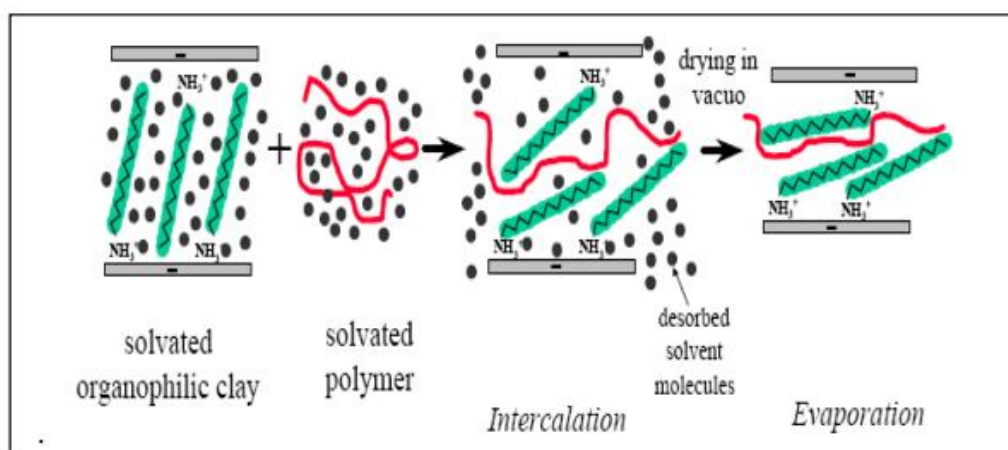


Figure I.12 : Intercalation du polymère en utilisant la méthode "utilisation des solvants" les points noirs représentent les molécules de solvant [65].

I.7.3. Intercalation du polymère à l'état fondu ("melt blending") :

Ceci représente l'approche privilégiée par l'industrie pour la fabrication des nanocomposites polymères. Le fonctionnement repose sur l'association de la matrice polymère fondue avec de l'argile, qu'elle soit modifiée ou non. Les chaînes polymériques peuvent s'insérer entre les feuillets d'argile, ce qui permet de former un nanocomposite intercalé ou exfolié, à condition qu'il existe une bonne compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile (voir la Figure I.13).

L'avantage principal de cette méthode réside dans le fait qu'elle n'utilise pas de solvant et permet l'utilisation des techniques classiques de mise en œuvre des polymères. Il est essentiel de considérer les paramètres thermodynamiques, tels que l'entropie et l'enthalpie.

Le premier paramètre a une influence limitée sur le phénomène d'intercalation. En effet, bien que le confinement des chaînes macromoléculaires entre les feuillets d'argile réduise leur entropie, cette perte est compensée par le gain d'énergie lié à la plus grande flexibilité conformationnelle des molécules de tensioactifs lorsqu'elles s'éloignent des feuillets.

En raison de l'impact restreint de l'augmentation de la taille des galeries sur la variation totale d'entropie, l'intercalation sera principalement déterminée par la variation totale d'enthalpie.

L'enthalpie du mélange peut être décomposée en deux types d'interactions : d'une part, les interactions non polaires entre le polymère et les tensioactifs aliphatiques, et d'autre part, les interactions polaires impliquant les couches de silicates polaires en contact avec les chaînes polymères. En augmentant à la fois la quantité et l'intensité des interactions bénéfiques entre le polymère et la surface de l'argile, on peut améliorer l'énergie globale du mélange, tout en réduisant les interactions répulsives entre le polymère et les chaînes aliphatiques du tensioactif. L'amélioration des interactions entre un polymère et une surface peut être obtenue en introduisant une fonctionnalité capable d'interagir favorablement avec le feuillet.

Les relations entre le surfactant et le polymère peuvent être ajustées grâce à l'ajout de certains additifs organiques, comme le suggère une étude antérieure [68]. Le procédé d'insertion en phase fondue dépend notamment de la température du mélange ainsi que de la masse moléculaire du polymère (Figure I.14).

Les travaux de Vaia et de ses collaborateurs [69] sur la cinétique d'intercalation d'une matrice de polystyrène ont révélé que l'augmentation de la température ou la diminution de la masse moléculaire de la matrice améliorent la vitesse d'intercalation.

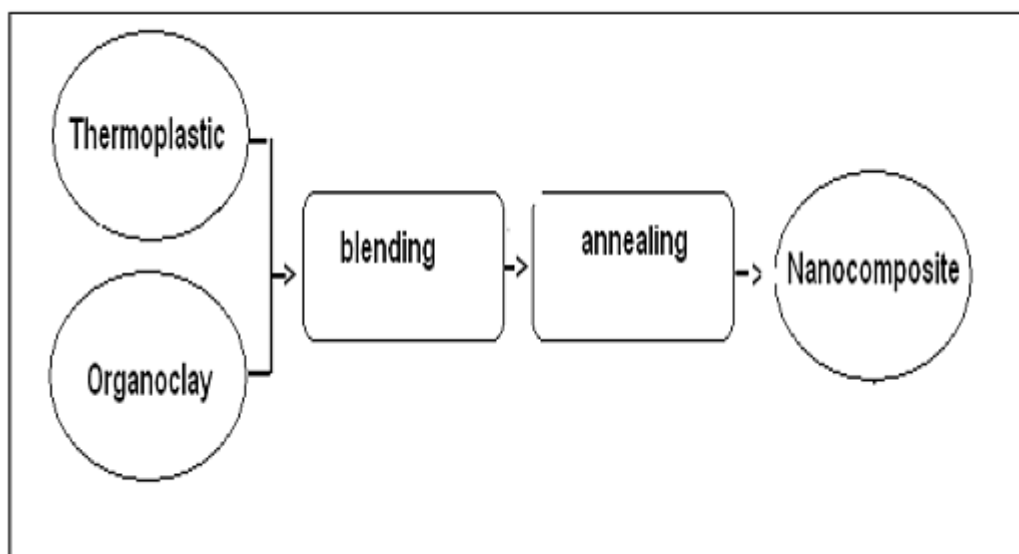


Figure I.13 : Présentation des différentes étapes de méthode (Mélange à l'état fondu) [69].

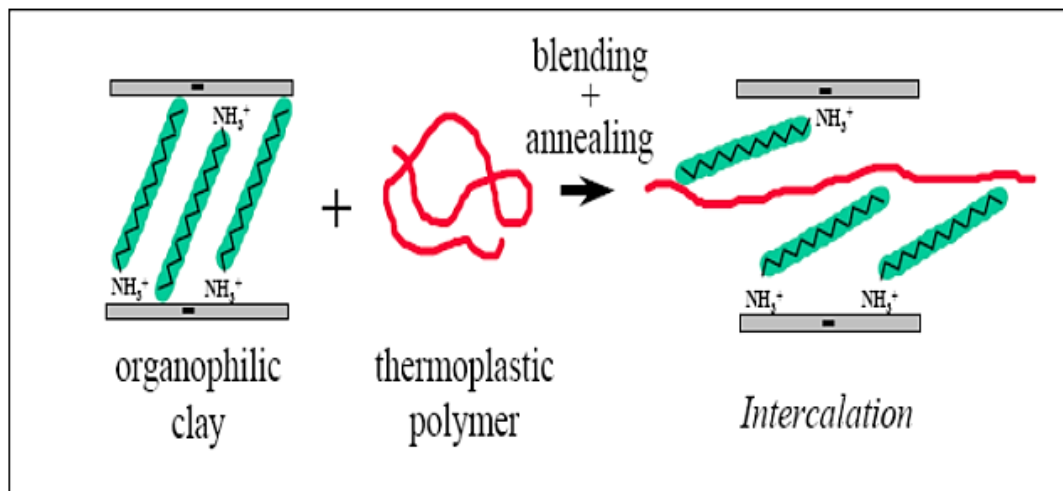


Figure I.14: Illustrant la méthode de (Mélange à l'état fondu) [65].

I.8. NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYSTYRENE-ARGILE

Le polystyrène est un polymère fréquemment employé dans la production de nanocomposites, à des coûts d'ingénierie accessibles. Il a attiré une grande attention en raison de ses nombreuses caractéristiques [70].

La dispersion de l'argile dans les nanocomposites à base de polystyrène (PS) dépend fortement de divers éléments, tels que la nature de l'argile utilisée, le type de tensioactif servant à sa modification, ainsi que la méthode de synthèse adoptée. Parmi les argiles les plus courantes figurent la montmorillonite, l'hectorite et la saponite.

Parmi les différentes techniques évoquées, la méthode à l'état fondu s'avère être la plus efficace pour obtenir des nanocomposites de PS à structure intercalée. Cette méthode consiste à mélanger le polymère et l'argile à l'état fondu, c'est-à-dire au-dessus de la température de ramollissement ou de fusion du polymère, que ce soit en conditions statiques ou sous cisaillement. Elle nécessite généralement une modification organophile de l'argile, permettant d'adapter ses surfaces pour qu'elles soient compatibles avec le polymère, tout en facilitant l'élargissement des espaces interfoliaires pour permettre l'introduction des agents modifiants.

Les chaînes polymériques doivent aussi éviter l'agglomération de l'argile lorsqu'elles sont soumises à un effort de cisaillement.

Lors de la fusion des polymères, ces derniers ont la capacité de migrer à l'intérieur des espaces interfoliaires de l'argile. La préparation est réalisée en dispersant les chaînes macromoléculaires dans l'espace inter-feuiltaire à l'aide d'un mélange conventionnel.

Un exemple d'extrusion bivis serait, par exemple. Vaia et ses collaborateurs ont initié les premières études sur la synthèse de nanocomposites en phase fondue [71] [72]. Cette recherche a mis en évidence la capacité des chaînes macromoléculaires d'un polymère de styrène (PS) à migrer à l'intérieur de l'espace inter-feuillet par un processus de recuit simple, à partir d'une distance inter-lamellaire initiale d'environ 2,13 nm. Les chaînes de polysaccharides sont alignées à une distance interlamellaire finale d'environ 2,83 nm. La méthode la plus fréquemment utilisée est le mélange à l'état fondu, car elle présente un grand intérêt industriel du fait de sa simplicité d'intégration aux procédés classiques de transformation des thermoplastiques.

Les tensioactifs à base d'ammonium quaternaire sont largement employés, notamment en raison de leur synthèse aisée et de la possibilité de modifier facilement leur structure en y ajoutant d'autres éléments.

Les groupes alkyles, les groupes benzyles, les cycles hétérocycliques... Des études ont également été menées sur l'emploi de dérivés silanes, de sels d'alkyl phosphonium, d'oligomères et de surfmers.

I.8.1. Propriétés des nanocomposites de polystyrène :

a) Propriétés mécaniques

De nombreuses études ont montré que les structures exfoliées améliorent considérablement les propriétés mécaniques du polystyrène. Selon He et son équipe [73], les particules de nanocomposites PS-MCM-48 silylées ont entraîné une augmentation de la résistance à la traction de 70 à 560 %, et les modules de Young ont été multipliés par un facteur de 7 à 10. Cependant, une réduction de l'élongation avant rupture a été observée.

Uthirakumar et ses collègues [74] ont également constaté une augmentation de 50 % du module de Young en ajoutant 5 % en poids d'argile dans la solution de PS. Il est cependant important de mentionner que certaines recherches ont observé un effet inverse, à savoir une diminution des propriétés mécaniques. Burmistr et son équipe ont développé des nanocomposites de PS en utilisant de la bentonite pure et modifiée [75]. Ils ont observé que

l'intégration de bentonite pure dans les nanocomposites PS-argile entraînait une baisse de la résistance à la traction ainsi qu'une diminution de l'effet de Charpy (qui mesure l'énergie absorbée par un matériau lors de sa rupture). En revanche, avec la bentonite modifiée, une légère augmentation de 2 % a été observée.

Une réduction de la résistance à la traction a été observée dans les structures non miscibles ou intercalées, phénomène qui pourrait résulter de la formation de cavités au sein de la structure. L'interaction entre le polymère et l'argile se dégrade, ce qui réduit la cohésion entre les particules de la matrice. En conséquence, cela entraîne une baisse de la capacité de traction et du taux d'étirement. Étant donné que la plupart des nanocomposites de PS-argile mentionnés sont de type intercalé, aucune amélioration notable des propriétés mécaniques n'est observée.

b) Propriétés thermiques

Les nanocomposites de polystyrène (PS) offrent une meilleure stabilité thermique que le PS pur grâce à l'incorporation de petites quantités d'argiles modifiées organiquement.

Zang et ses collaborateurs [76] ont présenté la synthèse de trois tensioactifs de type ammonium quaternaires à base de polystyrène, utilisés pour la modification de la montmorillonite. La réaction de l'argile modifiée avec le chlorométhyl polystyrène produit les nanocomposites les plus résistants à la chaleur. Les recherches menées par Essawy et ses collègues [77] ont démontré que les nanocomposites de PS-argile modifiés avec du chlorure de cetylpyridinium étaient plus stables au-delà de 400°C par rapport au PS et aux nanocomposites de PS-argile modifiés par le CTAB.

Selon Uthirakumar et ses collègues [78], la température de début de dégradation a augmenté de près de 35°C en ajoutant 1% de poids d'argile. L'augmentation de cette température de 11°C a été constatée par Chen et ses collègues [79] en ajoutant 5% de poids d'argile modifiée par le CTAB. D'autres écrivains ont également examiné l'impact du processus de préparation des nanocomposites PS sur leurs caractéristiques chauffantes. Selon Chigwada et ses collègues, il a été constaté que l'ajout d'argile modifiée lors d'une polymérisation en masse améliore la stabilité thermique du PS, contrairement à la méthode de mélange à l'état fondu [80].

D'après certains autres auteurs, l'incorporation d'argile influence effectivement la température à laquelle commence la dégradation, mais n'affecte pas le processus de dégradation thermique. Giannakas et ses collaborateurs [81] ont étudié l'effet de différents solvants sur la stabilité thermique des nanocomposites. Ils ont montré que les valeurs T_{10} et T_{50} représentaient

des améliorations pour les nanocomposites préparés avec du CCl_4 comme solvant, au lieu du CHCl_3 .

c) Perméabilités à l'eau et à l'oxygène

Plusieurs recherches ont étudié l'impact des différentes catégories de nanocharges sur les caractéristiques de barrière du polystyrène (PS). Selon Giannakas et al. [81], les nanocomposites de PS ont montré une diminution de la perméabilité à l'eau de 23 à 54 % et de 15 à 44 % lorsqu'ils sont produits avec du CCl_4 et du CHCl_3 , respectivement. Il a aussi été prouvé que la perméabilité à l'eau décroît en fonction de l'augmentation de la teneur en argile. Il a été constaté que le nanocomposite PS-argile présente des propriétés barrières remarquables lorsqu'il est fabriqué avec 10 % d'argile modifiée par du CTAB, à une concentration correspondant à trois fois la capacité d'échange cationique (C.E.C).

I.9. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

Deux méthodes sont fréquemment employées pour observer la structure des nanocomposites : DRX et la microscopie électronique en transmission (MET). Ils offrent des renseignements supplémentaires concernant la répartition des argiles dans la matrice polymère.

I.9.1. Diffraction de rayon X :

La DRX est souvent privilégiée pour analyser la structure du nanocomposite, grâce à sa facilité d'utilisation et sa disponibilité. Cette méthode autorise même la réalisation d'études cinétiques sur l'intercalation en phase fondue de polymères [82].

Cette approche facilite la détermination des distances entre les strates de silicate, en se référant à la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Où :

λ : Longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction = 1.54186 Å.

d : Distance entre les plans réticulaires d'infractionnels, également connue sous le nom d'angle de Bragg [83] [84].

La détermination de la structure du nanocomposite s'effectue en analysant la position, la forme et l'intensité des réflexions des couches de silicate [85]. Concernant spécifiquement

l'analyse des phases minérales argileuses ($\varphi < 2 \mu\text{m}$), les spectres peuvent être obtenus soit à partir d'une poudre, soit à partir d'une lame orientée. Dans le cas initial, la diffraction permet d'accéder, sans aucune orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl). Dans le second cas, la poudre est pressée sur une surface plane, ce qui fait que les plaquettes des minéraux argileux s'alignent parallèlement à cette surface (et perpendiculairement à l'axe structural c). Ainsi, un diffractogramme réalisé sur une lame orientée ne révélera que les raies (00l) associées aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe c (Figure I.15) [86].

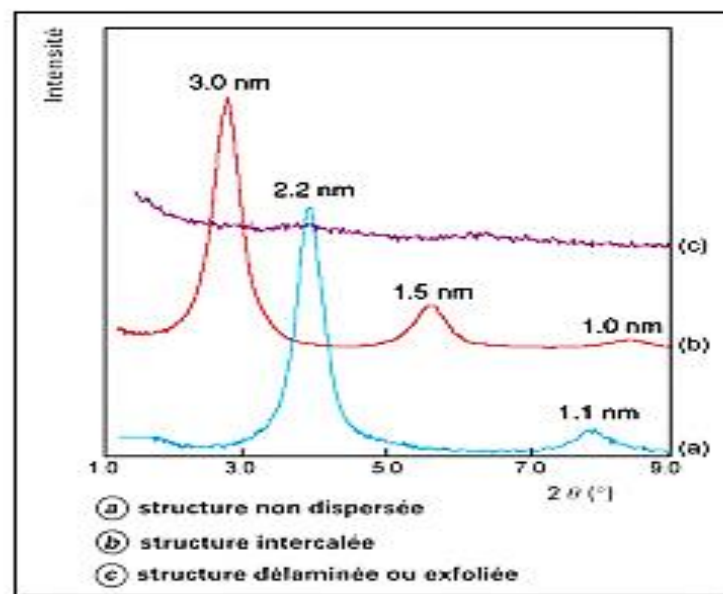


Figure I.15 : Diffractogramme pour une série de modèles de mélange polymères-silicates.

La variation du diffractogramme en relation avec le degré de dispersion d'une montmorillonite modifiée dans une matrice thermoplastique est représentée dans la figure 15[87].

Lors de l'analyse par diffraction des rayons X, le pic de diffraction correspondant au plan basal [001] des feuillets empilés dans les nanocomposites intercalés est clairement identifiable. Ce phénomène est directement associé à la distance inter-feuillets d . La matrice polymère provoque une expansion de l'argile, induisant ainsi un déplacement du pic de diffraction associé aux plans [001] vers des angles plus faibles.

La variation de la largeur du pic à mi-hauteur peut servir d'indicateur du degré de perturbation observé lors du processus d'intercalation [88].

Le pic de diffraction [001] n'est plus discernable dans les systèmes exfoliés, soit en raison d'une distance accrue entre les feuillets, soit en raison de la perte de la structure ordonnée [89]. Il est important de noter que cette approche ne permet pas d'obtenir des informations détaillées sur la répartition spatiale des couches de silicate ni sur les variations structurales au sein des nanocomposites. De surcroît, certains phyllosilicates ne présentent pas de réflexions basales clairement définies.

L'analyse systématique de la largeur des pics et de la diminution de leur intensité s'avère donc être une tâche complexe. Il convient ainsi d'associer cette approche à la technique de microscopie électronique à transmission (MET).

I.9.2. Microscopie électronique à transmission :

La microscopie électronique en transmission (MET) repose sur l'envoi d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince. L'image obtenue provient des interactions entre les électrons et l'échantillon, avec une résolution pouvant atteindre 0,08 nm. Cette technique permet d'analyser qualitativement la structure interne du matériau, offrant des informations en temps réel sur la morphologie et les défauts présents dans une zone précise.

L'échantillon mince est placé sous le faisceau d'électrons, et l'image est projetée sur un écran phosphorescent à l'aide de lentilles magnétiques, qui convertissent l'image électronique en image optique.

Ainsi, le principal avantage de la microscopie électronique en transmission réside dans sa capacité à fournir une observation directe de la morphologie du matériau.

En raison de la présence d'éléments plus lourds dans les couches de silicate par rapport à ceux des inter-couches et des matrices environnantes (comme le C, H et N), elles apparaissent plus sombres sur des images à fond clair. Dans une micrographie traditionnelle, on distingue une alternance de bandes sombres et claires, représentant respectivement des feuillets de silicates d'une épaisseur de 1 nm et la matrice synthétique associée [90].

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) pour un nanocomposite intercalé et exfolié sont illustrées dans la (Figure I.16).

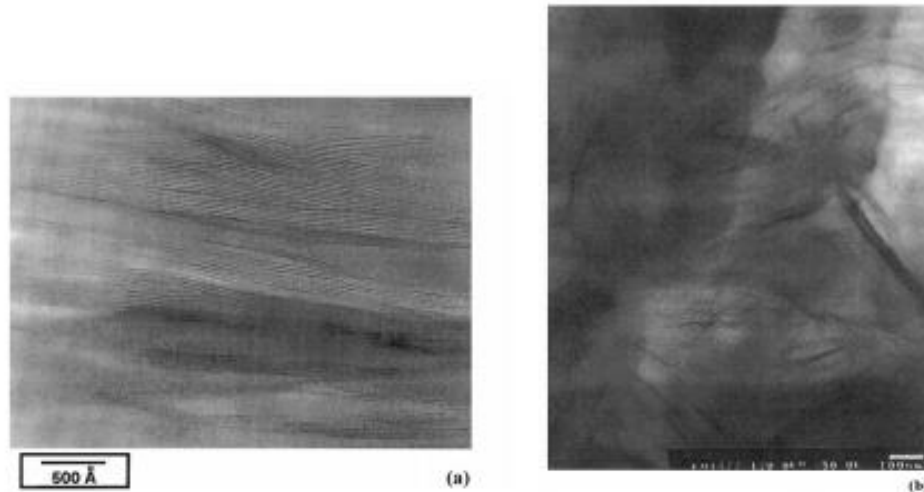


Figure I.16 : Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission pour des nanocomposites à base de polystyrène : (a) nanocomposite intercalé et (b) nanocomposite exfolié [91].

Un avantage supplémentaire de la microscopie électronique en transmission est sa capacité à visualiser, à une échelle mésoscopique, l'organisation à longue distance des argiles, ainsi qu'à mettre en évidence la grande flexibilité des argiles, qui est liée à leur élevé facteur de forme.

En complément des méthodes classiques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET), la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'état solide (RMN 13C) a été utilisée pour caractériser des nanocomposites. VanderHart et ses collègues ont recours à cette technique pour approfondir leur compréhension de la morphologie et de la chimie de surface, en particulier pour étudier la dynamique de l'exfoliation des nanocomposites argile-polymère [92].

De plus, la calorimétrie différentielle à balayage (CDB) permet de recueillir des informations sur les processus d'intercalation. Les chaînes polymériques, en raison de la restriction de leur mouvement rotationnel et transnational, voient leur température de transition vitreuse (T_g) augmenter, ce qui résulte de l'augmentation de l'énergie requise pour la transition [93].

I.9.3. Microscope électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil électronique qui repose sur les interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de

l'échantillon à analyser, provoquant l'émission d'électrons et de rayons X en retour. La composition chimique et la topographie de la surface de l'échantillon influencent l'intensité du signal émis.

D'après Alexandros et ses collaborateurs [17], une analyse des nanocomposites PMMA/organo-montmorillonite a été réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage. Il a été observé que l'argile est uniformément répartie dans la matrice de PMMA, ce qui indique la présence d'une structure exfoliée et intercalée. D'après Youssef et ses collaborateurs [94], la microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'analyser les nanocomposites PMMA/organo-montmorillonite. Il a également été observé que l'argile est largement distribuée dans la matrice de PMMA, ce qui a conduit à la formation d'une structure exfoliée. D'après Buruga et Jagannathan [95], il a été réalisé la synthèse d'un nanocomposite copolymérisé en émulsion à partir de Poly(styrène-co-méthacrylate) /nanotubes de Halloysite en recourant à la méthode de l'ultrason.

Lors des études réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), une distribution uniforme des nanotubes de Halloysite dans la matrice du copolymère a été observée, ce qui a permis d'examiner la structure nanométrique du nanocomposite la (Figure I.17) et la (Figure I.18).

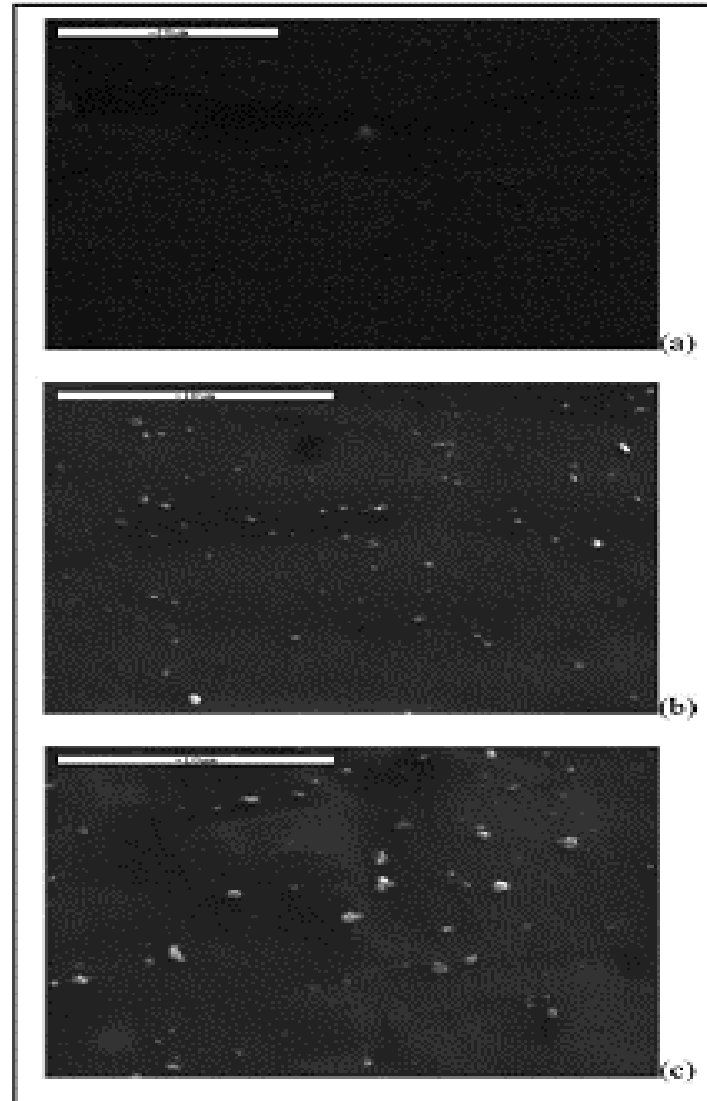


Figure I.17: Images MEB de polymère PMMA pur (a), et nanocomposite PMMA/argile 2% (b) et 5% (c) montrant la bonne dispersion des nanoparticules d'argile (en blanc) dans le polymère [95].

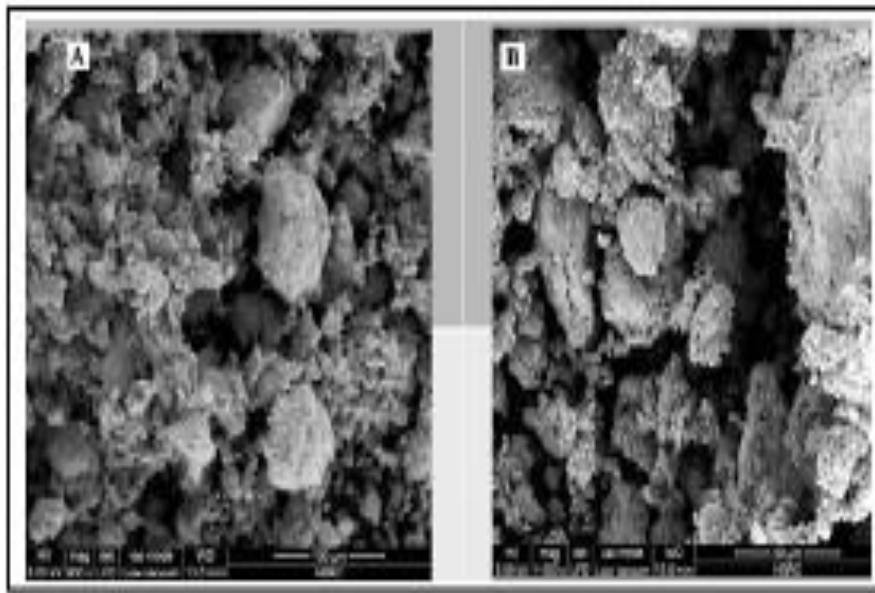


Figure I.18: Image MEB des nanocomposites PMMA/organo-montmorillonite à un teneur massique de 10% [95].

I.9.4. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX) :

Il s'agit d'une technique d'analyse chimique fondée sur la fluorescence des rayons X, une caractéristique physique des matériaux. Lorsque des rayons X frappent un échantillon, celui-ci libère de l'énergie sous forme de fluorescence X.

Le spectre de cette fluorescence est unique à la composition de l'échantillon, ce qui permet de déterminer les concentrations massiques des éléments présents. Cette méthode a été utilisée pour analyser la composition chimique d'une bentonite de Shandong, en Chine, révélant que la smectite représente près de 89% de sa composition, avec des traces de calcite, quartz et feldspath [96]. Les pourcentages des éléments sous forme oxydée dans ce minéral sont précisés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Composition chimique d'une bentonite provenant du Shandong (Chine).

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Compositions %	60.08	13.42	2.46	2.45	2.20	1.93	0.41

I.9.5. IRTF :

Les résultats issus de la diffraction par rayons X peuvent être enrichis par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Elle fournit aussi des renseignements concernant la possibilité de remplacement dans les divers échantillons. Cette approche nous donne aussi l'opportunité d'estimer qualitativement les modifications de surface des matériaux argileux.

Dans plusieurs recherches sur les argiles (montmorillonites non modifiées, échangées par des cations, intercalées avec des ammoniums alkyles, greffées avec des silanes et des composés hybrides montmorillonites-polymères), les scientifiques ont utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour détecter d'éventuelles altérations dues à des modifications. Dans leur étude de la structure de la bentonite modifiée par des surfactants, A. Magdalena et B. Tomasz [97] ont réussi à repérer, à l'aide de l'IRTF, des bandes caractéristiques de cette bentonite (montmorillonite). Ces bandes se situent aux longueurs d'onde de 3629 cm^{-1} , 3447 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations des groupes OH des silanols, aux vibrations des molécules d'eau d'hydratation H-O-H, et aux vibrations du Si-O-Si, Si-O-Al, ainsi qu'aux déformations Al-Al-O et Si-O.

Les études IRTF réalisées sur une montmorillonite sodique [98] ont révélé que les intensités des bandes à 3416 cm^{-1} et 1636 cm^{-1} , associées aux molécules d'eau intercalaires, sont plus importantes par rapport à la montmorillonite pure. Cette augmentation est due à la présence de sodium, qui présente un degré de solvatation élevé. Lors de l'intercalation d'une bentonite avec la dodécylamine [99], des bandes à 2930 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} ont été observées. Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes CH_3 et CH_2 dans la chaîne alkyle de la dodécylamine. D'autres bandes ont également été identifiées aux positions 3230 cm^{-1} et 1466 cm^{-1} , ces dernières étant attribuées à l'ion ammonium.

I.9.6. ATG :

La technique d'analyse thermique appelée analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à des changements de température. Une telle analyse nécessite une grande précision dans la mesure de la masse, du temps et de la température. Étant donné que les courbes de changements de masse présentent fréquemment des similitudes, des manipulations de ces dernières sont généralement nécessaires

pour en faciliter l'interprétation. Le taux de variation de ces courbes (DTG) indique où ces changements sont les plus significatifs.

Au cours des dernières années, plusieurs recherches ont été réalisées afin d'examiner le comportement thermique des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Une étude thermique d'une montmorillonite provenant de Petrovak (Serbie) a été réalisée dans le cadre de recherches [100]. Nous avons remplacé cette argile par du sodium et intégré de l'alkyl-ammonium, spécifiquement de l'hexadecyltriméthylammonium.

La méthode ATG a montré une diminution significative de l'eau libre et de l'eau intercouche sur le support modifié, attribuée au remplacement des cations Na^+ hydratés par ceux de l'hexadecyltriméthylammonium. Ces facteurs ont diminué la capacité d'hydratation de la surface du support inorganique et ont conduit à une transformation de la surface de la montmorillonite, passant d'hydrophile à hydrophobe.

Une autre étude [101] cherchait à comparer l'effet d'organisations de chaînes d'alkyl ammonium de diverses longueurs sur la stabilité structurelle et l'hydrophobie des surfaces argileuses suite à un traitement mécano-chimique.

On procède à une modification organique de la montmorillonite industrielle JP A030 (Slovaquie) en échangeant des cations tétraméthylammonium, octyltriméthylammonium et octadécyltriméthylammonium. Une analyse thermique a été réalisée sur les produits obtenus. Les analyses TG/DTG révèlent que les substrats organiques présentent une hydrophobie par rapport à l'échantillon d'origine. Plus la chaîne alkyle est longue, plus l'hydrophobie s'accroît. Ils ont aussi remarqué que la composition moléculaire, tel que la longueur de la chaîne alkylque, est un facteur déterminant dans leur stabilité thermique.

I.10. APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES Á MATRICE POLYMERE

Dans les domaines académique et industriel, les nanocomposites à base d'argile ont attiré une attention importante en raison de l'amélioration notable de leurs caractéristiques par rapport aux polymères purs et aux composites traditionnels de tailles micros et macros. Ces améliorations peuvent inclure des modules plus élevés, une meilleure résistance thermique, une réduction de la perméabilité aux gaz, une baisse de l'inflammabilité, ainsi qu'une augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables [102].

Toyota occupe une position centrale dans l'application des nanocomposites, notamment pour des usages structurels dans le secteur automobile. Des nanocomposites ont été utilisés par General Motors Corporation (GM) pour les baguettes de protection latérale d'un de ses modèles de voitures les plus prisés, à savoir la Chevrolet Impala de l'année 2004.

La légèreté de ces dernières est de 7 % et leur surface présente une texture plus lisse, tout en étant également plus aisément recyclable [102]. Les nanocomposites suscitent un intérêt considérable en raison de leurs propriétés de protection contre les gaz, ce qui pourrait leur conférer la capacité d'être employés dans le domaine de l'emballage en substitution des structures multicouches.

L'analyse des polyoléfines dans la division emballage d'Alcan a permis de réduire leur perméabilité à l'oxygène de 30 %, bien qu'une réduction de 200 % soit nécessaire pour envisager leur utilisation dans ce domaine. Il est essentiel de souligner que, dans l'industrie de l'emballage alimentaire, les exigences relatives à la perméabilité aux gaz et aux arômes interdisent l'emploi de polymères sans recourir à des matériaux multicouches [102].

L'ajout d'argile permet de limiter la transmission d'oxygène à une valeur initiale de 15 à 20 % dans le polymère isolé. Triton Systems, basé à Chelmsford dans le Massachusetts, en partenariat avec l'Armée des États-Unis, développe des emballages non réfrigérés permettant de maintenir la fraîcheur des aliments pendant trois ans. L'utilisation de nanocomposites s'avère donc essentielle pour optimiser la durée de conservation des aliments.

La société InMat, basée dans le New Jersey, a mis au point diverses applications de barrière pour ses revêtements nanocomposites, en particulier dans le domaine des balles de tennis, afin de prolonger la conservation de la pression interne.

L'application du principe de barrière a été relativement innovante dans le contexte de la dispersion d'herbicides au sein des systèmes d'irrigation souterrains : l'ajout d'argile ralentit considérablement la diffusion de l'herbicide dans les tuyaux en plastique et empêche l'accumulation des racines, prolongeant ainsi la durée de vie de l'équipement [102].

Les propriétés ignifuges des polymères ont généralement été renforcées de deux manières distinctes :

- ✚ Il est possible d'employer un polymère intrinsèquement ignifuge, tel que le PVC ou les fluoropolymères.

- ✚ Il est également possible d'employer des produits ignifuges tels que le trihydrate d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium ou des composés organiques bromés. Certaines de ces marchandises nécessitent des taux de charge élevés, pouvant atteindre 60 % en masse, ce qui engendre une densité accrue du composite, une flexibilité restreinte, des difficultés de mise en forme ainsi que des propriétés mécaniques réduites [103].

Les nanocomposites composés de silicate et de polymère offrent des performances supérieures en termes de stabilité thermique et d'inflammabilité. Ces progrès se manifestent par des taux de charge (environ quelques pour cent) bien plus faibles que ceux des matériaux traditionnels, grâce à la formation d'une couche de carbone à leur surface.

L'ajout de 2 % d'argile dans le polypropylène réduit considérablement le potentiel calorifique tout en préservant, voire en améliorant, les autres propriétés. Tout comme dans le domaine du cinéma, une autre utilisation possible concerne les matériaux polymères transparents.

Les nanocomposites sont employés par des entreprises de renom telles que Bayer, GE et Honeywell, ainsi que par des start-ups hautement spécialisées. Il est important de souligner que les applications du poly (méthyle méthacrylate) (PMMA) englobent des composants pour ordinateurs, des fibres optiques, des panneaux lumineux tridimensionnels, des déflecteurs solaires, des dispositifs orthodontiques, ainsi que de nombreuses autres utilisations [104] [105]. Ces nanocomposites à base de PMMA pourraient présenter d'autres applications potentielles, incluant des usages antibalistiques [106], anticorrosion [107] et dans le domaine dentaire [108].

CHAPITRE II
INSTRUMENTS ET APPROCHE

INTRODUCTION

Ce deuxième chapitre est dédié aux protocoles expérimentaux ainsi qu'aux méthodes de caractérisation employées. Il se divise en trois sections principales :

1. La préparation de la montmorillonite fractionnée et de celle modifiée organiquement ;
2. La synthèse des matériaux hybrides (nanocomposites) à partir de polystyrène et de la montmorillonite modifiée organiquement, préparée dans la première partie ;

3. Analyses physico-chimiques réalisées, à savoir :
DRX : Pour la détermination de la distance interlamellaire d_{001} ainsi que la structure (intercalée, exfoliée ou tout simplement une structure conventionnelle).

MEB et MET : Ces deux techniques complètent la DRX, dans la mesure où elles peuvent nous informer sur la structure des différents matériaux synthétisés.

IRTF : Technique analytique puissante utilisée pour la détection des groupes fonctionnels présents dans les échantillons ainsi que leurs identifications.

ATG : est un moyen d'avoir une idée sur la dégradation du matériau synthétisé aux hautes températures.

DSC : Elle nous informe sur les transitions et les comportements thermiques des substances.

II.1. MATÉRIAUX

II.1.1. Matrice polystyrène

Les données concernant l'utilisation commerciale du polystyrène (PS) (Figure II.1) dans cette étude sont répertoriées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques de polymères utilisé.

Polymère	PS Cristal
Fournisseur	Hamtech
Grade	15 NFI
Application	Injection
MFI (g/10 min)	24,75(200°C, 5 kg)
Densité à 23 °C	-

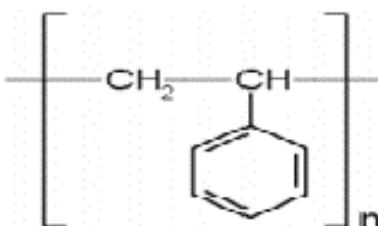


Figure II.1: Structure chimique du polystyrène.

II.1.2. Charges argileuses

Des argiles naturelles de la zone de Maghnia (Algérie) ont été utilisées dans les expériences. Le tensioactif N, N, N-triméthyl-1-hexadécyl ammonium chloride (THDACl) produit SIGMA-ALDRICH (Tableau II.2).

Tableau II.2: Tensionactif d'ion alkylammonium.

Tensioactif	
Désignation	Structure
N, N, N- triméthyl-1-hexadécylammonium chloride	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{Cl}^-}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3$

II.2. METHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES

II.2.1. Purification de l'argile :

Les argiles naturelles renferment des impuretés qui doivent être éliminées tels que : La silice libre, le quartz, la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes, dont le fer, sont parmi elles.

Il existe plusieurs étapes pour purifier les argiles naturelles : L'une d'elles consiste à réaliser des lavages successifs afin de supprimer ces impuretés.

II.2.1.1. Protocole

La première étape consiste à purifier l'argile de Maghnia en la traitant avec de l'eau désionisée et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à une concentration de 30%. Ce processus d'agitation dure 48 heures pour éliminer les composés organiques. Ensuite, la suspension doit être lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée à température ambiante, puis séchée au four à 50 °C pendant une semaine. Après cela, l'argile est broyée et finement tamisée (avec une maille de 2 μm) pour être prête à l'utilisation [98].

II.2.2. Sodification de la montmorillonite :

L'argile purifiée avec une capacité d'échange cationique (C.E.C) de 95 meq/100 g a été ajoutée à une solution de NaCl, puis agitée pendant 5 heures à 60°C. La suspension a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, en utilisant la centrifugation, jusqu'à ce qu'aucun ion chlorure ne soit détecté à l'aide d'une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) à 0,1 N. Le précipité obtenu a ensuite été séché pendant 24 heures à 80°C dans une étuve, puis broyé et tamisé à 90 μm pour une utilisation future. La suspension de montmorillonite a été transférée dans des tubes centrifuges et la fraction de montmorillonite ayant une taille de particules de 2 μm a été récupérée par aspiration à l'aide d'une seringue. Les résidus ont été collectés et stockés pour des applications ultérieures. Les échantillons obtenus ont été centrifugés à 4000 rpm pendant 20 minutes.

La suspension récupérée a été séchée à 80°C puis broyée dans un mortier. La montmorillonite fractionnée a été désignée FMMT-Na. Enfin, l'échantillon obtenu a été caractérisé par diverses analyses, dont la spectroscopie élémentaire XRF, l'analyse thermique ATG, la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.2.3. Montmorillonite organophile (MMT-THDACl) :

❖ *Protocole de synthèse de montmorillonite organophile :*

Une quantité de 3,52 g de FMMT-Na a été progressivement dispersée dans 100 ml d'eau désionisée préchauffée à 60 °C, puis le mélange a été soumis à une agitation magnétique pendant une heure. Parallèlement, 1 g de THDACl a été dissous dans un mélange d'eau désionisée et d'acide chlorhydrique (36 %), également chauffé à 60 °C, et agité pendant 2 heures.

Le mélange obtenu a ensuite été laissé au repos à température ambiante, sans agitation, pendant environ 24 heures. À la fin de la réaction, un précipité blanc s'est formé, lequel a été récupéré par filtration. Les ions chlorure et les composés organiques en excès ont été éliminés par des lavages répétés à l'eau désionisée chauffée à 80 °C, jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent (AgNO₃) soit négatif. Le précipité obtenu a été séché, conduisant à la formation d'une organomontmorillonite modifiée par le chlorure de N, N, N-triméthyl-1-hexadécylammonium (désignée MMT-THDACl).

L'échantillon final a été analysé à l'aide de plusieurs techniques : XRF, ATG, DSC, DRX, IRTF et MEB.

II.2.4. Nanocomposites PS/ MMT- THDACl :

Les nanocomposites PS/MMT-THDACl ont été élaborés en suivant les compositions indiquées dans le tableau II.3. La somme des masses de chaque mélange s'élève à 57,2 g. La concentration en poids de l'argile a été modifiée à des valeurs de 1%, 3% et 7%.

Tableau II.3 : Compositions des systèmes.

Systemes	PS (g)	THDACl-MMT (g)	Temps (min)
PS/ MMT-THDACl 1%	56.62	0.57	30
PS/ MMT-THDACl 3%	55.42	1.72	30
PS/ MMT-THDACl 7%	53.20	4.00	30

II.2.5. Méthode d'élaboration :

Un mélange de 57,2 g de polystyrène (PS) et de MMT-THDACI a été pétri à la fonte à 240°C (PS) et à grande vitesse du rotor (60 tr/min) pendant 30 minutes pour assurer une bonne homogénéisation des phases chez Brabender GmbH & Co. KG (Figure II.2). Une fois refroidis à température ambiante, les extrudats sont ensuite soumis à un processus de broyage.

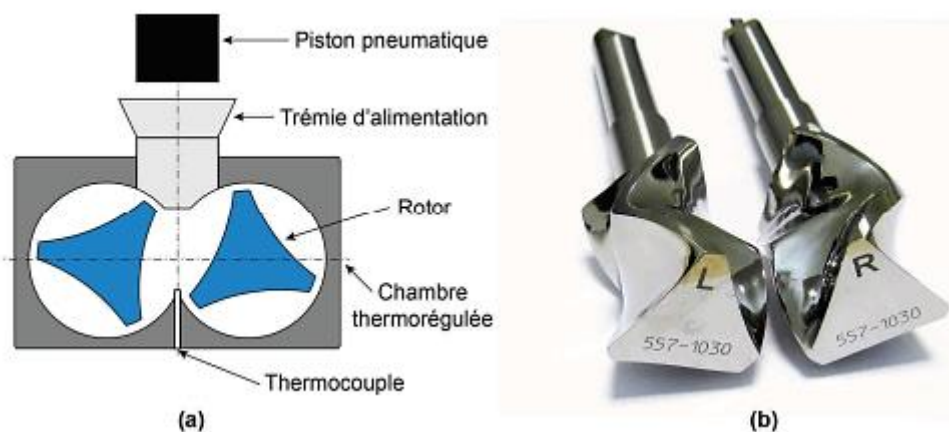


Figure II.2: Brabender GmbH & Co. KG.

L'importance de la dégradation thermique des ions alkylammonium au-delà de 200°C, ainsi que les températures requises pour l'application du PS (Figure II.3), expliquent la sélection

des températures de malaxage pour les mélanges. La (Figure II.3) résume les diverses phases de la procédure expérimentale.

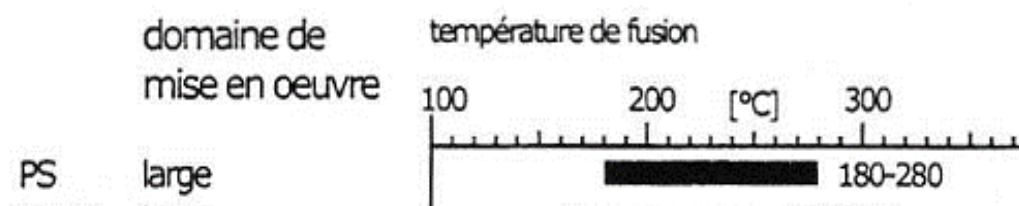


Figure II.3: Plages de températures de mise en œuvre du polystyrène [109].

Les matériaux élaborés ayant subi les caractérisations ATG –DSC, DRX, IRTF et MET.

II.3. METHODES DE CARACTÉRISATION

II.3.1. Caractérisation de la structure et de la morphologie :

a) *IRTF*

L'instrument employé est un spectromètre IRTF de type SHIMADZU FTIR 830, opérant en mode de transmission et de réflexion. Les données sont numérisées à l'aide d'un microprocesseur et peuvent être sauvegardées avec la possibilité d'enregistrer les spectres sur des disquettes. La résolution est de 2 cm^{-1} pour une plage spectrale allant de 4000 à 500 cm^{-1} . L'analyse du dépôt de l'agent sur la surface du minéral est effectuée en transmission à l'aide des pastilles MMT/KBr.

La méthode implique de mélanger de manière homogène l'échantillon avec du bromure de potassium en poudre, puis de les comprimer dans un moule approprié sous une pression d'environ 6 tonnes par cm^2 .

Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges avec un minimum de 600 accumulations. Cette méthode d'analyse simplifiée nous permet de détecter facilement la présence et d'identifier les diverses fonctions chimiques à la surface des matériaux élaborés (Si-O-Si, -OH, Al-O, C=C, C-N, etc.), tout en nous fournissant des informations sur les diverses modifications résultant de traitements chimiques ou physiques appliqués à ces matériaux.

b) *DRX*

La méthode analytique la plus couramment utilisée pour examiner les nanostructures des nanocomposites (polymères/silicates lamellaires tels que les argiles) est la diffraction des rayons X (DRX).

Cette méthode permet de mesurer les distances interplanaires des feuillets de silicate en se basant sur la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Dans cette formule, λ représente la longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction, d correspond à l'espacement des plans réticulaires de diffraction (espace interfolier) et θ fait référence à l'angle de diffraction observé ou angle de Bragg [17] [111].

L'identification de la structure du nanocomposite [112] est possible grâce à l'analyse de la position, de la forme et de l'intensité des réflexions des couches de silicate.

Pour l'analyse spécifique des phases argileuses minérales ($< 2\mu\text{m}$), les diffractogrammes peuvent être effectués soit sur poudre, soit sur lame orientée. Dans le premier scénario, la réflexion offre l'accès à toutes les raies (hkl), sans qu'aucune direction préférentielle ne soit requise.

Dans le second cas, la poudre est pressée sur une surface plane, les couches des minéraux argileux s'accumulent parallèlement à cette surface (ce qui est perpendiculaire à l'axe structural c). Ainsi, un diffractogramme obtenu à partir d'une lame orientée ne mettra en évidence que les pics (00l) associés aux plans structuraux qui sont orthogonaux à l'axe c.

Nous avons effectué les mesures de diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre (spinner PW 3064) avec une longueur d'onde Cu-K α de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

c) *MEB*

La puissance de résolution de la microscopie électronique joue un rôle essentiel dans la compréhension de la morphologie de nos échantillons. L'université de Saâd Dahlab Blida a réalisé une étude sur la morphologie des mélanges élaborés avec différentes compositions, en utilisant un microscope électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL 30 (Figure II.4).

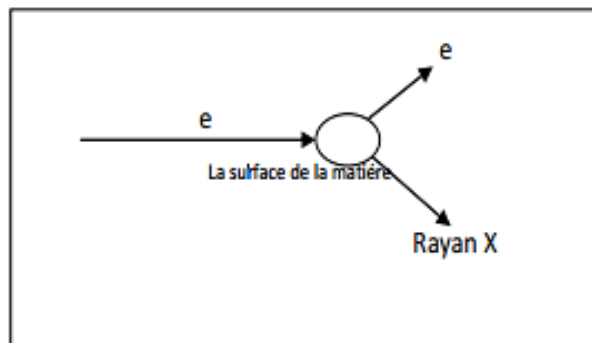


Figure II.4 : Le principe du microscope électronique à balayage (MEB).

Remarque : Si un échantillon d'électrons n'est pas conducteur, il est nécessaire de le carboniser afin qu'il devienne conducteur.

d) MET

On utilise la microscopie électronique en transmission pour étudier la dispersion des feuillettes. Le dispositif employé est un microscope Philips CM30. On a employé une tension d'accélération de 120 KV. Les analyses ont été réalisées sur des sections très fines (~ 80 nm).

e) XRF

Après avoir réalisé les analyses de diffraction des rayons X sur la MMT, la FMMT-Na et la THDACI-MMT, une détermination qualitative de chaque mélange a été effectuée. De plus, pour établir la répartition quantitative en pourcentage, le test de SFX a été employé, lequel est analogue au DRX et permet de déterminer la composition chimique.

Par ailleurs, le spectromètre "Rigaku" de modèle "ZSX Primus IV" est employé dans le laboratoire de recherche sur les "matériaux émergents" de l'université de Sétif (Figure II.5).



Figure II.5 : Le dispositif de XRF à l'université de Sétif.

II.3.2. Analyses physico-chimiques :

a) *ATG*

La méthode d'analyse thermique ATG est utilisée pour quantifier la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température, en le soumettant à un programme de chauffage dans une atmosphère contrôlée.

La thermogravimétrie est une méthode qui permet d'obtenir rapidement et avec précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de divers matériaux, même à partir de petites quantités d'échantillons. Elle sert également à étudier la cinétique de dégradation de différents produits. Les expériences ont été menées avec un analyseur DW5470H63 STA, dans une atmosphère d'azote pour cette étude.

L'ATG a été employée dans cette recherche pour examiner la dégradation, l'oxydation et la stabilité thermique de divers matériaux, tels que le MMT brut et les matières organiques. L'objectif de cette étude est de déterminer la résistance thermique de plusieurs séries de nanocomposites préparés, afin d'analyser l'impact des concentrations en organoargiles sur la dégradation et la résistance thermique des polymères utilisés dans les matrices.

b) *DSC*

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre DSC de la série 7 de la marque "PERKIN ELMER", ayant une sensibilité de 0,1 mcal/s à pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la quantité

d'échantillon nécessaire, généralement à 5 mg. Le système fonctionne avec un gaz de purge à base d'azote et un refroidissement par circulation d'eau.

La gestion de l'ensemble du processus est assurée par un micro-ordinateur, tandis qu'un logiciel analyse les données et réalise les calculs nécessaires. Les variations du flux de chaleur de l'échantillon sont enregistrées dans une atmosphère inerte, avec un débit de 30 cm³/min et une vitesse de balayage de 10 °C/min. Toutes les opérations ont été réalisées dans une capsule en aluminium scellée.

Le troisième chapitre de notre étude traitera de l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Ce chapitre final présente de manière exhaustive les résultats des caractérisations des échantillons préparés, notamment des organomontmorillonites et des nanocomposites polystyrène/MMT-THDACL.

III.1. MONTMORILLONITE ORGANOPHILE

III.1.1. DRX :

Le diffractogramme de diffraction du montmorillonite brute (MMT) est illustré à la (Figure III.1). Montmorillonite de sodium fractionnée FMMT-Na et solvant organique MMT-THDACl. Les spectres DRX du MMT brut et du FMMT-Na montrent le même pic correspondant à (001) Xiang Wang [113] a annoncé les valeurs suivantes ($2\theta = 5,78$, $d_{001} = 15,19 \text{ \AA}$).

L'intercalation des argiles par THDACl augmente l'espace interfoliaire ($2\theta = 4^\circ$) correspondant à $d_{001} = 22,3 \text{ \AA}$, qui est deux fois le diamètre de van der Waals du groupe triméthyl [114] [115], à mesure que la chaîne carbonée d'alkylamine (ammonium) augmente, l'espace inter-facial de l'argile intercalaire augmente [116].

Un grand pic apparaît dans la direction $2\theta \sim 5,7^\circ$, ce qui peut être dû à l'organisation à grande échelle du silicate [117].

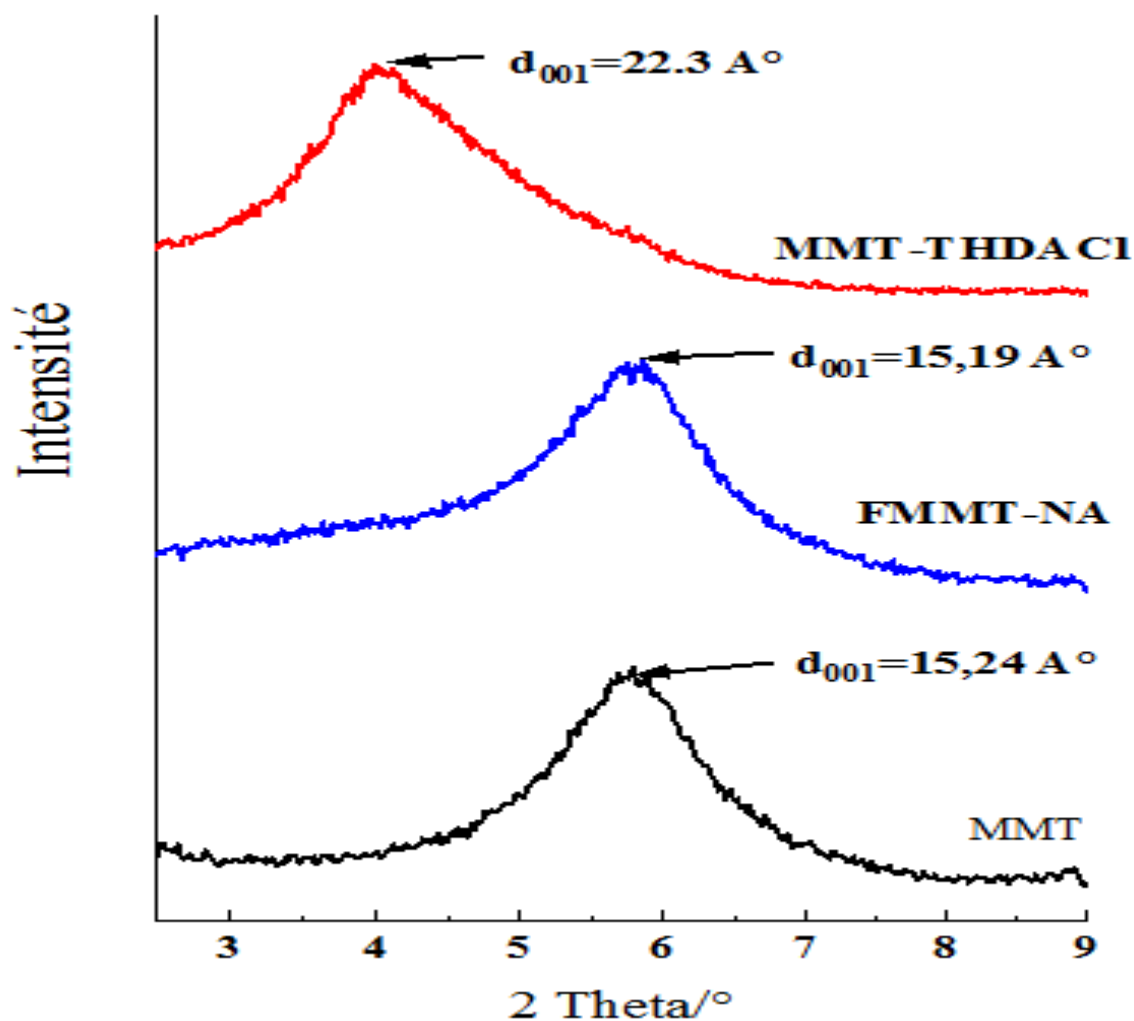


Figure III.1: Diffractogrammes DRX de vierge (MMT), fractionnée (FMMT-Na) et organomontmorillonite modifiée par l'alkyl ammonium (MMT- THDACl).

Il convient de noter que les configurations potentielles des ions alkylammonium intercalés dans les espaces entre les couches de smectites peuvent inclure une monocouche, une bicouche, une couche pseudo-trimoléculaire, des agencements similaires à ceux de la paraffine avec une monocouche inclinée et des bicouches inclinées [50]. La molécule du DDA mesure approximativement 16.73 Å en longueur et possède une épaisseur de 2.809 Å (ces chiffres sont fournis par le programme Chems sketch, Figure III.2) [28].

L'espace interfoliaire accessible est de 22.3 Å, les cations adsorbés pourraient donc être hébergés dans les canaux de la montmorillonite en structure paraffinique, comme le montre la (Figure III.3).

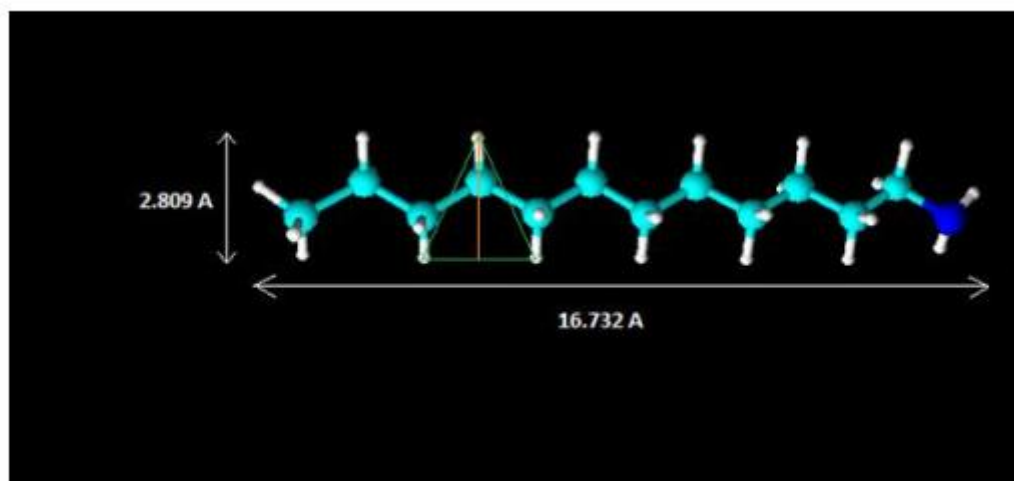


Figure III.2: Représentation de la taille de la molécule du DDA à partir du logiciel Chems sketch.

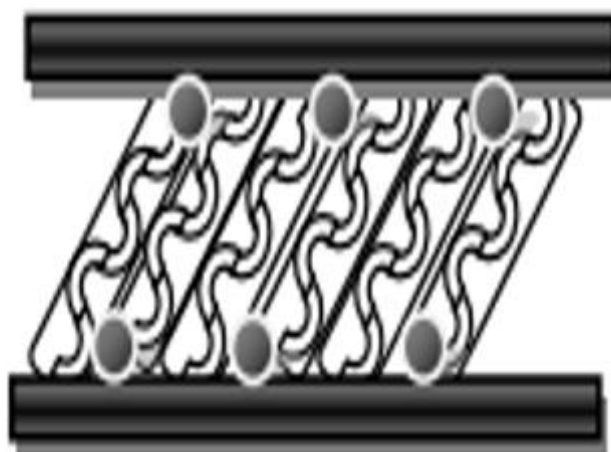


Figure III.3 : Illustration de la structure des cations du THDACl dans l'espace interfoliaire en mode paraffinique.

III.1.2. IRTF :

L'intercalation des sels organiques dans les intercalaires minéraux argileux est souvent évaluée par spectroscopie infrarouge [118] [119] (Figure III.4).

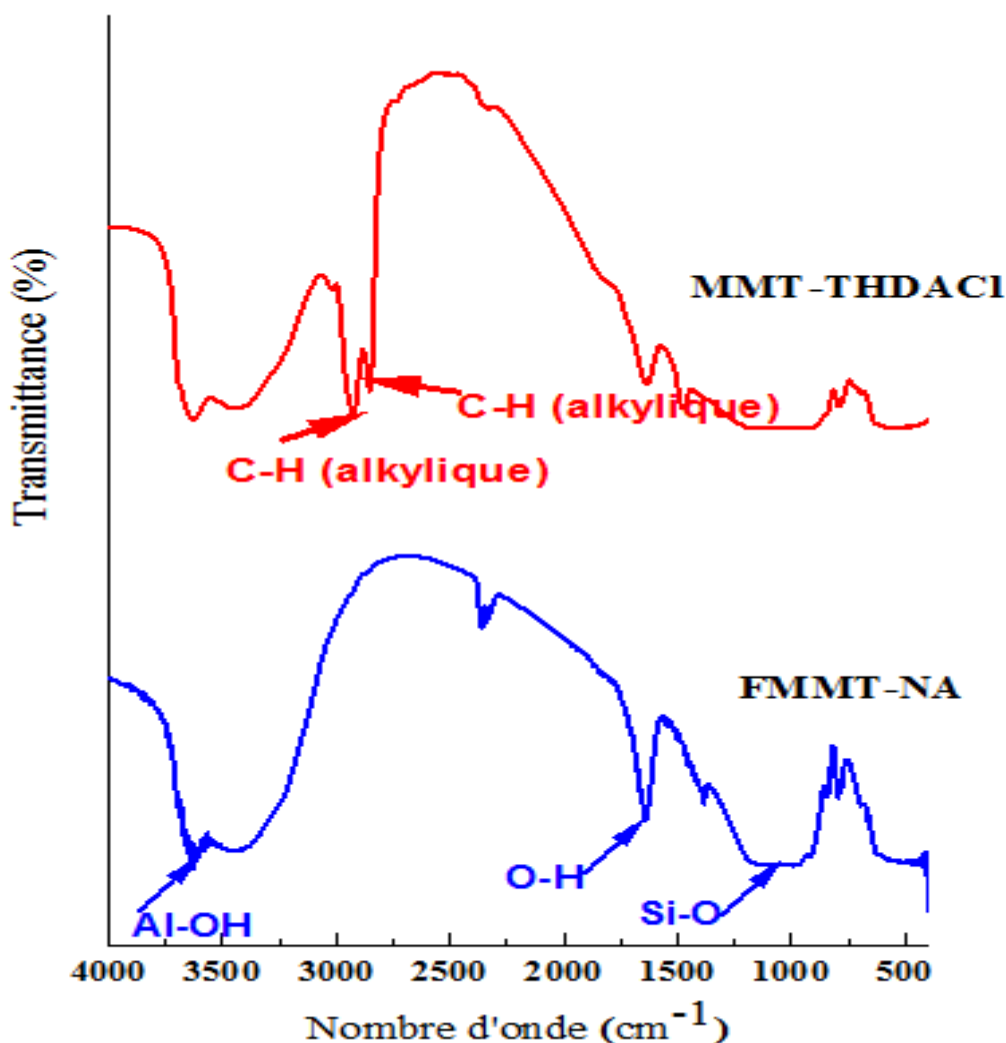


Figure III.4 : Spectres IRTF de FMMT-Na et (MMT- THDACl).

Dans la (Figure III.4), la bande à 3633 cm^{-1} est associée à d'élongation asymétrique de groupes structurels -OH, d'élongation symétriques de l'eau apparaissent clairement autour de 3447 cm^{-1} , et une bande d'absorption située à 1641 cm^{-1} est attribué à la déformation angulaire de l'eau inter-polaire et est attribué à des changements structurels observés dans la montmorillonite avec une sensibilité importante et une réponse positive [120]. Quant aux bandes de déformation des métaux liés à des groupes hydroxyles, plusieurs fréquences d'adsorption de bandes caractéristiques des éléments métalliques apparaissent aux fréquences d'Al-OH-Al : 909 cm^{-1} et Mg-Al-OH : 844 cm^{-1} [121].

La bande à $1023-1136\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation de SiO ; la bande de 511 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons SiO ; de petites quantités d'impuretés sont présentes à 698 cm^{-1} (quartz) et 795 cm^{-1} (tridymite) [122].

Dans le cas du MMT- THDACL organophile, l'interaction du FMMT-Na avec le cation tensio-actif MMT- THDACL donne lieu à l'apparition de nouvelles bandes à 2928 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} en raison de vibrations antisymétriques et symétriques d'élongation des groupes CH_2 dans les chaînes alkyles. Les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupes OH de la molécule d'eau sont réduites par rapport à FMMT-Na. Cette observation confirme la nouvelle nature hydrophobe de la montmorillonite.

En ce qui concerne les bandes de déformation des métaux liés aux groupes hydroxyles, certaines fréquences d'adsorption caractéristiques des éléments métalliques apparaissent aux fréquences d'Al-OH-Al : 909 cm^{-1} , Mg-Al-OH : 844 cm^{-1} [121] La bande à $1023-1136\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de SiO ; à 511 cm^{-1} la bande correspond aux vibrations de déformation des liaisons SiO ; de petites quantités d'impuretés sont présentes à 698 cm^{-1} (quartz) et 795 cm^{-1} (tridymite) [122]. Dans le cas du MMT- THDACL organophile, l'interaction du FMMT-Na avec le cation tensio-actif MMT- THDACL donne lieu à l'apparition de nouvelles bandes à 2928 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} en raison de élongation asymétrique et symétrique des groupes CH_2 dans les chaînes alkyles.

Les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupes OH de la molécule d'eau sont réduites par rapport à FMMT-Na. Cette observation confirme la nouvelle nature hydrophobe de la montmorillonite.

La spectroscopie FTIR a confirmé l'insertion de molécules de tensioactifs. En effet, de nouvelles bandes d'absorption attribuées aux molécules de tensioactifs utilisées apparaissent dans les feuilles de montmorillonite, indiquant une diminution de la quantité d'eau. Cela suggère une modification chimique de la montmorillonite pour changer sa nature hydrophile et organophobique en organophile et hydrophobe [123].

III.1.3. Résultats d'XRF :

L'analyse MMT- THDACL a été réalisée après l'obtention du plus grand espacement basal des couches de silicate. Les auteurs de [124] soulignent que l'analyse quantitative XRF de la montmorillonite pure et de sodium montre une augmentation du pourcentage d'ions Na_2O

de 0,01 à 2,66, confirmant l'intercalation d'ions de sodium dans l'espace interfoliaire. Diminution de la teneur en CaO et en MgO des cations échangeables du sodium. La diminution des niveaux d'oxyde (Fe_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2) est due au remplacement cationique qui assure la saturation de l'argile sodique. Les résultats du (Tableau III.1) montrent que le pourcentage de Na_2O a diminué.

Tableau III.1 : Résumé de la composition chimique du MMT, du MMT-Na et du MMT-THDACI obtenus par analyse XRF.

Compositions (%)	MMT	FMMT-NA	MMT- THDACI
Na_2O	0.01	2.66	0.47
CuO	-	-	-
MgO	3.37	3.30	3.33
Al_2O_3	24.15	17.72	21.3
SiO_2	67.6	72.7	67.0
P_2O_5	0.013	0.01	0.019
CaO	0.01	0.01	0.13
MnO	0.17	0.175	0.045
Fe_2O_3	0.09	-	0.09
ZnO	2.80	1.95	0.01
TiO_2	0.013	0.011	0.27
ZrO_2	0.013	0.010	0.014

II.1.4. Résultats MEB :

Pour l'évaluation de la morphologie de surface du MMT- THDACI, nous nous sommes appuyés sur l'analyse MEB (Figure III.5).

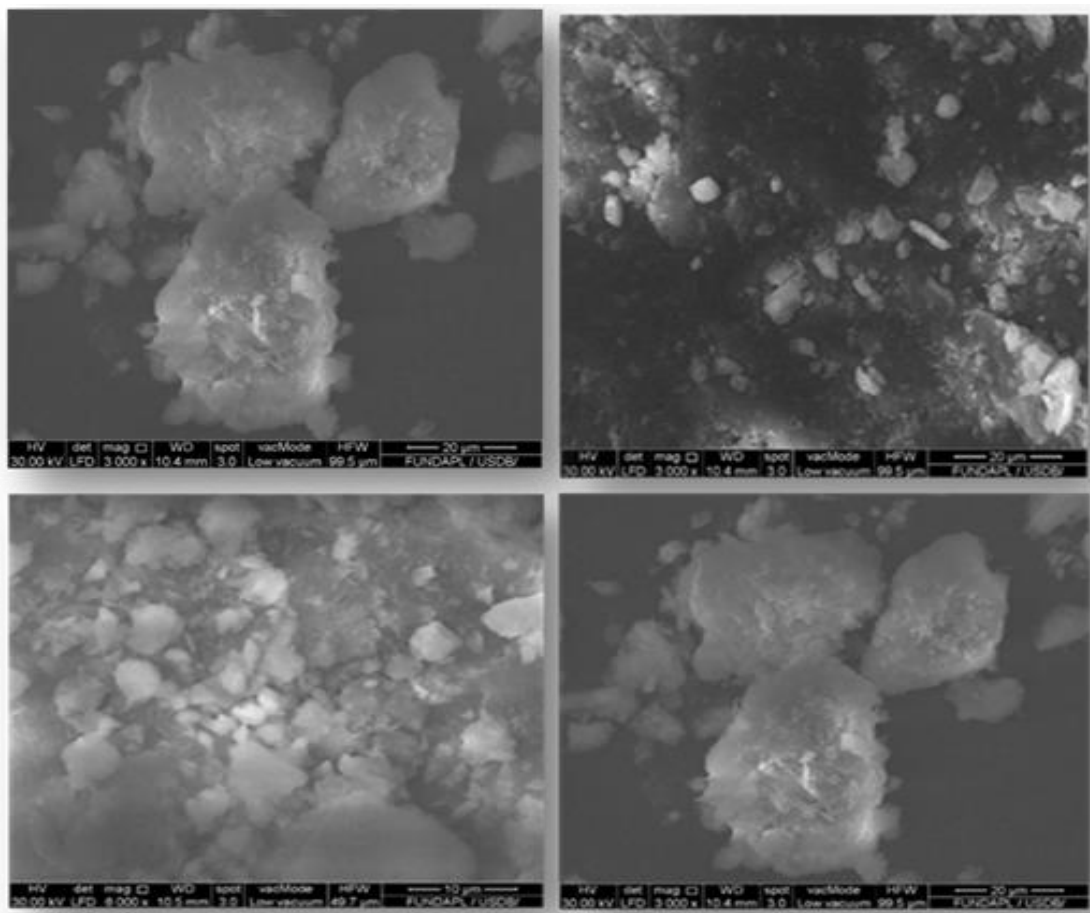


Figure III.5: Images MEB d'organoargile MMT- THDACl.

Comme on peut le voir dans la figure 28, la morphologie de surface du MMT modifié révèle une structure irrégulière avec une morphologie hétérogène, illustrée par l'image ; le MMT possède une forme massive et cohésive, parfois avec de grands agrégats. Après avoir été traitée avec des espèces polymères, la surface de l'argile a acquis une morphologie non cohésive. Cela a conduit à la création d'un grand nombre de petits flocons présentant une structure mal froissée.

En outre, l'extension de la surface du MMT a également été réalisée, car des tensioactifs étaient présents dans les deux matériaux. On observe également de nombreux microflacs présentant des structures mal pliées dans le processus de morphogénèse.

III.1.5. Traitement thermique ((ATG et la forme dérivée DTG), DSC) :

a) ATG / DTG

Les changements thermogravimétriques (TG) et subordonnés (DTG) de FMMT-Na dans un environnement inactif sont affichés sur la (Figure III.6). Ces résultats, obtenus à 52°C et

520°C, se connectent avec les pertes de masse qui les accompagnent : le principal perte de masse (11%) quelque part dans la gamme de 30°C et 170°C est à cause de la vaporisation de l'eau libre dans cette montmorillonite et l'assèchement des cations Na^+ dans les espaces intercalaires [123], certains pores et expositions.

Le deuxième perte de masse (3%) quelque part dans la gamme de 488 °C et 678 °C est en raison de l'arrivée de l'eau liée à la recombinaison des grappes d'hydroxyle sur la surface de la feuille. En raison des déchets organophiles, les particularités chaudes enregistrées sont les suivantes : la perte de masse à environ 200°C (perte de masse 4%), liée à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite et faisant allusion au commerce de cations Na^+ hydratés avec des cations tensioactifs [125]. La température de désintégration des agents tensioactifs varie de 200 °C à 500 °C.

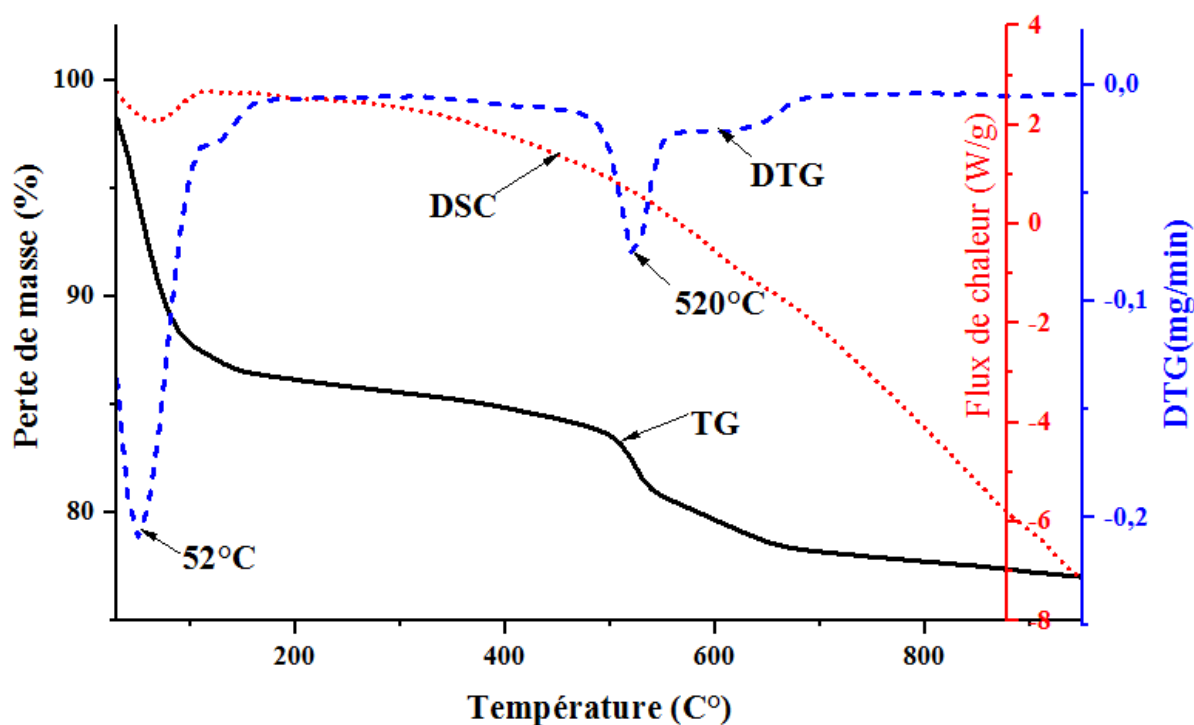


Figure III.6 : Les courbes TG, DTG, et DSC de la montmorillonite sodique fractionnée (FMMT-Na).

Néanmoins, la déshydrogénation des aluminosilicates se produit quelque part entre 490 °C et 650 °C. Réactions de combustion des matières inorganiques contenant du carbone naturel et de l'oxygène (combustion du carbone du bois) sont liés à une dernière étape supérieure à 700 °C.

D'autre part, le MMT- THDACI naturel dissolvable (Figure III.7) présentait trois conditions subatomiques indubitables pour les tensioactifs dans la montmorillonite-ammonium organoargile :

- ✚ Les cations tensioactifs sont intercalés dans l'espace intercalaire par le commerce des cations et reliés aux surfaces locales par des associations électrostatiques ;
- ✚ Le tensioactif (cations et atomes supplémentaires) est véritablement adsorbé sur la surface externe de la molécule ;
- ✚ Les atomes de tensioactifs présents dans l'espace intercalaire.

Dans leur revue [126], ils montrent que les particules de tensioactifs sur la C.E.C collent à la surface minérale de la saleté en faisant la moyenne des puissances de van der Waals. De plus, ces particules présentent les mêmes propriétés que les tensioactifs non dultérés. Les tensioactifs réellement adsorbés sur la surface extérieure peuvent être éliminés après le lavage, ce qui entraîne une expansion de la chaleur et une diminution de l'énergie de surface de l'organoargile [127].

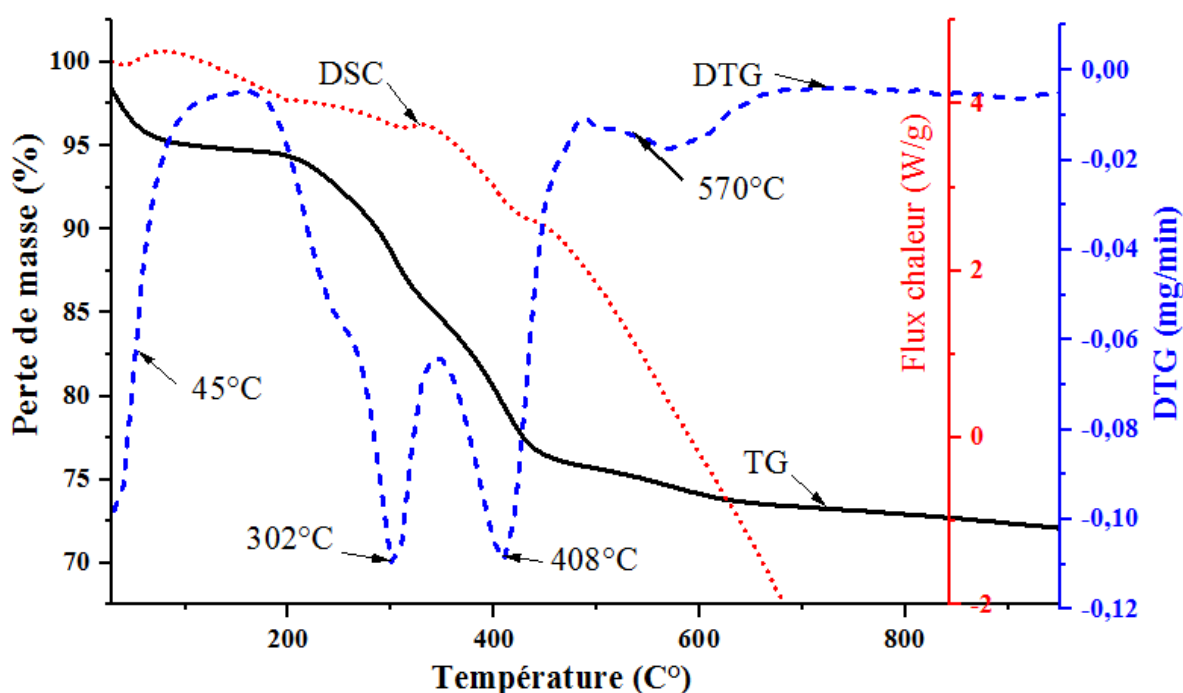


Figure III.7 : Les courbes TG, DTG, et DSC de MMT- THDACI.

a) DSC

Les courbes DSC de FMMT-Na et du composé naturel MMT- THDACl sont présentées à la figure III.7. Il montre qu'un changement endothermique critique s'est produit à 63 °C.

La dernière option est liée à la volatilisation de l'eau et de l'eau libre présente dans les cercles d'hydratation de l'espace inter-couche autour des cations remplaçables ; la température autour de 70 °C est due à la parcimonie de la montmorillonite. De plus, une réponse exothermique a été observée aux alentours de 339,8 °C (MMT- THDACl). Ce changement est dû à la décomposition et l'oxydation des tensioactifs libres ainsi que ceux adsorbés sur la surface externe de la montmorillonite.

Un autre changement est observé aux alentours de 451,2 °C (MMT- THDACl), en raison de la corruption incessante des cations d'alkylammonium adsorbés et intercalés. Ces cations sont en rapport avec le rythme le plus extrême de thermo- l'effacement oxydatif de différentes structures naturelles et la précipitation de différents éléments d'accumulation encadrés par une série complexe de réponses [128]. Le (Tableau III.2) décrit les étapes de décomposition de l'organomontmorillonite.

Tableau III.2 : Étapes de décomposition des organomonillonites.

	FMMT-Na	MMT- THDACl
T _{VAP} (H ₂ O)°C	52	45
T _{DEC(out)} °C	0	302
T _{DEC (in)} °C	0	408
T _{DEC (structure)} °C	520	570

L'intercalation de la montmorillonite sodique fractionnée avec le surfactant mentionné plus haut par le biais d'un échange cationique indique une expansion de l'espace interfoliaire (un résultat corroboré par les diffractogrammes en rayons X).

On a constaté que la montmorillonite modifiée par l'alkyl ammonium quaternaire (MMT- THDACl) présente la plus grande distance.

Les analyses thermogravimétriques (TG) ont démontré une plus grande stabilité thermique du MMT-THDACl par rapport à la montmorillonite sodique fractionnée (FMMT-Na).

Les résultats antérieurs soulignent l'importance de l'alkyl ammonium dans le processus de transformation de la montmorillonite naturelle et ont des conséquences significatives pour toute tentative d'intégration des particules d'organomontmorillonite dans l'élaboration de nanocomposites polymères.

III.3. NANOCOMPOSITES : POLYSTÈRENE / MONTMORILLONITE ORGANOPHILE (PS/ MMT- THDACI)

III.3.1. DRX :

Les spectres de DRX du nanocomposite PS/ MMT- THDACI avec diverses charges d'OMMT sont présentés dans la (Figure III.8) (1%, 3%, 7%). PS 0% est un polymère amorphe où aucune image n'est apparue.

Des pics de diffraction correspondant à de grands espaces à 2θ ($2,03^\circ$, $2,04^\circ$, et $2,08^\circ$) ont été détectés pour PS/ MMT- THDACI 1%, 3% et 7%.

La présence de structures intercalées a été suggérée par des interhaltes à $43,4 \text{ \AA}$ pour PS / MMT- THDACI 1%, $43,2 \text{ \AA}$ pour PS / MMT- THDACI 3% et $42,4 \text{ \AA}$ pour 7%, confirmant les structures nanocomposites intercalées. L'augmentation de l'espacement a confirmé que les chaînes polymères s'intercalaient entre les couches d'argile [129] (structures délaminiées et intercalées). La caractérisation par DRX indique la présence simultanée d'une structure intercalée (confirmée) et délaminiée (ou exfoliée), en attendant les résultats obtenus par le microscope électronique à transmission MET (voir ci- dessous).

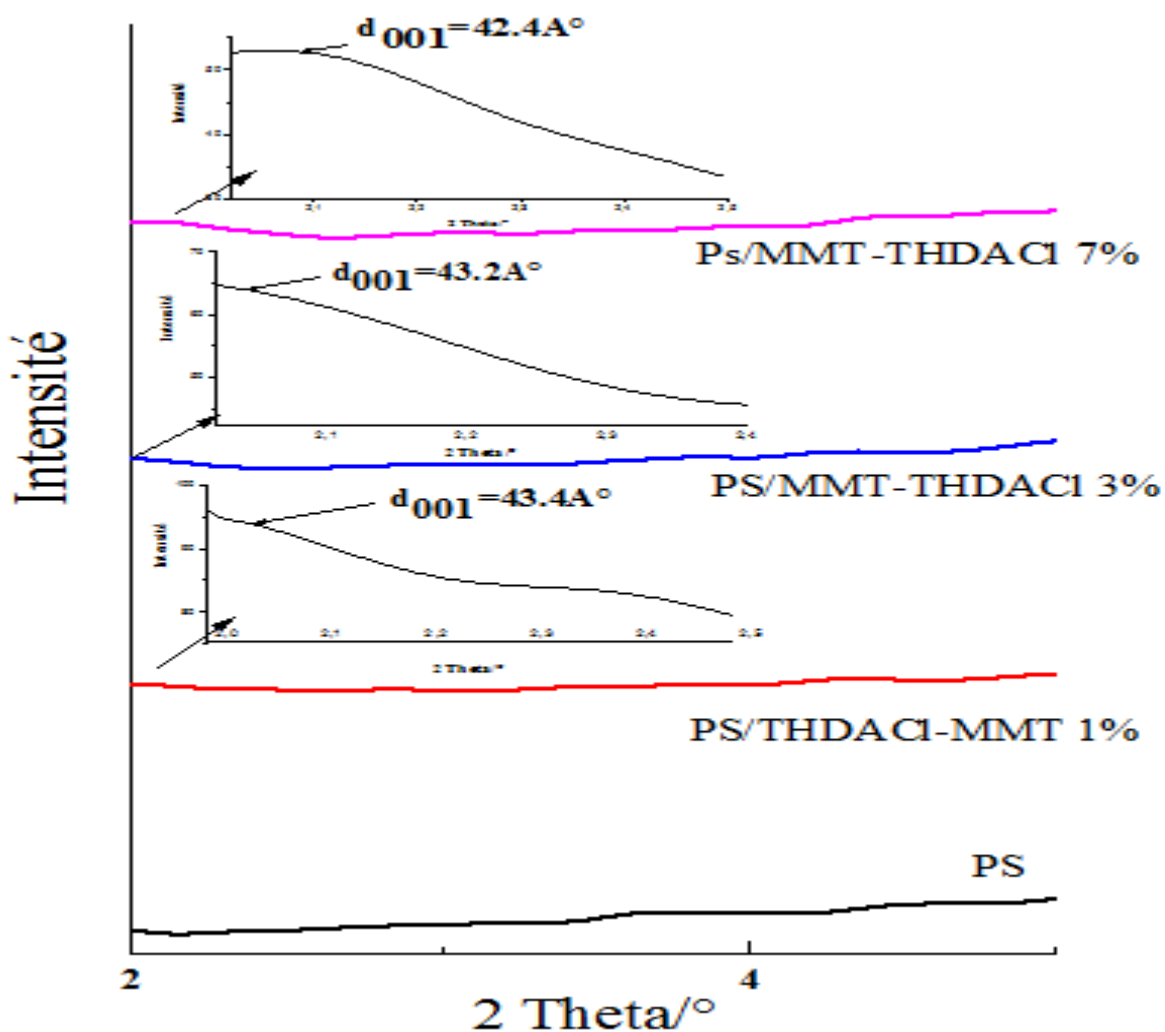


Figure III.8: Diffractogrammes DRX de PS et PS /MMT- THDACL (1 %, 3 % et 7 %).

III.3.2. MET :

Pour l'évaluation de la morphologie de surface du MMT- THDACL, nous avons utilisé l'analyse par MEB (Figure III.9) et (Figure III.10).

La morphologie de surface du MMT modifié présente une structure irrégulière avec une morphologie hétérogène, comme le montre l'image ; le MMT a une forme énorme et cohésive, dans certains cas avec de gros flocons.

La surface de l'argile a changé en une morphologie non cohésive après avoir été altérée avec des espèces polymères. Cela a entraîné la formation d'un grand nombre de petits flocons avec une structure mal froissée. De plus, la surface du MMT modifié a également été étendue

parce que des tensioactifs étaient présents dans les deux matériaux. Dans la morphogénèse, il y a aussi quelques micro-flocons avec des structures mal froissées (Figure III.9) et (Figure III.10).

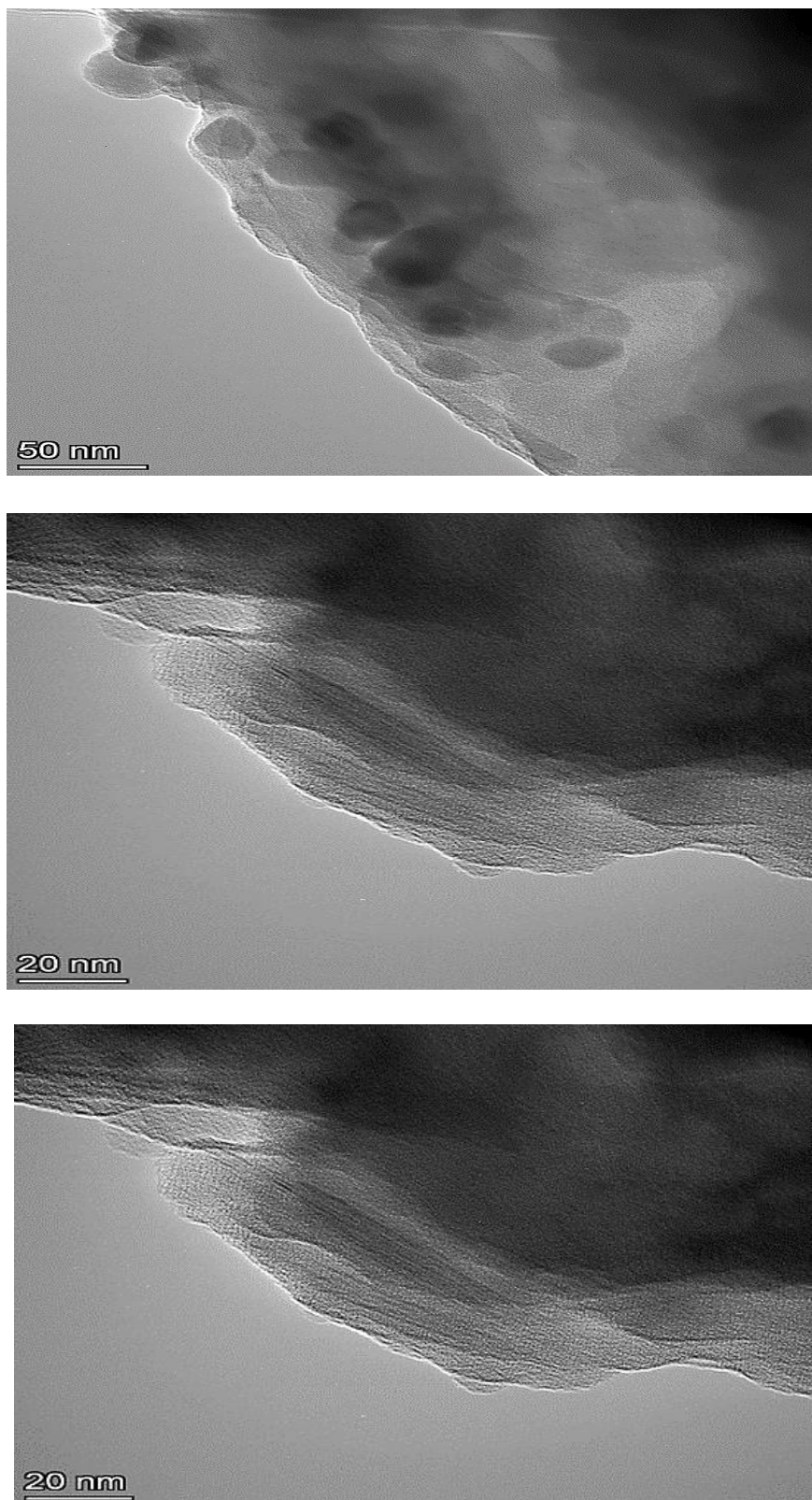


Figure III.9 : Micrographie MET de PS / MMT- THDACL 1% matériau.

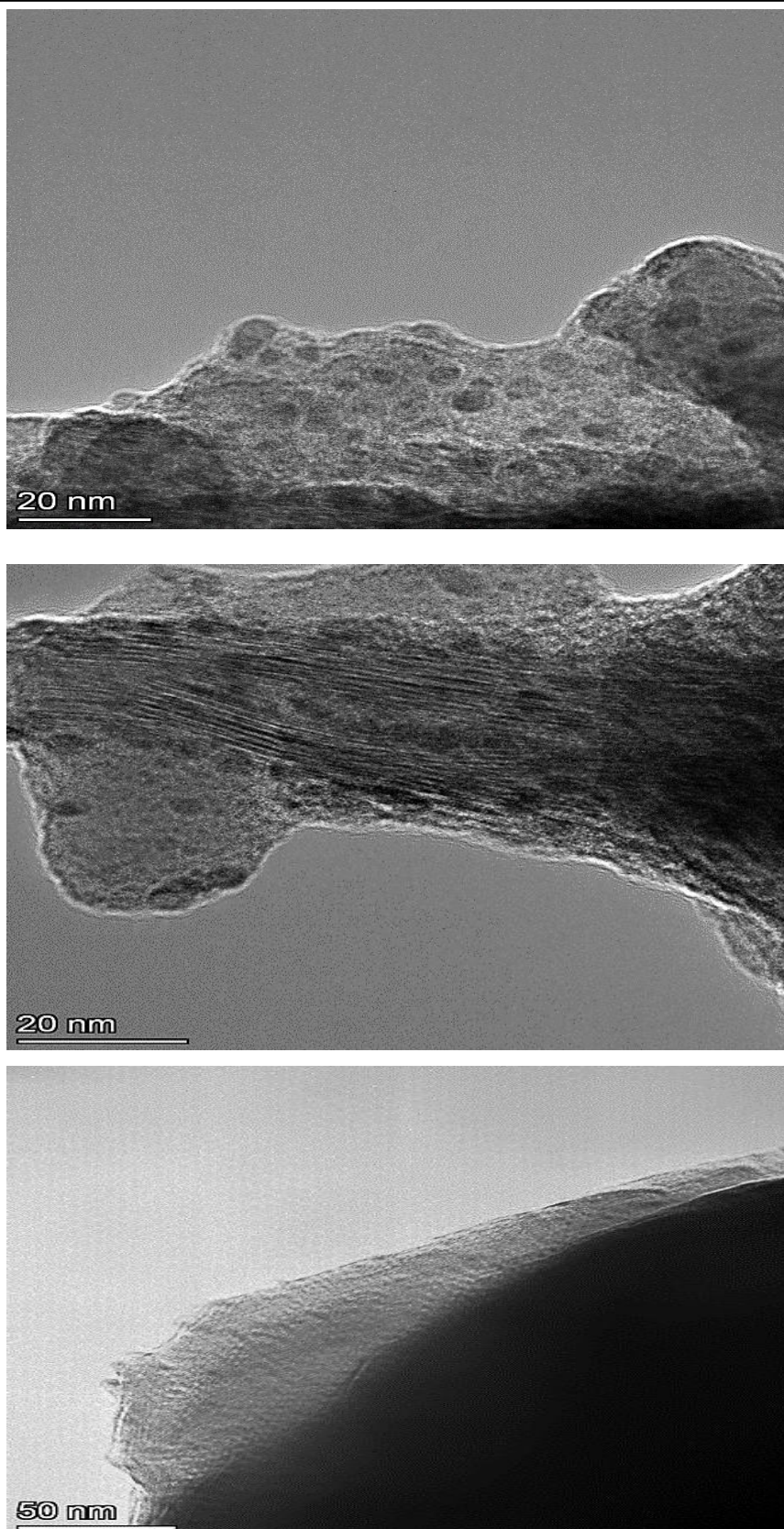


Figure III.10 : Micrographie MET de PS / MMT- THDACL 3% matériau.

III.3.3. Traitement thermique ((ATG et la forme dérivée DTG):**a) ATG / DTG**

À une température de 380 °C, les figures (III.11) et (III.12) illustrent de manière détaillée et visuelle une étape cruciale du processus de décomposition du polystyrène, mettant en lumière les changements moléculaires et les transformations physiques qui se produisent à cette température spécifique.

La stabilité thermique des nanocomposites a été évaluée en utilisant des méthodes thermogravimétriques, qui permettent de mesurer la variation du poids des échantillons en fonction de la température, offrant ainsi des informations précises sur leur comportement thermique en cas de chauffage. Les informations présentées dans le (Tableau III.3) démontrent de manière explicite que l'incorporation de 1 %, 3 % et 7 % en poids de MMT-THDACI dans le polystyrène conduit à une amélioration significative de sa stabilité thermique.

En comparaison avec le polystyrène brut, on observe une augmentation de la température de 4 °C à 19 °C suite à une diminution de 10 % de la masse initiale du composite T_{10%}. De la même manière, il est observé que la température à laquelle 50 % de la masse initiale se dégrade augmente de 8 °C à 21 °C pour le T_{50%}. L'amélioration du comportement thermique des nanocomposites polystyrène/montmorillonite modifiée par des sels d'ammonium quaternaire thiazolium est attribuée à la formation de carbone, provenant de l'argile.

Ce carbone agit comme un agent de transport de masse et d'isolation entre la matrice polymère et la surface où se produit la dégradation du polymère. La présence de carbone, provenant de l'argile, peut expliquer ce phénomène. En effet, le carbone agit comme une barrière physique entre le transport de la masse et l'isolation entre le polymère et la région de surface où se produit la dégradation du polymère.

La limitation de la décomposition thermique de la partie polymère située dans la galerie d'argile se traduit par le fait que la chaleur générée par le processus de décomposition est contenue et maintenue à un niveau bas en raison de l'environnement confiné de la galerie d'argile, ce qui limite ainsi les risques d'incendie ou d'explosion liés à cette réaction chimique

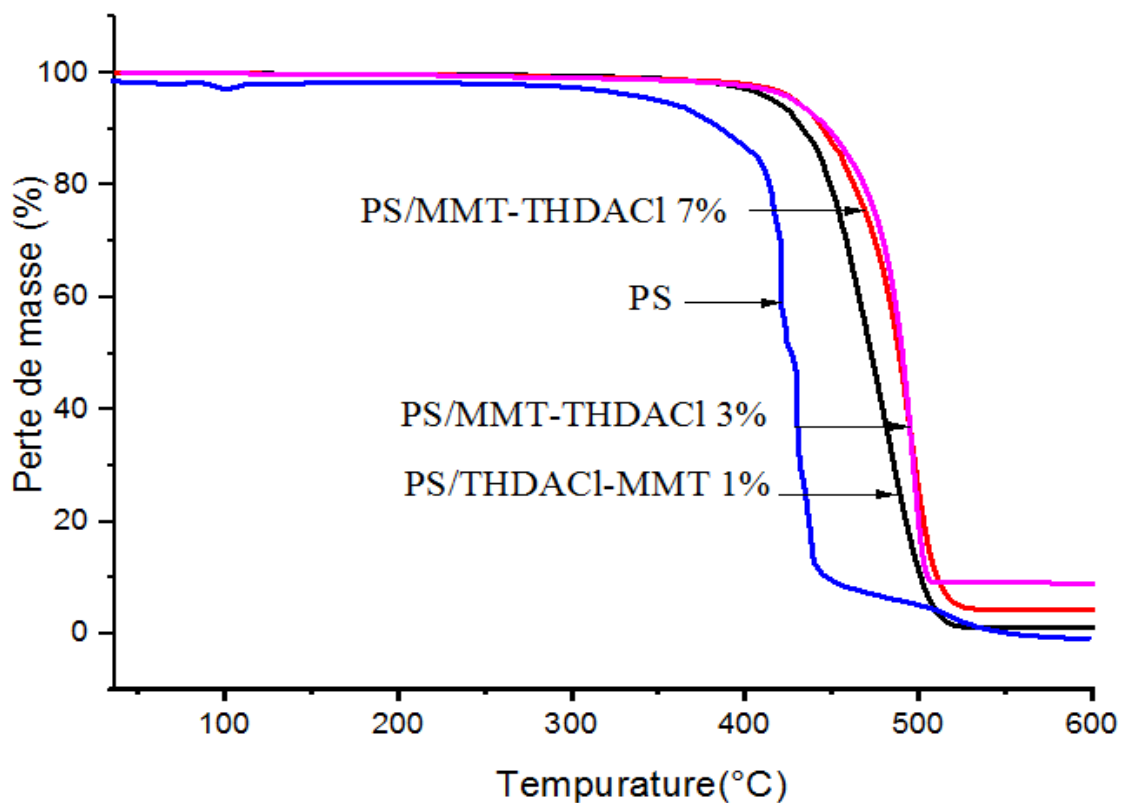


Figure III.11 : TG de PS et PS / MMT-THDACL (1%, 3% et 7%).

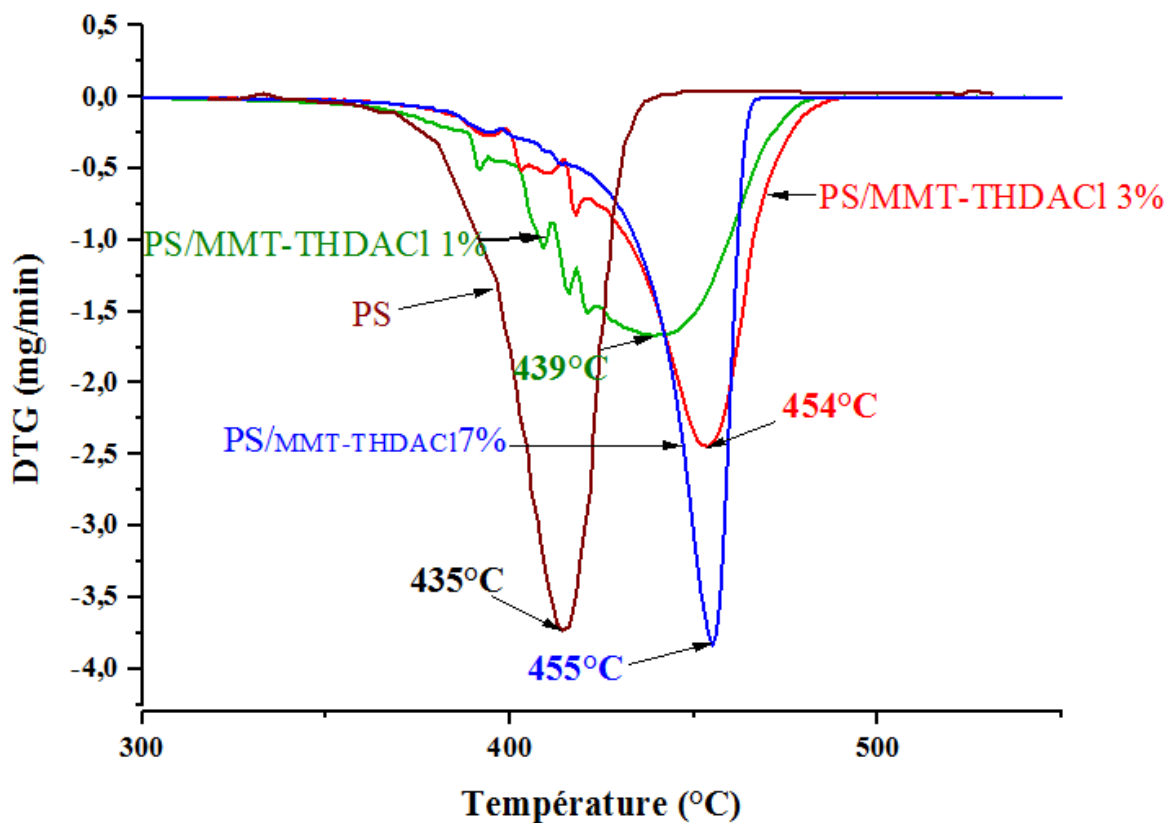


Figure III.12 : DTG de PS / MMT- THDACL (1%, 3%, and 7%).

Tableau III.3 : La stabilité thermique des charges de polystyrène et de nanocomposites PS/ MMT- THDACL (1 %, 3 % et 7 %).

System	PS	PS/MMT- THDACL 1%	PS/MMT- THDACL 3%	PS/MMT- THDACL 7%
T_{10%} (°C)	392	396	411	407
T_{50%} (°C)	425	433	449	446
T_{MAX} (°C)	435	439	454	455
RES (%)	11	9.7	17	13

T_{10%} et **T_{50%}** : représentent respectivement les températures auxquelles la perte de masse atteint 10% et 50%.

T_{max} : est défini comme la température à laquelle les nanocomposites subissent une perte de masse maximale.

RES (%) : correspond à la masse des MMT non volatils, mesurée à une température élevée.

III.3.4. IRTF

Dans la (Figure III.13), les groupes organiques et inorganiques polymères sont prédominants dans les spectres PS/ MMT- THDACL (1 %, 3 % et 7 %) : à 3220 cm⁻¹ (PS/ MMT- THDACL 1 %), à 3744 cm⁻¹ (PS/ MMT- THDACL 3 %) et à 2930 cm⁻¹ (PS/ MMT- THDACL 7 %). Le C-H aromatique et les vibrations d'étirement aliphatiques provoquent des pics caractéristiques autour de 3027cm⁻¹ et 2926cm⁻¹ dans le spectre PS, respectivement. Les spectres révèlent des bandes de vibrations d'étirement C=C à 1595, 1494 et 1449 cm⁻¹, un mode vibratoire basé sur CH₂ à 1371 cm⁻¹ et une vibration d'étirement du benzène C-H à 699 cm⁻¹.

La (Figure III.13), dans le PS/ MMT- THDACI, les groupes macromoléculaires organiques et inorganiques sont clairement visibles dans les spectres (1%, 3% et 7%). De plus, les nouvelles bandes à 3220 cm^{-1} (PS / MMT- THDACI 1%), 3744 cm^{-1} (PS / MMT- THDACI 3%) et 2930 cm^{-1} (PS / MMT- THDACI 7%) sont attribuées à l'étirement O-H des groupes hydroxyle structurels, à 1002 cm^{-1} (PS / THDACI-MMT 1 %), Al-O s'étirant à 945 cm^{-1} (PS/ MMT- THDACI 1 %) et 912 cm^{-1} (PS/THDACI-MMT 1 %), et Si-O s'étirant à 1157 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} et 1012 cm^{-1} dans la couche de silice tétraédrique d'argile modifiée [130].

Selon toutes ces confirmations, la couche d'affinité organique est désossée chimiquement au PS pour produire des nanocomposites PS/ MMT- THDACI.

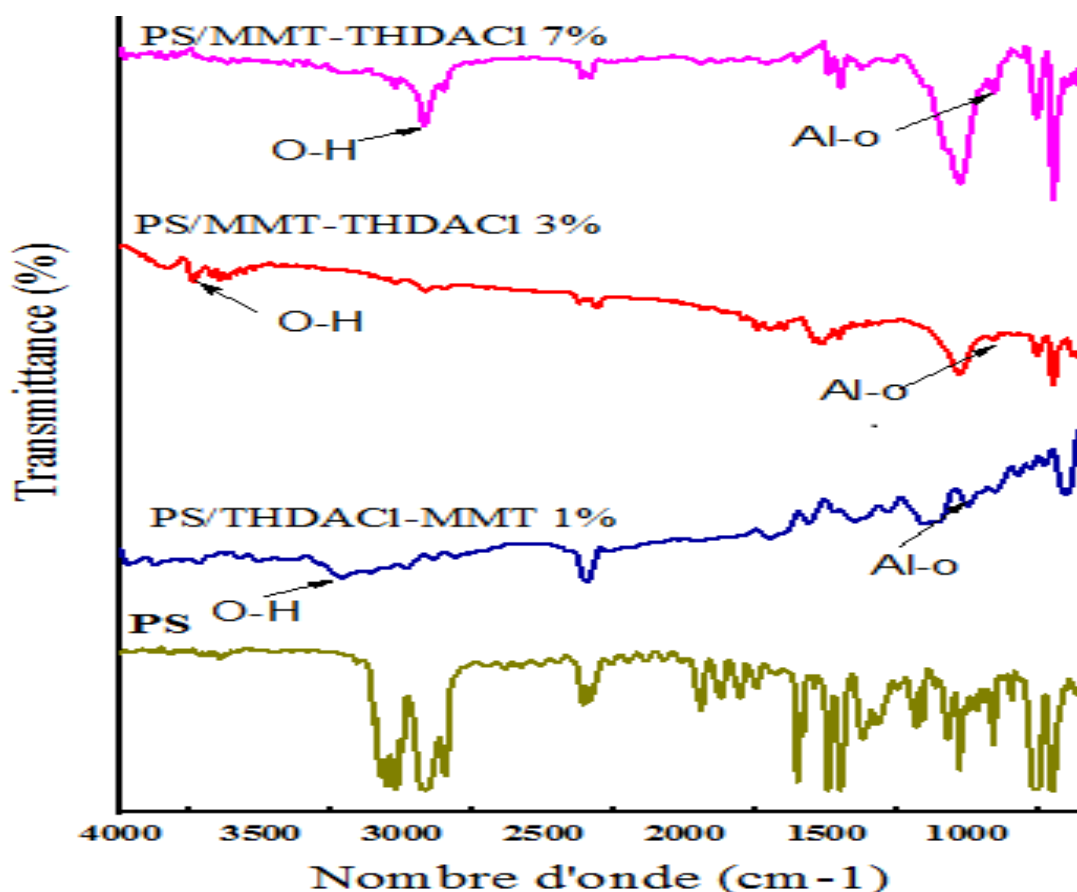


Figure III.13 : Spectres FTIR de MMT- THDACI et PS / T MMT- THDACI (1 %, 3 % et 7 %).

Au cours de cette seconde étape de l'expérience, nous avons procédé à la création de nanocomposites en intégrant l'organorgile préparé lors de l'étape initiale (à savoir la MMT intercalée par l'alkyl ammonium quaternaire (MMT-THDACI)) dans les matrices polymères

(telles que le polystyrène (PS)) en utilisant la méthode de mélange à l'état fondu, communément appelée melt blending.

Nous avons modifié les proportions de MMT-THDACI présentes dans le polymère, en les faisant varier de 1% à 3% puis à 7%.

Lors de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des nanocomposites PS/MMT-THDACI, il a été observé qu'il y avait à la fois des structures intercalées et des structures délaminiées présentes. Lorsqu'on observe la structure au microscope électronique à transmission (MET), on peut clairement constater que l'organoargile (MMT-THDACI) est uniformément réparti dans la matrice de polystyrène (PS). Lors de l'analyse thermo gravimétrique (ATG), il a été observé que l'ajout d'organoargile au polymère permet d'accroître la résistance à la chaleur des composites de polystyrène non modifié.

Lorsqu'on observe une augmentation de la teneur massique en MMT-THDACI, on constate une nette amélioration de la stabilité thermique du matériau. Cette augmentation de la teneur en MMT-THDACI se traduit par une plus grande résistance du matériau aux variations de température, ce qui peut être un avantage significatif dans diverses applications.

CONCLUSION GENERALE

À la fin de cette thèse, nous avons résumé de façon concise les principales conclusions tirées de nos recherches et analyses approfondies. Les points importants pour les futures investigations ont été clairement identifiés, tout comme les possibles difficultés à prévoir et à prendre en compte.

La première étape de cette étude consistait à modifier la surface du matériau argileux, la montmorillonite, afin de créer une interaction ciblée avec le polymère, le polystyrène (PS). Cette modification a été réalisée en utilisant un surfactant de type alkyl ammonium comme agent de comptabilisation pour améliorer l'adhésion entre le polymère et la montmorillonite. La montmorillonite sodique a subi un processus de fractionnement, où elle a été intercalée avec le surfactant par échange cationique. Ce processus a conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire, ce qui a été confirmé par l'analyse des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX).

La montmorillonite modifiée par l'alkylammonium quaternaire, dénommée THDACI-MMT, avec une distance interfoliaire de 22,3 Å, affiche la plus grande séparation entre ses couches.

Les spectres IR à transformée de Fourier (IRTF) permettent d'identifier la présence de différents surfactants dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Les analyses thermogravimétriques (TG) ont révélé que la dégradation thermique de la montmorillonite modifiée se fait en trois étapes distinctes. En outre, il a été constaté que le THDACI-MMT présente une meilleure stabilité thermique que le FMMT-Na.

Les résultats obtenus lors des expériences antérieures mettent en lumière le rôle crucial joué par l'alkylammonium dans le processus de transformation de la montmorillonite naturelle. Ces conclusions revêtent une importance capitale pour toute démarche visant à intégrer les particules d'organomontmorillonite dans la fabrication de polymères nanocomposites.

La seconde phase de cette recherche a consisté à utiliser des organomontmorillonites spécialement préparées pour leur intégration dans la fabrication de nanocomposites à base de polystyrène. Nous avons mené une analyse approfondie en élaborant des nanocomposites composés de polystyrène et de THDACI-MMT à diverses concentrations d'organo-argile, en employant la méthode de mélange par fusion. Les échantillons obtenus ont été soumis à plusieurs techniques d'analyse, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie

électronique à transmission (MET), la thermogravimétrie (TG) accompagnée de l'analyse thermique différentielle (ATG), ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Lors de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), il a été possible de mettre en évidence la présence simultanée de nanocomposites intercalés et délaminés. En examinant la structure à l'échelle microscopique à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET), on constate que l'organo-argile (THDACI-MMT) est réparti de manière homogène dans la matrice de polystyrène, sans trace de polymères traditionnels ou de micro-composites. L'analyse thermo gravimétrique (ATG) a révélé que les nanocomposites PS/THDACI-MMT possèdent une meilleure stabilité thermique que le PS pur. Cette amélioration résulte de l'interaction entre les feuillets de l'organo-argile (THDACI-MMT) et le polymère, entraînant une réticulation renforcée du matériau.

Lorsque la quantité de THDACI-MMT dans le matériau augmente, une amélioration significative de sa stabilité thermique est observée. Au cours de nos tests, nous avons constaté que le nanocomposite PS/THDACI-MMT avec 3 % de MMT offrait une stabilité thermique bien supérieure à celle des autres échantillons testés.

À une température de 435 °C, le polystyrène se décompose complètement, tandis que les nanocomposites polymères/organo-argile se distinguent par leur légèreté accrue par rapport aux composites traditionnels, ce qui les rend compétitifs dans certains domaines d'application. Il est également important de noter que ces nanocomposites polymères/organo-argile présentent une amélioration notable de plusieurs propriétés du matériau, même à faibles concentrations en organo-argile. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour leur utilisation dans des secteurs comme l'industrie des plastiques et des composites.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jiang, J., Dun, C., Huang, T., & Lu, Z. (2018). Graph convolutional reinforcement learning. arXiv preprint arXiv:1810.09202.
- [2] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- [3] M, Liu., Z, Jia., Demin, Jia., Ch, Zhou. (2014), Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*, 395(8), 1498-1525 <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>
- [4] Zhang, W., He, X., Li, C. et al. High performance poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystals nanocomposites manufactured by injection molding. *Cellulose* **21**, 485–494 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0141-y>
- [5] Li, Y., Han, D., Hu, G., Sommerfeld, M., & Hu, Q. (2010). Inhibition of starch synthesis results in overproduction of lipids in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Biotechnology and bioengineering*, 107(2), 258-268. <https://doi.org/10.1002/bit.22807>
- [6] Rhim, J. W., & Ng, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4), 411-433. <https://doi.org/10.1080/10408390600846366>
- [7] Kelly A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, New York, (1994).
- [8] Callister W.D. *Materials Science and engineering an introduction*, chapter 16, Wiley, (2003).
- [9] Sanchez C., *Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, N. J.Chem., 18: 1007-1047, (1994).
- [10] Fornes T.D. Paul D.R., *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*, *Polymer*, 44: 4993–5013, (2003).
- [11] Wypuch G. *Handbook of fillers*, Chem.Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, (1999).
- [12] Marcadon V., *Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers*. Thèse de doctorat, École polytechnique, Palaiseau, (2005).
- [13] Borros S., Vidal E., and Agullo N., Time of flight sims as useful technique for the study of the influence of carbon black in natural rubber vulcanization, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 53:711– 715, (2000).

- [14] Mathias L.J., Davis R.D., and Jarrett W.L. Observation and crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid state ¹⁵N nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*: 32: 7958–7960, (1999).
- [15] Sun Y.P., Fu K., and Huang W., Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts. chem. res.*, 35: 1096–1104, (2002).
- [16] Wong W.K., Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled epoxy polymer., *Macromol. Symp.*, 194: 175–184, (2003).
- [17] Alexandre M., and Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. and Eng.*, 28: 1–63, (2000).
- [18] Chabert E., Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation., thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2002).
- [19] Sinha R.S., and Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., *Prog. Poly. Sci.*, 28: 1539–1641, (2003).
- [20] Liu L., Zongneng Q.I., and Xiaoguang Z., Studies on nylon 6/clay nanocomposites by meltintercalation process, *J.Appl. Polym. Sci.*, 71: 1113–1139, (1999).
- [21] Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., and Scotta P., Condensed matter: Structural, mechanical and thermal properties - gradient of glass transition temperature in filled elastomers., *Euro.Phy. Lett*, 64: 50, (2003).
- [22] Albérola N.D., Benzarti K., Bas C., and Bomal Y., Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica, *Polym. Compos.*, 22: 312–325, (2001).
- [23] Perez-Liminana M.A., Torro-Palau A., and Orgiles-Barcelo A.C., Modification of the rheological properties of polyurethanes by adding fumed silica, Influence of the preparation procedure, *Macromol. Symp.*, 194: 161–167, (2003).
- [24] Favier V., Chanzy H., and Cavaille J.Y., Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers, *Macromolecules*, 28: 6365 –6367, (1995).
- [25] Gopakumar T.G., Kontopoulou J.A., and Parent J.S., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, 43: 5483–5491, (2002).
- [26] Eslinger, E., and D. Peaver. "Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n 22, Soc." Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [27] Weaver, Charles Edward. *Clays, muds, and shales*. Elsevier, 1989.

- [28] Melouki, A. (2021). Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire (Doctoral dissertation).
- [29] Beyer G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plast Addit Compound*. 2002; 4: 22–7.
- [30] Mathieu-Sicaud A, Mering J, Perrin-Bonnet I. Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. 1951 ; 74 : 439-455.
- [31] Didier G. Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision. Thèse matériaux. Lyon : Claude Bernard-Lyon. 1972, 109.
- [32] N.Sarier. E.Onder. S.Ersoy. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. *Colloids Surf. A Physico chem. Eng. Asp.* 371 (2010) 40–49.
- [33] Worall WE. *Clays: their nature, origin and general properties*. Mac Laren & sons, London, 1968.
- [34] Laus M, Camerani M, M Lelli M, Sparnacci K, Sandrolini F, Francescangeli O. Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay. *J.Mater. Sci.* 1998 ; 33 : 2883- 2888.
- [35] Gherardi B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique : Université d'Orléans. 160, 1998.
- [36] B.Swoboda ; Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
- [37] F.Salles ; Hydratation des argiles gonflantes: Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, Thèse de Doctorat, Université de Cadarache, 2006.
- [38] S.Pavlidou, C.D.Papaspyrides; A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 1119–1198.
- [39] A.Benchabane ; Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur-Strasbourg, 2006.
- [40] S.R.Ha, K.Y.Rhee, H.C.Kim, J.T.Kimc; Fracture performance of clay/epoxy nanocomposites with clay surface-modified using 3-aminopropyltriethoxysilane, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 313 (2008) 112–115.

- [41] K.L.Konan ; Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2006
- [42] H. Fischer. *Materials and Science Engineering C* 23 **2003** 763–772.
- [43] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. *Chemistry and Materials* 8 **1998** 2628-2635.
- [44] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials Engineering* 276 **2000** 1–9.
- [45] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung. *Chemistry of Materials* 13 **2001** 3516–3523.
- [46] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 **2001** 1303–1310.
- [47] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, C. M. Choi, I. J. Chung. *Polymer* 42 **2001** 9819–9826.
- [48] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia. *Applied Clay Science* 15 **1999** 11–29.
- [49] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials* 7 **1995** 2144–2150.
- [50] S. Pavlidou, C.D. Papispyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
- [51] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, D. R. Paul. *Polymer* 43 **2002** 5915–5933.
- [52] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Nylon 6-clay hybrid. *Mater. Res. Soc. Proc.* 1990; 171: 45-50.
- [53] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R.* 2000; 28: 1–63
- [54] Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy clay nanocomposites. *Chem. Mater.* 1995; 7: 2144-2150.
- [55] Wang Z, Pinnavaia T J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadite nanolayers in an elastomeric. *Chem. Mater.* 1998; 10: 1820-1826.
- [56] Jeon HG, Jung HT, Hudson SD. Morphology of polymer/silicate nanocomposites. *Polymer Bulletin.* 1998; 41: 107- 113.
- [57] PINNAVAIA T. J., LAN T., KARIVATNA P. D., WANG Z., SHI H., 1996. Clayreinforczd epoxy nanocomposites: synthesis, properties and mechanism of formation. *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering.*, 74, p 117-118.
- [58] ZILG C., MUELHAUPT R., FINTER J., 1999. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 661-670.

- [59] J.L. Macatee, Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite, *American mineralogist*, **44**, 1230-1236, (1959).
- [60] R.A. Rowl and E.J. Weiss, Bentonite-methylamine complexes, *Clays and Clay minerals*, **75**, 113-165, (1963)
- [61] D. Burgentzle, Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires, in *Matériaux Polymères et Composites*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées : Lyon, p310, (2003).
- [62] A. Samakande, Use of the RAFT technique as an efficient method to synthesize well-defined polymer-clay nanocomposites, Thèse de doctorat, Université de Stellenbosch, P 16, (2008).
- [63] L. Le Pluart, Nanocomposites Epoxy/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelles et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, p45, (2002).
- [64] B.K. Kim, J.W. Seo and H.M. Jeong, Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, **39**, 85-91, (2003).
- [65] M. Bashir, Effect of nanoclay dispersion on the processing of polyester nanocomposites, Thèse de doctorat, Université de MCGILL Canada, P 8, (2008).
- [66] L. Priya, Polyvinylidene fluoride/clay nanocomposites: preparation and characterization, Thèse de doctorat, Université de Pune, India, p 11, (2005).
- [67] A. Okada, M. Kawasuni, K. Toshio and K. Osami, Synthesis and characterisation of a nylon 6-clay hybrid, *Polymer Preprints*, **28**, 447-448, (1987).
- [68] H.R. Fischer, L.H. Gielgens, and T.P.M. Koster, Nanocomposites from polymers and layered minerals, *Acta Polym*, **50**, 122-126, (1999).
- [69] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. *Macromolecule* **28** **1995** 8080-8085
- [70] B. Lepoittevin, Poly(E-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties, *Polymer*, **43**, 4017-4023, (2002).
- [71] R A Vaia, R K Teukolsky, E P Giannelis. *Chem Mater*, **6**, p 1017-1022 (1994).
- [72] R A Vaia, E P Giannelis. *Macromolecules*, **30**, p 7990-7999 (1997)
- [73] J. He, Y. Shen, D. G. Evans. *Microporous Mesoporous Materials* **109** **2008** 73-83.
- [74] P. Uthirakumar, Y. B. Hahn, K. S. Nahm, Y. and S. Lee. *Journal of European Polymer* **41** **2007** 1582-1588
- [75] M. W. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov and al. *Polymer* **46** **2005** 12226-12232.
- [76] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu, D. Chen. *Thermochimica Acta* **474** **2008** 1-7

- [77] H. A. Essawy, A. S. Badran, A. M. Youssef, A. Hakim. *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 **2004** 2366–2370.
- [78] P. Uthirakumar, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, Y. S. Lee. *Journal of European Polymer* 40 **2004** 2437–2444.
- [79] G. Chen, S. Liu, S. Chen, Z. Qi. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 **2001** 1189–1193.
- [80] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiand. and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 88 **2005** 382–393.
- [81] A. Giannakas, C. G. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis, A. Ladavos. *Journal of European Polymer* 44 **2008** 3915–3921.
- [82] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science and Technology* 65 **2005** 1593–1600.
- [83] A. Panwar, V. Choudhary, D.K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459.
- [84] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas. *Rev. Fire Materials* 24 **2000** 45–52.
- [85] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539–1641.
- [86] C. A. Jouenne. Ed. *Traité de céramiques et matériaux minéraux Septima*, **1990**.
- [87] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
- [88] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. *Chemical Materials*. 8 **1998** 2628–2635.
- [89] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l’Ingénieur. L’expertise technique et scientifique de référence*. N2615 **2007**.
- [90] J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai. *Polymer* 44 **2003** 4619–4624.
- [91] A. B. Morgan, J. W. Gilman. *Journal of Applied Polymer Science* 87 **2003** 1329–1338.
- [92] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
- [93] Nikolaidis K, Achilias S, Karayannidis P. *Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50:571–579.
- [94] Youssef M, Malhat FM, Abdel Hakim AA, Dekany I. *Synthesis and utilization of poly (methylmethacrylate) nanocomposites based on modified montmorillonite*. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017; 10: 631-642.
- [95] Buruga K, Jagannathan T K. *Ultrasound assisted Synthesis of Poly (styrene-Comethylmethacrylate)-HNT’s Nanocomposites by In-Situ Emulsion Copolymerization and its Characterization*. *Materials Today: Proceedings*. 2017; 4: 7467–7475.

- [96] Y.Li. Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol a form landfill leachate. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 8618-8628.
- [97] A.Magdalená, B.Tomasz. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features. *Materials* 12 (2019) 3772.
- [98] N.Ladjal, B.Zidelkheir, S.Terchi. Influence of octadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calor.* 134 (2018) 881-888.
- [99] G.Akçay, M.Yurdakoc. Nonyl-and Dodecylamines Intercalated Bentonite and Illite From Turkey. *Turk. J. Chem.* 23 (1999) 105-113.
- [100] P.T.Zorica, K.Lazar, N.Natasa et al. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic-modified montmorillonite. *J. Therm. Anal. Cal.* 123 (2016) 2313-2319.
- [101] J.Hrachová, P.Billík, V.S.Fajnor. Influence of organic surfactants on structural stability of mechanochemically treated bentonite. *J. Therm. Anal. Cal.* 101 (2010) 161-168.
- [102] Gloaguen J-M, Lefebvre J-M. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur.* 2007 ; AM : 5205-11.
- [103] Natchigall S MB, Miotto M, Schneider E E, Mauler R S, Forte M M C. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials. *Eur. Polym. J.* 2006; 42: 990-999.
- [104] Neumann MG, Schmitt CC, Goi BE. Thioxanthone sensitized photodegradation of poly (alkyl methacrylate) films. *Journal of Applied Polymer Science.* 2010; 115:1283- 1288.
- [105] Luchea J, Rogaumea T, Richard F , Guillaume E. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter. *Fire Safety Journal.* 2011; 46:451-461.
- [106] Lelli G, Kenny JM, Torre L. Transparent polymer nanocomposites for anti-ballistic applications Third nanofun-poly workshop,Prague. 2005, 45.
- [107] Wang TL, Hwang WS, Yeh MH. Preparation, properties, and anticorrosion application of poly (methyl meth-acrylate)/montmorillonite nanocomposites coating on brass via solution polymerization. *J Appl Polym Sci.*2007;104:4135–4143.
- [108] Salahuddin N, Shehata M. Polymethylmethacrylate–montmorillonite composites: preparation, characterization and properties *Polymer.* 2001; 42:8379–85
- [109] T. Kossentini Kallel, Etude de mélanges PE/PS : Contribution au recyclage, Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2003.

- [110] Porter D, Metcalfe E, Thomas M J K. Nanocomposite fire retardants- a review. *Fire Materials*. 2000; 24:45–52.
- [111] Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003; 28:1539-1641.
- [112] Jouenne C A. Ed. *Traité de céramiques et matériaux minéraux* Septima, 1990.
- [113] Wang, H. W., Chang, K. C., Yeh, J. M., & Liou, S. J. (2004). Synthesis and dielectric properties of polystyrene-clay nanocomposite materials. *Journal of applied polymer science*, 91(2), 1368-1373 <https://doi.org/10.1002/app.13360>
- [114] Liao, L., Lv, G., Cai, D., & Wu, L. (2016). The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119, 82-86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.003>
- [115] Xiao, W., Zhan, M., & Li, Z. (2003). Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites. *Materials & design*, 24(6), 455-462. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.071>
- [116] Zhu, Y.; Iroh, J.O.; Rajagopalan, R.; Aykanat, A.; Vaia, R. Optimizing the Synthesis and Thermal Properties of Conducting Polymer–Montmorillonite Clay Nanocomposites. *Energies* 2022, 15, 1291. <https://doi.org/10.3390/en15041291>
- [117] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- [118] Chanra, J., Budianto, E., & Soegijono, B. (2019, April). Surface modification of montmorillonite by the use of organic cations via conventional ion exchange method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 509, No. 1, p. 012057). IOP Publishing. [doi:10.1088/1757-899X/509/1/012057](https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012057)
- [119] Chebbi, R., Fadel, A., Aidi, A. (2021). The elimination by natural Algerian clay of chromium ions from salt water. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 45, No. 2, pp. 105-112. <https://doi.org/10.18280/acsm.450202>
- [120] Madejová, J., Barlog, M., Jankovič, Ľ., Slaný, M., & Pálková, H. (2021). Comparative study of alkylammonium-and alkylphosphonium-based analogues of organo-montmorillonites. *Applied Clay Science*, 200, 105894. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105894>

- [121] Cole, K. C. (2008). Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 41(3), 834-843. <https://doi.org/10.1021/ma0628329>
- [122] Ladjal, N., Zidelkheir, B., & Terchi, S. (2018). Influence of octadecylammonium, N, N-dimethylhexadecylammonium, and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(2), 881-888. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7237-4>
- [123] Tomić, Z. P., Kaluđerović, L., Nikolić, N., Marković, S., & Makreski, P. (2016). Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic-and organic-modified montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(3), 2313-2319. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5102-2>
- [124] He, H. P., & Zhu, J. (2017). Analysis of organoclays and organic adsorption by clay minerals. In *Developments in clay science* (Vol. 8, pp. 310-342). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00010-2>
- [125] Zidelkheir, B., & Abdelgoad, M. (2008). Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite: X-ray diffraction and thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(1), 181-187. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9053-8>
- [126] Xi, Y., Zhou, Q., Frost, R. L., & He, H. (2007). Thermal stability of octa decyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 347-353. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.002>
- [127] He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., & Frost, R. L. (2005). Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and clay minerals*, 53(3), 287-293. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530308>
- [128] Yariv, S., Kahr, G., & Rub, A. (1988). Thermal analysis of the adsorption of rhodamine 6G by smectite minerals. *Thermochimica acta*, 135, 299-306. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87401-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87401-X).
- [129] Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S. K., & Ali, A. (2011). Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)–clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528(12), 3943-3951. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.071>.

- [130] Shirsath, S. R., Patil, A. P., Bhanvase, B. A., & Sonawane, S. H. (2015). Ultrasonically prepared poly (acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1152-1162
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.016>

Résumé

Les résultats de recherche sur les *nanocomposites* Polystérene préparés avec *THDACI-MMT* révèlent une dispersion améliorée, des propriétés mécaniques améliorées et une stabilité thermique accrue. Ces progrès ont des implications significatives pour diverses industries, y compris l'automobile, l'aérospatiale, l'emballage et l'électronique, où les nanocomposites peuvent être utilisés pour les composants structurels légers, les revêtements ignifuges, et les matériaux d'emballage de haute performance.

On augmente la distance entre les couches (*d-espacement*) de *montmorillonite de sodium fractionnée (FMMT-Na)* en utilisant du chlorure d'ammonium N,N,N-triméthyl-1-hexadecyle (*THDACI*) pour améliorer la compatibilité et la dispersion de l'argile dans les matrices polymères. Cette modification est pertinente et bénéfique car elle améliore les propriétés mécaniques, la performance de barrière et la stabilité thermique des nanocomposites résultant, ouvrant des possibilités pour diverses applications dans les industries telles que l'emballage, l'automobile, la construction, et électronique. Les nanocomposites PS ont été préparés en incorporant de l'argile *MMT* à l'aide de *THDACI* comme tensioactif. Des techniques de caractérisation, telles que *XRD*, *TEM*, *SEM*, *TGA*, ont été utilisées pour évaluer les nanocomposites. Les résultats ont démontré une meilleure dispersion, des propriétés mécaniques améliorées et une stabilité thermique accrue.

Mots-clés : Matériaux hybrides, Polystérene, argile modifiée, tensioactif, stabilité thermique, Alkylammonium.

Abstract

The research findings on *PS nanocomposites* prepared with *THDACI-MMT* reveal improved dispersion, enhanced mechanical properties, and increased thermal stability. These advancements have significant implications for various industries, including automotive, aerospace, packaging, and electronics, where the nanocomposites can be utilized for lightweight structural components, flame-resistant coatings, and high-performance packaging materials.

Increasing the interlayer distance (*d-spacing*) of *fractionated sodium montmorillonite (FMMT-Na)* using N,N,N-trimethyl-1-hexadecyl ammonium chloride (*THDACI*) is done to improve the compatibility and dispersion of the clay in polymer matrices. This modification is relevant and beneficial as it enhances the mechanical properties, barrier performance, and thermal stability of the resulting nanocomposites, opening up opportunities for various applications in industries such as packaging, automotive, construction, and electronics. *PS nanocomposites* were prepared by incorporating *MMT* clay using *THDACI* as a surfactant. Characterization techniques, such as *XRD*, *TEM*, *SEM*, *TGA*, were used to evaluate the nanocomposites. The results demonstrated improved dispersion, enhanced mechanical properties, and increased thermal stability.

Keywords: Hybrid materials, Polyesterene, modified clay, surfactant, thermal stability, Alkylammonium.

المخلص

تكشف نتائج البحث حول المركبات النانوية PS التي تم إعدادها باستخدام THDACI-MMT عن تحسن التشتت وتحسين الخصائص الميكانيكية وزيادة الاستقرار الحراري. هذه التطورات لها آثار كبيرة على مختلف الصناعات، بما في ذلك السيارات والفضاء والتغليف والإلكترونيات، حيث يمكن استخدام المركبات النانوية للمكونات الهيكلية خفيفة الوزن، والطلاء المثبت للهب، ومواد التغليف عالية الأداء. يتم زيادة المسافة بين الطبقات (التباعد) من كسور الصوديوم مونتوريلونيت (FMMT-Na) باستخدام كلوريد الأمونيوم (THDACI) N,N,N-trimethyl-1-hexadecyl لتحسين توافق الطين وتشتته في مصفوفات البوليمر. هذا التعديل مناسب ومفيد لأنه يحسن الخصائص الميكانيكية وأداء الحاجز والاستقرار الحراري للمواد النانوية الناتجة، مما يفتح إمكانيات التطبيقات المختلفة في صناعات مثل التعبئة والتغليف والسيارات والبناء والإلكترونيات. تم تحضير المركبات النانوية PS عن طريق دمج طين MMT باستخدام THDACI كمادة خافضة للتوتر السطحي. تم استخدام تقنيات التوصيف، مثل XRD و TEM و SEM و TGA، لتقييم المركبات النانوية. أظهرت النتائج تشتتاً أفضل وتحسين الخصائص الميكانيكية وزيادة الاستقرار الحراري.

الكلمات الرئيسية: مواد هجينة، بوليستيرين، طين معدل، خافض للتوتر السطحي، ثبات حراري، ألكيلامونيوم.